

研 究 報 告 書

「ランダム構造内の欠陥領域を利用した光局在モード制御」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研 究 者：藤原 英樹

1. 研究のねらい

ナノ粒子の凝集体や基板表面のラフネス等に代表される波長オーダーの不規則な屈折率分布をもつランダム構造では、光の多重散乱とその干渉効果により光局在現象が誘起され、この光局在に起因したレーザー発振や増強自然放出、光双安定、ホールバーニング等に関する研究が盛んに報告されている。この構造は、従来の周期性や対称性のきれいな共振器構造とは異なり、散乱体の凝集や表面ラフネスを利用する事で簡単に作製が可能であるという利点を持ち、光触媒反応や光電変換、面発光素子・センサー等の大面積化や高機能化を必要とする光デバイスや表面構造向けの簡便な光反応場として近年注目を集めている。しかし、特徴であるランダムさのため、光反応場として使用する上で重要となる局在位置や局在周波数あるいは入出力の制御が困難であるといった応用上の問題点を持つ。そこで本研究では、無秩序な構造を持つために光局在モードの制御が困難なランダム構造において、構造中に散乱体を配置しない欠陥領域を設けるだけの簡便な局在モード制御方法を提案し、ランダム構造を用いた光デバイス・光反応場の実現に向けた指針の確立する事によって、簡便・安価に作製可能な新規な光反応場を実現する事を目的とした。

2. 研究成果

欠陥領域を利用したランダム構造内の局在モード制御(図1)を実現するための制御指針の確立および検証を行うため、以下の様な研究課題に取り組んだ。

(1)ランダム構造内局在モードの空間・周波数制御条件に関する数値解析

レート方程式を導入した2次元時間領域差分(FDTD)法を用い、数値解析的に欠陥領域に束縛される局在モード特性の定性的な解明を試みた。図2に示す様な点状あるいは導波路状の

欠陥構造を含んだ2次元ランダム構造モデルを作成し、その内部に誘起される局在モードの発生条件について、散乱体屈折率やサイズ、充填率等の構造パラメータが及ぼす影響について検討を行った(図2、3)。その結果、最適な充填率(～50%)において、散乱体サイズに依存して周辺ランダム構造の透過ディップ帯がシフトし、これに応じて現れる長寿命の局在モードの共鳴周波数が変化する様子を確認した(図3)。また、これらの共鳴周波数における強度分布を計算した所、図2に示す様に欠陥領域に強く束縛された局在モードが現れる事を確認

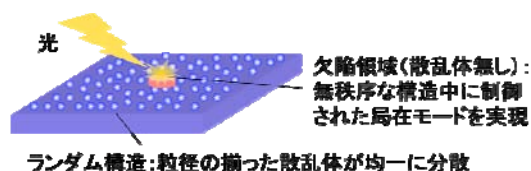


図1 欠陥領域を用いた光局在モード制御の概念図。周辺ランダム構造の反射特性と一致した周波数において欠陥領域に束縛される局在モードを誘起する。

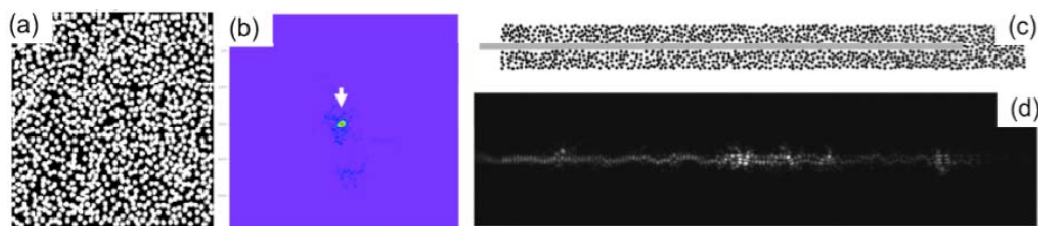


図2 欠陥領域を持つランダム構造の(a,c)数値解析モデルと(b,d)共鳴周波数における強度分布。

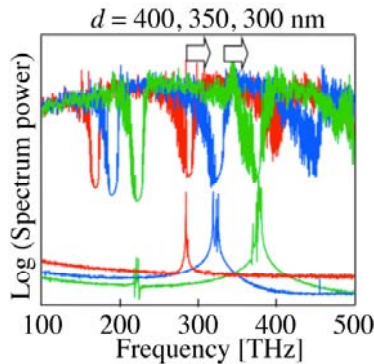


図3 共鳴スペクトル(下線)と周辺ランダム構造の平均透過特性(上線)の散乱体サイズ依存性.

