

コロイド結晶における非線形光電変換を用いたフォトニクス素子

Photonics Devices by Nonlinear Electro-Optical Conversion of Colloidal Crystals

助教授 土田 亮

Akira TSUCHIDA, Associate Professor

岐阜大学工学部

Faculty of Engineering, Gifu University

Electro-optic properties of colloidal crystals of monodispersed polystyrene and silica spheres in an exhaustively deionized aqueous suspension have been studied by reflection spectroscopy using many types of optical cells with electrodes. Acoustic shear waves are induced inside and even outside the electrodes, where the electric field is absent. Modulation effects such as phase delay, change in the amplitude, and harmonics generation are observed. The phase differences observed around the cell are explained by the symmetric structure of the shear waves. The importance of the synchronous fluctuation of the colloidal spheres mediated by the expanded electrical double layers in the crystal lattice, and the transformation between two subphases of lattice structures, fcc and bcc, is emphasized for the fabrication of nonlinear photonics devices.

1. 研究目的

粒径が 100 nm 前後の単分散ポリスチレンラテックスやシリカ粒子を水などの極性溶媒に希薄濃度分散し、イオン交換樹脂で十分に脱塩すると巨大なコロイド単結晶を発現することができる。コロイド粒子は一般に負に帯電し、その周囲の電気二重層の斥力反発とブラウン運動によりコロイド結晶は形成される。電気二重層は粒径 100 nm のコロイド粒子に対して 1 μm 近くにも発達できるため、コロイド結晶の結晶弾性率は金属結晶のそれとくらべると非常に小さい。ここに電場印加などの外部刺激を与えると結晶格子が可逆的に応答する。コロイド結晶に電場を与えると、負に帯電しているコロイド粒子は正極に引きつけられこの付近での粒子間隔は減少し、逆に負極側での粒子間隔は増加する。この様子を模式的に図1に示す。

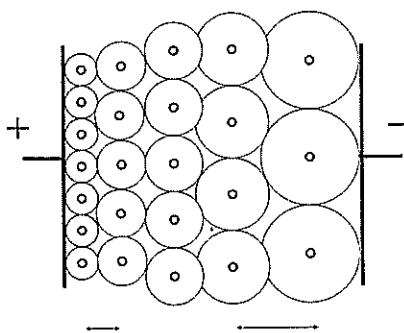


図1 電場中のコロイド結晶
Fig. 1. Colloidal crystals in an electric field

コロイド結晶における粒子間隔はちょうど光の波長オーダーなので、光の回折や干渉により紫外から赤外までの光と相

互作用を持つことができる。外部電場によりコロイド結晶の格子定数を変化させれば光の透過や反射を制御することが可能である。これはいわば溝間隔が電場で可変できる回折格子を実現したことになる。無機結晶等の非線形光学効果として電場により屈折率が変化するポッケルス効果やカー効果などの電気光学効果が有名であるが、コロイド結晶が電場により結晶格子定数を変化させ光と相互作用することは広義の電気光学効果と呼べる現象である。本研究はコロイド結晶という機能性新材料が将来のフォトニクス素子としてどこまで利用可能かを調査する目的で、各種の電極付きセルを製作しコロイド結晶の電場応答に対する基礎的知見を得た。

2. 研究経過

2.1 測定試料

単分散ポリスチレンラテックスはDow Chemical社製、単分散コロイダルシリカは触媒化成工業社製のものを用いた。いずれも陽・陰イオン混合交換樹脂(Bio-Rad)により十分に脱塩を行った。コロイド粒子の粒径は電子顕微鏡(JEOL)、表面電荷は伝導度測定(Wayne-Kerr autobalance precision bridge)により求めた。超純水はミリポア社製のMill-RO、Mill-Qシステムで精製した。

2.2 測定方法

透明電極または白金電極付光学セル(石英またはPyrex製)中にコロイド試料をイオン交換樹脂とともに密封して測定を行った。セル中で最低7日程度脱塩を行った後に測定した。図2に本実験で設計製作した各種の電気光学セルの基本形を示す。a)はセル上下両内面の全面が透明電極となっており、電場と平行方向からの観測が行える。セル厚が1 mm、3 mmの2個を製作した。b)はセル上下両内面の一部が透明電極となっており、電場と垂直方向への波動伝搬を

