

光応答性フォトニック結晶

久保 祥一

1. はじめに

屈折率の異なる物質が周期的に並んだ構造をもつ結晶はフォトニック結晶と呼ばれる。フォトニック結晶中では、光の伝播が禁止されるフォトニックバンドギャップと呼ばれる領域がある。本来フォトニックバンドギャップとは三次元のすべての方向に対して光の伝播が禁止される場合をさすが、ある方向のみの光の伝播の抑制であるストップバンドも興味深い現象であり、一次元、二次元のみの周期構造を有する結晶も研究が行われている。こうしたフォトニック結晶は、その特異な光学特性を利用して光の閉じ込めやレーザー発振などへの応用が期待されている。これらの応用に対してはストップバンドを外部の光で制御することが非常に重要である。今回、我々は大きさのそろった空隙が規則的に並んでいる構造を有する逆オパール構造膜と液晶を組み合わせることで、光によるストップバンドの制御に成功した。このような光応答性のあるフォトニック結晶はレーザー発振だけではなく、情報記録、表示など幅広い応用が期待されている。

1.1 逆オパール構造の光学特性

フォトニック結晶には一次元から三次元までさまざまなものが考案・作製されている。我々は、その中でも特別な装置を必要とせず比較的容易に作製することができる三次元フォトニック結晶として注目されているコロイド結晶を研究の対象としている。

コロイド結晶とは、単分散の粒子が細密充填構造に配列したオパール構造と、オパール構造の空隙に別の物質を充填してもとの粒子を取り除くことによって得られる逆オパール構造をさす。このコロイド結晶のフォトニックバンドギャップは Maxwell 方程式を解くことにより計算することができるが、近似的には Bragg の式により計算することができる。コロイド結晶の(111)面によるストップバンドの波長 λ は次の式で表される：

$$\lambda = 2(2/3)^{1/2} d \left(n_a^2 - \sin^2 \theta \right)^{1/2}$$
$$n_a = \sqrt{n_{\text{sphere}}^2 f + n_{\text{void}}^2 (1-f)}$$

ここで、 d は粒子間距離、 θ は光の入射角度、 n_a は平均屈折率、 n_{sphere} と n_{void} はそれぞれ粒子と空隙の屈折率、 f は粒子の体積比である。この式から、粒子間距離や平均屈折率を変化させることによりストップバンドの位置を

変化させることができることが分かる。粒子間距離を変化させることによりストップバンドを変化させる材料についてはいくつか報告されているが、一般に応答速度が非常に遅く、光学デバイスとしての応用は難しい。この問題を解決するため、我々は色素の屈折率の光変調を用いてストップバンドを制御する方法を報告した。これにより、光照射によって可逆的にストップバンドが変化し、光応答性フォトニック結晶を開発することができた。しかし、色素の屈折率変化を示す波長がコロイド結晶のストップバンドの位置に近くなければならないという制限があった。

1.2 液晶による光応答性フォトニック結晶の構築

上記のような制限をうけない光応答性フォトニック結晶を開発するため、コロイド結晶の空隙に液晶を充填し、配向の変化や相転移による屈折率の変化を用いたストップバンドの変化を目指した。液晶は光学的異方性があり、光の入射方向によって異なる屈折率を示す。また、相転移によっても屈折率は大きく変化し、等方相では光学的異方性が失われる。このような性質から、液晶をコロイド結晶の空隙に充填し、液晶の状態を変化させることで、屈折率の変化によりストップバンドの変化を起こることが期待できる。今回、光相転移を示す液晶を逆オパールの空隙に充填することにより、紫外光・可視光の照射でストップバンドが大きく変化し、その変化が可逆的なものであることが分かったので報告する。

2. 実験と結果

2.1 逆オパール構造膜の作製

逆オパール構造膜は次のように作製した。まず、単分散のポリスチレン粒子の懸濁液にガラス基板を垂直に浸し、温度・湿度を一定に保つことにより、ポリスチレンのオパール構造膜を作製した。次に、このオパール構造膜をシリカの超微粒子のコロイド溶液に浸し、一定の速度で引き上げた。これによって、オパール構造の空隙がシリカの超微粒子で充填される。最後に焼成することによりポリスチレンを除去し、シリカの逆オパール構造膜を作製した。