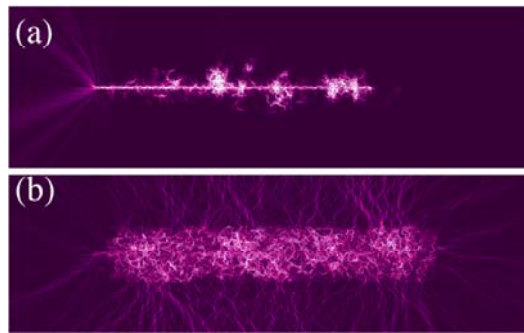


図4 導波路欠陥をもつランダム構造におけるランダムレーザ発振の利得中心周波数依存性. 利得の中心周波数が(a)共鳴、(b)非共鳴条件の場合.

し、非共鳴条件下では、空間全体に広がった分布を示す事を明らかにした。これらの結果から、欠陥に束縛される局在モードの共鳴周波数や強度分布、入出力特性が、散乱体サイズや屈折率によって制御可能である事を示し、欠陥領域に空間的に束縛された局在モードを実現できる事を明らかにした【主要論文1、3、5】。

また、これらの構造において、光反応の代表例としてレーザー発振特性の解析を行った結果、利得スペクトルとランダム構造内の局在モードの周波数特性が一致する場合、欠陥に局在したモードにおいて優先的にレーザー発振が誘起される様子を確認し、ランダム構造内において制御された光反応誘起が可能である事を示唆した(図4)【主要論文1】。これらの結果から、ランダム構造内の欠陥領域による局在モード特性の制御が可能である事を示し、局在モードを制御する為に重要な構造パラメータの設定指針を得ることに成功した。

(2)実験的アプローチによるランダム構造内局在モード制御手法の評価

本手法の実験的な検証用の試料として、シングルモードファイバーを加熱延伸し、直径が2 μm 程度のテーパファイバを作製した後、その周辺に散乱体として直径100nm程度の半導体ナノ粒子を塗布する事で、欠陥導波路構造を有するランダム構造の作製を行った。実験では、テーパファイバの片側より白色光を入射し、テーパファイバから透過した光の透過スペクトルを測定し、散乱体塗布前の透過スペクトルで割算する事により、散乱体を塗布したテーパファイバの透過率スペクトルを得た(図5)。散乱体を塗布したテーパファイバでは、透過率ピークが550nm付近に現れる様子を確認し、一方、これとは別に用意した同じ散乱体の薄膜の透過率スペクトルを測定したところ、同様に550nm付近に透過率のディップが現れ、散乱体を塗布したテーパファイバ構造における透過率スペクトルの透過バンドと良く一致する事が分かった。また、散乱体のサイズや種類を変えた場合(図5右図)、これらの透過バンドとディップとも新たな周波数帯にシフトし、散乱体サイズや屈折率に依存して透過バンドが変化する様子を確認した。この結果は、定性的な数値解析結果(図6)とも良く一致する事から、周辺ランダム構造が周波数特性をもつミラーやフィルターとして働いた結果、散乱体薄膜の透過率ディップに対応する周波数帯の光のみがランダム構造内のテーパファイバを透過したものと解釈でき、実験的に局在モード制御の可能性を示唆する結果を得る事に初めて成功した【論文準備中】。また、ZnO微粒子散乱体を塗布したテーパファイバに、励起光(355nm, 100ps, 1kHz)を入射し、そのテーパファイバ端面から

