

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                     |
|-------------------|-----------------------------------------------------|
| 論題(和文)            | 色素添加 SiO <sub>2</sub> 球状粒子による微小光共振器                 |
| Title(English)    |                                                     |
| 著者(和文)            | 柴田修一, 谷口武志, 山根正之                                    |
| Authors(English)  | SHUICHI SHIBATA, Takeshi Taniguchi, masayuki yamane |
| 出典(和文)            | 日本セラミックス協会1995年年会講演予稿集, Vol. , No. , 2E11*          |
| Citation(English) | , Vol. , No. , 2E11*                                |
| 発行日 / Pub. date   | 1995, 4                                             |

日本セラミックス協会  
1995  
年会講演予稿集

4月1日(土)～3日(月)

東京工業大学（大岡山）



社団法人 日本セラミックス協会

**Dye-Doped SiO<sub>2</sub> Spherical Particles for Microcavity /** ○S. Shibata,

T. Taniguchi and M. Yamane (Tokyo Institute of Technology) / Rhodamine6G-doped

SiO<sub>2</sub> spherical particles have been prepared by sol-gel technique using phenyl

triethoxy silane as starting materials. The properties of the particles (size, dye

content etc.) meet the requirements of the microcavity resonance for laser emission.

1. はじめに 近年、ミクロンサイズの球状微粒子（液滴やプラスチック球）にレーザ色素を添加し、球状微小共振器として応用しようとする試みが開始された。これらは、微小球を共振器として用い、内部に閉じこめられた色素と光との相互作用を強めることが原理となっており、色素添加ポリスチレン球でのレーザ発振等が報告されている<sup>1)</sup>。色素添加微小球を共振器として用いるためには、次のような基本的条件を満たすことが要求される。(1) 色素分子が高濃度に添加され、しかも活性を保つためモノマーであること、(2) レーザ照射時の光安定性、(3) 共振条件を満足するよう、粒径、真球度、屈折率などの微粒子特性の精密制御が可能であること。液滴や、プラスチックを材料とする微粒子は、この条件から考えると多くの問題点を有していることがわかる。光安定性の観点からは、マトリックス材料（微小球を構成する材料）として無機材料、特に有機-無機複合材料が望ましい<sup>2)</sup>が、一般に疎水性のレーザ色素は、親水性の高い無機微粒子に高濃度に添加することが難しい<sup>3)</sup>。このため、本報告ではミクロンサイズの微粒子合成にゾルゲル法を適用し、フェニル基を導入したSiO<sub>2</sub> 球状微粒子（ph-SiO<sub>2</sub> 微粒子と呼ぶ）に、ローダミン6G等のレーザ色素を添加し、微小共振器としての条件を満足するかどうかを検討した。

2. 実験 フェニルトリエトキシシラン(PTES) 溶液に色素を添加し、これをあらかじめ加水分解しておき、アンモニア水に滴下攪拌する方法により色素添加ph-SiO<sub>2</sub> 微粒子を得た。この方法では、微粒子粒径が1-10  $\mu\text{m}$ にわたって比較的広く分布しているため、透析によって微粒子のみを懸濁させた水溶液とした後、沈降法によって異なる径の微粒子を分別した。微粒子をマッチング液に浸けて光散乱を除き、透過特性、蛍光特性の測定を行った。添加色素濃度は、検量線から求めた。走査型電子顕微鏡や光学顕微鏡により、微粒子形状を観察した。

3. 結果と考察 ローダミン6G添加ph-SiO<sub>2</sub> 微粒子の励起、蛍光スペクトルを図1に示す。波長538nmのピークはモノマーに、また短波長側の肩(506 nm) はダイマーに帰属される。モノマーとダイマーの濃度割合は、アルコール溶媒中の場合と同等であり<sup>4)</sup>、溶媒に溶けた状態そのまま微粒子中に含有されていることがわかる。図2には、ローダミン6G添加ph-SiO<sub>2</sub> 微粒子の顕微鏡写真を示す。ローダミン6G特有の赤い色の球状微粒子が観察された。図3には、添加濃度に対して、吸光度から求めた添加色素濃度を示す。現在のところ理由は明らかではないが、分別した微粒子径（約1-2, 3-6, 7-10  $\mu\text{m}$  の3種類）によって添加濃度が異なり、大きな粒径のもの程添加濃度が高くなることが

確認されている。添加濃度はph-SiO<sub>2</sub>微粒子1g 当たり、約 $1.7 \times 10^{-5}$  mol でありポリスチレン球の場合<sup>1)</sup>との比較から、レーザ発振には十分な濃度であることがわかる。親水性のSiO<sub>2</sub>をマトリックスとする場合には、ローダミン6Gの添加は全投入量の1%以下であったこと<sup>3)</sup>から考えると、フェニル基の導入が疎水性の強い色素の添加に効果的であったことがわかる。

