研 究

球形単分散粒子配列法による3次元テラヘルツ波フォトニック結晶の作製

妹尾 和則^{☆1}, 高木 健太^{☆2}, 川崎 亮^{☆3}^{☆1} 東北大学大学院, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉02.^{☆2} (有)マイクロ粒子研究所仙台研究開発センター, 〒989-3204 仙台市青葉区南吉成6-6-3 ICRビル3階.^{☆3} 東北大学工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉02.Fabrication of a Three-dimensional Terahertz Wave Photonic Crystal
by Assembly Monosized Spherical ParticlesKazunori Seno^{☆1}, Kenta Takagi^{☆2} and Akira Kawasaki^{☆3}^{☆1} Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba 02 Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.^{☆2} Micro Powder Research Institute Sendai Labo & Research Center, 3F, ICR Bldg., 6-6-3 Minami-yoshinari, Sendai 989-3204.^{☆3} Department of Materials Processing, School of Engineering, Tohoku University, Aoba 02 Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-8579.

Received November 29, 2004

SYNOPSIS

A photonic crystal is an artificial crystal with a periodic array of dielectric material. Such a crystal possesses a band gap for an electromagnetic wave with wavelengths corresponding to a lattice period. In this study, the photonic crystal with the spherical lattice of hundreds of micrometer-order corresponding to wavelengths of terahertz wave was fabricated by a template method. Monosized spherical copper particles were self-assembled into f.c.c. structure and sintered to form necks between adjacent particles. The array was impregnated with the resin whose dielectric constant was controlled. Subsequently to cure the resin, only the copper particles lattice was etched away by chemical dissolve. The obtained resin-inversed crystals were confirmed to exhibit a photonic stopgap along <111> direction by a terahertz wave spectroscopy. The frequency and gap width of measured gaps well agreed with the calculated ones by the plane wave expansion method.

KEY WORDS

Photonic Crystal, Terahertz Wave, Monosized Spherical Particle, Self-assembly, Sintering

1 序 論

約0.1 THz ($\lambda=3\text{mm}$) から10 THz ($\lambda=30\mu\text{m}$) における領域の電磁波は、光と電波の中間に位置し、テラヘルツ波という。テラヘルツ波領域には、ほとんどの分子の固有振動数が存在しており、有機物に特定の分子の固有周波数に一致するテラヘルツ波を照射することで選択励起反応を起こさせることができる。また逆に固有振動に吸収されたテラヘルツ波の波長を検知することで、分子の同定を行うことも可能である。これらの応用例としてガン治療や生体イメージングなどが挙げられ、医療分野への期待も大きい¹⁾。他方では超多重光通信と呼ばれる大容量通信や²⁾、半導体に対する内部の非破壊検査に用いることも出来るなど、テラヘルツ領域の電磁波への利用法は多岐にわたる¹⁾。しかし、この領域の電磁波を活用するにはまだ技術的な問題を抱えている部分が多く、特に低損失な伝送や変調に対する技術に関しては未発達であり、実現に向けてはこれらのデバイスの開発が必要とされている。ここで、光の分野では低損失伝送などのデバイスとしてフォ

トニック結晶が最近大きな注目を集めており³⁾、このテラヘルツ波への応用も提案され始めている。

フォトニック結晶とは、誘電体を周期的に配列した構造の人工結晶である⁴⁾。この結晶の格子定数にほぼ等しい波長の電磁波が入射するとき、結晶内では二つの定在波が存在する。二つの波の波数は等しいがエネルギーに差異があるため、その間のエネルギーを持つ波は結晶内に存在し得ない。ここにフォトニックバンドギャップと呼ばれる電磁波の禁制帯が形成される。つまりフォトニックバンドギャップの周波数に相当する電磁波は、完全反射されることになる。さらに、フォトニック結晶の周期構造に意図的に欠陥を導入すると、導波路、共振器や電磁波フィルターなどのデバイスが作製可能となる⁵⁾。そしてフォトニック結晶においては格子定数と波長の間に完全なスケール則が成り立つことから、テラヘルツ波の波長に対応したフォトニック結晶を作製することができれば、テラヘルツ波制御技術が実現可能となる。