図1は作製した逆オパール構造膜の電子顕微鏡写真である。空孔が細密充填に配列した構造が確認され、さらに、第一層の下に第二層が見える三次元構造が観察された。

2.2 液晶の光相転移

光相転移を示す液晶として、アゾベンゼンを骨格にもつ 4-butyl-4'-methoxyazobenzene (AzoLC)と、ネマチック液晶 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB)の混合液晶を用いた。AzoLC の混合比は 3vol%である。それぞれの構造式を図2に示す。AzoLC は 4-butylaniline を原材料とし、フェノールとのアゾカップリング反応、それに続くヨウ化メチルとのアルキル化反応によって合成した。



図2. 5CBとAzoLCの構造式

この混合液晶は室温でネマチック相であり、紫外光の照射によって等方相へ相転移し、可視光を照射すると、ネマチック相へ相転移することが報告されている。この現象は、AzoLC の *trans* 体と *cis* 体との間の光異性化に誘起されている。すなわち、AzoLC は光照射をうけていない状態では棒状の *trans* 体であり、5CB が形成するネマチック相を安定化する。紫外光の照射をうけると、AzoLC は屈曲した *cis* 体へ異性化しネマチック相の配向を乱すため、等方相へ相転移する。この状態で可視光の照射をうけると、AzoLC は再び *trans* 体へ異性化し、混合液晶は等方相からネマチック相へ相転移する。この光相転移は可逆的に起こすことができる(図3)。

2.3 逆オパールへの液晶の導入

作製した逆オパール構造膜をガラス基板ではさみ、その空隙に混合液晶を導入した。この際、液晶を等方相に

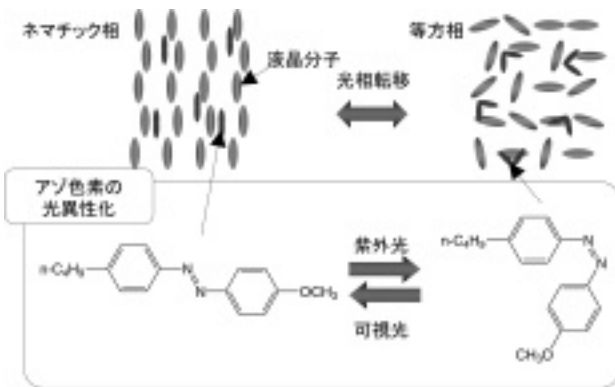


図3逆オパール構造膜の液晶の相転移の原理図

するために相転移以上の温度に保ち、毛細管力によって空隙が液晶で充填されたあとに自然冷却した。

2.4 ストップバンドの光応答性

作製した試料のストップバンドの光応答性を評価するため、反射スペクトルの測定およびパルスレーザー照射による応答速度の測定を行った。

2.4.1 反射スペクトルの変化

Hg ランプを光源とし、 $\lambda = 330 \text{ nm}$ のバンドパスフィルターにより紫外光を、 $\lambda = 450 \text{ nm}$ の干渉フィルターにより可視光を取り出し、それぞれの照射による反射スペクトルの変化を測定した。紫外光、可視光の強度はそれぞれ約 1.5 mW/cm^2 、 0.75 mW/cm^2 であった。

光照射前後の反射スペクトルを図4(a)に示す。光照射をおこなう前は、明確なピークは観察されなかった。これに紫外光を照射すると、 600 nm 付近に強いピークが現れた。これは、逆オパール構造に由来するストップバンドによるピークである。続いて、可視光を照射すると、このピークは減衰し、最終的に紫外光を照射する前と同じスペクトルとなった。この変化の再現性を確認するため、試料に紫外光・可視光を1分ずつ交互に照射し、ピーク波長における反射率の変化を観察した。この結果は

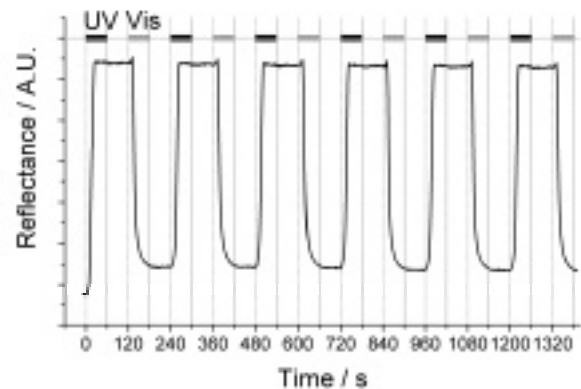
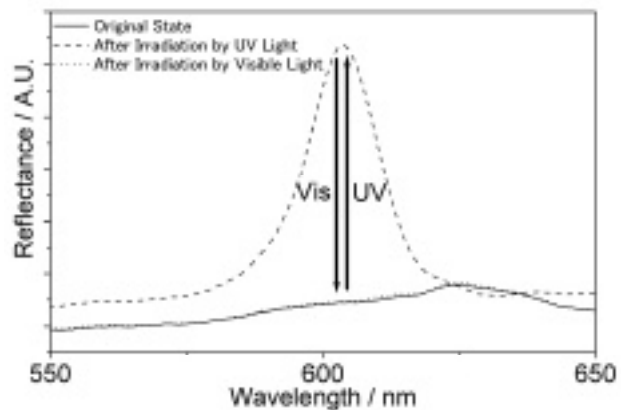