観測することができる。セル厚は 3、10、20 mm の3個を製作した。c) は内径 30 mm の円筒中央に 10 mm 間隔で計4個の電極を持つタイプである。電極外への波動伝搬を観測するのに用いた。d) はブリッジ型をしたセルで、中央の四角柱の観測部において電場と垂直方向からの測定が行える。電極間隔は 27 mm である。e) は観測部が円柱形のもので、電場と垂直方向から電極内外での測定が行える。電極間隔が 10、15、20、50 mm の4個を製作した。

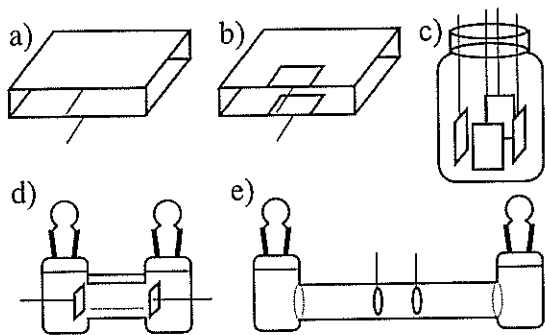


図2 電気光学効果測定用電極付光学セル
Fig. 2. Cells for electro-optic measurements

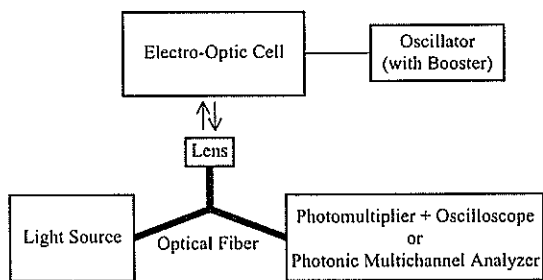


図3 コロイド結晶における電気光学測定
Fig. 3. Schematic representation of electro-optic measurements of colloidal crystals

測定システムの概略を図3に示す。本研究では主に反射スペクトル法を用いて測定を行った。反射スペクトル法は試料に外乱を与えずコロイド結晶の格子間隔を鋭敏・高速かつ簡便に検出できるので、本研究目的には最適である。コロイド結晶からのブラッグピークのうち可視領域に現れるものを図に示した2種類の測定器で検出した。まず、反射光強度の時間変化を鋭敏にとらえる方法として、光電子増倍管 (Hamamatsu) とオシロスコープ (HP) の組み合わせを用いた。次に、ブラッグピーク位置と形状の時間変化を観測する方法として高速反射スペクトル測定装置 (Hamamatsu, PMA-50) を用いた。この装置により最高速約 20 ms おきに数百枚の時間分割反射スペクトルが測定可能である。

プローブ光の光源としては熱線吸収フィルター付きハロゲンランプからの光を石英製の Y 型光ファイバーに導入して用

いた。プローブ光はレンズで光学セル内壁面に 1.5 mm の大きさに集光した。光学セルの電極には電圧発生装置(NF)より正弦波、矩形波の交流電場かまたは直流電場を印加した。測定は全て 25 °C の室温において行った。

3. 研究成果

各種電気光学セルを用いた反射スペクトル測定でコロイド結晶について以下に示すような特性が明らかとなった。

3.1 応答強度・位相差の電場・周波数依存性

電極に正弦交流電場を印加するとコロイド結晶からこれに応答した反射光強度の時間変化が得られる。応答波形の振幅強度に対する印加周波数依存性を調べると、a) の 3 mm 厚のセルにおいて約 0.2 Hz までは一定だがこれを越えると徐々に減少し、約 10 Hz で応答波形が検出できなくなった。またこの応答波形は印加正弦波に対して位相差を生じた。応答は約 0.05 Hz までは位相差無しで追隨していたが、それ以上で位相差の増加がみられた。コロイド結晶の構成粒子はその電気二重層も含めるとサブミクロンオーダーの大きさとなるため、速い周波数変化に対しては追隨できず位相差を生じる。この位相差はセル厚に比例して大きくなるので、薄いセルの利用が速い応答には好ましい。