現在、フォトニック結晶は様々な作製方法が考案されてい

る。代表的な例としては、MEMS[®]や光造形法⁷⁾などが挙げられる。いずれの方法もミリ単位の周期構造の作製に好適であるので、ミリ波の制御に成功している。また、可視光に対するフォトニック結晶の場合はフォトリソグラフィーを用いて、数百～数十 nm オーダーの人工結晶を作製するのが一般的である⁹⁾。しかしながら以上のような方法では精度や加工速度の観点からテラヘルツ波長に対応したフォトニック結晶の作製は困難である。そのため、テラヘルツ波フォトニック結晶に適した作製法の研究はまだ少なく、そのほとんどが2次元構造であり、3次元テラヘルツ波フォトニック結晶の作製例はわずかである^{8,9)}。

一方で、著者らはこれまでにパルス圧力付加オリフィス法 (pulsated orifice ejection method; 以下 POEM と略) と呼ばれる単分散粒子作製法を開発し、数十から数百 μm の粒度が極めて揃った粒子の作製に成功してきた¹⁰⁾。ここで、この粒子を精確に3次元的に配列することができれば、テラヘルツ波長に対応したフォトニック結晶の作製が期待できる。加えて、この配列体は球形格子であることから、理論計算に近い、帯域幅が広く透過率減衰の鋭いバンドギャップが得られると予想される。

そこで本研究では、POEM法により得られた球形単分散粒子を用いた人工結晶の作製を行い、そのテラヘルツ波フォトニック結晶の可能性についての調査を行った。

Fig.1 Sequence of operations to fabricate inverse photonic crystals using monosized particles.

2 実験方法

本研究では、Fig.1のフローチャートに示すように金属球形単分散粒子を配列し、焼結によりネックを形成させる。そして、この配列体に誘電性樹脂を流し入れ、硬化させた後に単分散粒子のみを溶解させ、反転人工結晶を作製する方法を考案した。まず、POEM法により単分散粒子を作製した。POEM法においては、底面に小孔を設けたるつぼ内に熔融金属を充填し、それに圧電アクチュエータによるパルス圧を付加することにより、小孔から一定体積の熔融金属を押し出す。押し出された融体は落下中に表面張力により球形化し、凝固する。詳細は前報を参照されたい¹⁰⁾。本研究では、POEM法によって粒子作製が可能で、かつ化学的手法で容易に溶解除去可能である純銅を用いることにした。

単分散銅粒子による3次元配列体の作製について、正四角錐の空間に入れた球は振動と重力によってf.c.c.構造に自己配列することが知られている。ゆえに、Fig.2(a)に示すようなグラファイトバルクに設けられた正四角錐のディンプル内に充填し、適度な振動を与えてf.c.c.構造に自己配列させた。配列後、隣接する粒子間に適度な結合強度を有し、かつ溶解液の浸透に十分なネックを焼結により形成する必要がある。そこで1次元単分散銅粒子配列体によって焼結条件の検討を行った。平均粒径が270 μm 、344 μm 、482 μm の3種類の単分散銅粒子を準備し、Fig.2(b)に示すような、傾斜のかかったグラファイト台に設けられたV型溝に1次元的に粒子を配列した。そしてこのまま水素雰囲気中で400°C、1hの条件で還元処理を行った。続いて水素雰囲気中において800～1050°Cの各温度について30 min焼結を行った。得られた1次元配列体をSEMで観察し、各温度下における銅粒子間のネック形成条件の検討を行った。

次にf.c.c.配列体に含浸させて反転結晶の格子材料となる樹脂の検討を行った。ここで、格子材料の誘電率はフォトニックバンドギャップの位置や幅に大きく影響することがわかっている¹¹⁾。そこで樹脂に誘電体粉末を混合し、誘電率を制御することとした。樹脂としては、低粘度で含浸に適した二液硬化

Fig.2 Schematic diagram of graphite jigs for (a) self-assembling f.c.c. structure and (b) one-dimensionally arraying Cu particles.

