

# 可視光領域におけるプラズモニック・メタマテリアルの構造設計

田 中 拓 男

## Design of Plasmonic Metamaterials in the Visible Light Region

Takuo TANAKA

The design principle of plasmonic metamaterials for realizing the negative index metamaterials (left-handed materials) is proposed through the theoretical investigation of magnetic properties of the SRRs from THz to the visible light region.

**Key words:** plasmonics, metamaterials, resonator, permittivity, permeability

いつ誰が負の数を最初に発明（発見）したかについては諸説あるようだが、多くは紀元前 200 年代に中国で編纂された「九章算術」での登場が最初らしい。もっともこの段階では正式な数として扱われたのではなく、方程式の解法において便宜的に用いられただけのようなのである。負の数を正式な数としてはじめて認識したのはインド人で、これを体系的に記述した文献が登場するのは 7 世紀ごろである。一方西洋では、「負債」という概念でのみ負の数を認めていたものの、負の数が正式な数として認められたのは、17 世紀のデカルトまで待たねばならず、負の数の概念が理解されたのは驚くほど最近になってからである\*1。それほどまでに、「負の数」という概念は理解しがたい奇妙なものであったのだろう。さて、本特集は「負の屈折率」をもつ物質である。負の数は確かに「負債」として実感できるが、負の屈折率を直接実感することは困難であり、まして負の屈折率や光の負の屈折現象を直接その目で見た人間はいない。本稿では、このような「屈折率が負」という奇妙な物質を人工的に作り出すプラズモニック・メタマテリアル（以下メタマテリアル）について、特に可視光領域における設計方法を述べる<sup>1,2)</sup>。さらに、メタマテリアルで実現できる負の屈折率には、実は本物と偽物（これらをそれぞれ真正

負屈折率媒質、擬似負屈折率媒質とよぶことにする）があることを指摘した後、メタマテリアルの本当のポテンシャルが負の屈折率の実現だけではないことを述べたい。

### 1. 金属の特性

光の周波数で動作するメタマテリアルを設計する際に大切なことは、着目する光の周波数における金属の特性を正確に記述しておくことである。この金属の特性は、その導電率が支配している。そこで、まず光の周波数領域における金属の導電率  $\sigma(\omega)$  を求めておくと、これは、

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0}{\gamma - i\omega} \quad (1)$$

で与えられる\*2。ここで  $\omega_p$  はプラズマ周波数、 $\gamma$  は金属の減衰定数である。この導電率  $\sigma(\omega)$  を用いて、さらに誘導電流の位相遅れと金属内を流れる変位電流の効果を考慮すると、金属平板の単位幅、単位長さ当たりの内部インピーダンス  $Z_s(\omega)$  は、

$$Z_s(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega) \int_0^\infty \exp\left[i\omega z \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \left\{1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0}\right\}}\right] dz} = R_s(\omega) + iX_s(\omega) \quad (2)$$

理化学研究所 (〒351-0198 和光市広沢 2-1) E-mail: t-tanaka@riken.jp  
JST さきがけ

\*1 <http://www.meijitoshu.co.jp/shoseki/tachiyomi.html?bango=4-18-503633-7> ほかを参考にした。

\*2 以下適時、周波数 ( $f$ ) と角周波数 ( $\omega$ ) を使い分けるが、 $\omega = 2\pi f$  である。

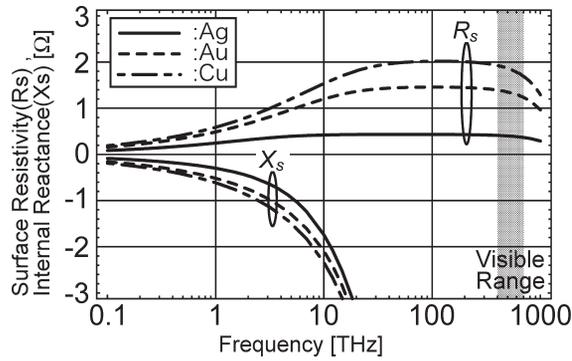


図1 金属の内部インピーダンスの周波数依存性. 表面抵抗率 ( $R_s$ ) と内部リアクタンス ( $X_s$ ).

