

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により、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に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：

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

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。

これまでに、光相転移を示す液晶を逆オパール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を見いだしている。今回は、そのストップバンドの変化が起こる機構についての解明をおこない、さらに、それに基づきストップバンドの変化を実現する可能性についての検討を行った。

2. 光相転移を用いた光応答性フォトニック結晶

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。

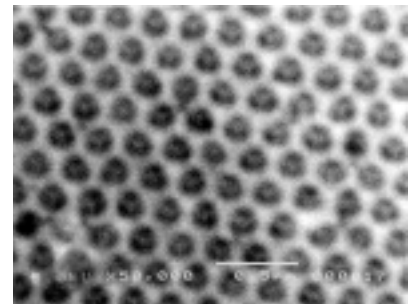


図1. 逆オパール構造膜のSEM像

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は光照射を受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。紫外光の照射を受けると、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受けると、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)。

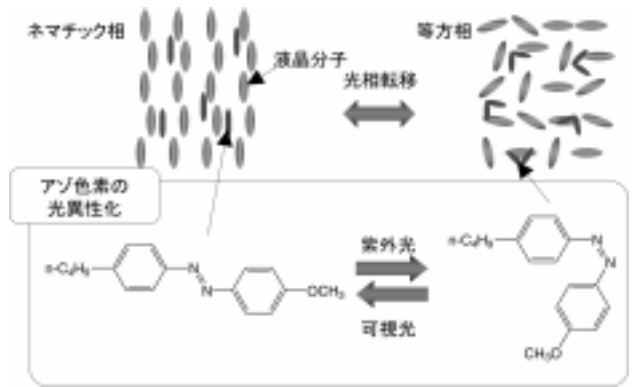


図3. 液晶の光相転移の原理

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を行った。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(b)のよ

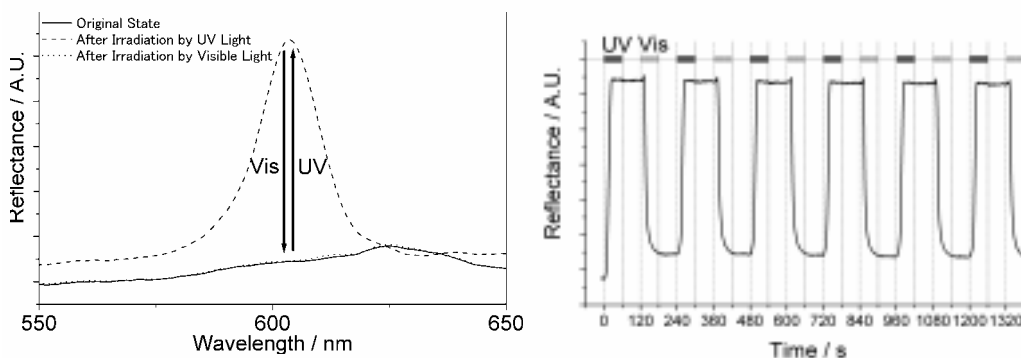


図4. (a)光照射による反射スペクトルの変化、(b)ピーク波長での反射率の時間変化

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。

3. ストップバンドの変化を起こす機構の解明

相転移によりストップバンドの変化が起こる機構の解明のため、逆オパール膜の空隙における液晶の配向状態の評価を行った。

3.1. 逆オパール膜の空隙中における液晶の有効屈折率の評価

4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB)を SiO₂ 逆オパール膜に導入し、温度を徐々に上昇させたときの反射スペクトルの変化を測定した。これにより、光相転移を用いた場合では観察しにくい、変化の経過を観察することができる。

測定結果を図5に示す。25℃では液晶はネマチック相であり、反射スペクトルではPeak1とPeak2の弱いピークのみが観察された。温度を徐々に上昇させたところ、それぞれのピークの位置が移動していき、相転移温度である34℃に達すると、610 nm付近にストップバンドに由来するはっきりとしたピークが急激に現れた。ここで、反射スペクトルより観察されたピークの位置から、1.1に挙げた Braggの式を用い、逆オパール膜の空隙における液晶の有効屈折率(n_{LCeff})の評価を行った。また、Abbe屈折計を用い、液晶5CB本来の屈折率(n_{LC})の測定を行い、反射スペクトルのピークの位置から求めた値との比較を行った。結果を図6に示す。等方相においては屈折率は、両者の間で一致している。また、ネマチック相においては、値は異なるが、変化の傾向はほぼ同じであるということができる。