型エポキシ樹脂(ナガセケムテックス(株)製: アラルダイト CY221)を選択した。また、誘電体粉末の候補材料としては、テラヘルツ波によるエネルギーによって電子励起されないバンドギャップ幅を持つ誘電体である純Si(三津和化学薬品(株)製: 平均粒径 $10\mu\text{m}$)、 SiO_2 (高純度化学研究所(株)製: 平均粒径 $0.8\mu\text{m}$)、 TiO_2 (高純度化学研究所(株)製: 平均粒径 $1\mu\text{m}$)の三つの粉末を準備した。これらの粉末をエポキシ樹脂に乳鉢によって $0\sim 20\text{ vol}\%$ 混合し、真空脱泡を行った後、硬化剤(ナガセケムテックス(株)製: ハードナーHY951)を加えて硬化させた。硬化後の試料は厚さ 2 mm の平板に加工し、テラヘルツ・パルス分光計測装置(睦コーポレーション(株)製: THz-TDS 2000ms; 以下THz-TDSと略)¹²⁾にてテラヘルツ波領域($0.1\sim 3\text{ THz}$)における誘電率を測定した。

続いて単分散銅粒子を用いた3次元配列体の作製を試みた。正四角錐のディンプルにて配列後、前述の実験にて求めた最適焼結温度によって粒子間にネックを形成させ、f.c.c.配列構造体を作製した。作製したf.c.c.配列体の間隙に高誘電樹脂を真空含浸した。そして樹脂が完全に硬化した後、研削により銅粒子を表面に露出させた状態で、超音波を印加しながら塩化第二鉄水溶液(和光純薬工業(株)製)に浸漬させて内包する銅粒子を完全に溶解した。

f.c.c.構造においては $\langle 111 \rangle$ 方向にギャップが現れることは既知であるため¹³⁾、得られた正四角錐状の反転結晶を $\langle 111 \rangle$ 方向が厚み方向となるような平板に研削を行い、THz-TDSにてテラヘルツ波透過特性の測定を行った。また、平面波展開法による分散関係の数値解析を行った。平面波展開法は市販のソフトウェア(RSoft Design Group, Inc. 製: Band SOLVE)を用い、解析モデルは実際に銅粒子を焼結した際に形成されるネックによる形状変化は無視できるものと考えて、球状格子が点接触するf.c.c.構造とした。

3 実験結果および考察

3.1 単分散銅粒子および焼結条件

Fig.3にPOEM法により作製した、単分散銅粒子の外観写真の一例を示す。粒子は一様に球形をしており、粒径が揃って

Fig.3 SEM photograph of monosized Cu particles prepared as lattice of array by POEM. Monosized Cu particles with various diameters were prepared, and the photograph shows particles with diameter of $344\mu\text{m}$.

いることがわかる。粒子表面には凝固時に生じた粒界によるわずかな表面起伏が見られるが、著しい球形の歪みは見られない。これは本研究に用いた全ての球形単分散粒子において同様であった。

これら粒子のうち、直径 $270\mu\text{m}$ 、 $344\mu\text{m}$ 、 $482\mu\text{m}$ の粒子を1次元配列し、 $800\sim 1050^\circ\text{C}$ の焼結によるネックの形成について調べた。焼結温度とネック径の関係をFig.4に示す。いずれの粒径においても 850°C まではネック形成はほとんど起こらなかった。 900°C からは急激にネックの形成が見られ、 950°C においてはネックも発達し、およそ $30\mu\text{m}$ のネック径が確認できた。しかしながら 950°C 以下の焼結温度で形成されたネックを詳細に観察すると、Fig.5(a)の矢印に示したように、

Fig.4 Relationships between sintering temperature and neck diameter for one-dimensional Cu particles array with various diameters.

Fig.5 SEM observations of contact point between Cu particles sintered at (a) 950°C and (b) 1050°C . The diameter of particles in the photographs is $482\mu\text{m}$. The arrow indicates location of thin necks.

複数の細いネックによる初期ネックであり, このようなネックでは溶解液が浸透するには不十分であると考えられる. 融点直下の 1050℃ で焼結した場合, ネック径は 35 μm 以上になっており, Fig.5 (b) に見られるように強度が高く, かつ溶解液の浸透が容易であると思われるネックが形成した. さらに Fig.4 を見ると, ネック径は粒径に大きく影響されていないことがわかる. 以上より, 銅粒子の 3 次元配列体の焼結温度は粒径に関係なく 1050℃ が最適であると考えられる.

3.2 含浸樹脂の誘電特性

Fig.6 にエポキシ樹脂に, Si, SiO₂, TiO₂ のそれぞれの粉末の体積率を変化させて混合したときの誘電率を示す. ここに示す誘電率は 0.1 ~ 1.5 THz における平均値である. いずれの粉末を混合した場合においても体積率を増加させるにつれ誘電率の上昇が見られた. しかし SiO₂ 粉末を混合した場合, その誘電率が低いためにさほどの誘電率の上昇は得られなかった. Si および TiO₂ については, 20 vol% 混合時ではいずれも誘電率を 2 倍近く増加させることができた.

