

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	全光型液晶光双安定素子の研究
Title(English)	Study of the All-Optical Bistable Device of Liquid Crystal
著者(和文)	ファン テイエン タイン
Author(English)	Tien Thanh Pham
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9652号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:梶川 浩太郎,半那 純一,渡辺 正裕,宮本 智之,飯野 裕明, 穴戸 厚,藤村 隆史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9652号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

全光型液晶光双安定素子の研究

東京工業大学 大学院 総合理工学研究科

物理電子システム創造専攻 梶川研究室

PHAM TIEN THANH

目次

第1章 序論.....	1
1.1 光双安定素子.....	1
1.1.1 ハイブリッド型光双安定素子.....	2
1.1.2 全光型光双安定素子.....	2
1.1.3 液晶を用いた光双安定素子.....	3
1.2 液晶を用いた光スイッチング素子.....	5
1.3 MIM 構造とは.....	6
1.4 研究目的と論文構造.....	6
第2章 光学応答の計算.....	11
2.1 緒言.....	11
2.2 目的.....	11
2.3 液晶.....	12
2.3.1 液晶の種類.....	12
2.3.2 液晶の性質.....	14
2.3.3 液晶の配向.....	15
2.4 MIM 構造における表面プラズモン共鳴.....	16
2.4.1 表面プラズモン共鳴.....	16
2.4.2 MIM 構造中の表面プラズモン共鳴.....	18
2.5 トランスファーマトリックス法・4×4 行列法.....	20
2.5.1 p 偏光のトランスファーマトリックス計算法.....	20
2.5.2 s 偏光のトランスファーマトリックス計算法.....	22
2.5.3 4×4 行列法.....	23
2.6 MIM・MLCM・MIM-LC 構造における光学特性の理論.....	26
2.6.1 MIM 構造における光学特性.....	26
2.6.2 MLCM 構造における光学特性.....	30
2.6.3 MIM-LC 構造における光学特性.....	31
2.7 まとめ.....	34
第3章 熱伝導の理論計算.....	37
3.1 緒言.....	37
3.2 目的.....	37
3.3 完全陰解法.....	37
3.3.1 差分法.....	37
3.3.2 完全陰解法.....	39
3.4 完全陰解法により MIM-LC における熱伝導の解析.....	41

3.4.1	MIM・MLCMにおける熱電	41
3.4.2	MIM-TNLCにおける熱伝導の解析	43
3.4.3	MLCMにおける熱伝導の解析	46
3.5	まとめ	47
第4章	MIM-TNLC構造の全光型液晶双安定素子	49
4.1	緒言	49
4.2	MIM構造の設計	49
4.2.1	左周りのヒステリシス	49
4.2.2	右周りのヒステリシス	54
4.3	実験方法	56
4.3.1	MIM構造の作製方法	56
4.3.2	TNLC液晶セルの作製方法	57
4.3.3	MIM構造の膜厚の測定	59
4.3.4	表面プラズモン共鳴の測定の光学系	59
4.3.5	光双安定素子の測定の光学系	60
4.4	実験結果と考察	60
4.4.1	MIM構造の各膜厚の確認・PMMA層の制御	60
4.4.2	MIM-TN液晶セルにおける光学応答	61
4.4.3	MIM-TN液晶セルを用いる光双安定素子	63
4.4.4	光双安定素子の応答速度	67
4.4.5	MIM-TNLCにおける透過率	71
4.4.6	左周りのヒステリシスを有する光双安定素子	73
4.4.7	左周りのヒステリシスを有する光双安定素子の応答速度	78
4.5	まとめ	81
第5章	MLCM構造の全光型液晶光スイッチング素子	83
5.1	緒言	83
5.2	MLCM構造の設計	83
5.3	実験方法	86
5.3.1	MLCM構造の作製法	86
5.3.2	MLCM構造におけるSPRの測定	88
5.3.3	光双安定性の測定	88
5.4	実験結果と考察	89
5.4.1	MLCM構造における透過率	89
5.4.2	MLCM構造を用いる光双安定性の測定	91
5.4.3	光双安定性の応答速度の測定	93
5.4.4	MLCM構造を用いる光スイッチング	94

