

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 年度～2011 年度

課題番号：22760512

研究課題名（和文） 金属-誘電体複合構造によるナノ光閉じ込めおよびナノレーザー

研究課題名（英文）

Light confinement and nanolasers using metal-dielectric nanostructures

研究代表者

村井 俊介（MURAI SHUNSUKE）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20378805

研究成果の概要（和文）：

ランダム媒質とプラズモニクスの境界領域の研究を突破口として、誘電体と金属の複合材料の光物性に潜む新しい物理・高度な光機能性を探求した。

銀コア-シリカシェル微粒子を含む色素のアルコール溶液からのランダムレーザー発振を確認した。レーザー発振閾値はシェルの厚さにより変化した。この閾値のシェル厚さ依存性を金属-色素間のエネルギー移動および表面プラズモンによる局所的な電磁場の増強の両者の寄与により解釈した。

金属微粒子に酸化薄層を斜め蒸着することで構造異方性を有する金属ナノ構造体薄膜を製作し、局在表面プラズモン共鳴周波数付近で波長選択的に複屈折率が増幅することを見いだした。局在表面プラズモン周波数がマトリックスの誘電率に敏感に反応することがこの現象の背後にあることを明らかにした。常光と異常光の屈折率差は 0.3 に達し、自然界に存在する典型的な複屈折材料を超える値をしめした。

研究成果の概要（英文）：

We have explored novel physics and optical functionalities hidden in the inter-discipline frontier between random media and plasmonics.

We experimentally demonstrate the capability of tailoring lasing resonance properties by manipulating the coupling between surface plasmons and photons in random lasing media composed of metallic-dielectric core-shell nanoparticles and organic dyes. It is revealed that core-shell nanoparticle-based systems exhibit optical feedback features distinctive from those containing pure metallic nanoparticles, provided that the scattering strength is weak enough. The pump threshold increases with an increment in the shell thickness, which can provide a direct proof that the local field enhancement plays a central role in the emergence of coherent feedback. The anomalous behavior in both threshold and optical feedback is discussed in terms of the modification of fluorescent properties of fluorophores close to metallic surface

We have prepared optically birefringence materials consisting of an isotropic core of metal nanoparticle and an anisotropic shell of amorphous oxide. The sample shows an enhanced optical birefringence in a wavelength-selective way. The sample was prepared by depositing amorphous iron oxide thin films on top of the silver nanoparticles using the oblique deposition technique. This results in ellipsoidal shell of amorphous iron oxide surrounding a silver nanoparticle. The form birefringence appears because of the anisotropic shape of shells; the refractive index for the light polarized whose polarization is parallel to the elongation direction of ellipsoid is different from that for the light polarized perpendicularly. Moreover, the rotation of polarization plane is significantly enhanced at around the wavelength of localized surface plasmon resonance (LSPR). The difference in refractive index between two optical axes is as large as 0.34 for a 600 nm light, which is more than twice of typical birefringence crystal calcite (0.14 for visible light). It is speculated that the anisotropic shell induces the dependence of LSPR wavelength on the polarization direction of the incident light, which causes the polarization dependence of refractive index through the Kramers-Kronig relation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：セラミックス・無機工業化学・ランダム媒質・表面プラズモン・ガラス

1. 研究開始当初の背景

2009年のノーベル物理学賞を Kao 博士が受賞したことに象徴されるように、光通信技術は現在の情報化社会の基盤技術である。その原理は屈折率の高い構造の内部に、全反射によりパルス光を閉じ込めて長距離伝送するというものである。すなわち、光を狭い空間に閉じ込める技術、および構造中を伝わる光を生成する(=光源)技術、という2つの要素が光通信を支えている。通信に限らず、光を閉じ込める技術および光源技術は光を制御する上でとても有用である。光閉じ込めに関して、この20年間精力的に取り組まれている技術がフォトニッククリスタル(PC)である。これは光の波長程度の周期をもつ誘電体微構造を作製し、周期構造による干渉を利用して特定の周波数の光が進行できない帯域(フォトニックバンドギャップ)を形成することで、光を構造内の波長程度の領域に閉じ込め、進行を自在に制御する技術である。これに対し、光の波長程度のランダムな構造をもつ材料(ランダム媒質)においては、光の多重散乱により光の微小領域への閉じ込めが可能となる。

他方、金属表面の自由電子の協同的振動(プラズモン)を利用したフォトニクスの一分野として始まったプラズモニクスは、現在ではフォトニクスの弱点を補い限界を超える技術として注目を集めている。応用分野は通信、情報処理、医療、デバイスとしてはセンサー、ナノ光源から最近では太陽電池など幅広い。