ここで誘電率の混合則は Koiwa らによると, 以下のように表すことができる¹⁴⁾.

$$\begin{aligned} \epsilon &= \left[(3x_1 - 1)\epsilon_1 + (3x_2 - 1)\epsilon_2 + \sqrt{D} \right] / 4 \\ D &= \left[(3x_1 - 1)\epsilon_1 + (3x_2 - 1)\epsilon_2 \right]^2 + 8\epsilon_1\epsilon_2 \end{aligned} \quad (1)$$

エポキシ樹脂, SiO₂, TiO₂, Si の誘電率としてそれぞれ $\epsilon_{\text{resin}} = 2.72$, $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 4.45$, $\epsilon_{\text{TiO}_2} = 81.00$, $\epsilon_{\text{Si}} = 11.68^{15,16)}$ を用いて (1) 式で計算した結果を Fig.6 中の曲線で示した. この結果を実測値と比較すると, TiO₂ 混合体では実測値と非常によく一致していることがわかる. 一方, Si 混合時では, 実測値が計算値を大きく上回る結果となった. 現在のところこの差の原因解明には至っていないが, いずれにせよ計算により所望の誘電率が容易に得られ, かつ高い誘電率が得られる TiO₂ 混合エポキシ混合樹脂が反転結晶の格子材料として適切であると判断した.

3.3 3 次元フォトニック結晶

平均粒径 267 μm (標準偏差 6.67) の単分散銅粒子を, 四角錐

Fig.6 Changes in dielectric constant of the resins mixed with dielectric powder in the ranges from 0.1 to 1.5 THz as a function of powder volume fraction. The markers represent the measured values by THz-TDS, and the curves represent the theoretical results by mixing rule.

型治具を使用して f.c.c. 構造に配列し, 3.1 節で決定した 1050℃ の温度で焼結した 3 次元配列体を Fig.7 (a) に示す. この配列体は底辺長 10 mm, 34 層の積層体であり, また通常の取り扱いでは破壊しないほどの強度を有していた. 四角錐の底面が f.c.c. 構造の (100) 面に, それ以外の面が {111} 面にあたる. この配列体の表面には 4 箇所ほど, 粒子の脱落による欠陥が見られるが, 表面だけの欠陥の存在確率としてはわずか 0.18% と, 非常に精度の高い配列が行われていることがわかる. さらに, 配列体における粒子間距離は 378 μm で焼結前後で変化は全くなく, 焼結を行っても粒子同士の重なりは生じていない. Fig.7 (a) の粒子結合部を観察したものを Fig.7 (b) に示す. この配列体の平均ネック径は 34 μm であり, 3 次元配列体においても 1 次元配列時と同様なネックが形成されていることがわかる. 作製した 3 次元銅粒子配列体にエポキシ樹脂および 10 vol% TiO₂-エポキシ樹脂を含まれた. 銅粒子溶解後のエポキシ反転結晶を Fig.8 に示す. 透明エポキシ樹脂の中に存在する黒色の粒子状のものは, 銅粒子が溶解除去された後の空気球であり, Fig.7 (a) の銅粒子配列体が忠実に転写されていることがわかる. この反転結晶の (111) 面に平行に研削したときの (111) 面の SEM 写真を Fig.9 に示す. 樹脂内の銅粒子が全て溶解されて, 残渣などは残留しておらず, また粒界形状まで完全に転写されていることがわかる. また f.c.c. 構造は配位数が 12 であることから (111) 面に平行に半粒子だけ研削した場合, 1 つの半球内に 3 つのネックを見つけることができるはずである. Fig.9 の空気球の奥に存在している小孔がこのネック部である. 一部の空気球ではネックが形成してい

Fig.7 SEM photographs of the f.c.c. array arranged by vibration-filling and sintering Cu particles. (a) Overview of the f.c.c. array. (b) Contact point between two Cu particles at a higher magnification.

Fig.8 Inverse f.c.c. artificial crystal consisting of transparent epoxy resin after etching away the copper particles array with particles size of $267\text{ }\mu\text{m}$.

Fig.9 SEM photograph of (111) plane of the artificial crystal shown in Fig.8.

