

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 5 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750188

研究課題名（和文）酸化物の形態制御による光貯蔵技術の開発と光の可干渉性を利用した光機能創出

研究課題名（英文）Photon localization in metal oxides with controlled morphology and development of optical functional materials using light interference

研究代表者

藤田 晃司 (FUJITA KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50314240

研究成果の概要（和文）：相分離を伴うゾル-ゲル反応を用いて、サブミクロン空間が精確に制御された金属酸化物の多孔体を合成し、光の輸送特性を調べた。屈折率の高いTiO₂（ルチル型）多孔体では、色素溶液との組み合わせにより光の局在化に基づくランダムレーザー発振が観察された。一方、Ce³⁺を添加したYAG結晶多孔体においては、格子の不完全構造（欠陥等）によりCe³⁺の光化学反応が起こると同時に、多重散乱光の干渉により高密度光記録効果が現れることを明らかにした。また、本研究に関連した結果として、金属-誘電体コア-シェル型ナノ粒子分散媒体を用いると、ランダムレーザー発振の閾値が低下することを見出した。

研究成果の概要（英文）：Porous oxide materials with controlled morphology have been fabricated using the sol-gel method accompanied by phase separation in order to examine the transport properties of photon. When high-refractive-index TiO₂ porous materials are combined with solution containing organic dye, random laser oscillation is observed as a result of the photon localization. The research on Ce³⁺: YAG porous materials revealed that some surface defects induce the photoreaction of Ce³⁺, which results in a novel optical function exemplified by a scattering-based hole burning effect. As the related phenomenon, it is also found that the combination of metal-dielectric core-shell nanoparticles and organic dye solution serves as the random lasing media with low threshold.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2011年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：金属酸化物・多孔体・ナノ粒子・波動干渉・光機能

1. 研究開始当初の背景

20世紀の社会を支えた基盤技術は、半導体エレクトロニクスであり、レーザーの発明から始まったオプトエレクトロニクスと併せて極めて有効な技術として活用されている。21世紀の社会的要請に応えるにはこれらの延長線上の技術では限界があり、新しい

概念の科学技術が求められている。エレクトロニクスがシリコン等の半導体中の電子の振る舞いを制御することによって成り立っているのに対し、オプトエレクトロニクスでは光を利用しているが、現在のところ半導体中の電子のように、光を自由自在に制御する技術は十分確立されていない。このため、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ための光制御技術が待望されている。

2. 研究の目的

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（ランダム媒質）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研究を行った。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（**図1**）。また、光が局在化するような媒体において光の増幅や光反応が起こると、共振器なしのレーザー発振や自発的な干渉パターン形成による光記録効果など、透明な物質では決して起こりえない特異な現象が観察される。

本研究では特に、酸化物の形態制御、ならびに酸化物と金属を複合したコア・シェル型ナノ粒子からなるランダム媒質を作製し、多重散乱光の閉じ込め効果の評価ならびに光の波長、波数ベクトル、偏光の自由度を最大限に活用した光機能性の発現を目指した。

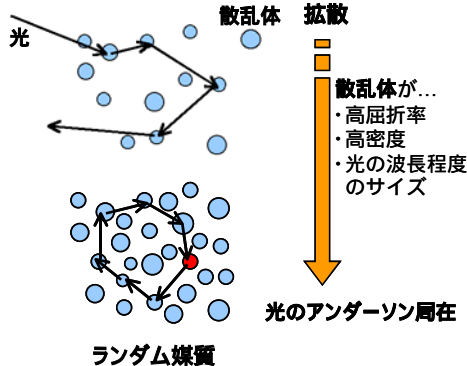


図 1:ランダム媒質での光のアンダーソン局在の概念図。光散乱強度の増加により多重散乱光の干渉が起こり、極限的に光の進行が許されない局在状態へ転移する。

3. 研究の方法

相分離を伴うゾル - ゲル反応を用いて、可視域で光吸収量が少なく、高屈折率の金属酸化物を対象に多孔構造を形成した。この構造形成プロセスは「ゾル - ゲル反応の過程で相分離（スピノーダル分解）を誘起し、その過渡的構造をゾル - ゲル転移（ゲル化）により凍結する」という原理に基づいており（**図 2**）、