以上のように、ランダム媒質とプラズモニクスの境界領域の研究を突破口とすることで、誘電体と金属の複合材料の光物性に潜む新しい物理・高度な光機能性の探求が可能である。

2. 研究の目的

本研究では、(1) ナノ光源 および(2) 光を微小空間に閉じ込め制御する技術を開発する。(1) ナノ光源 実現のために、表面プラズモンの誘導放出(SPASER:スペーザー)と結合したナノレーザーの実現を目指す。(2) 光閉じ込め 実現のために、金属と誘電体界面に励起される表面プラズモンと光の結合モード(ハイブリッドモード)に着目する。金属と誘電体微構造を組み合わせることでハイブリッドモードを保持できるナノ~マイクロ構造を作製し、光を微小領域に低損失で局在化させ、必要に応じて取り出す技術を開発する。

3. 研究の方法

金属微粒子として可視短波長領域にプラズマ振動数がある銀微粒子を用い、SiO₂によって表面を均一に被覆することで、コアシェル型の金属@SiO₂微粒子分散型散乱媒質を作製する。媒質内にレーザー色素を導入しランダムレーザー発振測定をおこない、系内での光の振る舞いについて考察する。交互積層法は正および負に帯電した電解質ポリマーを交互に吸着させることで薄膜を作製する手法であり、積層過程で銀ナノディスク(水溶液中で負に帯電)を挟み込むことで高密度に銀ナノディスクを堆積させることができる。また、銀ナノディスクを堆積させた後に電解質ポリマーを積むことで、微粒子と色素ドープ膜との距離をナノメートルオーダーで制御することが可能である。

金属微粒子に酸化物薄膜を斜め蒸着することで構造異方性を有する金属ナノ構造体薄膜を作製し、複合材料の複屈折率を測定した。光と複合材料の相互作用を高めることで局在表面プラズモン共鳴周波数付近で波長選択的な複屈折率の増幅をねらった。

4. 研究成果

作製した銀微粒子を R6G をドーブしたアルコール溶液に懸濁し、532nm のパルスレーザー光で励起することでランダムレーザー発振を確認した。レーザー発振閾値はシェル厚さにより変化した。この閾値のシェル厚さ依存性を金属-色素間のエネルギー移動および表面プラズモンによる局所的な電磁場の増強の両者の寄与により解釈した。

金属微粒子に酸化薄膜を斜め蒸着することで構造異方性を有する金属ナノ構造体薄膜を作製し、局在表面プラズモン共鳴周波数付近で波長選択的に複屈折率が増幅することを見いだした。局在表面プラズモン周波数がマトリックスの誘電率に敏感に反応することがこの現象の背後にあることを明らかにした。常光と異常光の屈折率差は 0.3 に達し、自然界に存在する典型的な複屈折材料を超える値をしめした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. S. Murai, Y. Fujimoto, K. Iwata, K. Fujita, and K. Tanaka, "Scattering-based hole burning mediated by localized surface plasmon resonance", *Applied Physics Letters* **98**, 121917-1~121917-3 (2011) 査読有.
2. S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, and K. Tanaka, "Optical properties of macroporous $Y_3Al_5O_{12}$ crystals doped with rare earth ions synthesized via sol-gel process," *Optical Materials* **33**, 123-127(2011) 査読有.
3. S. Murai, T. Tsujiguchi, K. Fujita and K. Tanaka, "Enhanced Form Birefringence of Metal Nanoparticles with Anisotropic Shell Mediated by Localized Surface Plasmon Resonance," *Optics Express* **19**, 23581-23589 (2011) 査読有.
4. S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, and K. Tanaka, "Scattering-Based Hole Burning in $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Monoliths with Hierarchical Structures Prepared via the Sol-Gel Route," *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17676-17681 (2011) 査読有.
5. K. Iwata, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Photobleaching in $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Macroporous Monoliths Prepared via Sol-Gel Route Accompanied by Phase Separation," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **18**, 052003-(1-4) (2011) 査読有.
6. S. Murai, R. Hattori, T. Matoba, K. Fujita, and K. Tanaka, "Enhancement of Optical Birefringence in Tellurite Glasses Containing Silver Nanoparticles Induced via Thermal

Poling," *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 2259-2263 (2011) 査読有.

7. S. Murai, K. Fujita, J. Konishi, K. Hirao, and K. Tanaka, "Random lasing from localized modes in strongly-scattering system consisting of macroporous titania monoliths infiltrated with dye solution,"

Applied Physics Letters **97**, 031118 - 1 ~ 031118-3 (2010) 査読有.

8. X. Meng, K. Fujita, S. Murai, J. Konishi, M. Mano, and K. Tanaka, "Random Lasing in Ballistic and Diffusive Regimes for Macroporous Silica-Based Systems with Tunable Scattering Strength," *Optics Express* **18**, 12153-12160 (2010) 査読有.