ない粒子も見られるが、これは銅粒子の粒度分布にばらつきが存在すると、粒径に差のある粒子付近の周期構造に乱れが生じるために接触点が少なくなったためである。また、Fig.3にも見られたように粒子表面には粒界の存在による表面起伏が若干生じており、これがネック形成を阻害したことも原因として挙げられる。しかし隣接する別のいずれかの粒子との間にネックを形成しており、ここから溶解液が浸透するため、結果として粒子の溶解が可能であることを示している。また、今回用いた $267\text{ }\mu\text{m}$ の粒子によるf.c.c.配列体の格子定数は $378\text{ }\mu\text{m}$ であり、Fig.9から測定される粒子間距離を元に計算した格子定数は $380\text{ }\mu\text{m}$ と、ほぼ等しい値となった。このことから、焼結による格子の形状および寸法変化は起こっていないことがわかる。

3.4 テラヘルツ波透過特性

エポキシ樹脂のみによる反転結晶の電磁波透過特性をTHz-TDSにて測定した結果をFig.10(a)に示す。図中の実線は反転結晶のテラヘルツ波透過特性を表しており、破線は反転結晶を含まないエポキシ樹脂の透過特性を表している。エポキシ樹脂のみのバルク体は、波数の増加(すなわち高周波数)につれ、テラヘルツ波の透過率は減衰していき、およそ 1.2 THz 以

Fig.10 THz wave transmittance spectra of (a) epoxy and (b) 10vol% TiO_2 -resin specimens with and without air artificial crystal.

Fig.11 Calculated photonic band diagram for the inverse f.c.c. structure with the dielectric constant of 2.72 by the plane wave propagation method. The arrow indicates stopgap for $\langle 111 \rangle$ direction.

降は透過しないことがわかった。従って、今後のテラヘルツ波領域に対応するフォトニック結晶の作製においては、より透過度の高い誘電材料を用いるといった改善が必要である。反転結晶では $0.45\sim 0.63\text{ THz}$ において明らかな透過率の減衰が見られた。ここで、透過率の減衰領域がフォトニックギャップに起因するものであることを確かめるべく、平面波展開法による解析結果との比較を行った。Fig.11に、空気球を最密にf.c.c.構造に配列し、格子の誘電率をエポキシ樹脂の測定値である2.72を用いて計算した場合の解析結果を示す。

このバンド図において, 反転結晶はf.c.c.構造の Γ -L方向, つまり $\langle 111 \rangle$ 方向にフォトニックバンドギャップをもつことが予測される. このフォトニックバンドギャップは規格化周波数で0.68~0.77の範囲であり, これを粒子直径から計算される格子定数を用いて周波数に換算すると0.54~0.61 THzである. これはFig.10(a)で測定された透過率低下領域とほぼ一致する. よって, 金属単分散粒子の配列体を用いて作製した反転結晶はテラヘルツ波領域にフォトニックバンドギャップを発現することが確認できた.

また, 10vol% TiO₂混合樹脂およびこの樹脂を格子材料に用いた反転結晶のテラヘルツ波透過特性を Fig.10(b) に示す. TiO₂混合樹脂は, エポキシ樹脂のみの場合と比べてより大きな透過率の低下が見られるが, これはTiO₂単体のテラヘルツ波透過率が低いためである. TiO₂混合樹脂を用いた反転結晶においても0.39~0.60 THzに透過率の減衰領域が存在しているが, Fig.10(a)と比べて若干フォトニックバンドギャップの位置が移動している. ここで前述と同様にして10vol% TiO₂混合樹脂の反転フォトニック結晶を想定して3.7の格子誘電率を用いて平面波展開法による計算を行ったところ, 0.51~0.59 THz付近にフォトニックバンドギャップを発現することが予想された. バンドギャップの発現周波数について, 理論値と実測値は, 粒径のばらつきなどに起因する若干のずれが存在するものの, 非常によい一致を示した.