3.2 波長選択

コロイド結晶を構成するコロイド粒子は一般に負に帯電しているため、電場印加時に正極側では粒子間隔が小さくなり負極側では大きくなる。これに伴い正極側のブラッグピークは短波長シフトし、負極側では長波長シフトする。これはすなわち電場印加により反射光の波長選択ができるということである。透過光についても同様に反射光の補色が電場により変化する。電場によるブラッグピークのシフト量はコロイド粒子濃度にも依存するが、平行板型セルにおいては 50 nm 程度は容易に移動できる。

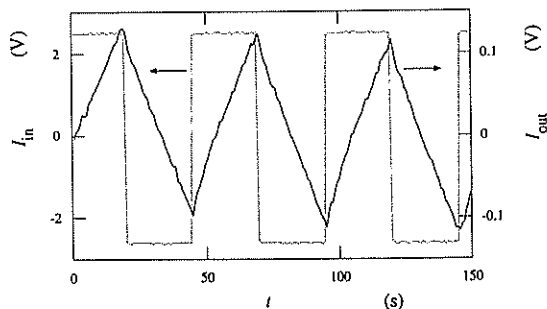


図4 コロイド結晶に矩形電場印加時の三角波応答
Fig. 4. Waveforms of applied square (dotted) and reflection triangle (solid) signals of colloidal crystals

3.3 波形変換

交流電場をコロイド結晶に印加したときの反射光強度の応答は、粒子濃度、セル形状、印加周波数等により様々に変化させることができる。高調波発生については次項で述べる

が、図4に示したのは d) のセルにおいて矩形波電場(点線)印加時に三角波の応答(実線)が得られた例である。電極間隔がある程度大きくコロイド結晶が十分に時間をかけて圧縮できる場合には、粒子運動が疑似定常状態となり反射光強度が直線的に増加・減少する。これが連続して三角波としての応答が得られたのであるが、コロイド粒子と水のみで形成されるシンプルなコロイド結晶系にこのような波形変換能があることは興味深い。

3.4 高調波発生

電極に正弦電場を印加し周波数や電場強度を変化させると、応答波形は正弦波から波形歪みを生じて高調波成分の発生が観測された。高調波成分は印加電場が大きいほど、そして周波数が低いほど大きく寄与した。また、電極の少し外側の領域でよく発生した。これらはいずれもコロイド結晶に大きな変形が与えられている場合である。d) のセルにおいて最適条件下ではほぼ完全な2次高調波を発生させた例を図5に示す。点線が印加正弦波、実線が応答波形である。高調波発生を様々な条件下でフーリエ変換等により解析することで高調波発生メカニズムを検討した。

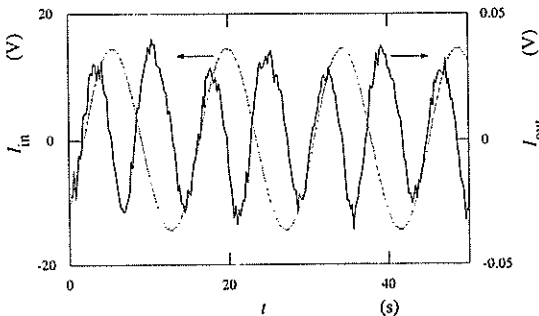


図5 コロイド結晶における2次高調波発生
Fig. 5. Second harmonic generation by colloidal crystals

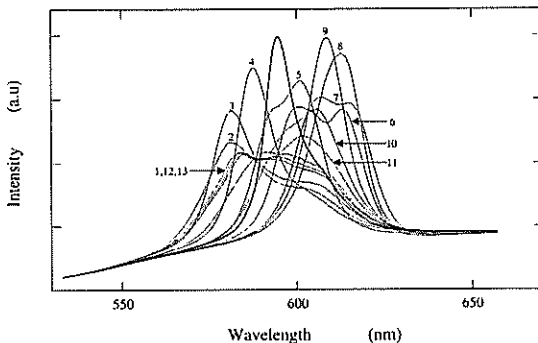


図6 コロイド結晶からの時間分割反射スペクトル
Fig. 6. Time-resolved reflection spectra of colloidal crystals

高速反射スペクトル測定装置による時間分割測定で、コロイド結晶の2つの結晶構造、面心立方格子(fcc)と体心立方格子(bcc)それぞれからのブラッグピークが正弦電場により