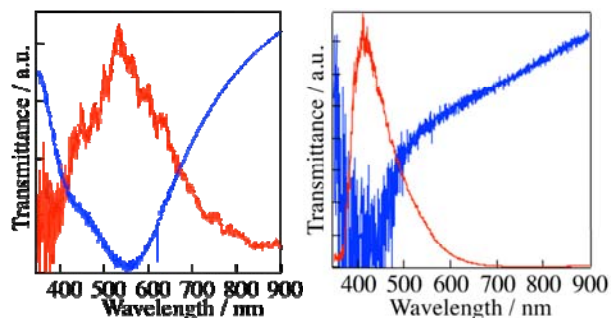


図5 散乱体(左図:平均粒径150nm、右図:平均粒径100nm)塗布テーパファイバの透過スペクトル(赤線)と同じ粒径の散乱体薄膜の透過スペクトル(青線)。

数値解析モデル

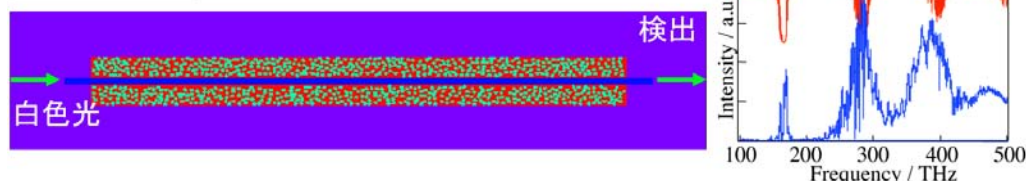


図6 左図: 散乱体を塗布した導波路構造の解析モデル(散乱体: 直径 400nm、屈折率 2.6、導波路: 幅 900nm、屈折率 1.5)。右図: その透過率スペクトル(青線)と散乱体フィルム透過率スペクトル(赤線)。

の ZnO 微粒子に起因したレーザー発振スペクトルの測定を行った(図7)。その結果、励起光強度の増大に伴い、ファイバ自身からのブロードな発光の増大に加えて、波長 382nm 付近において ZnO 微粒子散乱体からのレーザー発振を同時に観測する事に成功した。同じ励起光強度における ZnO 微粒子散乱体薄膜でのレーザー発振測定では、マルチモードのレーザー発振が観測されるのに対して、散乱体塗布テーパファイバではほぼ単一モードの発振を確認することが出来、導波路欠陥を介した入出力制御および局在モード制御の可能性を示唆した結果を得る事が出来た【論文準備中】。しかしながら、散乱体サイズに依存した発振モード変化等の周波数領域における局在モード制御の実験的な検証までには至っておらず、今後の課題となっている。

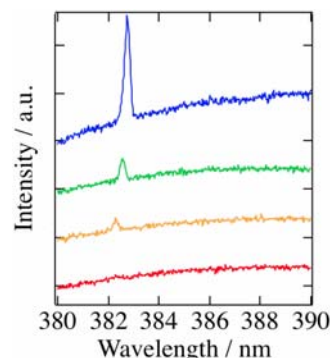


図7 ZnO ナノ粒子を塗布したテーパファイバにおけるレーザー発振スペクトルの励起光強度依存性。

(3) 金属ランダム構造への本手法の拡張

本提案手法は光の波動としての特性に基づく現象であるため、近年高い注目を集めている金属表面ラフネス等の金属ナノ構造中の表面プラズモンへの応用も期待できる。そこでランダム構造の光閉じ込め効果と金属構造のプラズモン共鳴効果の相乗効果を狙って、本提案手法の金属ランダム構造への拡張を試みた。

金属ナノ構造の解析のため、ドルーデ・ローレンツモデルを Recursive Convolution scheme 法(RC 法)により FDTD 法に導入したプログラムを作成した。金円柱(直径 40~200 nm)が 5 μ m 四方の領域内にランダムに分布し、その中心に直径 300nm、屈折率 1.5 の欠陥領域を配置した2次元ランダム構造を作成し(図2(a)と類似した構造)、欠陥におけるスペクトルとプラズモン共鳴周波数における強度分布の計算を行った。その結果、TM 励振(紙面垂直)では、単に誘電体ランダム構造に吸収の効果が重畳したような結果となり、誘電体構造と同様に欠陥に束縛された Q 値の低い局在モードが現れる様子を確認した。一方、TE 励振(紙面平行)

では、TM 励振時とは異なり、散乱体表面に垂直な電場振動方向成分が存在する事から、スペクトル中にプラズモン吸収によるブロードなピークが現れる様子を確認した(図8)。この周波数における強度分布を計算した所、TE 励振にお

