

ランダムフォトリックナノ構造における 希土類イオンの空間選択的価数制御

京大院工 ○藤田晃司・太橋良太・村井俊介・中西和樹・平尾一之

1 緒 言

光の波長程度の大きさをもつ誘電体がランダムに分散された系に光を入射すると、その光は誘電体により多重散乱をうける。散乱強度の増加に伴い光が媒質内にとどまる時間は長くなり、極限的には干渉効果により光の局在が起こる。多重散乱による光の局在現象は低閾値レーザーや低損失導波路に応用できる可能性があり注目されている。演者らはこれまで、多重散乱体としてゾルゲル法由来の多孔体を用い、細孔径および気孔率により散乱強度を制御する研究を行ってきた¹⁾。

近年、微粒子粉末における多重散乱と光化学反応物質を組み合わせると新規なホールバーニング効果が得られることが報告された^{2,3)}。これは、従来の不均一幅を利用するホールバーニングと異なり、光の干渉パターンを3次元的に記録するものである。ホール形状の温度依存性がほとんどなく、室温でも深いホールが形成されることから、高密度記録媒体となる可能性がある。しかし、散乱体として粉末を用いる場合には、系の構造制御が厳密でなく、散乱強度の制御も不十分であった。

本研究では、ゾルゲル法により Sm^{2+} を導入した多孔体を作製し、その発光特性を調べた。また、 Sm^{2+} の光照射による価数変化と光の多重散乱を組み合わせることでホールバーニング効果の観測を試みた。散乱媒質としての一体型多孔体は、微粒子形状とは異なり、取り扱いが簡便で、散乱強度の制御が可能な新規な形態の光学材料として位置付けられる。 Sm^{3+} は Al^{3+} との共存下において Sm^{2+} へ還元されることが知られているため⁴⁾、まず Al_2O_3 - SiO_2 系におけるモルフォロジー制御に関して詳細に検討した。

2 実験

2.1 試料作製 Si アルコキシドとして tetramethoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、Al アルコキシドとして aluminium sec-butoxide ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) を用い、ゲルを作製した。 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ は室温で粘度が非常に高いため、重量比で2倍の sec-BtOH を混合して使用した。酸触媒として 2M 硝酸を用い、相分離を誘起するためにポリエチレンオキシド(PEO、平均分子量1万/10万)を用意した。まず、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ と $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ - sec-BtOH 混合溶液を所定量混合し、氷冷下であらかじめ PEO を溶解させておいた硝酸水溶液を加え、30分間攪拌、混合した。得られた均一溶液を密封容器中、40℃または60℃恒温槽にてゲル化させ、24時間エージング後、60℃にて乾燥させた。得られた試料に対し、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行い、水銀圧入測定により細孔径分布を調べた。出発溶液に $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を混合し、 Sm^{3+} 含有多孔体を作製した。得られた多孔体を800℃、2時間焼結した後、還元雰囲気下(5% H_2 -95%Ar)で熱処理

(800℃, 2時間)を行い、 Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元を試みた。

2.2 光学測定 Ar⁺レーザーを励起光源として還元処理前後の発光スペクトルを測定した。還元処理後の希土類イオン含有多孔体に対してローダミン6G色素レーザー(580nm, 30mW, 1min.)を照射後、波長を走査しホールの測定を行った。

3 結果および考察

酸触媒として 0.01M 酢酸を用いた場合、わずか 1mol% の Al 添加によってもゲル化時間が大幅に増加し、目的とする多孔構造を得ることができなかった。次に 2M 硝酸水溶液を用い同様の実験を行ったところ、適度な速度でゲル化し、ゲル骨格とマクロ孔がお互いに絡み合った多孔構造(共連続構造)を得ることに成功した(Fig. 1)。酸触媒がゲル化挙動に及ぼす影響を調べるため出発溶液中における反応開始からの pH の経時変化を測定した。その結果 0.01M 酢酸を触媒として用い

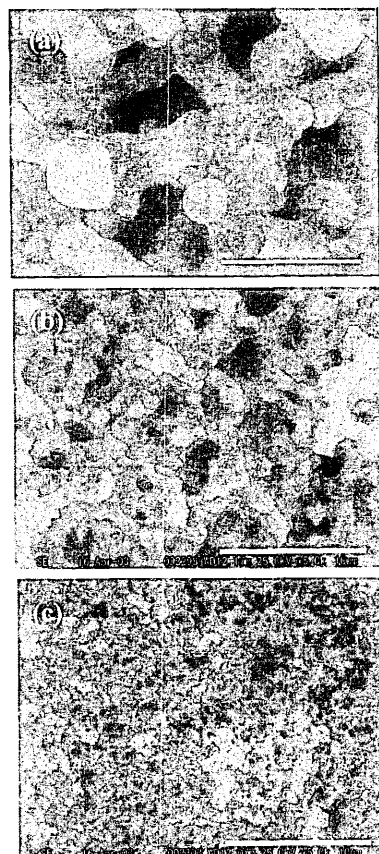


Fig. 1: SEM photographs of the dried gel samples. Starting composition ; 2M HNO_3 10ml, TMOS 4.75ml, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 432 μl , sec-BuOH 864 μl , and PEO (a) 0.75g, (b) 0.85g and (c) 0.95g, respectively. Bars = 10 μm .

