

電子機能性浸透ネットワークを用いたチューナブル・フォトニック結晶 -設計、創成およびデバイス応用-

研究代表者

吉野 勝美(大阪大学:日本)

共同研究者

Sajeev John(トロント大学:カナダ)

Ray H. Baughman(アライドシグナル:アメリカ)

Z. Vardeny(ユタ大学:アメリカ)

Anvar A. Zakhidov(ウズベキスタン科学アカデミー:ウズベキスタン)

Richard D. McCullough(カーネギーメロン大学:アメリカ)

研究期間:1997年4月～2000年3月

1. 研究概要

光の波長程度の周期構造を持つ物質はフォトニック結晶と呼ばれ、その中ではその周期に対応する波長の光の存在が禁止される光に対する禁止帯、いわゆるフォトニックバンドギャップが現れ、ある波長域の光の存在と伝搬が不可能となる。これは現在のエレクトロニクスを支える半導体がそうであるように、光を自由自在に制御できる可能性から次世代のエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス材料として極めて注目されている。

本研究では、この三次元周期構造のフォトニック結晶を作製してその性質を明らかにするとともに、この構成要素として電子・光活性な機能分子、高分子などを用いたフォトニック結晶を構築し、新しい概念のフォトニックデバイスへの道を開くこと、即ち、電界、光などの刺激に対し、フォトニックバンドギャップの中心波長や幅などを可逆的に制御できる画期的なチューナブルフォトニック結晶という新概念を提案するとともに、その実現のための設計、創製し、デバイス応用の基礎を確立した。このチューナブルフォトニック結晶の作製法としては、構成単位となる微粒子そのものを電子・光活性な分子、高分子から作製する方法と、無機超微粒子であらかじめフォトニック結晶を作製し、その中にできる規則的な自由空間に機能分子、高分子を導入して浸透ネットワークを形成する方法を新しい概念として導入した。

具体的には、チューナブルフォトニック結晶の理論的な検討から構造と構成粒子の設計を行い、次にその構成材料及び均一サブミクロン微粒子を作製し、それらを規則正しく配列して二次元、三次元構造素子を構築した。この構築されたチューナブルフォトニック結晶の電子、光、熱、磁気物性を解明した。さらに、以上の結果をフィードバックし新しい構成要素、素子構造を設計すると共に、超低閾値レーザー、超高速光スイッチ・光論理デバイス、高精細画像表示・記憶素子、高効率太陽電池等、種々の新しい概念のデバイス応用の基礎を提案した。

2. 研究経緯・目的

屈折率(誘電率)に、光の波長程度の周期構造を持つフォトニック結晶の中では、その周期に対応するある波長の光の存在が禁止される光に対する禁止帯、いわゆるフォトニック禁止帯が現れ、光を自由自在に制御する事が可能となる。これは、電子を自由自在に制御することによりエレクトロニクスを成り立たせている半導体の禁止帯に対応するものであり、これまでの電子デバイスに代わるまったく新しい概念のフォトニックデバイス実現の可能性を有している。特に、フォトニックバンドギャップの位置や範囲を、電界・磁界・光・応力などの外傷あるいは外的因子により任意に制御することが可能となれば、画期的な新概念の機能を有する電子・光素子、デバイスの実現が期待できる。

本研究では、この三次元周期構造のフォトニック結晶を作製してその性質を明らかにするとともに、フォトニック禁止帯の位置や範囲を外傷・外的因子などにより任意に制御することが可能なチューナブルフォトニック結晶という新概念の確立とその実現方法の提案を行う。更に、これら新しいフォトニック結晶の特徴的な電子的、光学的、磁気的性質の解明とそれらを用いたエレクトロニクス、オプトエレクトロニクスへの全く新しい応用の可能性を探究する。

3. 研究成果

3.1 チューナブルフォトニック結晶の理論的検討

SiやGe等の高屈折率物質を人工オパール内に浸透させて作製したオパールレプリカにおいて完全な三次元フォトニックバンドギャップが実現可能であることを、詳細な理論解析により示した。この完全な三次元フォトニックバンドギャップ実現のための条件として、屈折率のコントラストが最低2.8:1必要であることが明らかにされた。また、このバンド計算によって、SiやGeを浸透させる前にオパールを熱処理することにより、隣り合うSiO₂球間が融着して部分的に結合することによりフォトニックバンドギャップの大きさが1.5倍も増大することを明らかにした。さらに、SiやGeの不完全な浸透、すなわち、オパール内の空隙の約8%が高屈折率物質で満たされた場合に、フォトニックバンドギャップの大きさが2倍になることも示した。このことは、一般に、オパール内に完全に浸透させることが困難であることを考えると、極めて実用的に重要な知見である。