3.2. ストップバンドの変化の機構

液晶本来の屈折率と比べ、逆オパール膜の空隙中における液晶の有効屈折率は、Peak1は n_e が、Peak2は n_o が平均屈折率に寄った値をとっていると考えることができる。平均屈折率に寄った値をとる理由は、逆オパール構造の影響で液晶分子が理想的な配列をとることができず、球形に配列すると仮定すると説明することができる。光の入射方向に対して垂直に配列した液晶は屈折率 n_e を示すことになるが、

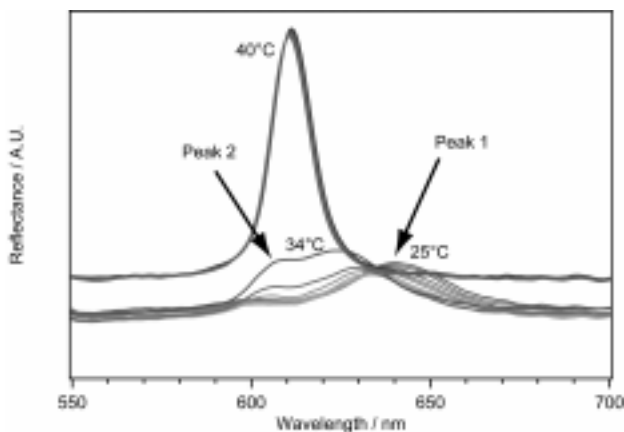


図5. 5CBを導入したSiO₂逆オパール膜の、温度上昇による反射スペクトルの変化

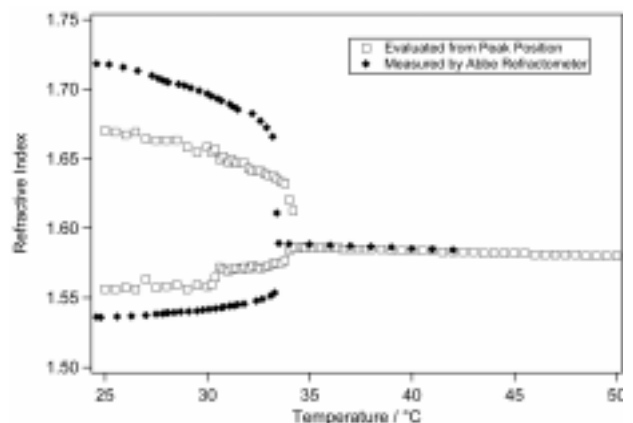


図6. 逆オパールの空隙における液晶の有効屈折率(n_{LCeff})と、液晶本来の屈折率(n_{LC})との比較

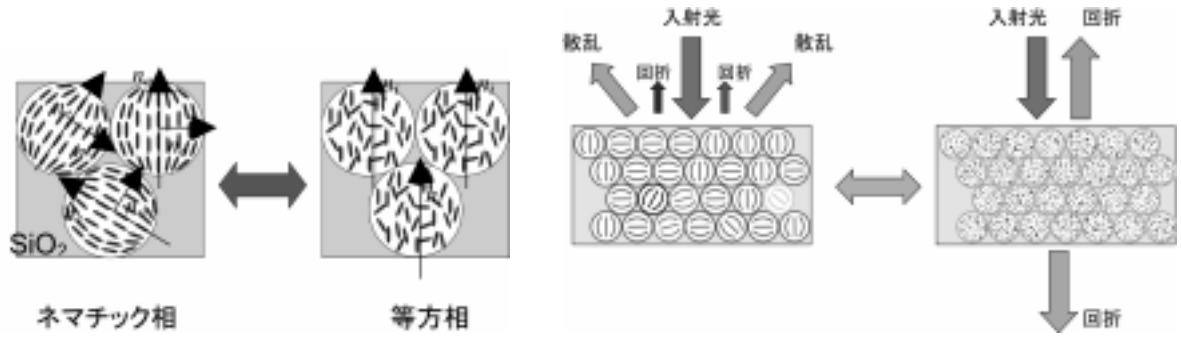


図7. 逆オパール膜の空隙における液晶の配向状態モデルと、ストップバンドの変化のメカニズム

仮に斜め方向に向いた液晶分子が存在すれば、その屈折率は、 n_e よりも小さくなる。同様に、光の入射方向にたいして平行に配列した液晶は屈折率 n_o を示すが、斜め方向に向いた液晶分子が存在すればその屈折率は n_o よりも大きくなる。逆オパール膜の空隙において、液晶が壁面に沿って球形に配列する場合、全体としての液晶の配列の軸に対し、ななめに向いている分子が必ず存在する。これが本来の屈折率とのずれの原因であると考えることができる。

