

研究課題別評価書

1. 研究課題名

酸化物の形態制御による微小光共振器の形成

2. 氏名

藤田晃司

3. 研究のねらい

半導体エレクトロニクスでは電子が主役であり、それを物質中である状態に任意に保持して局在化させることができるので、多様で高度な機能が発現する。一方で、オプトエレクトロニクスにおける光は、物質を透過するか物質中で吸収されるので、局在化させて留めておくことは通常困難である。このため、誘電率が光の波長程度の空間スケールで変化した微視的構造体を用いて、ある波長の光を完全に空間領域から排除したり、逆に、局在化させて長い時間媒質に留めたりすることにより、光の導波性や自然放出寿命などを制御する技術が待望されている。

本研究では、光の波長程度の空間スケールで誘電率が不規則に変化した構造体(以後、ランダム媒質と呼ぶ)に焦点を当て、光との相互作用の理解と機能開拓の観点からの取り組みを行った。ランダム媒質に光が入射すると、通常はその光は散乱されて媒体中を拡散するだけであるが、散乱強度が高くなるにつれて、光の伝播、閉じ込め、回帰(多重散乱光の干渉)が起こり、極限的には「光のアンダーソン局在」と呼ばれる、光の進行が許されない局在状態へ転移すると考えられている。本研究では特に、金属酸化物ベースの新規ランダム媒質を合成するとともに、そのような媒体での光の局在化の実証、さらには、光の干渉効果に基づいた光機能性材料の創製を目指した。

4. 研究成果

(1) 高屈折率酸化物への多孔構造形成

ランダム媒質において光を効率よく閉じ込めるためには、高屈折率で吸収の少ない物質のサブミクロン空間を制御する必要がある。本研究では、相分離を伴うゾル-ゲル法により、高屈折率かつワイドバンドギャップの酸化物へのマクロ多孔構造形成を試みた。この手法では、金属アルコキシドや金属塩を出発物質として用い、ゾル-ゲル転移と重合誘起相分離を並行して誘起させる。そのような条件では、スピノーダル分解が起こり易く、その結果ゲル相と溶媒相の絡み合った特徴的なスポンジ状構造(共連続構造)が発達する。共連続構造は時間と共に粗大化・断片化を起こすので、相分離の開始とゾル-ゲル転移の発現を調整することにより、様々な周期波長をゲル構造内に凍結することができる。この後、溶媒相を除去すると占められていた空間がマクロ孔(細孔径 >50 nm)になる。得られた材料では、連続貫通のマクロ孔がモノリス(バルク)全体に均一に存在しており、光散乱中心としての役割を果たすため、気孔率や細孔径をパラメータとして光輸送特性の正確な制御が期待される。

これまで、相分離を伴うゾル-ゲル法はシリカ(SiO_2)およびその関連物質の多孔体合成技術として発展してきた。一方で、 SiO_2 以外の酸化物の系では、ゾル-ゲル反応の制御が困難であるため、相分離によるマクロ多孔構造形成は実現していなかった。このため、本研究ではまず、非シリカゾル-ゲル系の重合反応の制御法、ならびにゾル-ゲル転移と重合誘起相分離の並行誘起の条件、を詳細に検討した。その結果、チタニア(TiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、アルミナ(Al_2O_3)等、 SiO_2 よりも高い屈折率を有する金属酸化物の系において、共連続マクロ多孔構造が形成される合成条件を見出した。 TiO_2 モノリス多孔体では特に、反応条件(出発組成や温度)の調整により細孔径や気孔率の広範な制御が実現している。さらに、この手法は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{15}$ (YAG)などの複酸化物のマクロ多孔性材料の合成にも応用できることを明らかにした。

(2) TiO₂モノリス多孔体での光拡散輸送特性

ルチル型TiO₂の特徴は、可視域での光吸収量が極めて小さいこと、ならびに、その領域での屈折率が高いことである(屈折率 ~ 2.7)。このため、ルチル型TiO₂のサブミクロン空間の正確な制御により、可視-近赤外域での大きな光散乱と光閉じ込め効果が期待される。ランダム媒質での光散乱強度の指標となるのは、輸送平均自由行程 l^* (近似的に、1回あたりの光散乱で光が進む距離に相当)である。 l^* が光の波長($\lambda = 2\pi/k$, k は波数)より短くなり、 $kl^* \sim 1$ の関係(Ioffe-Regelの条件)を満たすと、波の干渉効果が顕著になり光の輸送が許されなくなると考えられている。