一方、フォトニックバンド端近傍で共鳴光学遷移を起こす二準位原子系からの協同発光に関する理論的解析を行ったところ、バンド端近傍で極めて低いしきい値のレーザー発振や超放射が発現することを明らかにした。これは、幅射遷移が非マルコフ過程によることに由来しており、たとえ共振器構造が存在しなくても、原子から出た光はその原子の近傍に局在するため、長時間のメモリー効果が発現する。これは、直接的な光と原子との結合状態の実現を意味することで興味深い。

三次元周期多孔性人工オパールに異方性を有する液晶を浸透させた系についての理論計算を行い、液晶の電気光学応答を利用することにより三次元フォトニック禁止帯の生成、消滅を制御することが可能であることを示し、チューナブルスーパープリズム、スーパー電気光学変調素子、全光偏向素子など、将来の電気通信技術への応用の可能性を明らかにした。また、二次元フォトニック結晶に液晶を浸透させた系においても、実験的研究の指針を打ち立てるべく計算モデルの確立とバンド構造計算を行った。

また、量子光メモリー素子の設計を目指したフォトニックバンド端近傍における自然放出のコヒーレント制御に関する考察をより深く進めた。その結果、三準位原子をフォトニック禁止帯を有する物質中に置きその原子の遷移準位をフォトニックバンド端に調整した系において、単原子スケールの光メモリーが実現できる可能性があり、この原子が量子メモリービット(qubit)として作用することを見い出した。これは、超単パルスレーザーによる原子レベルでの書き込み、読み出しを可能とし、将来の量子コンピュータへの画期的なアプローチを提案するものである。

3.2 人工オパール、オパールレプリカの作製

三次元周期構造フォトニック結晶の作製方法として、ナノメートルサイズの構造体を積み上げる方法を採用した。その一例を以下に示す。すなわち、ナノメートルサイズの単一分散SiO₂微小球を静置し、重力により沈澱させる。その結果、fcc構造をなすコロイド状の結晶が形成される。その後、加熱処理により微小球間を融着する事により、機械的強度の十分な結晶とする事ができる。これは、いわゆる人工オパールと呼ばれるものである。用いる構成体を選ぶことにより様々な素材の人工オパールを作製することが可能となる。図1に、その一例としてプラスチック微小球から作製した人工オパール(プラスチックオパール)の走査電子顕微鏡写真を示す。規則的に配列した三次元周期構造が実現されていることがわかる。

この微小球が周期的に配列したオパールは見方を変えると微小球の間のナノスケールの空隙が規則的に配列されていると考えることも可能である。したがって、フォトニック結晶としての特徴の応用のみならず、ナノスケール空間を生かした新しい応用も考えられる。また、その空隙内に種々の物質、特に電子・光機能性を有する物質を浸透させることにより、全く新しい機能が期待できる。さらに、空隙内に種々の物質を浸透させた後、元々の構生体(SiO₂など)を除去してやることにより、任意の二次物質からなる新しい三次元周期な構造が実現できる。すなわち、オパールレプリカである。このレプリカ法では、フォトニック結晶作製の材料選択の自由度を飛躍的に上昇させることから、画期的な応用につながるものといえる。図2に、フェノール樹脂をSiO₂人工オパールに浸透させることにより作製したカーボンレプリカの例を示す。

本研究では、レプリカ法を用いて、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、フェノール樹脂などの高分子や、カーボン系物質からオパールレプリカを作製することに成功した。また、無機半導体や金属のオパールレプリカの作製にも成功した。すなわち、ダイヤモンド、グラファイト、グラッシーカーボンなどのカーボン系物質をポリプロピレンを用いて、CVD法により人工オパールのナノサイズ空隙中に浸透させ、グラファイトオパール、ダイヤモンドオパール、カーボンナノフォームオパールなどのカーボンレプリカを作製することに成功した。