異なった動きをしていることが図6に示すように明らかとなった。太線が電場を印加していないとき、1~13の細線が5秒1周期間の時間分割スペクトルを示す。時間の経過にしたがって最初は重なって1個だったピークが2個以上に分裂している様子がわかる。すなわち、疎なbcc結晶の方が密なfcc結晶よりも大きなブラッグピークシフトを生じた。これが高調波発生の一つの原因と考えられる。しかし、結晶系が一つしか存在しない系でも高調波発生が観測される場合があり、コロイド粒子自体にも電場応答の非線形性があると考えられる。応答波形の振幅強度を印加電場に対してプロットすると1次とはならず、これらはコロイド粒子周囲の電気二重層の層構造が電場に対して線形に変形しないためと考えられる。

3.5 波動伝搬

3.5.1 協同的粒子運動

電場印加によるコロイド結晶のセル内での運動を、応答波形の振幅強度と位相差の位置依存性から解析した。c) のセルにおいて電極を様々に組み合わせ電場を印加し、セル周囲側壁360度から反射光強度の測定を行った。セル周囲側壁は電極の外側に当たり、この領域は電場が印加されていないにもかかわらず十分な応答強度が得られた。

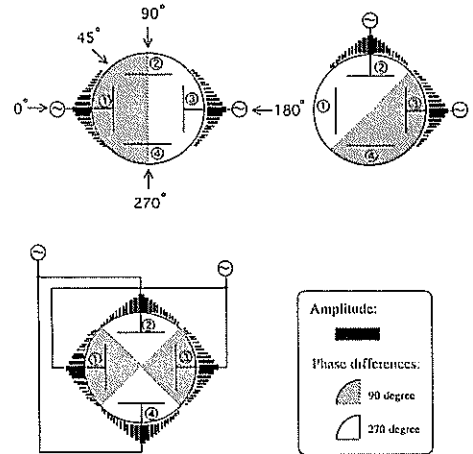


図7 電場印加によるセル内の応答位相差と振幅強度
Fig. 7. Phase and amplitudes changes in the cell caused by the electric field

得られた結果を図7に示す。図はセルを上面から見たところで、3種類の異なる電極組み合わせで電場を印加した。応答はいずれの場合も電極のほぼ中央部分を対称面としてその位相を変え、周囲に棒線の長さで示したように、電極付近において最大の振幅強度を与えた。セル内全部のコロイド粒子が協同運動することにより、個々のコロイド単結晶の動きがセル内全体の運動となったものである。このような効果はd) や e) タイプのセルの応答波位位置依存性からも、電極中央を対称面とする波動運動として観測された。

3.5.2 粘弾性的波動伝搬

電場による結晶の運動は電極外へも粘弾性的に伝搬する。厚み 20 mm の b) のセルにおける電場と垂直方向への波動伝搬を図8に示す。応答強度(A)と位相差(ϕ)を 10 mm 幅の電極から外側へ 20 mm まで示した。強度は電極内の 1/20 程度まで弱くなるがその範囲内では波動応答が観測された。電極から離れるにしたがって位相差が大きくなっているが、これは 90 度/mm で時間に直すと数 mm/s に対応する。この値は結晶弾性率から見積られる弾性波の伝搬よりは2桁近く小さく、粒子の協同運動の伝搬が観測されたと考えられる。

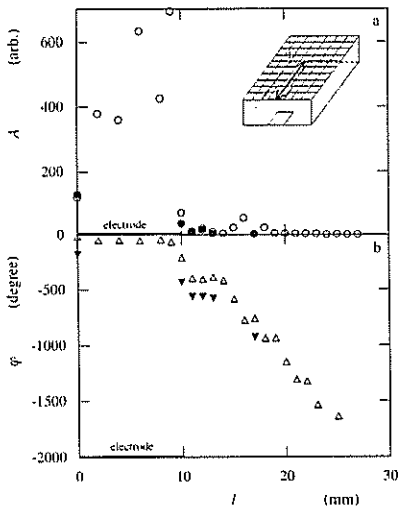


図8 コロイド結晶における電極外への粘弾性波動伝搬
Fig. 8. Visco-elastic wave propagation of colloidal crystals outside the electrodes