ランダム媒質に光が入射すると、後方散乱光強度の角度依存性にピークが現れることが知られている。これは、コヒーレント後方散乱ピークと呼ばれ、ランダム媒質に特徴的な現象である。本研究では、 $\lambda = 488$ nmで得られたコヒーレント後方散乱ピークを解析し、TiO₂多孔体の l^* を系統的に評価した。その結果、気孔率がほぼ一定の条件で細孔径を数マイクロメートルから100ナノメートル程度まで減少させると、 l^* が単調に減少し、 kl^* の値としては3程度まで小さくなることが明らかになった。細孔径の減少による l^* の減少傾向は二次元の時間領域差分法(FDTD)による計算結果とも一致した。さらに、 $kl^* \sim 3$ をもつTiO₂多孔体において時間分解拡散透過測定を行った結果、光が通常の拡散モデルで予想されるよりも長時間媒質内に留まっている様子が観測され、光の局在化の兆候が現れることが示唆された。

(3) 酸化物多孔体でのランダムレーザー

ランダム媒質中に光学的な利得が存在すると、光は増幅されながら散乱される。散乱が十分に強くなると、光が媒質内に長く留まって十分に増幅される結果、発光スペクトルは利得が最大となる波長においてピークを示すと予測される。この現象は、外部から作りこんだ共振器を必要とせず、ランダムに分布した散乱体が共振器の役割を果たすため、ランダムレーザーと呼ばれている。このレーザー発振の一つの特徴は、光励起下で、複数のシャープな発振ピーク(スパイク構造)をもつ発光スペクトルが現れることである。しかしながら、スパイク構造の出現は、光散乱強度が強い系だけでなく弱い系でも観測され、発振機構については不明な点が多い。

本研究では、金属酸化物ベースのマクロ多孔性材料を使って、ランダムレーザーの系統的な研究を行った。マクロ多孔体では、微粒子集合体と違って散乱強度の不均一性を招く凝集が起こらないことに加えて、モノリス形状であるためハンドリングも容易である。また、連続貫通のマクロ孔に屈折率の異なる溶液を浸透することで局在に近い領域からバリスティックな領域まで幅広い範囲の散乱強度をもつ媒質を系統的に作り分けることができる。

(3-1) 共連続TiO₂多孔体をランダム媒質として用い、マクロ孔に有機色素(ローダミン 6G)溶液を浸透させて、レーザー発振の観測とその機構解明を試みた。ピコ秒レーザー(532 nm)で光励起した結果、 $kl^* \sim 5$ 程度の強散乱試料(マクロ孔径 100 nm)では、励起光強度がある閾値以上で発光スペクトルに顕著なスパイク構造が現れレーザー発振が確認された。さらに、レーザー発振の機構解明のため、精密ステージの上に試料を載せて一方向に試料位置を微小変化させて、蛍光スペクトルを測定した。一連の発光スペクトルの解析から、TiO₂多孔体では数マイクロメートル程度の長さスケールの微小領域に光が閉じ込められ、レーザー発振が起こっていることが示された。

(3-2) 共連続SiO₂多孔体(マクロ孔径 3 μ m)をランダム媒質として用い、マクロ孔に有機色素(ローダミン 6G)溶液を浸透させて、ピコ秒レーザー(532 nm)励起下でのレーザー発振の有無を調べた。有機色素の溶媒としてメタノール(屈折率 1.334)とベンジルアルコール(屈折率 1.540)を用い、2つの溶媒の体積比を変化させて、SiO₂骨格(屈折率 $n=1.459$)との屈折率差(Δn)を系統的に制御した。その結果、散乱強度が弱い領域において、2つのタイプのランダムレーザーが観測された。具体的には、屈折率差が極めて小さいとき($\Delta n=0.002$)、発光スペクトルに顕著なスパイク構造が現れ、レーザー発振が確認された。屈折率差が $\Delta n=0.008$ 程度まで大きくなると、ランダムレーザーは一旦観測されなくなるが、屈折率差がさらに大きくなり $\Delta n=0.020$ 程度になると、再びランダムレーザー発振が現れた。スペクトルの解析やモード数の変化から、 $\Delta n=0.002$ の場合は、共連続マクロ孔がマイクロキャビティの役割を果たしており、 $\Delta n=0.020$ 程度の場合は、

系全体にわたる発光の長距離輸送が関与していることが示唆された。一連の結果は、散乱体の配置を変化させずに Δn のみを変化させたことによって明らかにされた成果であり、マクロ孔がモリス全体に均一に存在し、かつ、連続貫通孔であることの特長が活かされていると考えられる。