3.3 フォトニック結晶のチューナビリティー

3.3.1 温度による制御

フォトニック結晶の光学特性の温度制御の方法として、いくつかの方法を提案した。以下のそれらについて説明する。

a) SiO₂人工オパールの熱処理

SiO₂から作製した人工オパールを900 以上の温度で加熱処理した場合には、反射スペクトルが熱処理時間に依存し、時間の増加にともなってブラッグ反射ピーク位置が短波長側にシフトした。このことは、熱処理により人工オパールのSiO₂の配列周期が短くなったことを示しており、フォトニック結晶の実効的な格子周期が熱処理によって制御可能であることを示している。さらに、この熱処理により、空隙の大きさも制御可能であり、二次物質の浸透の程度を制御可能であることがわかった。

b) 液晶浸透オパール

大きな光学異方性を有し、かつ、外場に対してその配列、秩序等が極めて敏感に応答する液晶を、人工オパールあるいはオパールレプリカ内に浸透させ、そのストップバンドの温度依存性を調べた。その結果、液晶の浸透にともなって、オパールのストップバンドの位置が大きくシフトすることが確認され、また、温度を変化させた場合、液晶の相転移点においてストップバンドの位置がステップ上に変化することが見出された。このことは、相転移にともなって、液晶の実効的な屈折率が変化したことによるものであると考えられる。事実、このストップバンドの位置から見積もった液晶の実効屈折率(図3)は、別の方法によって評価した液晶の実効屈折率の変化と対応していることが明らかとなった。さらに、このような相転移点でのストップバンドのステップ上の変化は、スメクチック液晶、スメクチック相間の転移点においても観測された。

また、人工オパールのナノサイズ空隙中に閉じ込められた液晶の相転移挙動や分子ダイナミクスも明らかとされた。すなわち、オパール内に浸透されることにより液晶の誘電緩和時間が変化し、また、電気光学応答から評価した応答時間の变化も観測された。これらのことは、ナノサイズ空隙内に閉じ込められることにより界面からのアンカーリング効果が顕在化したためであると解釈できる。

c) 導電性高分子浸透オパール

導電性高分子を人工オパール内に浸透させ、そのサーモクロミズムを利用したストップバンドの制御を提案した。すなわち、導電性高分子では、温度の変化にともなって電子状態が変化する。これは、主鎖内の実効的な共役長が変化するものと説明されるが、これにより、伝導性高分子の屈折率が温度によって制御可能である。したがって、導電性高分子を浸透させた人工オパールの実効屈折率が温度によって制御可能であり、その結果、ストップバンドの位置を制御可能となる。図4はポリアルキルチオフェン誘導体を浸透させたSiO₂人工オパールの浸透率の温度依存性であり、ストップバンドが温度の上昇とともに短波長シフトしていることがわかる。また、このストップバンドの位置から見積もられる屈折率の変化は、他で求めた導電性高分子の屈折率の温度依存性と一致した。

3.3.2 プラスティックオパールにおける力学的チューニング

人工オパールの周期構造や充填率を外部応力により制御することを提案した。例えば、SiO₂人工オパールに応力を印加することにより、透過スペクトルのストップバンドの位置のシフトを観測した。このことは、オパールの周期性を力学的に制御したことを示している。

また、エラストマー微小球を構成要素として作製した高分子オパールにおいても、力学的ストレスの印加により可逆的な光学特性の変化が観測された。すなわち、図5に示すように、高分子オパールの反射スペクトルピークの位置が、光の伝搬方向に垂直方向の応力印加により大きくシフトしていることが確認され、圧縮及び延伸によりそれぞれ長波長及び短波長へのシフトが観測された。

3.3.3 電圧制御

電圧印加によるストップバンドの制御についても検討し、その可能性を示した。図6は、導電性高分子(ポリアルキルチオフェン)を浸透した人工オパールの反射スペクトルを電気化学的に制御した様子を示したものである。電気化学セルの片側電極にポリアルキルチオフェン浸透オパールを用いた場合、電位の関数として反射ピーク波長が変化している。このことは、BF₄の電気化学ドーピングによりチオフェンの屈折率が変化したためであると説明できる。