逆オパール膜全体では、それぞれの空隙について液晶の配向の方向が異なるため、結果として屈折率がランダムになる。この状態はストップバンドを形成する条件を満たさず、散乱が発生する。一方、等方相になると、液晶の異方性が失われ、屈折率はすべて等しくなるため、ストップバンドによるピークが観察される(図7)。図5のようにピークが2カ所に観察されたのは、ある程度の範囲にわたって軸の方向がそろっているドメインがあり、そのドメインが複数存在している可能性を示している。

3.3. 配向制御によるピーク位置の変化

上記の機構によれば、液晶分子の配向を何らかの方法で制御することにより、Peak 1 (n_e に対応) と Peak2 (n_o に対応) を選択的に発現できると可能性がある。図8は、入射光が基板に対して垂直な非偏光であるときに感じる屈折率を模式的に表したものである。液晶分子が基板に対して水平 (homogeneous) に配向した状態では、薄いグレーで示す光の成分は液晶の短軸の屈折率、すなわち n_o を感じ、濃いグレーで示す成分は液晶の長軸の屈折率、すなわち n_e を感じる。一方、液晶が基板に対して垂直 (homeotropic) に配向した状態では、光のいずれの成分も液晶の短軸方向の屈折率 n_o のみを感じると考えられる。そこ

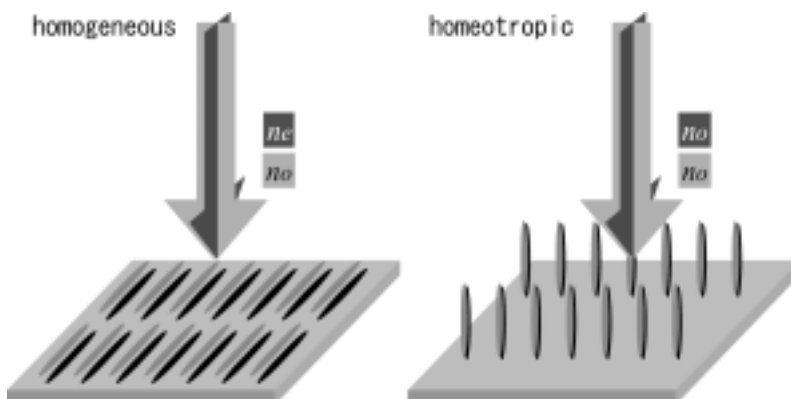


図8. 液晶の配向と、入射光が感じる屈折率

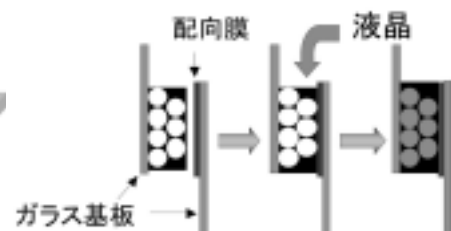


図9. 配向膜を用いた試料の作製

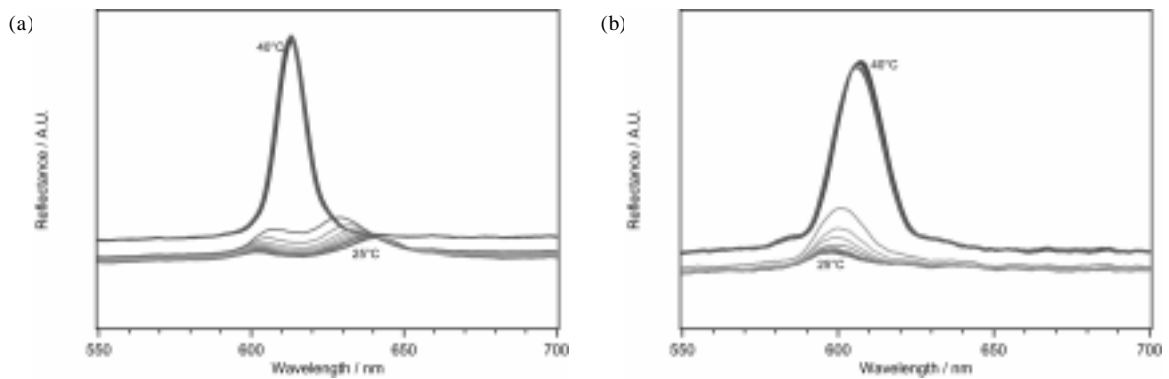


図 10. 配向膜を用いた反射スペクトルの 1 ことの変化 (a)水平配向、(b)垂直配向

で、逆オパール膜を作製した後、配向膜を塗布したガラス基板ではさみ、空隙に液晶を導入した試料を作製し、測定を行った（図 9）。

測定結果を図 10 に示す。水平配向の処理をおこなった試料では Peak 1 と Peak 2 の両方が、垂直配向の処理をおこなった試料では Peak 1 のみが観察され、上述の仮定が適切であることを示している。配向膜により液晶の配向を制御した後も反射スペクトルのピークが弱い原因は、配向膜の影響が膜の付近の液晶に限定され、逆オパール全体にわたって配向をそろえることができていないためであると考えられる。

