

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成23年 6月 1日現在

機関番号：12612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011~2012

課題番号：23750152

研究課題名（和文） 新しい高屈折率物質と高度自己組織化による完全光学結晶の作製と光学機能の研究

研究課題名（英文） Studies of fabrication of Perfect Photonic Band Crystals and Optics of the Photonic Crystals by using Innovative High Refractive Index Materials and Advanced Self-assembly

研究代表者

曾越 宣仁 (SOGOSHI NORIHITO)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：10361396

研究成果の概要（和文）：

本研究におけるフォトニック結晶とは、粒径のそろった微粒子を配列させて得られる人工オパールをさす。本研究ではフォトニック結晶の作製法として逆オパール法と呼ばれる方法を改良して用いた。

高屈折率を示す金属の酸化物を鋳型内に析出させるために、金属イオンを含む電解液から電極上に形成した鋳型に金属酸化物を電解析出させて、実験は成功した。屈折率3を超える酸化銅が充填された逆オパール膜を形成し、良好な光バンドギャップの生成を確認した。この実験結果は、まだ最初のものであり、今後、実用的な高屈折率の逆オパール膜を作成して、発表および実用化を目指す。

一方、液晶とコロイド微粒子の階層的自己組織化による光機能についても検討した。この系では、直径5 nm程度の超微粒子となっているため自己組織化が難しい金ナノ粒子を液晶の配向を利用して自己組織化する。この実験の目的は誘起半導体液晶ホスト内に形成された伝導性ナノワイヤの精製を目指した。その結果、ホストからゲストの金ナノ粒子への電子移動が観測され、この系が、マイクロ電極として有望なものであることが示唆された。この結果は2012年度日本化学会で発表した。

研究成果の概要（英文）：

We studied the inverse opal photonic structure made of high refractive index above 3.0. The perfect photonic stop band was observed, and is applicable to innovative photonic devices.

The artificial opals, which are obtained by arraying colloidal particles with well-defined diameters, are the possible candidate of perfect photonic crystals. The interstitial voids were filled with high-refractive index materials using the inverse opal method improved by us. This method allows us to fabricate virtually any kind of materials to

be filled in the template artificial opals.

We made several trials to deposit the inverse opals with metal oxide with a high refractive index.

The one is the electrodeposition from electrolyte solution containing desired metal cations onto the electrode with the artificial opal structure. The deposited inverse opaline film composed of  $\text{Cu}_2\text{O}$  with as high

refractive index as above 3 was obtained. We confirmed the well developed photonic band gap occurred in this film.

The result remains preliminary, but reveals the high refractive index inverse opals are promising. The future result will be the ones applicable to photonic devices.

Another trials was to deposit the film from metal-alchoxide solutions using dehydrosys reactions. This method is highly desirable since the nearly arbitrary combination of metal-oxides enables the design fascility. This approach is promising, and yet to be studied.

The photonic structure obtained by the first approach showed the wide photonic stop band of longer than 100 nm, and the extinction ratio more than 100, when the transmittance inside and outside the stop band was compared.

As the parallel project, we studied the colloidal particle mixed with discotic liquid crystals, which exhibits the hierarchy self-assemble architecture. The purpose of this study is aligned nanowire constructed in host semiconducting organic materials.

A chain composed of Au nanoparticles are aligned with self-ordering discotic liquid crystals. The photo-induced charge transfer from semiconducting liquid crystalline molecule HAT6 to Au nanowire was observed. This results indicate the efficient charge separation using nanowire as a nano-comb electrode is promising.

The results were reported on the annual conference of the Japanese Society of Chemistry on the last March.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：コロイド・超微粒子

#### 1. 研究開始当初の背景

コロイド微粒子を最密充填して得られるコロイド結晶は、均一な周期構造を大量・大面積に作製でき、素材の選択や化学修飾による機能化の自由度が非常に高く、フォトニック結晶の素材として魅力的な研究対象である。繰り返し構造の周期は微粒子の直径を選ぶ事で容易に光の波長程度に制御でき、共鳴する波長において Bragg 散乱や光閉じ込めにより、光と強く相互作用する。我々の磁性を持つコロイド微粒子集積体の研究では、光の異常分散によりフォトニック結晶中を光がゆっくり進む事を利用して、磁気旋光効果が増強される事を目標とした。この試料はコアにフェライトを持ち、厚い透明シリカの殻を持つ大きさのそろった微粒子を最密充填して作製した。この微粒子結晶による光禁制帯近傍の波長では旋光性が、バルクのフェライトを希釈したものと比べ、約 200 倍もの増強が得られることを明らかにした。しかし、一方で、微粒子のサイズの不均一性による構

造の乱れを減少できれば、さらに数倍の磁気旋光性の向上が期待できる。

このような半導体や誘電体を、周期構造を持たせて Bragg 散乱により光を強く回折させる現象は、約 20 年前にフォトニック結晶として概念が提唱されてから、主に应用物理学者の興味を集め研究対象となっている。研究の主なターゲットは、光を狭い空間に完全に閉じこめて微小なレーザー発振器を実現したり、極めて狭い導波路中を損失なく光を導いたりする事により、半導体電子回路と同様な完全光回路を実現する事にある。一方、化学の分野でも、およそ同じ頃から、分子やコロイドの自己組織化現象が注目を浴び、フラスコの中で大量に均一な化学機能を持った物質を作製する研究が進んでいる。また真珠や昆虫の羽などの構造色を持つ材料は古くから興味を持たれ、これらを人工で作製してフォトニクスへの応用を目指す研究が行われている。