で与えられる. 分母にある1は金属内部の変位電流の影響を表しており, 金属の可視光領域における誘電体的な性質を支配している. この式(2)を用いて, 金, 銀, 銅の3種類の金属についてそれらの表面抵抗率 ( $R_s$ ) と内部リアクタンス ( $X_s$ ) の周波数依存性をプロットしたものが図1である. 計算では経験値として, それぞれの金属について, 銀 ( $\omega_p = 14.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ;  $\gamma = 32.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), 金 ( $\omega_p = 13.8 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ;  $\gamma = 107.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), 銅 ( $\omega_p = 13.4 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ;  $\gamma = 144.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) を用いた<sup>3)</sup>. この結果をみると,  $R_s$  は, 0.1 THz~10 THz にかけて増加した後, 100 THz 付近においていったんそれぞれの金属特有の値に落ちつく. そして, 周波数が可視光領域に近づくと減少を始める. この可視光領域における  $R_s$  の減少は, 先に述べた金属の誘電体的な性質に起因している. 一方  $X_s$  は, 周波数が増加するにつれて急速に減少し, 可視域ではきわめて大きな負の値をとる. つまり, 可視光における金属の内部インピーダンスは,  $R_s$  に比べて  $X_s$  の影響が支配的になる.

## 2. プラズモニック・メタマテリアルの設計方法

すでに解説があったと思うが, メタマテリアルでは透磁率の制御に LC 回路の共振を利用する. 図2 (a) は, Pendry らが提案した split ring resonator (SRR) とよばれる共振器構造である<sup>4)</sup>. この SRR を含む平面に対して垂直に振動する磁場ベクトルをもつ光 (電磁場) を照射すると, 電磁誘導の原理により, SRR に誘導電流が励起される. この電流が入射磁場に対する反抗磁場を生成し, 結果として SRR アレイの巨視的な  $\mu$  が変化する. 別の見方をすれば, 入射光の周波数が共振器の共振周波数と一致すると, 入射光と SRR が共鳴して SRR は光を強く吸収する. 光の吸収は  $\mu$  の虚数部が増大することに対応するが, クラマース・クローニツヒの原理により  $\mu$  の虚数部の変化は実数部の変化を誘起し,  $\mu$  の実数部が変化する (図2

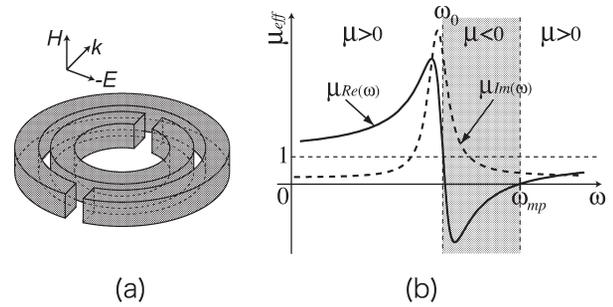


図2 split ring resonator (SRR) と SRR の共鳴吸収を用いた透磁率変化の様子.

(b)). 実数部の変化量は虚数部の変化の度合いに依存し, 虚数部の変化が急峻であるほど, つまり共振器としての  $Q$  値が高いほど大きくなる. この磁氣的応答を生み出す共振器をホストとなる物質中に三次元的に集積化することで, 巨視的な物質の透磁率が変化する.

メタマテリアルを構成する個々の共振器の電磁気学的な特性は, 入射光の周波数における金属構造体のキャパシタンス ( $C$ ) とインダクタンス ( $L$ ) そしてインピーダンスが決める. 式(2)で求めたインピーダンスに, 共振器の形状によって決定されるキャパシタンスとインダクタンスを考慮すると, SRR の実効透磁率 ( $\mu_{\text{eff}}$ ) の周波数特性は

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{re}} + i\mu_{\text{im}} = 1 - \frac{F\omega^2}{\omega^2 - \frac{1}{CL} + i\frac{2\pi r Z_s(\omega)\omega}{wL}} \quad (3)$$

と導出できる. ここで  $F$ ,  $C$ ,  $L$  はそれぞれフィリングファクター, キャパシタンス, インダクタンスで,  $r$  をリングの半径,  $w$  をリングの幅,  $g$  をリングに設けたスリットの幅,  $a$  を SRR の  $x$ - $y$  平面内の配列間隔,  $l$  を  $z$  軸方向の配列間隔とすると, それぞれ

$$F = \frac{\pi r^2}{a^2} \quad (4)$$

$$C = \frac{2\pi r}{3} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{K[(1-t^2)^{1/2}]}{K(t)}, \quad t = \frac{g}{2w+g} \quad (5)$$

$$L = \frac{\mu_0 \pi r^2}{l} \quad (6)$$

で与えられる. ここで  $K[ ]$  は, 第1種完全楕円積分を示す. この式(3)~(6)を用いて, 金, 銀, 銅を材料とした SRR アレイの実効透磁率の周波数依存性を計算した結果が図3である. 図3は, それぞれの周波数について  $r$ ,  $w$ ,  $g$ ,  $a$  をスケールしながら  $\mu_{\text{eff}}$  を計算し, その変化量の幅をプロットした. 透磁率のベースラインは1.0なので, 負の透磁率を実現するには透磁率は負の方向に少なくとも1.0変化する必要があり, これは図3では透磁率の変