[学会発表] (計 17 件)

1. ○森口雄介・藤田晃司・Meng Xiangeng・村井俊介・田中勝久, "Au@SiO₂ コアシェル型ナノ粒子分散有機色素溶液中でのランダムレーザー," 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 2012/3/16(早稲田大学)

2. ○S. Murai, M. Verschuuren, G. Lozano, G. Piruccio, S. R. K. Rodriguez, and J. Gomez Rivas, "Tailoring the emission of thin layers of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ with arrays of metallic particles," Nanolight 2012, 2012/3/15 (Benasque, Spain)

3. ○徳田夕輝、村井俊介、藤田晃司、田中勝久, "局在表面プラズモンを用いた波長可変レーザー," 第 52 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 2011/11/25(イーグレひめじ(兵庫県姫路市))

4. ○Shunsuke Murai, Takuya Tsujiguchi, Koji Fujita, and Katsuhisa Tanaka, "Enhancement of optical birefringence in anisotropic matrix," 19th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering 2011/7/27 (Shanghai, China)

5. ○S. Murai, R. Hattori, T. Tsujiguchi, K. Fujita and K. Tanaka, "Frequency-selective enhancement of optical birefringence by localized surface plasmon resonance," the 5th international conference on surface plasmon photonics 2011/5/19 (BEXCO, Busan, Korea)

6. ○Y. Tokuda, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, "Wavelength-tunable laser mediated by localized surface plasmon," the 5th international conference on surface plasmon photonics 2011/5/19 (BEXCO, Busan, Korea)

7. ○辻口拓也・村井俊介・藤田晃司・田中勝久, "銀ナノ微粒子を含む酸化薄膜における複屈折現象," 第 51 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 2010/12/16(東京大学駒場リサーチキャンパス)

8. ○辻口拓也・村井俊介・藤田晃司・田中勝

久,”Enhancement of Optical Birefringence in Transition-Metal-Oxide Thin Films Containing Silver Nanoparticles,” 3rd International Congress on Ceramics 2010/11/16 (グランキューブ大阪)

9. ○K. Iwata, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, “Scattering-based Hole Burning in Macroporous $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ Crystal Prepared via Sol-gel Route,” 3rd International Congress on Ceramics 2010/11/15(グランキューブ大阪)

10. ○岩田 孝二, 藤田 晃司, 村井 俊介, 田中 勝久, “相分離を伴うゾルーゲル法により作製した $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ 多孔体における光化学反応,” 粉体粉末冶金協会平成22年度秋季大会 2010年11月9日 (京都大学百周年時計台記念館)

11. ○村井俊介, 辻口拓也, 服部良祐, 藤田晃司, 田中勝久, “局在表面プラズモン共鳴による波長選択的な複屈折現象の増強,” 第54回日本学術会議材料工学連合講演会 2010年10月25日 (ハートピア京都)

12. 田中勝久, ○村井俊介, 藤田晃司, “銀ナノ粒子が分散した酸化物ガラスにおける光学的異方性の表面プラズモンによる増幅,” セラミックス総合研究会 2010年9月5日 (北海道大学)

13. ○辻口拓也, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, “金属ナノ微粒子を含む酸化物薄膜における波長選択的な複屈折現象,” 第3回 融合ナノ基盤工学研究部門 成果報告会 2010年9月5日 (京都大学桂キャンパス 船井哲良記念講堂)

14. ○岩田孝二 藤田晃司 村井俊介 田中勝久, “ゾルーゲル法により作製した $Ce:Y_3Al_5O_{12}$ 多孔体における光化学反応,” 第5回日本セラミックス協会関西支部 2010/07/16(滋賀県立大学)

15. ○辻口拓也・村井俊介・藤田晃司・田中勝久, “銀ナノ微粒子を含む遷移金属酸化物薄膜における波長選択的な複屈折現象” 第134回セラミック材料部門委員会 2010/7/13(京都工芸繊維大学 工織会館)

16. ○岩田孝二 藤田晃司 村井俊介 田中勝久, “共連続構造をもつ $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ 結晶の合成と光化学反応,” 融合ナノ基盤工学研究部門若手交流会 2010/07/02(船井哲良記念講堂 京都大学)

17. ○K. Iwata, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, “Synthesis of macroporous $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ crystal via sol-gel route accompanied by phase separation and its application to scattering-based hole burning,” Photoluminescence in Rare Earths, Photonic Materials and Devices (PRE'10) 2010/4/30 (CNR Research Area, Florence, Italy)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村井俊介 (MURAI SHUNSUKE)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20378805