図4. (a)光照射による反射スペクトルの変化、(b)ピーク波長での反射率の時間変化

図4 (b)のようになった。紫外光照射により反射率が増加し、照射をやめても反射率は変化しなかった。続いて可視光を照射すると、反射率は低下し、もとの状態に戻った。これを6サイクル繰り返しても完全に再現性が確認され、この結果から、光照射により可逆的に反射スペクトルの変化が起こることが分かった。

このような反射スペクトルの変化の理由は以下のように考えられる。逆オパール構造の空隙を占めている液晶は、ネマチック相の場合は球形の壁面に沿って配向していると考えられる。しかし、その配向の軸はそれぞれの間隙によって向きが異なるため、有効屈折率は隙間ごとに異なるものとなる。一方、紫外光の照射によって等方相相転移すると、屈折率の異方性が失われるため、それぞれの間隙の屈折率が等しくなる(図5 (a))。したがって、逆オパール/液晶複合体に光が入射したとき、液晶がネマチック相である場合は隙間ごとに異なる屈折率を感じて強い散乱を生じるのに対し、液晶が等方相である場合は逆オパール構造のストップバンドに由来する光学特性を示すようになり、特定の波長の光のみを反射し、色を観察することができる(図5 (b))。このような原理により、光学特性の切り替えが起こっていると考えられる。逆オパール膜の中での液晶の状態については、現在詳細を検討している。

2.4.1 パルスレーザー照射による応答速度

ストップバンドの変化をより詳細に検討するため、パルスレーザーの照射による応答速度の時間分解測定を行った。測定は、図6のように、633 nm (He-Ne)のレーザーをプローブ光とし、355 nm (YAG)のパルスレーザーを照射することによる透過光量の変化をフォトディテクターで検出することによって行った。紫外光を照射した場合に、試料の透過率が全体的に上昇することから、透過率の上昇に要する時間を応答速度とした。比較実験として、同じ液晶混合物を水平配向した試料を作製し、これを互いに直交した偏光板の間に置き、同様の測定を行った。この場合は、ネマチック相で液晶が配向している場合には光が透過し、相転移により配向が失われると透過しなくなるため、透過率の低下に要する時間を応答速度とすることができる。プローブ光 (633 nm)とパルスレーザー

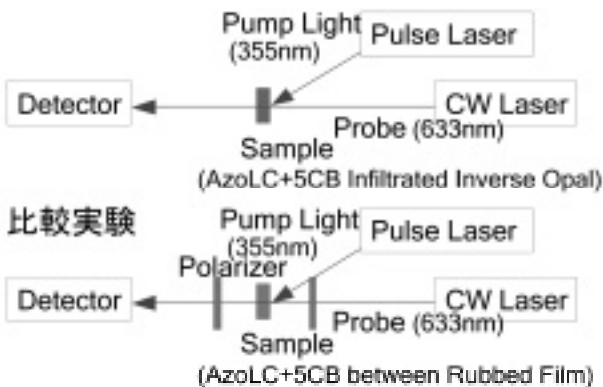


図6. 時間分解測定の測定系

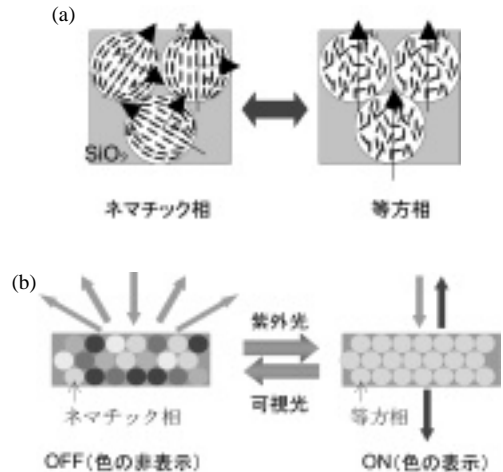


図5. (a)逆オパール構造の空隙における液晶の状態、
(b)逆オパール構造膜の光学特性の変化

(355 nm)の強度はそれぞれ 50 μ W、75 μ J/pulse である。測定温度は、使用している液晶の相転移温度の直下である 306K とした。

測定結果を図7に示す。液晶を導入した逆オパール膜では図7 (a)のようになり、応答速度は 0.5 ms であった。また、一回のパルスレーザーの照射により上昇した透過率は、その後も維持された。一方、配向させた液晶の場合は、応答速度は 80 ns となったが、一度低下した透過率