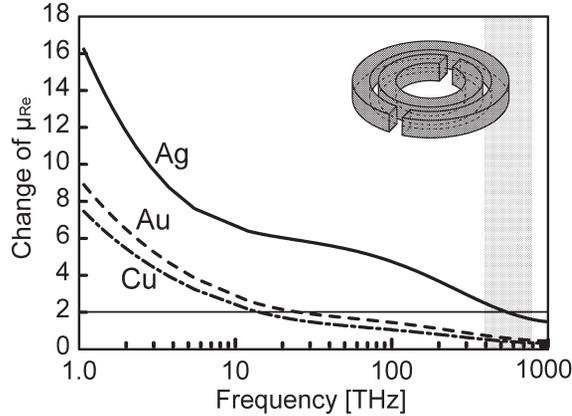


図3 二重リング構造 SRR による透磁率変化量の周波数依存性.

化量が 2.0 を超えていることに対応する。図 3 から、いずれの金属の場合も、周波数が高くなるにつれて透磁率の変化量は減少していることがわかる。最も大きな誘電率変化を実現できるのは、銀を材料とした SRR である。しかし、この場合でも可視光域全域で 2.0 を超える透磁率変化を実現することはできず、およそ 500 THz 付近で変化量が 2.0 を割り込む。これは、これ以上周波数の高い領域では負の透磁率を実現することができないことを示している。金や銅の場合は、さらに透磁率の変化量は小さく 20~30 THz 付近において変化量が 2.0 を割り込んでおり、可視光域においては 1.0 以下の非常に小さな変化量しか期待できないことがわかる。

以上の結果から、このままでは可視光域においては負の透磁率を実現することはできず、結果として負屈折率媒質（左手系媒質）も作り出すことはできない。この問題のおもな原因は、高い周波数において  $X_s(\omega)$  が大きく負の値に変化することにある。つまり、式 (3) の  $Z_s(\omega)$  を式 (2) を用いて展開すると、

$$\mu_{\text{eff}} = 1 - \frac{F\omega^2}{\omega^2 - \frac{1}{CL} - \frac{2\pi r X_s(\omega)\omega}{wL} + i \frac{2\pi r R_s(\omega)\omega}{wL}} \quad (7)$$

となるが、ここからわかるように  $X_s$  は式 (7) の分母に実数として入ってくるので、その値の増加は、効果としては  $\mu_{\text{eff}}$  の変化量に直接影響するのではなく、共振周波数を低下させる方向に作用し、それが結果として高い周波数領域での透磁率の変化量を制限している。つまり、可視域で負の透磁率をもつ物質を設計するには、この  $X_s$  の値を抑制することが必要となる。そこで、筆者らは、この  $X_s$  を含む項の分母にインダクタンス  $L$  のみがあることに注目した。つまり、共振器の共振周波数は、

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (8)$$

で与えられ、共振周波数は、 $L$  と  $C$  とを小さくすれば高くなる。しかし、高周波数領域で共振器を設計する際に、単純にそのサイズをスケールダウンして  $L$  と  $C$  の両方を小さくすると、 $L$  の減少によってますます  $X_s$  の影響が大きくなってしまふ。そこで、 $L$  と  $C$  の両方を小さくするのではなく、 $L$  を適度な値に保つことで  $X_s$  の増加の影響を抑制しながら、 $C$  のみを小さくすることで、結果的に共振周波数を高めるという方法が有効になる。一方、 $R_s$  は虚数項にあるので、これは直接共振器のロスとして透磁率の変化量を減少させるように作用するが、 $L$  を適度な値に保つ方法はこの値の影響を抑制することにもなる。この方針に従って高周波数領域に対応できるように、まず共振器の形状を複数の同心円リング構造から、単一リング型へと変化させる。そうすると、同心円構造においてキャパシタンスとして動作していたリングの間隔部がなくなり、共振器のキャパシタンスが大幅に減少する。単一リング構造におけるキャパシタンスは、おもにリングに設けたギャップ部で決定されるが、複数のギャップはキャパシターが直列に接続していることに対応するので、ギャップの数を増やすとさらにキャパシタンスを減少させることができる。単一リング型 SRR のキャパシタンスを与える式は、

$$C = \frac{1}{N} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{wT}{g} \quad (9)$$