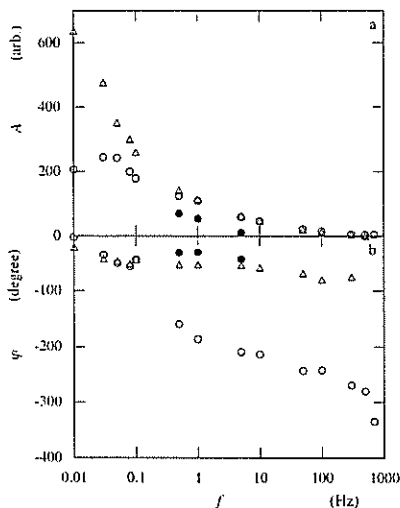


図9 振幅強度と位相差に対するセル壁面効果
Fig. 9. Wall effects on amplitudes and phase differences

3.5.3 波動伝搬における壁面効果

コロイド結晶においては粒子密度が最も高い結晶面(例えば fcc では(1,1,1)面)がセル壁面に最も相互作用し易いためセル壁面に平行となる。更にセル壁面からの不均一核生成による結晶成長もあるために、結晶中の波動伝搬にはセル壁面の効果が大きいものと思われる。b) タイプのセルで厚みを変化させて波動伝搬を調査した結果を図9に示す。○(●は高調波発生)が3 mm 厚、△が20 mm 厚のセルで、応答の振幅強度と位相差を示す。振幅強度は、同一の電場強度において厚いセルの低周波数領域で大きな値が得られた。位相差については、薄いセルにおいてより低周波数から位相差が増加した。これらは、セル中央部の方が結晶の動きが自由であることを示している。この結果は同一粒子濃度、同一電場強度でセル厚のみを変えて測定した時間分割スペクトルにおいて、3 mm 厚のセルではブラッグピークのシフトがわずかに数 nm だったのに対して20 mm 厚のセルでは約 70 nm にも及んだことから明らかである。コロイド結晶中における波動伝搬にはある程度の自由空間が必要である。

4. 今後の課題と発展

ここまで研究を進めてきた現時点で最重要と考える今後の課題は、まずコロイド結晶を固定化する試みであろうと考えられる。コロイド結晶のフォトニクス素子への応用を考えるとき、系が固定化されている利点は非常に大きい。粒子間隔を完全に固定化する可能性としては水溶性モノマーの重合による封じ込め、粒子運動をある程度残す方法としてはゲル中への封じ込めなどが考えられる。現在具体的な方法を模索検討中である。

5. 発表論文リスト

- [1] T.Okubo, A.Tsuchida, S.Okada, and S.Kobata, "Nonlinear electro-optics of colloidal crystals as studied by reflection spectroscopy", *J. Colloid Interface Sci.*, **199**, 83-91 (1998).
- [2] T.Okubo, A.Tsuchida, T.Tanahashi, and A.Iwata, "Electro-optic properties of colloidal crystals as studied by reflection spectroscopy", *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 130-136 (1998).
- [3] T.Okubo, A.Tsuchida, A.Iwata, T.Tanahashi, "Electric field-induced shear waves of colloidal crystals as studied by the electro-optic reflection spectroscopy", *Colloids Surfaces*, **148**, 87-94 (1999).
- [4] T.Okubo, A.Tsuchida, T.Tanahashi, A.Iwata, S.Okada, S.Kobata, K.Kobayashi, "Electro-optics of colloidal crystals as studied by the reflection spectroscopy", *Colloids Surfaces*, **149**, 431-441 (1999).
- [5] A.Tsuchida, T.Taniguchi, T.Tanahashi, and T.Okubo, "Propagation of electrooptic shear waves in colloidal crystals as studied by reflection spectroscopy", *Langmuir*, **15**, 4203-4207 (1999).
- [6] T.Okubo, A.Tsuchida, T.Tanahashi, T.Taniguchi, A.Iwata, S.Okada, S.Kobata, "Electro-optics of colloidal crystals", in *Proc. Polyelectrolytes '98*, Inuyama (1998).
- [7] A.Tsuchida, M.Kuzawa, T.Ogawa, T.Okubo, "Electro-optic properties of colloidal crystals", in *Proc. Int. Conf. on Adv. Fiber Materials*, Ueda (1999).
- [8] T.Okubo, A.Tsuchida, "Electro-optics of colloidal crystals", in *Proc. 73rd ACS Colloid Surface Science Symposium*, Cambridge, MA (1999).