一方、先に述べたように電界によって分子配向が容易に制御可能な液晶を浸透させたオパールにおいても、電界による反射ピークのシフトが観測された。すなわち、薄膜人工オパールにネマチック液晶を浸透させた系で、先に述べた温度によるストップバンドのシフトに加えて、電界によるシフトが観測され、電界制御フォトニック結晶の可能性を実証した。これは、電界印加により、SiO₂間の空隙内に閉じ込められた液晶分子の配向が変化し、その結果実効的な屈折率が変化したものと説明できる。

また、このことは理論面からの検討も行っており、液晶浸透オパールにおける3次元フォトニックバンドギャップが、電界の印加による液晶分子の再配向により制御可能であることが示された。図7は、ネマチック液晶を浸透させたSiレプリカの光状態密度の電圧依存性を示したものである。オパールレプリカの(1,1,1)方向に電界を印加した場合には、明解なフォトニックバンドギャップが観測されるが、電界印加の方向を(1,0,0)方向にするとバンドギャップは完全に閉じてしまう。このことは、3次元フォトニックバンドギャップが電界によりマイクロ秒からミリ秒のオーダーで制御できる可能性を示唆している。

3.3.4 光学的チューニング

オパールあるいはオパールレプリカ内に浸透させる物質の光学的性質を光照射によって制御し、フォトニックバンドギャップあるいはストップバンドなどを制御することも可能である。例えば、オパールにフォトクロミック分子・高分子を浸透させたオパールの光学的性質を光によって制御できることを明らかにした。この場合、光照射時の過渡的な応答も、また、光書き込みへの応用に適した持続的な応答も浸透させる材料を考慮することによって選択できる。また、非線型光学効果や光誘起相転移を示す材料も光チューニングフォトニック結晶の有力な候補と考えられる。

3.3.5 溶媒効果

オパールに浸透させる溶媒の屈折率をかかえることによってストップバンドの位置などを容易にチューニングすることも可能である。また、高分子オパールレプリカに種々の溶媒を浸透させると、その溶媒の種類によってレプリカの膨潤度が変化し、その結果ストップバンドの位置を制御することも見いだした。

3.4 カーボンレプリカと熱処理効果

カーボンレプリカの光学的・電子的特性も詳しく検討された。先にも述べたように、カーボンレプリカは、プロピレンを用いたCVD方により人工オパール空隙を満たすことによって作製された。特に、熱処理効果も詳しく調べられ、例えば、3000 °Cにおける高温熱処理の結果、レプリカの反射ピークが著しく短波長側にシフトした。このとき、極めて高温における熱処理にもかかわらずナノスケールの周期構造は保持されているが、その周期が300nmから260nmへ減少したことが明らかとなった。

図8は、2800 °Cで熱処理したカーボンレプリカにKを気相でインターカレーションしたときの反射スペクトルの変化を示したものである。図からわかるようにKインターカレーション(ドーピング)により反射ピークの著しい長波長シフトが確認された。このことは、インターカレーションによりグラファイトの実効的な屈折率が変化したためであると解釈できる。

またさらに、カーボンレプリカの電気伝導度の温度依存性や磁気抵抗に周期的な多孔性構造を反映した特徴的な特性が観測された。

3.5 金属フォトニック結晶

Pb、In、Bi等の金属をオパール、オパールレプリカに浸透させることにより、適度に結合した金属フォトニック結晶あるいは金属-誘電体フォトニック結晶を作製し、それらの結合状態がその中で電磁気的な性質を決定する重要な要因であることを実証した。すなわち、直径200~400nmのSiO₂微小球からなるオパール空隙に浸透させた金属が互いに結合した、いわゆるネットワーク金属オパールと、それぞれの金属間の結合をなくした、いわゆるcermet金属オパールにおける反射スペクトルにおいて著しい違いを見出した。すなわち、いずれの金属オパールにおいても誘電体オパールと同様な可視域での明瞭なBragg反射は観測されるが、ネットワーク金属オパールでは、金属フォトニック禁止帯(MPBG)に基づく赤外域における反射ピークが観測されたのに対して、cermet金属オパールでは、MPBGは観測されなかった。更に、ネットワーク金属オパールでは、表面プラズモンに起因すると考えられる新たな反射ピークが観測された。