- (3-3) 本研究課題とは異なるが、(3-2)と関連して、金属微粒子を分散させたポリマーにおいても、弱散乱領域でのランダムレーザーが観測された。金属微粒子分散系では、誘電体微粒子分散系よりもレーザー発振の閾値が低いことから、表面プラズモンによる散乱断面積の増大など、金属微粒子特有の効果がレーザー発振に寄与していることが示唆された。

(4) 酸化物多孔体での光記録効果

ランダム媒質に光反応性物質が存在すると、多重散乱光の干渉パターンが空間的な吸光度の変調として記録される。干渉パターンは入射光の波長だけでなく入射角や偏光に依存するため、1つのスポットに複数の情報を書き込むことができ、大容量光記録媒体への応用が期待される。本研究では、さらなる高機能化のため、 $\text{Sm}^{2+}:\text{SiO}_2$ 多孔体を用いて外場応答性の付与を試みた。 Al_2O_3 を少量ドーブした SiO_2 系では、 Sm イオンは Sm^{2+} として存在し、可視域のレーザー光照射により Sm^{2+} から Sm^{3+} への光イオン化が起こる。このような光反応性の多孔体のマクロ孔に液晶(5CB)を浸透させて、温度変化による光記録の制御を行った。マクロ孔のサイズが揃っていることに起因して液晶のNematic-Isotropic相転移が精度よく起こり、温度変化による情報の多重化が達成された。一方で、新規な光記録用媒体として $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)多孔体を検討した結果、 Ce^{3+} の4f-5d遷移の光励起(442 nm)により Ce^{4+} への光イオン化が効率よく起こり、高速での情報の書き込みが可能であることが示唆された。

5. 自己評価

制御された多孔構造をもつ金属酸化物は、触媒担体、吸着剤、分離媒体、センサー、エネルギー変換、フォトニクスなど、様々な分野で革新をもたらす要素になり得るため、簡便かつ信頼性の高い多孔構造形成技術の開発が求められている。様々なゾル-ゲル系において、重合反応の制御法を提案し、さらにスピノーダル分解を誘起して多孔構造形成に成功したことは、金属酸化物の新たな可能性を開拓するという意味で、大きな成果であると考えている。

得られた多孔性材料は連続貫通したマクロ孔をもち、細孔径分布が揃っているため、異種材料との複合化が容易であるという特長をもつ。そのような特長を活用して、本研究では光学材料への応用の可能性を模索し、その結果、ありふれた酸化物の TiO_2 や SiO_2 系において光の局在化の実証やランダムレーザーの機構解明に向けた研究が進展した意義は大きい。特に TiO_2 系では、「光のアンダーソン局在」という不規則系の光波の輸送現象の本質的な問題を、電子系での金属-絶縁体転移と関連させて深く議論できそうであり、現在も研究を進行中である。しかしながら、光の局在化の実証やランダムレーザーの機構解明等、基礎研究に注力しすぎて、本研究の目標の一つである、光機能開拓の研究が不十分であったことは反省点である。作製するデバイスイメージの具体性を欠いていたことが原因であり、様々な光関連分野の研究動向を調査してより具体的なデバイスイメージもつことの重要性を痛感している。ただし、本プロジェクト期間中に、 TiO_2 や ZrO_2 の共連続多孔性材料が液体クロマトグラフィー分離媒体として高性能を示すことがわかり、この材料系のポテンシャルの高さが明らかになりつつある。本プロジェクトで得られた基礎的知見をもとに、材料形態の特長を十分活かした光機能の創製が今後の課題である。

6. 研究総括の見解

光の波長程度の空間スケールで誘電率が不規則に変化した構造体(ランダム媒質)は光のアンダーソン局在が発現する可能性がある系として、また光機能材料として極めて興味深い。藤田研究者は、ゾル-ゲル系で重合反応を制御しながらスピノーダル分解を誘起させる手法により多孔性の金属酸化物からなるランダム媒質を作製する独創的な手法を開拓してきており、この手法を用いて TiO_2 などの金属酸化物からなる高屈折率ランダム媒体を調製し、光のアンダ

一ソソ局在の実証に挑戦するとともに、ランダムレーザなど多様な光機能材料を創出することを目標とした。光吸収が極めて小さいルチル型TiO₂の多孔体を用い、コヒーレント後方散乱測定や時間分解拡散透過測定を行うことにより、ランダム媒体中における光の局在化の兆候を確認し、この研究がまさに光の局在化の実証例であると認知されるまであと一歩というところにいることは大きな成果である。また、高品質のランダム媒体を利用することでランダムレーザの発振が実証されたことは、新たな応用につながるものである。

