

学位論文題名

Spectroscopic Studies of Opal
and Inverse Opal Photonic Crystals

(微粒子集積型小構造の光学的性質に関する研究)

学位論文内容の要旨

光の波長程度大きさの周期を有する構造体はフォトニック結晶と呼ばれ、周期性に基づく Bragg 反射により構造体内部へ光の伝搬が抑制され、反射されるストップバンドが出現する。近年、このストップバンドに起因する光学特性を利用することにより、光導波路・誘電体ミラー・フィルターなどの光学材料、あるいはレーザーデバイスに関する研究が盛んになされている。フォトニック結晶を作製するには、周期構造を精緻に制御する必要があり、半導体微細加工技術やレーザー加工技術を用いる手法があるが、多くの加工工程を必要とするため生産性が極めて悪い。他方、均一な粒子径を有する微粒子の自己組織化を利用したオパールおよびその反転構造体である逆オパール型のフォトニック結晶作製法は、非常に簡便でかつ比較的大きな領域に周期構造を形成できる手法として注目されている。しかし、オパール構造体作製には、従来、温度制御された微粒子分散溶液を静置して微粒子の自然沈降を利用する方法が用いられてきたため、粒径 200 nm 程度の高分子微粒子を用いて可視波長域にストップバンドを有するオパール構造を得るために数日間の時間を要していた。本研究においては、可視波長域にストップバンドを有するオパール構造体を短時間で作製する新しい手法を開発するとともに、作製したオパールおよび逆オパールフォトニック結晶の構造評価を行い、光学特性評価と、その屈折率センサーおよびレーザーデバイスへの展開を目的とした。

オパール構造体作製手法として遠心分離法を用いて短時間に微粒子を集積させる手法を開発し、均一な厚みを有するフォトニック結晶の作製方法の確立に成功した。本手法により、従来では微粒子分散溶液における微粒子の自然沈降、および溶媒の蒸発などで 2-3 日要していたオパール型フォトニック結晶の作製をわずか 10 分で行えるようになった。また、ゾル-ゲル法を用いることによって、シリカ (SiO_2 , $n = 1.46$)、ジルコニア (ZrO_2 , $n = 2.10$)、チタニア (TiO_2 , $n = 2.43$) のように、様々な屈折率を有する材質を用いて逆オパールフォトニック結晶を作製する手法を確立するとともにそれらの構造の光学的特性を明らかにした。さらに、ポリスチレンオパールおよびシリカ逆オパールフォトニック結晶を用いて様々な屈折率を有する溶液を浸漬させ、反射スペクトルの測定を行い構造体と溶液の屈折率コントラストに起因するスペクトル変化を利用して、屈折率センサーへの応用を図った。その結果、オパールよりも、逆オパールフォトニック結晶の方が屈折率変化に対して鋭敏に反応し、 $\Delta n = 10^{-3}$ 程度の微小な屈折率変化を検出することが可能であることを実験的に明らかにした。これは、センサーとしてフォトニック結晶の空隙率が重要なファクターとなることを示しており、シミュレーション結果からも指示されている。また、従来のフォトニック結晶センサーと比較しても同程度の感度を有しており、簡便にセンシングができる点において優れている。

本周期構造を光共振器として応用する研究に関しては、逆オパールフォトニック結晶に色素溶液をゲイン媒質として浸漬させた系を用い、逆オパール構造体の光共振器としての性質を評価するとともに、レーザー発振のメカニズムに関して検討した。これまでオパールおよび逆オパール構造体を用いたレーザー発振の研究は数例報告されているが、いずれの場合もレーザー発振スペクトルには周期的な発振ピークが観測されず、その発振メカニズムに関してはこれまで明らかにされてこなかった。本研究において、逆オパール構造体を光共振器としたレーザー発振が構造体の周期性に依存することを空間分解能の高い顕微分光法によって明らかにした。まず、ジルコニアを基材とした逆オパール構造体においては、ストップバンドの波長と色素の蛍光波長が一致した場合において、シングルピークを有するレーザー発振が起こることが示された。このシングルピークを有するレーザー発振のメカニズムは、構造体の周期的な屈折率の変調とゲイン媒質の周期的な変調がカップルした時生じる分布帰還型 (DFB) のレーザー発振メカニズムによって説明できることを見出した。さらに、シリカを基材とした構造体を用いた場合におけるレーザー発振は複数のピークが等間隔に現れ、色素の種類や構造体の周期などには依存しないということが明らかとなった。シリカの場合においては、構造体の屈折率 ($n = 1.46$) とゲイン媒質である色素溶液の屈折率 ($n = 1.42$) が非常に近く、明確なストップバンドが出現しないことは実験およびシミュレーションによって確認している。しかし、構造体由来するゲイン媒質の周期的な変調は依然として存在しており、この周期的な変調に起因する DFB 型のレーザー発振を解析したところ、実験結果を非常に良く説明することができることを見出した。このような逆オパール構造体中のレーザー発振現象はフォトニック結晶のバンド端を利用したレーザーとは発振メカニズムが異なるものの、比較的低閾値で発振でき、さらに材料の屈折率を制御することにより、発振特性を制御することが可能であることから、有用なレーザーデバイスとなりうることを期待できる。

上記の研究で用いた逆オパール構造体は、 $100\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ 程度の比較的大きな粒塊を有する多結晶体であり、結晶サイズを規定することは困難である。レーザー発振の閾値は構造サイズに依存することが計算結果から示されており、構造体のサイズを規定することは極めて重要である。そこで、本研究ではレーザー発振に及ぼす構造体サイズの影響を実験的に明らかにするために、シリコン基板上に微細加工技術によって 1 辺が $10\ \mu\text{m}$ から $80\ \mu\text{m}$ の大きさを有するピラミット型のテンプレートを作製し、シリカ逆オパール構造体を作製した。この構造体は走査型共焦点顕微鏡および光回折法によって評価し、完全に均一な単結晶構造となっていることを確認した。この構造体を用いてレーザー発振を試みたところ、構造体のサイズが大きくなるのに伴い、発振閾値が減少していく様子が観測され、構造体サイズが発振閾値に及ぼす影響を実験的に明らかにすることに成功した。