また、Sb等を浸透させた金属オパールにおける光学的性質の詳細を検討した結果(図9)、空隙内の金属が適度に連結しネットワークを形成した系において、プラズマ端のシフトが観測され、理論予測を支持する結果が得られた。

3.6 レーザー発振

導電性高分子(ポリパラフェニレンビニレン誘導体など)や低分子レーザー色素を浸透したオパール、オパールレプリカにナノ秒あるいはピコ秒のパルスレーザー光を照射した時の発光スペクトルの測定を行った。照射レーザー光の強度を増大させていった場合、はじめは、元々の蛍光スペクトルのピーク強度が増大しスペクトルの狭鋭化が観測された。更に、励起光強度を増やしていくと、元々のピークの他に新しい鋭いピークが現れ、ある励起光強度においては、鋭いピークからなる微細構造スペクトルが観測された(図10)。これらの結果は、オパールあるいはオパールレプリカ内である種のフィードバック効果が働き、レーザー発振を起こしていることを示している。また、この発光スペクトルは、導電性高分子や色素をオパール内に浸透させる際に用いている溶媒の屈折率に依存しており、さらに、強励起時の鋭いスペクトルはオパールのSiO₂球の径、すなわち周期に依存することが明らかとなった。これらのことから、フォトニック結晶の周期構造がフィードバックに重要な役割を果たしていることが示唆され、オパール内でのランダム散乱が浸透オパールにおけるレーザー発振に寄与している可能性も考えられる。

レーザー発振に関してさらに詳細に研究を進めた結果、極めて低い光励起でまずASE(amplified spontaneous emission: 増幅自然放出)が起こり、続いてレーザー発振が生ずることを見出した。また、この場合も、レーザー発振スペクトルに多くの鋭いピークからなる微細構造スペクトルを見出し、その励起光強度依存性等からフォトニック結晶中でのコヒーレントな散乱過程による一種の分布帰還光回路が形成されているものと考えられ、ランダムレーザー発振との両者の寄与によってレーザー発振が起こっているものと考えられる。このことは、例えば、完全なフォトニックバンドギャップが実現されていない場合でもフォトニック結晶中では極めて低いしきい値のレーザー発振が可能であることを示すものである。

3.7 コヒーレント後方散乱

オパール内における光拡散過程を明らかにする目的でコヒーレント後方光散乱(CBS)の角度依存性等の詳細を解析した。その結果、CBSコーンの幅から光の平均自由行程(拡散長)を評価するとともに、ある特定の角度において散乱角半値幅の異常ピークが確認され、それが光拡散過程へ及ぼすBragg散乱の効果として解釈された。

3.8 負のポアソン比を利用したチューナブルフォトニック結晶

チューナブルフォトニック結晶の実現手段として、レーザー冷却しPenningトラップされたイオン配列、液体中の浮遊コロイド、プラズマ・ダスト結晶等を取り上げ検討を続けてきた。その過程で、負のポアソン比、すなわちある方向への延伸に対してそれに垂直方向にも伸びが観測されることを理論的に予測し、しかも、このことを実験的に検証した。その結果、ポアソン比を任意に制御することが可能であることを示し、応力や電気力学効果などによりフォトニック結晶の格子定数を制御することで新しい応用の可能性を示した。また、極めて大きなポアソン比の実現により、僅かな歪に対して垂直成分に増幅された歪を誘起し得ることを明らかにし、これを利用した新規センサーやフォトニック禁止体内における光の

伝搬や発光の制御への応用を提案した。

3.9 フォトニック結晶太陽電池

高効率フォトニック結晶太陽電池の実現を目指して、理論・実験の両面からのアプローチを行った。実験面では、導電性高分子とC₆₀との複合体を薄膜人工オパールに浸透させ、フォトニック禁止帯の光電特性に及ぼす影響を明らかにした。また、理論面からは、励起子準位がフォトニック禁止帯内にあれば励起子の寿命が長くなるという観点から、オパールに浸透した導電性高分子の光導電性をモンテカルロシミュレーションにより解析した。これらの実験・理論両面からの解析の結果、励起子のダイナミクスがフォトニック結晶の周期性により影響を受けていることが明らかとなった。