と書き換えられる。一方、インダクタンスのほうは、おもにリングの径によって決定されるので、 $L$  の値を保つことはリング径を大きく変えないことに対応し、リング径が変わらなければ、その構造が複数リングから単一リングに変化しても  $L$  の値は変化しない。

図 4 に、4 つのギャップを導入した単一リング型 SRR で実現できる実効的な透磁率変化の周波数依存性を示す。これは図 3 と同様に、金、銀、銅の材料について計算した結果である。この結果からも、単一リング型 SRR を採用することにより、いずれの周波数においても透磁率変化量が大きくなっていることがわかる。そして、銀を用いた場合は、可視光領域全域を含み紫外域におよぶ広い周波数帯域において 2.0 以上の透磁率変化を実現できることがわかる。つまり、これは負の誘電率とあわせることにより、可視域での負の屈折率物質が実現できることを示している。また、金や銅においても、負の透磁率を実現できる周波数帯域は高周波数側に拡大しており、近赤外領域までであれば負の透磁率を実現できることを確認した。この結果から、光通信などで利用される波長帯であれば、負の屈折率

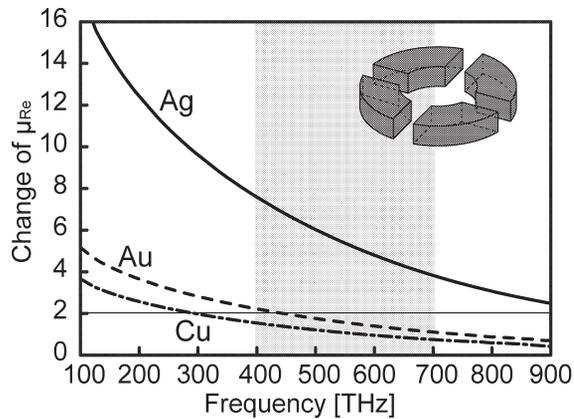


図4 単リング構造 SRR による透磁率変化量の周波数依存性.

を実現するうえでの材料の選択肢が広がる。

### 3. 真性負屈折率媒質と擬似負屈折率媒質

さて、ここまでは誘電率 ( $\epsilon$ ) と透磁率 ( $\mu$ ) の両者を負にすることによって、負の屈折率媒質を実現する方法について述べ、特に問題となる透磁率の制御方法とそのためのメタマテリアル構造の設計指針について述べた。この負の屈折率であるが、これまでに発表されている文献の中には、必ずしも  $\epsilon$  と  $\mu$  の両方が負になっていないものがある。これを筆者は擬似負屈折率媒質とよんでいるが、この点について指摘しておきたい。

屈折率の定義を単に

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (10)$$

と書き表せば、 $n$  が負となるための条件は

$$\epsilon < 0 \quad \text{かつ} \quad \mu < 0 \quad (11)$$

となる。これが、「負の屈折率を実現するには、誘電率と透磁率がともに負でなければならない」とされるゆえんである。しかし、 $\epsilon$  と  $\mu$  をより一般的に、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon' + i\epsilon'' \quad (\epsilon'' > 0) \\ \mu &= \mu' + i\mu'' \quad (\mu'' > 0) \end{aligned} \quad (12)$$

と複素数として記述すると、屈折率が負となるためのより厳密な条件は、

$$\epsilon'\mu'' + \epsilon''\mu' < 0 \quad (13)$$

であることがわかる。式 (11) は負の屈折率のための十分条件であって、必要十分条件ではない。つまり、 $\epsilon'$  と  $\mu'$  のどちらかが負でなくても式 (13) の条件を満足する場合があります、それは、

$$\epsilon' < 0 \quad \text{かつ} \quad |\epsilon'\mu''| > |\epsilon''\mu'| \quad (14)$$

もしくは、

$$\mu' < 0 \quad \text{かつ} \quad |\epsilon'\mu''| < |\epsilon''\mu'| \quad (15)$$