さらに、水平配向処理を行った試料から観察された 2 個のピークを、偏光板を用いることにより分離することを試みた。液晶の配向軸にそった偏光のみを通した場合は n_e のみ、配向軸と垂直な偏光のみを通した場合は n_o のみを感じると考えられる（図 11）。試料と入射光との間に偏光板を置き、偏光板を適切な角度に回転させ、液晶の配向軸と平行、あるいは垂直な成分のみが試料に入射するように測定を行った。

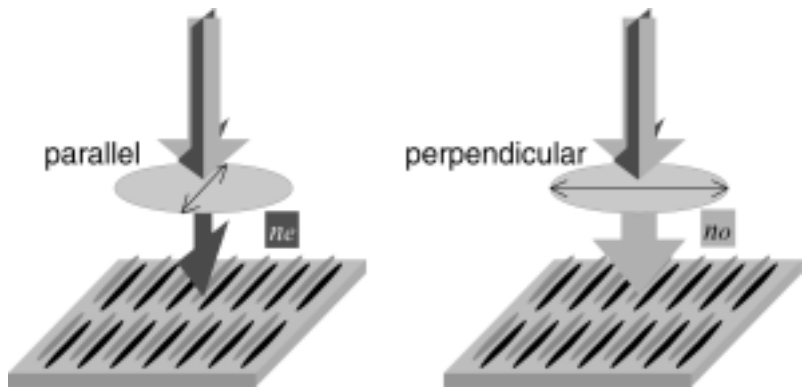


図 11. 偏光板を用いた場合に感じる屈折率

測定結果を図 12 に示す。偏光板を用いていない場合の反射スペクトル（図 10(a)）と比較すると、液晶分子に平行な偏光が入射するように偏光

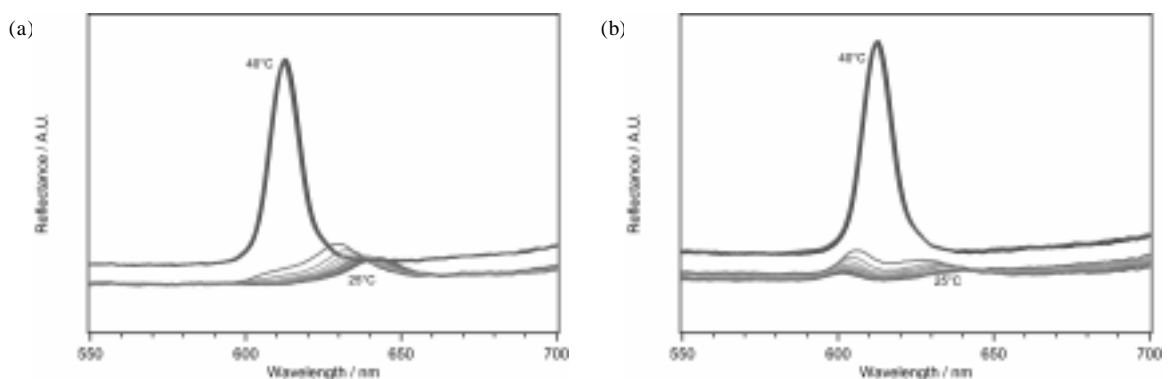


図 12. 偏光板を用いた場合の、反射スペクトルの 1 ことの温度変化 (a) 液晶分子に平行な偏光、(b) 液晶分子に垂直な偏光

板を設置した場合は Peak 1 のみが現れ、Peak 2 は現れなかった。一方、液晶分子に垂直な偏光が入射するように偏光板を設置した場合は、Peak 1 が弱まり、Peak 2 が強く観察された。この結果は、これらの 2 個のピークが液晶の配向によるものであるという仮定を支持しているとともに、液晶の配向制御と偏光との組み合わせにより、ピーク波長の変化を実現する可能性を示している。

4 . 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。

また、液晶の有効屈折率の評価などにより、逆オパール膜の空隙における液晶の状態についての検討を行い、上記の光学特性変化の機構を明らかにすることに成功した。さらに、明らかになった機構に基づき、液晶の配向制御により光学特性を変化させることに成功し、反射スペクトルのピーク波長を大きく変化させることができる可能性を持った材料を作製することができたといえる。

【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)