4. まとめ

チューナブルフォトニックバンドギャップを発現させ、それに基づく新概念の素子、デバイス実現の道を拓くため、ナノサイズ三次元周期構造の作製とその性質に関する理論、実験両面からの検討を進めてきた。自己集積法、レプリカ法、再レプリカ法などにより、シリカ、導電性高分子、炭素、金属など種々の材料から成るナノスケール三次元周期構造作製法を開発することに成功し、それらの光学的、電気的性質を調べ、構成材料、結晶構造、周期性、充填率などに強く依存することを見いだした。更にこれらの三次元周期構造体に種々の物質を浸透させその物性を明らかにした。特に、液晶浸透オパールや導電性高分子を浸透した系ではストップバンドが温度により変化し、温度チューナブルフォトニック結晶が、また、液晶を浸透した系では、温度チューナブルと同時に電圧チューナブルフォトニック結晶の可能も示すことに成功した。更に、金属フォトニック結晶では従来の既成概念を破る種々の新現象を見いだしている。更に、浸透オパールを用いて、レーザー発振の低閾値化、光電変換素子の高効率化の指針を得、チューナブルフォトニック結晶を用いた新デバイス実現の道を拓いた。

以上のとおり、本研究において提案したチューナブルフォトニック結晶なる概念を、電子・光機能性を有する物質の浸透ネットワークを作ることにより実現するための指針を得ることに成功し、また、これらの新規な材料・素子において様々な特異な現象・効果を発見することができた。このことから、チューナブルフォトニック結晶が、二十一世紀のエレクトロニクス、オプトエレクトロニクスを支える基盤技術に発展する新しい材料研究分野を創生したものと確信する。