の2つの場合である。この2つの中で特に問題となるのは式 (14) である。この条件式は、たとえ負の透磁率を実現できなくとも、負の誘電率とそれとペアを組む透磁率の虚数部が大きな値であれば、結果として式 (13) の条件が満足され屈折率が負になることを示している。これが、筆者が擬似負屈折率媒質と定義する状態である。このような材料では、屈折率の虚数部も大きな値をもつので材料そのものの吸収ロスが大きく、レンズのような光を透過させる素子として利用することが難しい。もちろん、これらの材料の存在や応用の可能性を否定するわけではないが、単に「負の屈折率」材料とした場合は、真性負屈折率材料なのか擬似負屈折率材料なのか曖昧なものも多く、実際にすでに発表されている負の屈折率材料の論文には、このような擬似負屈折率物質によって負の屈折率材料を実現したとする文献が多いことは注意を要する。同様の指摘は V. Shalaev も行っている<sup>5)</sup>。

### 4. メタマテリアルの潜在ポテンシャル

これまで負の屈折率媒質を実現するための技術としての視点からメタマテリアルの設計方針をみてきたが、筆者の考えるメタマテリアルの可能性は、負の屈折率物質の実現だけでなくもっと広い。本稿で紹介したメタマテリアルは、狭義には共振型メタマテリアルとよばれるもので、共振器と光波との共振現象を利用して物質の誘電率や透磁率を制御するものである。図2 (b) にも示したように、この共振周波数の高周波数側では透磁率が減少するが、低周波数側では逆に透磁率が上がる。つまり、メタマテリアルは透磁率を下げる技術であると同時に、正方向に上げる技術でもある。そして、透磁率を正方向に上げた材料でも、負の屈折と同じようにこれまでに報告されていないような奇妙な光学現象を発現させることができる。最近筆者らは、この正方向に透磁率を制御した材料を利用すれば、p 偏光のみならず s 偏光に対してもブルースター (Brewster) 現象を発現させることができることを見だし、この現象を利用した光機能素子を提案した<sup>6)</sup>。

一般に、光がある媒質から屈折率の異なる媒質へと伝搬すると、光の一部はその界面で反射される。この反射は屈折率差がある限り避けられないものであるが、唯一この反射を無効化する現象があり、それがブルースターとして知られている現象である。これは物質界面に光が入射するとき、その入射角がある特定の角度 (ブルースター角) でかつ光の偏光状態が p 偏光であれば、物質境界面での反射光成分がゼロとなる現象である。しかし、そもそもブルースターが p 偏光のみで発現するという条件は、物質の透