た場合、Al アルコキシドを加えることによって反応溶液の pH が 4 付近から 3 付近へと低下することがわかった。これは溶液中で酢酸アンモニウムが生じ、水素イオン濃度が上昇したためであると考えられる。シリカの等電点が pH2~3 であるので、この溶液のゲル化速度は非常に遅い。これは観察結果と一致する。これに対し 2M 硝酸を用いた系の pH は 0 付近であり、適度な反応速度を保てることがわかった。

相分離を誘起する水溶性高分子として分子量 1 万の PEO を用いた場合、アルコキシド全体に対する Al アルコキシドの比が 5mol% までの領域で幅広い PEO 濃度の出発組成に対し共連続構造を得ることができた (Fig. 2)。また、Al 量の増加に伴いゲル化時間が長くなった。これは Al 量の増加に伴い溶液中の BuOH 濃度が上昇し、アルコキシドの加水分解・重縮合が抑制されるためであると考えられる。Al アルコキシドの比が 10mol% になると、共連続構造を得られる組成範囲は狭くなる。これは BuOH の増加に伴い溶媒相の体積分率が増え、ゲル相の断片化が起こりやすくなるためである。

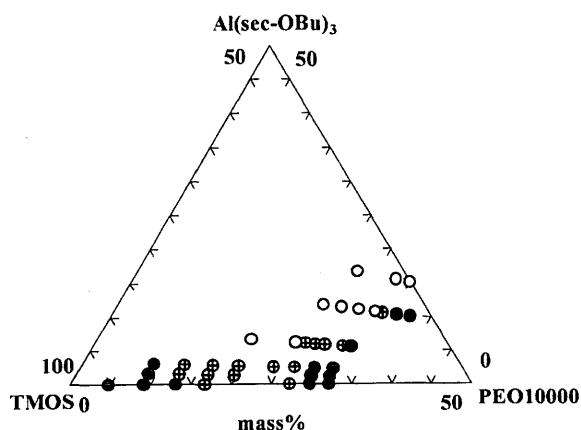


Fig. 2: Relation between calculated solution composition and resultant gel morphology for PEO10000 systems. ○: particle aggregates, ●: nanoporous, and ⊕: co-continuous.

より高濃度の Al 添加を実現するために、分子量 10 万の PEO を用いた多孔体の作製も試みた。ゲル化時間の短縮のためゲル化温度を 60℃とした。Al アルコキシドの比が 10mol% の系においても幅広い組成で共連続構造を得ることに成功した。これは分子量 10 万の PEO は粘度が高く、分子量 1 万の PEO に比べてゲル化前のドメインの断片化を抑制するためであると推察される。

出発溶液に $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、Sm 含有 Al-Si 系共連続構造を作製した。Sm 添加による共連続構造の変化はほとんど見られなかった。焼結後の発光スペクトルより Sm^{3+} が骨格内に取り込まれていることが確認された。還元雰囲気下で熱処理を行った後の発光スペクトルには Sm^{2+} の遷移に帰属されるピークが観測され、 Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元が確認された (Fig. 3)。 Sm^{2+} のピーク強度は Al 添加量の増加に伴い増大した。これは Sm イオンのクラスタリングが抑制されていることに

加えて、Al 添加により媒質のガラス塩基度が減少し Sm^{2+} の安定度が上昇したことに起因する。

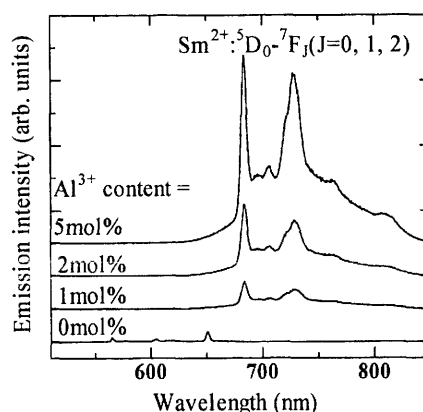


Fig. 3 Emission spectra of Sm^{2+} -doped $x\text{AlO}_{3/2}-(100-x)\text{SiO}_2$ macroporous media ($x=0, 1, 2$, and 5).

還元処理後の共連続多孔体を用いて、室温にて多重散乱に基づいたホールバーニング効果の測定を行った。580nm の書き込み光の照射後、励起スペクトルにホールが書き込まれることを確認した (Fig. 4)。これは、書き込み光が多重散乱体中で干渉し、 Sm^{2+} が空間選択的に価数変化を起こした結果、書き込み光と励起光が一致したときのみ Sm^{2+} の発光の減少が起こるためである。

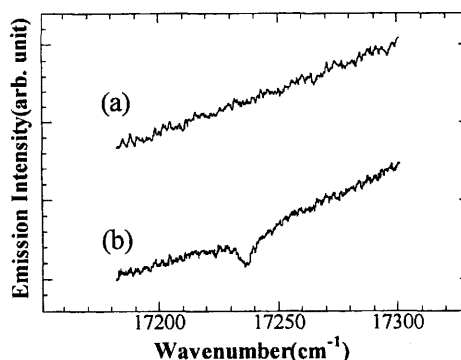


Fig. 4: Excitation spectra of Sm^{2+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ macroporous media (a) before and (b) after the laser irradiation at 580 nm.

参考文献

- 1) S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi, and K. Hirao, J. Non-Cryst. Solids, (2004) in press.
- 2) A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, and T. Kushida, Phys. Rev. Lett. **83**, 1598 (1999).
- 3) K. Fujita, Y. Ohashi, and K. Hirao, Opt. Lett. **28**, 567 (2003).
- 4) M. Nogami and Y. Abe, J. Appl. Phys. **80**, 409 (1996).