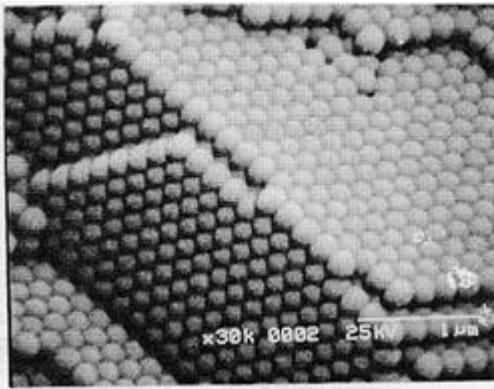


図1 プラスチックオパール構造の走査電子顕微鏡写真

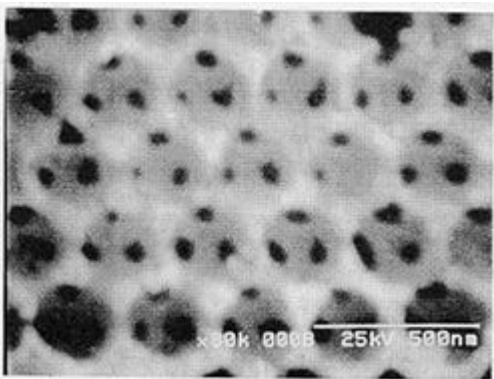


図2 カーボンレプリカの走査電子顕微鏡写真

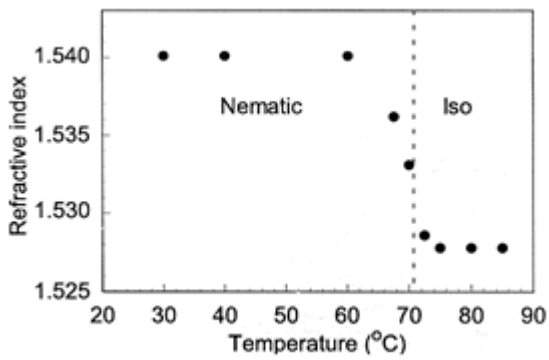


図3 液晶浸透オパール構造のストップバンドの位置から求めた液晶の実効的屈折率の温度依存性

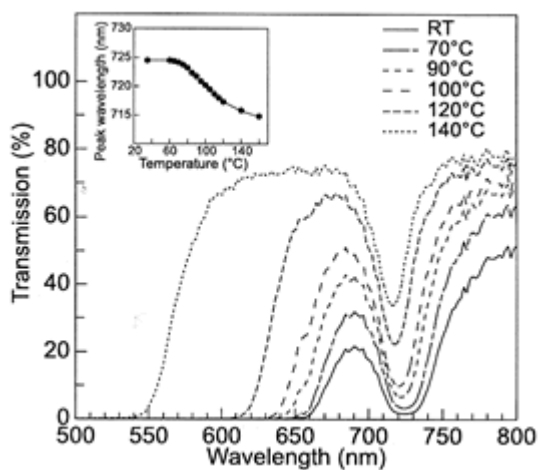


図4 導電性高分子poly(3-octadecylthiophene)を浸透したオパールストップバンドの温度依存性

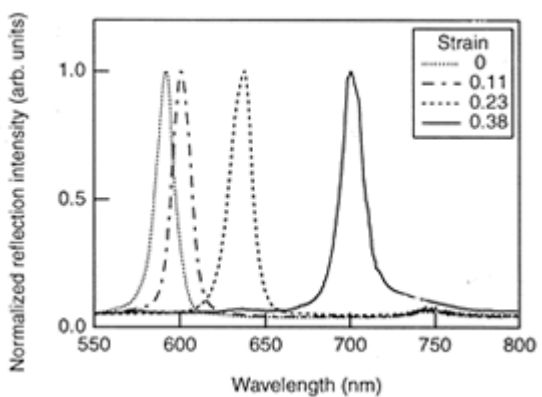


図5 エラストマーオパールの反射スペクトルの印加応力依存性

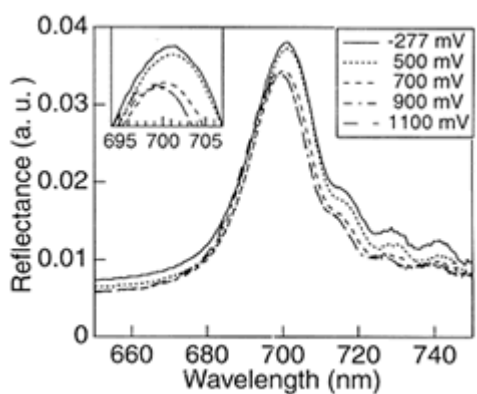


図6 伝導性高分子poly(3-hexylthiophene)浸透オパールの反射スペクトルの電気化学的制御

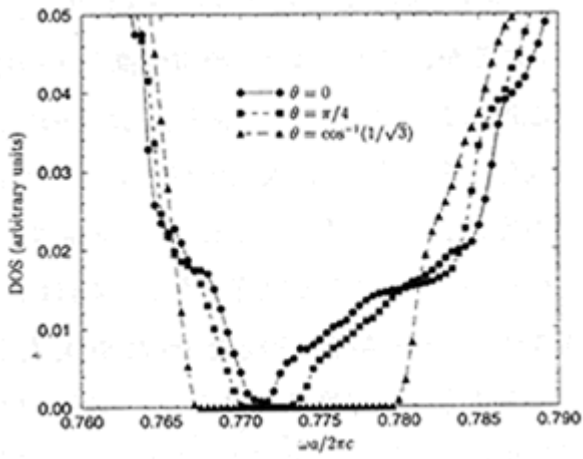


図7 液晶浸透オパール中の液晶分子の配向変化に伴うフォトニックバンドギャップへの効果

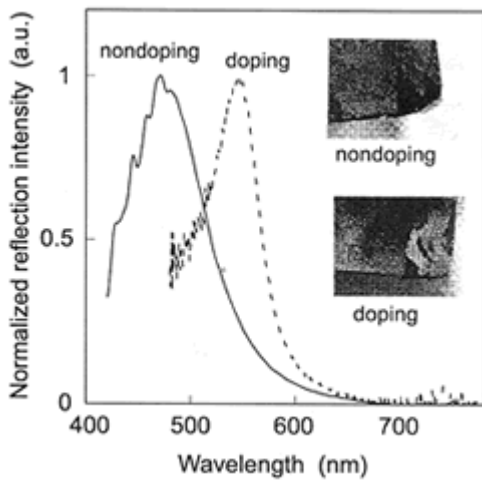


図8 カーボンレプリカの反射スペクトルのKドーピング効果

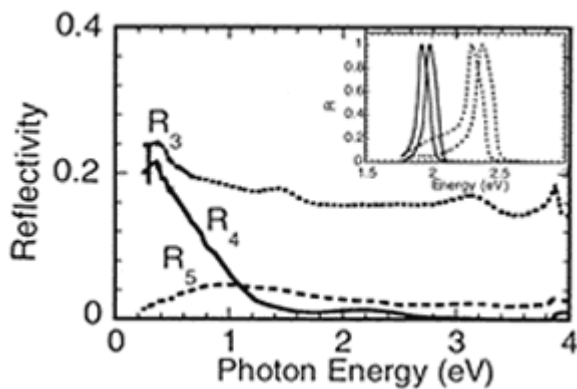


図9 Sb (R3)、Sbを浸透させたredオパール(R4)およびgreenオパール(R5)の反射スペクトル。
挿入図: red、greenオパールのBraggバンド