共振条件は、微粒子径、微粒子とその外部の屈折率の比(空気と微粒子を考えると1.52)、励起または発光波長により決まる<sup>1)</sup>が、本報告のローダミン6G添加ph-SiO<sub>2</sub>微粒子は、この条件を満足している。特に、よく用いられるYAGレーザの第2高調波やArイオンレーザの発振波長である500 - 550 nmの波長域で励起効率の高いローダミン6Gを添加していること、励起された蛍光の波長幅が色素特有の広さを示していることから、比較的Q値(共振器への光閉じこめの程度を示す)の大きな粒径5-10  $\mu$ mの微粒子では、蛍光波長域に存在する共振モードに依存した複数の発振ピーク(共振条件により波長は決まる)が観測可能となる。

#### 参考文献

- (1) P. W. Barber and R. K. Chang, "Optical Effects Associated with Small Particles", World Scientific, Singapore, 1988.
- (2) K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane and B. Dunn, J. Sol-Gel Sci. & Tech., **4**, 67, 1955.
- (3) S. Shibata, T. Taniguchi, T. Yano, A. Yasumori and M. Yamane, J. Sol-Gel Sci. & Tech., **2**, 755, 1994.
- (4) C. Bojarski and G. Obermueller, Acta Physica Polonica, **A 50**, 389, 1976.

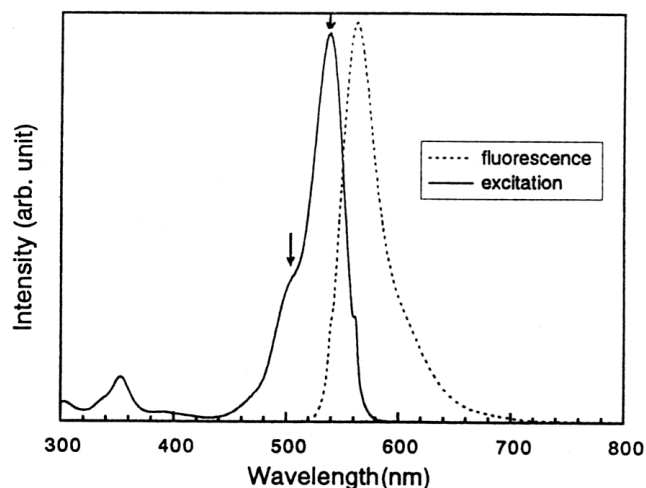


Fig. 1 Excitation and fluorescence spectra of Rhodamine6G-doped ph-SiO<sub>2</sub> particles.

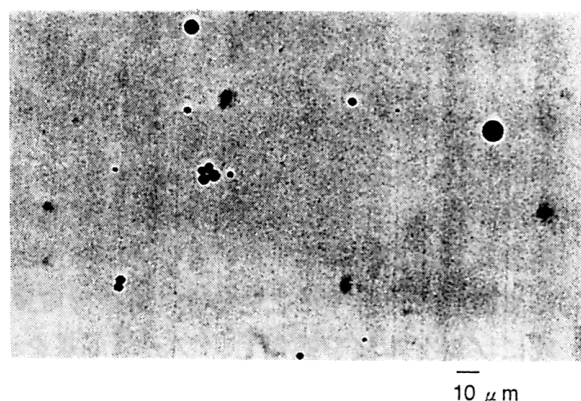


Fig. 2 Optical micrograph of Rhodamine6G-doped ph-SiO<sub>2</sub> particles.

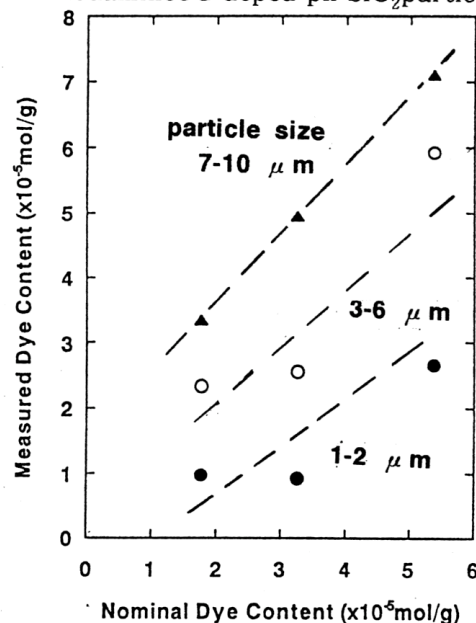


Fig. 3 Nominal vs. doped Rhodamine6G content in particles.