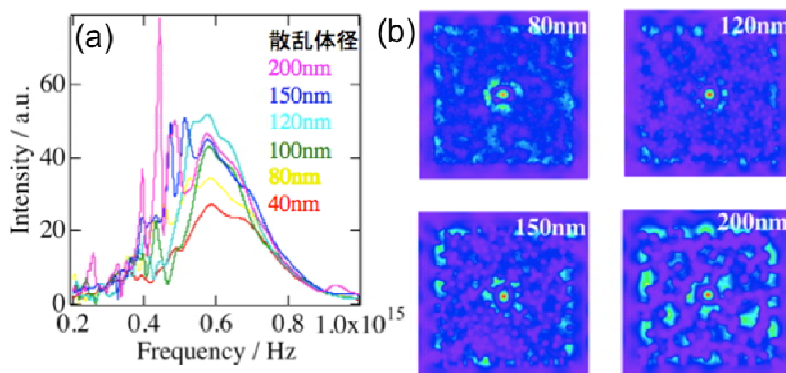


図8 中心に点欠陥をもつ金属ランダム構造の(a)欠陥におけるスペクトルと(b)570THzにおける強度分布のサイズ依存性。図中の数字は散乱体サイズを表す。

いても欠陥領域に強く束縛された局在モードが現れる事を確認し、散乱体サイズ応じて欠陥中の局在場強度が変化する様子も確認できた【論文準備中】。また、欠陥の重要性を確認する為に、同じ条件で作成した2次元ランダム構造の中心に欠陥を配置した場合と配置しない場合で同様に解析を行った。図9は 570THz における強度分布を示しており、欠陥における最大値で規格化している。結果から、欠陥の無い場合

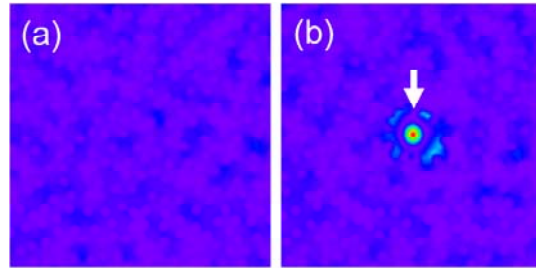


図9 (a)欠陥領域のを持たない2次元ランダム構造と(b)欠陥領域を持つ2次元ランダム構造の周波数 570THz における強度分布。

に比べて、明らかに欠陥領域に強い局在場が発生している事が分かり、本手法が金属ランダム構造においても適用可能である事が示唆されている。特に、円柱のプラズモンを強く励起すると期待される TE 励振において、この様な局在モードが確認できた事は想定外の結果であり、プラズモン共鳴効果とランダム構造の光閉じ込め効果の相乗効果を期待できると考え、現在更なる解析を継続中である。

3. 今後の展開

さきがけ研究では、主に数値解析的な手法により無秩序な構造であるランダム構造内に誘起される光局在モードの新たな制御方法の提案及びその制御指針の確立を行った。得られた結果からは、構造中に欠陥を設けるだけの簡単な手法により無秩序な構造の中から制御された機能の抽出が可能である事を示唆しており、光局在現象に関する学術的な興味だけでなく、太陽電池電極や光触媒フィルム、面発光素子、表面センサー等といった機能性表面構造あるいは光反応場等へのさらなる応用展開が期待される。今後の研究展開では、これらの応用展開を実現するため、次の2点について重点的に研究を進めていく予定である。

(1) 本手法の実験的実証とその応用展開

さきがけ実施期間中では、本手法の実験的検証を行うため、導波路欠陥構造を持つランダム構造として散乱体を塗布したテーパファイバでの透過率測定から局在モードの検証を試みた。しかしながらこの方法では、有用な長寿命の局在モードと短寿命のリーキーな局在モードを分離する事が困難であり、長寿命の制御された局在モードの直接的な検証には至っていなかった。このため今後の目標としては、誘電体ランダム構造内の欠陥領域に束縛された局在モードの実験的な実証を目指して、長寿命の局在モードに起因したレーザー発振等の非線形光学現象の観測を行う事によって、欠陥領域に束縛された長寿命の局在モードの実験的な検証を目指す予定である。特に散乱体サイズに依存した発振波長変化や顕微分光イメージングシステム【主要論文4】による発振強度分布の観測により、数値解析的な検証だけでなく、実験的にも本手法が実現可能である事を示す事が重要であると考えている。この目的のため、結晶成長技術を用いて、数値解析モデルと同じ分布の半導体ナノコラム構造の作製し、レーザー発振の測定結果と数値解析結果の直接比較を検討している。

また、レーザー発振等の実験により本手法を実証できれば、その応用に関する展開を狙って行きたいと考えている。特に本手法により制御したランダムな表面テクスチャ形状を検出器等の表面に作製し、顕微分光イメージングシステムを用いて、光照射位置毎の光電流を測定する事で検出感度の場所依存性と欠陥との相関関係を明らかにしたいと考えている。このような研究を通じて、太陽電池や検出器表面のランダム構造による光電変換効率の向上等を図って行く研究につなげたいと考えている。