可視光波長においては、これまでのところ、一部光が漏れてしまう不完全光学禁制帯し

か実現できなかった。完全な光学禁制帯を実現するには大きな屈折率を持つ透明な物質が必要となる。良く知られたダイヤモンドや酸化チタンでも不十分であり、より高い屈折率の物質を見出す必要がある。

微粒子を配列、積層するために従来は重力/遠心力沈降法が使われてきたが、最近の報告では基板を微粒子の分散媒に浸漬して分散媒のメニスカスをゆっくりと移動する事で、微粒子を最密充填できる事が知られている。この方法では沈降法よりも迅速にかつ欠陥の少ないコロイド結晶化が可能である。詳しく見ると、分散媒の表面張力と対流により微粒子のコロイド結晶成長が起こっているが、なぜ流れなどの結晶化を乱す要因の多い動的な過程の方が、静的な沈降法よりもコロイド結晶の欠陥が少ないのかについては、まだ明らかにされていない。このコロイド結晶化の過程を明らかにする事は、より高品質のコロイド結晶を合成するために極めて重要な研究の対象である。

## 2. 研究の目的

コロイド微粒子を最密充填して得られるフォトニック結晶は、ボトムアップ手法による効果的な機能化が期待され、物理・化学両面から研究が進められている。申請者のこれまでの研究により、コロイド微粒子集積体の設計を工夫して、光の群速度遅延により、磁気光学効果を飛躍的に高めることができた。一方、微粒子の粒径制御、より高い屈折率を持つ材料の選択、微粒子集積プロセスの精密な解明が必要であることが指摘されている。研究レベルを飛躍的に高めるために、これら諸問題全てに独自の工夫を考えた。これにより可視光波長での完全禁制帯を実現し、さらに光電変換、各種光学効果などの機能増強が狙うことが目的である。

## 3. 研究の方法

本研究で用いる手法は、申請者が微粒子集積体、分散体の研究で培った手法をさらに発展させて、研究目的を達成した。具体的には、逆オパール法により屈折率の高い材料をフォトニック結晶化させて3次元の完全光禁制帯を目指した。また合成条件および精密な粒子選別法を駆使して、直径分布が極めて狭いコロイド微粒子を得た。また微粒子の非平衡な微粒子集積過程は、そのメカニズムの解明が不可欠であった。100 nm から 1  $\mu\text{m}$  の微粒子の実時間の追跡法、流体の可視化を実現し、物理過程を解析し、手探りに頼らない高品質フォトニック結晶の作製法を明確にした。そして、できあがったフォトニック結晶の光学物性、電気化学物性について検討した。

次に、微粒子集積化過程に外部から制御できる条件、具体的には分散媒の粘弾性や、外部磁場電場を用いて、最密充填構造だけでなく1軸異方性をもつ構造や制御された欠陥を導入した。

## 4. 研究成果

我々は可視光波長で3.0を超える高い屈折率比を持つ材料からなる、逆オパール構造を研究した。得られた試料から完全光禁制帯が観測され、新しいフォトニックデバイスへの応用が期待される。

我々が研究した人工オパールは、よく定義された直径を持つコロイド微粒子を配列させて得られる。それは完全フォトニック結晶の候補として、着目されている。微粒子間の隙間に、我々の改善した逆オパール法により、高屈折率材料を充填した。この方法は、おおよそどのような材料でも、テンプレートとなる人工オパールの内部に充填して、フォトニック構造を作製できる。

高屈折率を持つ金属酸化物からなる逆オパールを成膜するために、いくつかの試みを行った。

一つ目の方法は、人工オパールを成膜した電極上に、設計した金属カチオンを含む電解液から、金属酸化物を電解析出させる方法である。3.0以上の高い屈折率を持つ亜酸化銅からなる逆オパールが得られた。この試料からは、非常に発達したフォトニックバンドギャップを観察した。この光学的な構造は、100 nm以上の幅広いバンドギャップを持ち、バンド内外の透過率から見積もった消光比は100以上であった。

この成果は、まだ初期のものではあるが、高い屈折率を持つ逆オパールは有望であることを明らかにした。今後は、フォトニックデバイスへの応用を検討する。

次の試みは、金属アルコキシド溶液から、脱水縮合反応によって成膜する方法である。この方法は、基板と逆オパールとのどのような材料の組み合わせでも成膜でき、非常に有望な方法である。このアプローチは現在研究段階にある。

一方、液晶とコロイド微粒子の階層的自己組織化による光機能についても検討した。この系では、直径5 nm程度の超微粒子となっているため自己組織化が難しい金ナノ粒子を液晶の配向を利用して自己組織化する。この実験の目的は誘起半導体液晶ホスト内に形成された伝導性ナノワイヤの精製を目指した。その結果、ホストからゲストの金ナノ粒子への電子移動が観測され、この系が、マイクロ電極として有望なものであることが示唆された。この結果は2012年度日本化学

会で発表した。

#### 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)

〔学会発表〕(計 1 件)

3F8-44〇” 光励起電子移動による表面プラズモン吸光波長の変化観測のための金ナノ粒子とペリレン誘導体液晶の複合体の作成”

黒木佳郎・安武幹雄・曾越宣仁

日本化学会第 92 春季年会, 平成 24 年 3 月,  
立命館大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

曾越 宣仁 (SOGOSHI NORIHITO)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・  
准教授

研究者番号 : 10361396