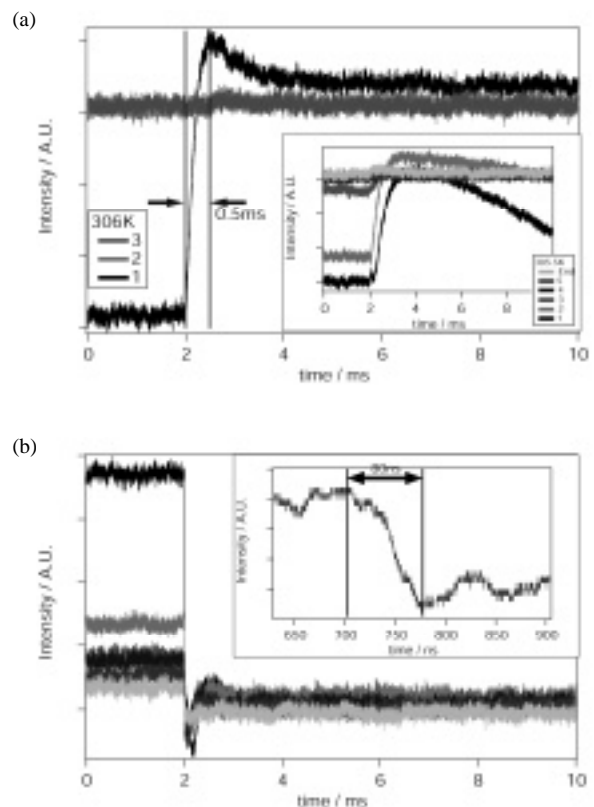


図7. パルスレーザーの照射による光学特性の時間分解変化
(a)液晶を充填した逆オパール構造膜 inset: 305.5K、
(b)配向処理を施した液晶

が、部分的に回復することが観察された(図 7(b))。すなわち、逆オパール構造膜の空隙に充填された液晶は通常の配向処理をおこなった液晶と比べて応答速度は遅いが、等方相となったあとにネマチック相に戻りにくいことを示している。この違いは、逆オパール構造膜の空隙の壁面と液晶との間に表面相互作用がはたらき、液晶の配向が乱れにくいこと、一度乱れると再配向しにくいこと、などが考えられる。これについては、異なる粒径や表面状態の逆オパール構造膜について同様の実験を行い、比較することによって検討することができると考えられる。

また、逆オパール構造膜の場合、温度がわずかに低い条件で測定を行うと応答速度が遅くなり、一度上昇した透過率の低下も観察されるようになった(図 7(a-inset))。パルスレーザーの照射による相転移挙動は温度によっても異なると考えられるため、今後様々な温度条件で測定を行っていく予定である。

3. 考察及び今後の展望

逆オパール構造膜の空隙に液晶を充填することで、液晶の光相転移によってストップバンドが変化する光応答性フォトニック結晶を開発することに成功した。紫外光・可視光の照射により、色が観察される状態と観察されない状態、すなわち表示の OFF と ON を可逆的に切り替えることができる。また、ストップバンドの位置に関わら

ずこのような変化を起こすことが可能であり、任意の色を反射するように設計することができる。このようなことから、表示材料などへの応用が期待される。

逆オパール構造膜の空隙で液晶がどのような状態であるのか、逆オパール構造によって形成される球形の空隙が光相転移の挙動に影響を与えているのかどうか、などは明らかになっておらず、今後検討をおこなっていく予定である。

【参考文献】

1. Z.-Z. Gu, S. Hayami, Q.-B. Meng, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10730 (2000)
2. Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12387 (2000)
3. Z.-Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Adv. Mater.*, 13, 1295 (2001)
4. Z.-Z. Gu, S. Kubo, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. A*, 74, 127 (2002)
5. S. Kubo, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, Y. Ohko, O. Sato, A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10950 (2002)
6. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059 (1987)
7. S. Kurihara, T. Ikeda, T. Sasaki, H.-B. Kim, S. Tazuke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1751 (1990)