(2) 金属ランダム構造への本手法の展開・応用

金属構造への本手法の展開に関しては、さきがけ研究期間内に、数値計算手法の確立と

典型的な金属ランダム構造内欠陥における光局在の有無の検証までを目指している。これまでの結果からは、欠陥に束縛された局在モードの存在を示唆するデータを得ており、金属構造への本手法の展開が可能である事を示している。しかしながら、誘電体のランダム構造とは異なる局在モードの制御指針が必要であることも同時に示唆されている。このことから次のステップとして、金属ランダム構造での局在モード制御方法の指針について数値解析的に検討を行うため、散乱体サイズや欠陥サイズ等の構造パラメータに対する欠陥領域に束縛された局在モードの特性評価を行っていく予定である。

また、数値解析的なアプローチだけでなく、実験的な検証も目指しており、金属ナノ粒子と欠陥として高分子ナノ粒子を高密度に同時に分散した試料を作製し、欠陥領域（高分子ナノ粒子）における局在モード分布の測定を試みる予定である。全反射照明により励起した試料を、その局在場を原子間力顕微鏡の探針で走査し、局在場の散乱光をロックイン検出する事により、欠陥領域に束縛された局在モード分布の直接観察を行う予定である。既に原子間力顕微鏡をベースとした散乱型の近接場顕微鏡の構築を行い、金ナノダイマー構造中の局在場の直接観察に成功しており【主要論文2】、本システムを用いて金属ランダム構造中の局在モードの直接観察を行い、本提案制御手法の実験的な検証を目指す予定である。

これらの2つの課題の基礎研究を重点的に行う事によって、次への課題として、さきがけ研究計画当初に予定していたように、プラズモン効果とランダム構造の光閉じ込め効果の相乗効果を狙った発光増強や光反応増強につながる応用展開（例えば、太陽電池、面発光素子、検出器、触媒反応等への感度向上のための表面構造としての応用）を狙った研究に着手する。このため、一部の研究テーマは既に、本さきがけ研究をベースとした応用・検証を狙った研究テーマとして科研費等に申請中あるいは採択済み（科研費若手研究(A)(H22～H24)）である。

4. 自己評価

当初の計画では、欠陥領域を用いた局在モード制御（周波数・位置）方法の確立を目的とし、(1)局在モード制御指針の確立、(2)ランダム構造を用いた光局在モード制御方法の検証、(3)本手法を用いた光反応増強効果の検証、の3つを主要な研究目標として位置づけ、さきがけ研究期間内において、数値解析的および実験的の両面から研究を進めた。

課題(1)については、数値解析的にランダム構造中の局在モードの構造パラメータ依存性について検討し、局在モードを制御するための構造パラメータの設定指針を得る事に成功した。また、プラズモン共鳴との相乗効果を狙った金属ランダム構造への本手法の拡張に関しても、欠陥領域を利用する事によって欠陥に束縛された局在モードが現れる事を示し、金属特有のプラズモン共鳴効果と強く関係している事を示す事に成功した。これらの結果から、課題(1)については完了し、局在モード制御の為の指針を確立出来たと考えている。

課題(2)については、導波路欠陥を持つランダム構造の数値解析結果との比較を行うため、試料として半導体微粒子を塗布したテーパファイバの透過特性の評価を行い、その結果、周辺散乱体薄膜の透過特性と散乱体塗布テーパファイバの透過特性が相補的な関係にある事を示し、ランダム構造内の局在モード制御に向けた検証の端緒を開く事に成功した。また、同じ試料において、ランダムレーザー発振の観測にも成功し、欠陥領域を介した光入出力制御の可能性についても検証を行う事が出来た。しかしながらこれらの実験では、ランダム構造中の欠陥領域が平均的な透過特性に及ぼす影響を示唆するにとどまり、欠陥を利用した局在モード制御に関する完全な検証を行う所までには至っていない。そこで数値解析との直接比較を目指して、結晶成長技術によりランダムに配置したナノコラム構造の作製、及び、金ナノ粒子高密度分散膜の作製を本学内共同研究として開始しており、今後、レーザー発振現象の観測や顕微分光イメージングによる局在場の直接観測を行う事によって、本手法の実験的な検証を完了する予定である。よって、課題(2)については、実験的な検証用試料の作

製を行い、ランダム構造の透過特性と欠陥領域における局在モード特性間の相関を実験的に示唆する所までは到達できたが、局在モード制御技術の完全な検証にまでは至っておらず、今後の課題となっている。

課題(3)については、課題(2)の検証が完全には完了していないため、残念ながら研究期間内に具体的な応用展開を図る所までには到達出来ていない。本手法の有用性を示す為には、具体的な応用例や実験的な提案が必要不可欠であると考えており、このため現在、他研究費を用いての研究継続を図っており、今後の継続研究課題としたいと考えている。