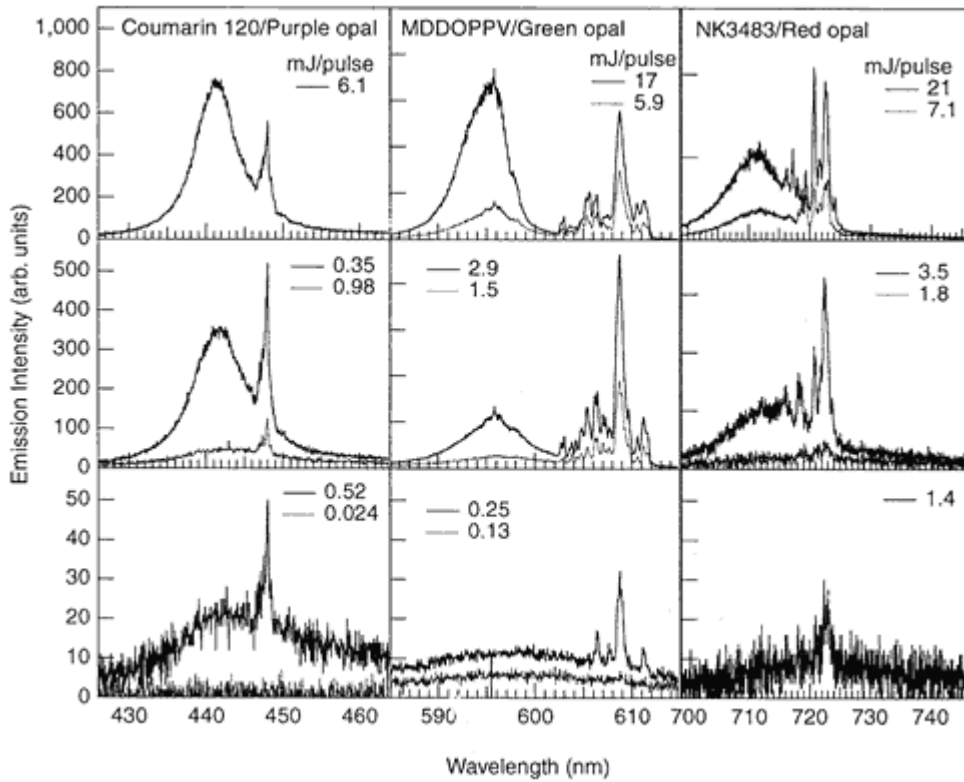


図10 粒径の異なるSiO₂球からなる種々の人工オパールに浸透させたレーザー色素、ポリパラフェニレンビニレン誘導体の発光スペクトルの励起光強度依存性

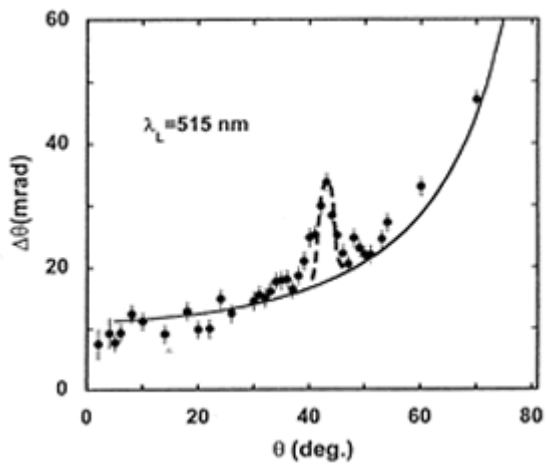


図11 コヒーレント後方散乱の散乱幅の(1,1,1)面に対する入射角度依存性