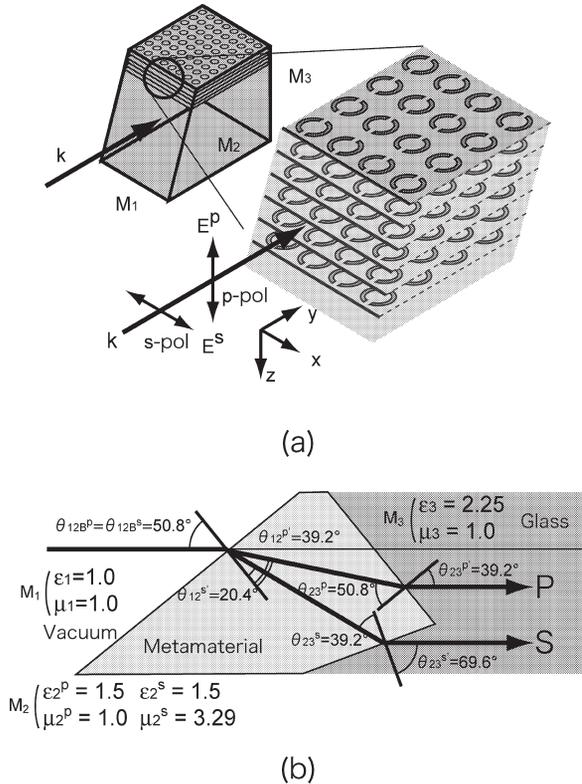


図5 偏光無依存ブラスター素子。(a) 異方性メタマテリアル構造, (b) ブラスター素子の設計例。

磁率が物質によらず一定であり、境界面で連続していることが原因であり、マクスウェル方程式の対称性そのものはs偏光で同様の現象が発現することを制約していない。つまり、メタマテリアルを使って物質の透磁率を操作して、物質の境界面で透磁率の変化を作ればs偏光のブラスターも発現させることができる。ただ、p偏光とs偏光のブラスターは排他的であり、単に透磁率を制御させただけでは両者を同時に実現することはできない。筆者らのアイデアのオリジナリティは、この問題を解決したところにもある。図5(a)のように、ある特定の平面内(例えばx-y面)にのみ共振器が配列された異方性メタマテリアルという構造を導入する。すると、p, s偏光の両方に対して独立に誘電率や透磁率を制御して、2つの偏光のブラスターを同時に発現させることが可能となる。この現象を利用すれば、例えば屈折率の異なる媒質間を光の反射ロスなく光を透過させることができるようなバッファー素子を作ることができる。図5(b)はその一例である。真空中からガラスに向かって光が伝搬している状況で、その界面にメタマテリアルを挿入する。すると、偏光に依存せず光が真空中からガラスへと完全に透過する。これは物質の屈折率の違いによって生じる光子に対するポテンシャル障壁を除去したとも解釈でき、自然界に存在する物質だけ

では決して実現できない現象である。このようにプラズモニック・メタマテリアルは、負の屈折率材料だけでなく、従来の光学現象の世界を格段に拡張してくれる技術なのである。

可視域における負の屈折率媒質実現の可能性と、そのためのプラズモニック・メタマテリアルの設計指針を述べた。プラズモニック・メタマテリアル研究のトレンドのひとつは、本稿で述べたような動作周波数の高周波数化であり、Smithらが4GHzのマイクロ波周波数でメタマテリアルの原理を実証して以来、その動作周波数は着実に可視光周波数に近づいており、最近ではその原理的な検証実験は可視光の一手前まで到達している<sup>7-11</sup>。さらに詳細な情報については、最近ShalaevがNature Photonicsに解説記事を執筆しているので、この文献もしくはその参考文献をあたるのが近道である<sup>12</sup>。また、メタマテリアルを実現するにあたっては、その加工法も問題となる。特にメタマテリアルの場合は、三次元の金属構造が必要になることが、現状の加工技術にとってはネックである。この問題に対し筆者らは、金属錯イオンをサブミクロンサイズに集光した近赤外フェムト秒レーザーを用いて光還元することで、直接三次元構造体を作り出す手法を提案した<sup>13,14</sup>。理論解析、数値シミュレーション、加工法の開発、計測法の開発など、プラズモニック・メタマテリアル実現へ向けた研究は、今まさに始まったばかりである。

## 文 献

- 1) A. Ishikawa, T. Tanaka and S. Kawata: "Negative magnetic permeability in the visible light region," Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 237401.
- 2) A. Ishikawa, T. Tanaka and S. Kawata: "Frequency dependence of the magnetic response of split-ring resonators," J. Opt. Soc. Am. B, **24** (2007) 510-515.
- 3) P. B. Johnson and R. W. Christy: "Optical constants of the noble metals," Phys. Rev. B, **6** (1972) 4370-4379.
- 4) J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins and W. J. Stewart: "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **47** (1999) 2075-2084.
- 5) H.-K. Yuan, U. Chettiar, W. Cai, A. Kildishev, A. Boltasseva, V. Drachev and V. Shalaev: "A negative permeability material at red light," Opt. Express, **15** (2007) 1076-1083.
- 6) T. Tanaka, A. Ishikawa and S. Kawata: "Unattenuated light transmission through the interface between two materials with different indices of refraction using magnetic metamaterials," Phys. Rev. B, **73** (2006) 125423.
- 7) D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser and S. Schultz: "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity," Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 4184-4187.
- 8) R. A. Shelby, D. R. Smith and S. Schultz: "Experimental

- verification of a negative index of refraction," *Science*, **292** (2001) 77-79.
- 9) T. J. Yen, W. J. Padilla, N. Fang, D. C. Vier, D. R. Smith, J. B. Pendry, D. N. Basov and X. Zhang: "Terahertz magnetic response from artificial materials," *Science*, **303** (2004) 1494-1496.
- 10) S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, T. Koschny and C. M. Soukoulis: "Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz," *Science*, **306** (2004) 1351-1353.
- 11) G. Dolling, C. Enkrich and M. Wegener: "Low-loss negative-index metamaterial at telecommunication wavelengths," *Opt. Lett.*, **31** (2006) 1800-1802.
- 12) V. Shalaev: "Optical negative-index metamaterials," *Nature Photonics*, **1** (2007) 41-48.
- 13) T. Tanaka, A. Ishikawa and S. Kawata: "Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure," *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 81107.
- 14) A. Ishikawa, T. Tanaka and S. Kawata: "Improvement in the reduction of silver ions in aqueous solution using two-photon sensitive dye," *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 113102.

(2007年5月17日受理)