以上、本研究では微粒子集積型フォトニック結晶に着目し、短時間で作製する手法の開発および屈折率センサーやレーザー発振デバイスへの応用を図った。屈折率センサーに関しては従来と同程度の感度で簡便にセンシングできる手法となることを示した。またレーザー発振においては、オパールおよび逆オパール構造体を用いたレーザー発振のメカニズムについて詳細に検討し、材料の屈折率を制御することにより、その発振特性を制御することが可能であることを見出した。さらに、ピラミット型テンプレートを用いることによりサイズを制御した単結晶構造体を作製し、発振閾値に及ぼす構造体サイズの効果を実験的に明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 三 澤 弘 明
副 査 教 授 笹 木 敬 司
副 査 教 授 徳 本 洋 志
副 査 准教授 Juodkazis Saulius

学 位 論 文 題 名

Spectroscopic Studies of Opal and Inverse Opal Photonic Crystals

(微粒子集積型小構造の光学的性質に関する研究)

粒径が規制された微粒子を集積させた3次元周期構造体であるオパールやその反転構造体の逆オパールは、非常に簡便でかつ比較的大きな領域に周期構造を形成できる手法として、光学材料への応用を目的として近年盛んに研究がなされている。しかし、オパール構造体作製には、従来、温度制御された微粒子分散溶液を静置して微粒子の自然沈降を利用する方法が用いられており、粒径200 nm程度の高分子微粒子により可視波長域にストップバンドを有するオパール構造を得るためには、自然沈降に時間がかかるため数日間の時間を要していた。また、結晶核の生成を空間的に制御することが困難であるため、得られる構造は多結晶状態となることが多いが、従来の研究では、構造の評価は走査型電子顕微鏡 (SEM) などといった表面を観察する手法に限られており、その内部構造については評価されてこなかった。しかし、この構造の不均一性が光学特性に大きな影響を与えることが知られている。このような微粒子集積体を光学デバイスに応用するためには、内部構造の評価と光学的性質の評価を結びつける研究を行うことが重要である。

著者の研究においては、可視波長域にストップバンドを有するオパール構造体を短時間で作製する新しい手法を開発するとともに、光回折や共焦点顕微鏡、浸漬させた色素のレーザー発振などを用いて構造の均一性を評価し、光学特性と構造の均一性を結びつけることを目的として研究を行った。

オパールおよび逆オパール構造体の作製は、遠心分離法およびゾルーゲル法を用いて行った。本手法により、従来では微粒子分散溶液における微粒子の自然沈降、および溶媒の蒸発などで2-3日要していたオパール型フォトニック結晶の作製をわずか10分で行えるようになった。得られた構造体を、光回折を用いて評価したところ、均一な構造体からは最密重点構造に由来する六角形型の回折パターンが得られ、乱れた構造を有する場合には円形状の回折パターンが得られた。また均一な構造体領域からは各発振ピークの波長間隔が規則正しい周期性を有するレーザー発振スペクトルが、乱れた構造からは複雑な発振ピークを有するレーザー発振スペクトルが得られた。このことは、単結晶状態から得られるレーザー発振は本質的に規則正しい周期性を有するレーザー発振スペクトルであり、複雑なピークを有するレーザー発振は周期的なピークが複数重なり合って現れてい

ることに対応していると結論付けられる。

そこでより均一な構造体を得ることを目的として、シリコン基板の異方性エッチングを利用してシリコン基板上にピラミット型のテンプレートを作製し、内部に微粒子を集積させてオパールおよび逆オパール構造体を作製した。得られた構造体を光回折によって評価し、さらに内部構造を共焦点蛍光顕微鏡によって観察したところ、いずれの結果も面心立方格子 (fcc) 構造を有する構造体を得られていることを示す結果が得られた。さらに、得られた構造体を用いてレーザー発振を行ったところ、規則正しい周期的なピークが得られ、ピラミット型構造体は内部構造まで均一となっていることを示す結果が得られた。作製した複数のピラミット型の構造体からのレーザー発振スペクトルを測定したところ、構造体間による発振ピーク波長の異差は 0.1 nm 程度と非常に小さく、将来的にレーザー発振デバイスなどへの応用へ向けて有用な材料となりうることを示した。

加えて著者は、シリカとジルコニアという二つの異なる屈折率を有する逆オパール構造体を作製し、内部に浸漬させた色素からのレーザー発振を観測することによって、逆オパール構造体中におけるレーザー発振が分布帰還型レーザー発振のメカニズムを用いて定性的に説明できることを示した。

これを要するに、著者は、微粒子集積型フォトニック結晶に着目し、遠心分離法によって非常に短時間で作製する手法を開発し、内部構造の均一性を光回折、共焦点蛍光顕微鏡、レーザー発振などの手法を用いて評価した。またシリコンテンプレートを用いて、完全な単結晶構造体を得ることも成功し、その構造評価を行い、レーザー発振材料として有用であることを示した。またオパール/逆オパール構造体中におけるレーザー発振のメカニズムに対しても言及している。これらの著者の研究によって得られた基礎的な知見は、今後のマイクロ光デバイスの構築といった光機能性材料の研究分野の発展に関して大きく貢献することが可能となるものである。

よって著者は、北海道大学博士 (情報科学) の学位を授与される資格あるものと認める。