本手法の応用展開を図る為には、具体的な応用例の実験的な提示が必要不可欠であるとの認識が有ったにも関わらず、課題(3)にまで到達できなかったことが悔やまれる。方向性としては妥当であったと考えているが、研究計画のペース・量としてはもう少しテーマや狙いを絞るべきであり、早期の計画修正や共同研究等の展開について考慮すべきであった。しかし上述の様に、課題(1)及び(2)については、ほぼ完了することができ、最大の目標である“欠陥領域を用いた局在モード制御(周波数・位置)方法の確立”に関して研究期間内に十分な進展が有ったと自負しており、本さがけ研究により提案アイデアの貴重な端緒を開く事が出来たものと考えている。このため、今後の研究継続により、応用や研究展開の幅を広げる事が出来るものと期待している。

5. 研究総括の見解

波長オーダーの不規則的な屈折率分布をもつランダム構造では、光の多重散乱とその干渉効果により光局在現象が誘起されるが、その特徴であるランダムさの存在のため、局在位置や局在周波数の制御や入出力の制御が困難であった。藤原研究者は、ランダム構造内に欠陥領域を導入することで局在モードを制御し、ランダム構造を用いた光デバイスや光反応場の実現に向けた指針を得ることを目標に研究を展開した。2次元の誘電体のランダム構造内に欠陥部を導入した系について数値解析と光透過実験を並行して行い、局在モード制御のための構造パラメータの設計指針を得た。又、金属のランダム構造体へもモデルを拡張し、プラズモン共鳴効果とランダム構造による光閉じ込め効果の相乗効果発現について議論した。

ランダム構造へ欠陥構造を導入した系は実験的には困難な系であるが、数値解析の併用により、分かりやすい結果を示すことができた点は高く評価できる。今後はこれまでの知見を生かして、ランダム構造の光閉じ込め効果をより高度に発現できるデバイス構造の探索と、誘電体から金属、半導体へと用いる物質系の拡張にも期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Takumi Ikeda, and Keiji Sasaki, “Numerical analysis of random lasing properties in a waveguide defect within a random structure”, Jpn. J. Appl. Phys. 49 , 112002 (2010).
2.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Yoshito Tanaka, Hiroyasu Ishiguro, Atsushi Saito, and Keiji Sasaki, “Direct Observation of Localized Fields in Nanogaps between Metal Particles Using a Scattering-Type Near-Field Microscope”, Appl. Phys. Express 2 , 102002 (2009).
3.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Yosuke Hamabata, and Keiji Sasaki, “Numerical analysis of resonant properties of a waveguide structure within a random medium”, Opt. Express 17 , 10522-10528 (2009).
4.	Takashi Chiba, <u>Hideki Fujiwara</u> , Jun-ichi Hotta, Shigeki Takeuchi, and Keiji Sasaki, “Dynamical Analysis of Triplet Lifetime of Single Molecules by a Photon Interdetection Time Analysis Method”, J. Phys. Chem. C 113 , 11652-11656 (2009).
5.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Yosuke Hamabata, and Keiji Sasaki, “Numerical analysis of resonant and lasing properties at a defect region within a random structure”, Opt. Express 17 , 3970-3977 (2009).

(2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

その他の論文・著作物

1. Hideki Fujiwara, Hiroki Ohta, Takashi Chiba, and Keiji Sasaki, “Temporal Response Analysis of Trap States of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on a Thin Metal Substrate”, J. Photochem. Photobio. A (2011), Accepted.
2. 藤原英樹、池田匠、笹木敬司、「欠陥領域を用いたランダム構造内の局在モード特性制御」、光学, 39 巻 9 号(特集:局在現象に見る光の物理), p.431-436 (2010).

招待講演

3. Hideki Fujiwara, Yoshito Tanaka, Hideaki Takashima, and Keiji Sasaki, “Analysis of photon-localization within integrated functional structures using narrow-band laser microimaging spectroscopy”, The 3rd Taiwan-Japan Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, Silks Place Taroko Hotel, Hualien, Taiwan (2010).
4. 藤原英樹, “微小共振器構造を用いた光増強反応場の構築”, 分子科学研究所研究会、分子研、岡崎市 (2010).
5. 藤原英樹, “ランダム構造利用した光増強反応場の構築”, 第 2 回環境・生体に関わる物理・化学の研究会、琉球大学、沖縄 (2010).