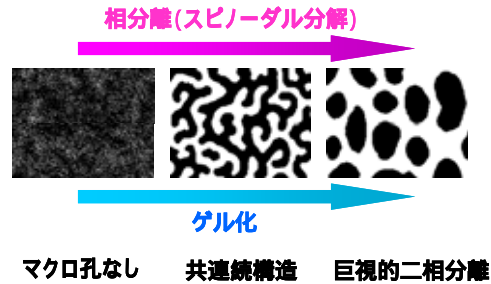


図 2:相分離を伴うゾル - ゲル法の概念図。金属アルコキシドあるいは金属塩の加水分解・重縮合反応の過程でスピノーダル分解を誘起させることにより、共連続構造をもつ多孔体が得られる。

種々の酸化物の系において多孔構造形成と広範な制御が実現している。

このような手法に加えて、本研究ではいくつかの液相プロセスを組み合わせ、金属 - 誘電体コア - シェル型ナノ粒子も作製した。

4. 研究成果

(1) 出発組成・反応温度の組み合わせ・熱処理により、サブミクロン空間が精確に制御されたチタニア (TiO_2) やイットリウムアルミニウムガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) の多孔体を合成し、光の輸送特性を調べた。その結果、以下の成果を得た。

金属酸化物の多孔体において、後方散乱光強度の角度依存性のピーク（コヒーレント後方散乱ピーク）幅から光の閉じ込め効果の評価したところ、多孔構造の細孔サイズと気孔率をパラメータとして、光の閉じ込め効率が制御できることを明らかにした。

屈折率の高いルチル型 TiO_2 多孔体と有機色素を組み合わせた系において、多重散乱光の干渉に基づく光の局在化により、鋭いスパイク構造をもつランダムレーザー発振が観察され、光の輸送特性が拡散挙動によって説明できないことを明らかにした。

Ce^{3+} 添加 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 多孔体において Ce^{3+} の光化学反応が起こることを見出した。通常の固相反応で作製した Ce^{3+} 添加 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ においてこのような現象は観察されないため、ゾル - ゲルプロセスのような低温合成では、YAG 結晶格子に不完全構造（欠陥等）が導入される可能性が示唆された。 Ce^{3+} の光化学反応が多孔体内における光多重散乱過程で起こる結果、干渉パターンの形成に基づく高密度光記録効果も観察した（**図 3**）。また、光記録特性はゲルの微構造に依存して変化することがわかった。

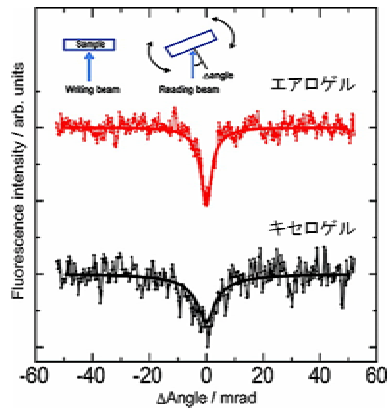


図 3: Ce^{3+} 添加 YAG 多孔体での光記録効果。連続構造の骨格の微構造の変化(エアロゲルとキセロゲル)で記録特性が変化する。

(2) 金属ナノ粒子からなるランダム媒質を作製し、表面プラズモン共鳴による電場増強に基づくランダムレーザー発振を観察した。加えて、誘電体被覆されたコア-シェル型の金属ナノ粒子を作製し、蛍光分子と金属ナノ粒子の距離を最適化することによって、ランダムレーザーの発振閾値が低下することを見出した(図 4)。