以上より, 単分散粒子を用いることでテラヘルツ波に対応するフォトニック結晶を作製でき, 本研究のf.c.c.反転結晶においては $\langle 111 \rangle$ 方向にバンドギャップを発現した. また結晶格子の誘電率の上昇とともに幅広いフォトニックバンドギャップを得ることができ, かつ低周波数側に移動することがわかった. 従って, さらなる高誘電率材料を用いることで, より幅広い周波数帯に対応したテラヘルツ波制御技術が可能になる. さらに誘電率や構造の傾斜した結晶を作製することで非常に幅広いバンドギャップを得ることも可能である¹⁷⁾. 本研究では格子誘電率が低いために低次の一方向のみのバンドギャップしか得られなかったが, f.c.c.構造においては誘電率の増加によって, 全方位の完全バンドギャップが発現することが理論上知られている¹⁸⁾. ゆえにさらなる格子誘電率の向上によって完全バンドギャップが実験的に確認することができれば非常に興味深い. また, f.c.c.構造ではなく, 比較的低い誘電率でも完全バンドギャップが発現するとされているダイヤモンド構造による反転結晶の作製についても現在検討中である.

4 結 論

- (1) パルス圧力付加オリフィス噴射法により作製された球形単分散銅粒子の自己配列および焼結によって, 数百 μm オーダーの周期構造を持つf.c.c.配列体を作製することができた.
- (2) f.c.c.配列体をテンプレートとした含浸溶解法によって誘電性樹脂による反転f.c.c.構造体を作製することができた.

また, この構造体はテラヘルツ領域において $\langle 111 \rangle$ 方向にフォトニックバンドギャップを発現した.

- (3) 誘電体粉末の混合による樹脂格子の誘電率を制御することにより, フォトニックバンドギャップ発現周波数の制御が可能であることを確認した.

文 献

- 1) J.Nishizawa: "Open up a new field in tera-hertz band", *Acoustical Science and Technology*, 57(2001)163-169.
- 2) K.Kawase and H.Ito: "Tera-photonics source", *OYO BUTURI*, 71(2002)167-172.
- 3) F.Bresson, C.-C.Chen, G.-C.Chi and Y.-W.Chen: "Simplified sedimentation process for 3D photonic thick layers/bulk crystals with a stop-band in the visible range", *Appl. Surf. Sci.*, 217(2003)281-288.
- 4) E.Yablonovitch "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987)2059-2062.
- 5) S.Kawakami: *Photonic Crystals*, CMC Publishing Co., Ltd., (2002)15-26.
- 6) S.Kawakami: *Photonic Crystals*, CMC Publishing Co., Ltd., (2002)143-156.
- 7) S.Kirihara, Y.Miyamoto, K.Takenaga, W.Mitsuo and K.Kajiyama: "Fabrication of electromagnetic crystals with a complete diamond structure by stereography", *Solid State Commun.*, 121(2002)435-439.
- 8) H.Han, H.Park, M.Cho and J.Kim: "Terahertz pulse propagation in a plastic photonic crystal fiber", *Appl. Phys. Lett.*, 80(2002)2634-2636.
- 9) N.Jukam and M.S.Sherwin: "Two-dimensional terahertz photonic crystals fabricated by deep reactive ion etching in Si", *Appl. Phys. Lett.*, 83(2003)21-23.
- 10) S.Masuda, K.Takagi, Y.S.Kang and A.Kawasaki: "Fabrication and Microstructural Characteristics of Germanium Spherical Semiconductor Particles by Pulsed Orifice Ejection Method", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 51(2004)646-654.
- 11) T.Fujii and M.Inoue: *Photonic Crystals*, CORONA Publishing Co., Ltd., (2000)43-36.
- 12) K.Sakai: "Terahertz Time-Domain Spectroscopy", *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, 50(2001)261-273.
- 13) A.Moroz and C.Sommers: "Photonic band gaps of three-dimensional face-centred cubic lattices", *J. Phys. Condens. Matter*, 11(1999)997-1008.
- 14) M.Koiwa and J.Takada: "Physical Properties of Heterogeneous Systems", *Bull. Jpn. Inst. Met.*, 27(1988)525-531.
- 15) D.Grischkowsky, S.Keiding, M.van Exter and Ch.Fattinger: "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors", *J. Opt. Soc. Am.*, B/7(1990)2006-2014.

- 16) The Japan Institute of Metals: Kinzoku Databook, Maruzen Co., Ltd., (1984)80-81.
- 17) S.Kirihara and Y.Miyamoto: "Fabrication of ceramic/epoxy photonic crystals with graded lattice spacings by stereolithography", proceeding of 6th International Symposium on Functionally Graded Materials, Colorado, The Am. Ceram. Soc., (2000)33-38.
- 18) K.M.Ho, C.T.Chan and M.Soukoulis: "Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures", Phys. Rev. Lett., 65 (1990)3152-3155.