今後は、共連続構造(スポンジ様構造)の多孔構造を持つ金属酸化物多孔体の調製という独自性の極めて高い技術を生かして、様々の光機能材料、そして電子機能、化学的機能をも付与した多様な材料創出への展開を期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. J. Konishi, K. Fujita, S. Oiwa, K. Nakanishi, and K. Hirao, "Crystalline ZrO₂ Monoliths with Well-Defined Macropores and Mesoporous Skeletons Prepared by Combining the Alkoxy-Derived Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation and the Solvothermal Process", *Chem. Mater.* **20**, 2165-2173 (2008).
2. S. Murai, K. Fujita, T. Hirao, K. Nakanishi, K. Hirao, and K. Tanaka, "Scattering-Based Hole Burning through Volume Speckles in a Random Medium with Tunable Diffusion Constant", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 151912-(1-3) (2008).
3. X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Coherent Random Lasers in Weakly Scattering Polymer Films Containing Silver Nanoparticles" *Phys. Rev. A* **79**, 053817-(1-7) (2009).
4. X. Meng, K. Fujita, S. Murai, J. Konishi, M. Mano, K. Hirao, and K. Tanaka, "Random Lasing in Ballistic and Diffusive Regimes for Macroporous Silica-Based Systems with Tunable Scattering Strength", *Opt. Express* (2010) in press.
5. S. Murai, K. Fujita, J. Konishi, K. Hirao, and K. Tanaka, "Random Laser Emission from Localized Mode in Strongly-Scattering Systems Composed of Macroporous Titania Monoliths and a Dye Solution"(投稿中).

②特許

研究期間累積件数:3件

1. 発明者: 田中勝久、藤田晃司、村井俊介、川瀬園子
発明の名称: ガラス基材の表面改質方法、および表面改質ガラス基材
出願人: 国立大学法人京都大学
特開 2008-094713(平成 20 年 4 月 24 日)

他2件は公開前

③受賞

1. 2007 年 JCSJ 優秀論文賞(日本セラミックス協会): Y. Tokudome, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Miura, K. Hirao, and T. Hanada, "Macroporous YAG from Ionic Precursors via Phase Separation Route", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 925-928 (2007).

2. 2008 年 Gottardi Prize (International Commission on Glass: 国際ガラス委員会): K. Fujita
3. 2008 年 Best Poster Award Third Prize in *The 33rd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques* (HPLC 2008, Kyoto): K. Fujita, J. Konishi, K. Nakanishi, K. Morisato, S. Miyazaki, and M. Ohira, "Sol-Gel Synthesis of Macro-Mesoporous Titania Monoliths and Their Applications to HPLC Separation Media for Phosphorus-Containing Compounds"

④著書

1. 藤田晃司「ガラスおよびその関連物質における不規則性を活用した光機能」
日本セラミックス協会第 41 回ガラス部会夏季若手セミナーテキスト、pp. 40–50 (2009).
2. S. Murai, K. Fujita, X. Meng, and K. Tanaka, "Random Dispersion of Metal Nanoparticles Can Form a Laser Cavity" *Chem. Lett.* (Highlight Review) (2010) in press.
3. K. Fujita, "Sol-Gel Synthesis of Non-SiO₂-Based Porous Monoliths Utilizing Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Review) (2010) (投稿中).

⑤招待講演

1. 藤田晃司「形態制御された酸化物における光の局在化」、
平成 19 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会、2007/9/7 (北海道工業大学)
2. 藤田晃司「形態制御された酸化物の内部界面を利用した機能探索」、
日本セラミックス協会 2008 年年会第 8 回ハイブリット研究会、2008/3/20 (長岡技術科学大学)
3. Koji Fujita 「Photon Localization in Porous Materials: Novel Random Media for Light」、
The 9th European Society of Glass (ESG) Conference with Annual Meeting of International Congress on Glass (ICG), June/23/2008, (Trenčín, Slovakia)
4. 藤田晃司「制御された多孔構造をもつ金属酸化物での光の局在化」、
日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008/9/19 (北九州国際会議場)
5. 藤田晃司「液相法を用いて作製された光多重散乱媒体での光の閉じ込め・増幅機能の創出」、日本化学会第 89 春季年会、2009/3/27 (日本大学船橋キャンパス)