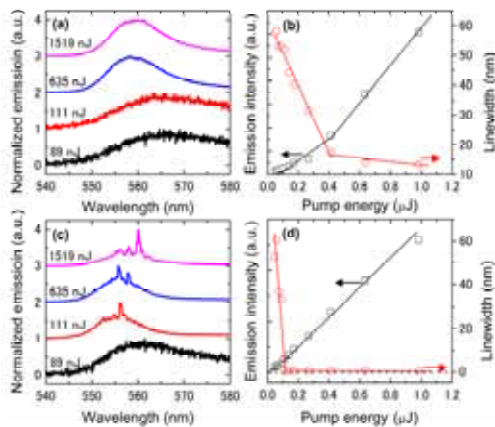


図 4: Au ナノ粒子を分散したランダム媒質と Au-SiO₂ コア-シェルナノ粒子を分散したランダム媒質におけるレーザー発振の比較。Au ナノ粒子の場合(a, b)に比べて、コア-シェルナノ粒子(c, d)の方が低い閾値でレーザー発振が起こる。

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 7 件)

(1) X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Plasmonically Controlled Lasing Resonance

with Metallic-Dielectric Core-Shell Nanoparticles", *Nano Lett.* **19**, 1374-1378 (2011) [査読有].

DOI: 10.1021/nl200030h

(2) S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, and K. Tanaka, "Scattering-Based Hole Burning in Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ Monoliths with Hierarchical Structures Prepared via the Sol-Gel Route", *J. Phys. Chem. C* **115**, 17676-17681(2011) [査読有].

DOI: 10.1021/jp204594c

(3) S. Murai, Y. Fujimoto, K. Iwata, K. Fujita, and K. Tanaka, "Scattering-Based Hole Burning Mediated by Localized Surface Plasmon Resonance in Photoreactive Random Media Containing Ag Nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* **98**, 12917-(1-3) (2011) [査読有].

DOI: 0.1063/1.3567929

(4) 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", *Opt. Exp.* **18**, 12153-12160 (2010) [査読有].

DOI: 10.1364/OE.18.012153

(5) 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", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 021118-(1-3) (2010) [査読有].

DOI: 10.1063/1.3464962

(6) S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, and K. Tanaka, "Optical Properties of Macroporous Y₃Al₅O₁₂ Crystals Doped with Rare Earth Ions Synthesized via Sol-Gel Process from Ionic Precursors", *Opt. Mater.* **33**, 123-127 (2010) [査読有].

DOI: 10.1016/j.optmat.2010.08.009

(7) S. Murai, K. Fujita, X. Meng, and K. Tanaka, "Random Dispersions of Metal Nanoparticles Can form a Laser Cavity", *Chem. Lett.* **39**, 532-537 (2010) [査読有].

DOI: 10.1246/cl.2010.532

[学会発表](計 7 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) 藤田晃司, 「金属 - 誘電体複合ナノ構造を

用いた光の閉じ込めと増幅」, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会 (招待講演, 2011/11/26, 大阪大学コンベンションセンター)

(3) 森口雄介, Meng Xiangeng, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, 「Au@SiO₂コアシェル型ナノ微粒子の作製とランダムレーザーへの応用」, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム (2011/9/9, 北海道大学)

(4) 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」, 日本セラミックス協会年会 材料化学テクニクス研究討論会 (招待講演, 2011 年 3 月 16 日, 静岡大学浜松キャンパス)

(5) Koji Iwata, Koji Fujita, Shunsuke Murai, Katsuhisa Tanaka, “Scattering-based Hole Burning in Macroporous Ce³⁺: Y₃Al₅O₁₂ Crystal Prepared via Sol-gel Route”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) (2010/11/15, Osaka)

(6) Koji Fujita, “Photon Localization in Porous Materials: Novel Random Media for Light”, 4th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC4) (Invited, 2010/6/22, Yokohama)

(7) Koji Iwata, Koji Fujita, Shunsuke Murai, Katsuhisa Tanaka, “Synthesis of Macroporous Ce:Y₃Al₅O₁₂ 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, Florence, Italy)

〔その他〕

<http://dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp/contents/publication.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤田 晃司 (FUJITA KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 50314240