5.5 まとめ.....	99
第6章 結論.....	101
謝辞.....	103
発表論文.....	104
学会・研究会等への発表.....	104

第1章 序論

1.1 光双安定素子

光双安定性とは、一つの光入力に対して、二つの安定した光出力状態が存在し、入出力の特性がヒステリシスループを示す [1-3]。その特性を有する素子を光双安定素子と呼んでいる。図 1.1 に示すように、 I_1 の光入力で出力は低い出力から高い出力に遷移し、また I_1 より I_2 光入力で出力は高い出力から低い出力に遷移する。この I_1 と I_2 閾値（臨界値）という。そのため、光双安定素子を用いれば、光メモリや光フリップフロップ回路のような一時記憶などの動作を実現することができる[4-10]。また、光双安定素子は、光入力が閾値より大きい時に、出力が二つの状態の間で切り換わる素子であるパルス整形やミリッタ、光スイッチングに応用される。また、光空間変調器や信号処理、画像処理などにも応用できると考えられる[11-13]。

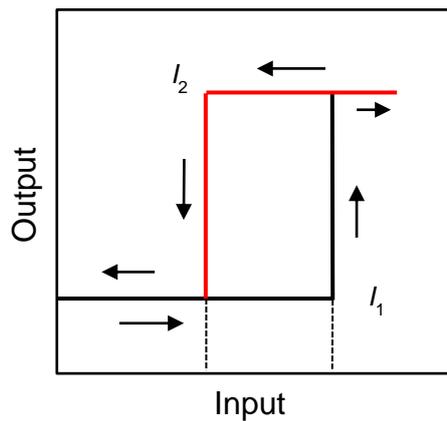


図 1.1 光双安定性のヒステリシスループ

双安定素子を作るには非線形性とフィードバックという二つの要素が必要とされる。光双安定性を動作する際、構造の自由度と外部のバイアスが必要かどうかなどによって、光双安定素子は主に二つの種類に分類される。それは、全光学光双安定素子とハイブリッド型光双安定素子である[14,15]。全光学型光双安定素子は電氣的バイアスがなくて光だけで動作する。この素子の構造は比較的簡単で構造の自由度が高い。この素子では、双安定性の特性を得るために、光入力による屈折率や吸収率が変化する非線形光学媒質が必要である。また、ハイブリッド型光双安定素子は電氣的バイアスを必要とする。この素子は、光が透過する媒質に電界や電流をかけることによって、非線形性を持たせて

双安定性を実現する。この素子は電気回路などを必要とするので、構造の自由度が低い。そこで、本研究では、全光型の光双安定素子を開発することを目的とした。

1.1.1 ハイブリッド型光双安定素子

ハイブリッド型光双安定素子の種類には半導体レーザーを用いるハイブリッド光双安定素子 (Bistable laser diode :BLD) [16-19]や多重量子井戸構造を用いる SEED 素子 (Sefl Electric Effect device) [20-22]、EARS (Exciton absorption reflection switch) 素子がある[14]。Ogawa らは、半導体レーザーと光検出器を接続し、半導体レーザーの電流-光出力特性の非線形性と、フォトダイオードの飽和特性を用いて、レーザー光をフォトダイオードに照射し、その光電流を増幅後レーザーに帰還した光双安定性を確認した。ここで応答速度は約 $28\mu\text{s}$ である[18,23]。また、レーザー共振器内に過飽和吸収体を導入することによって光双安定素子も実現した。この素子の基本的な構造は、活性層が利得領域と可飽和吸収領域とに分割された多電極構造からなる。可飽和吸収とは、入射光強度が非常に大きくなると吸収係数が小さくなる非線形光学現象である。この層に電圧などをかけて可飽和吸収層を制御し、電流 - 光出力特性を観測すると、光双安定性を確認することができる。しかし、この方法では共振器内に光を注入するのは容易ではない。もう一つのハイブリッド型光双安定素子の種類は SEED 素子である。この SEED 素子の構造としては、PIN フォトダイオードの真性半導体の間に多重量子井戸構造を作製したものである[24-26]。例えば、GaAs と AlGaAs の交互となった薄層からなる素子である。この構造の吸収係数がバイアス電圧により大幅に変化するため、入力光と透過出力光の特性を観測すると、光双安定性を確認することができる [24]。GaAs と AlGaAs を用いる素子の応答速度は約 400ns であり、また動作するために、 $51\text{W}/\text{mm}^2$ の励起光が必要である。これらの素子から得られる双安定性の特性は、非常に安定で速くて約数百 ns から ns の応答速度である。この素子を用いて、高速の光スイッチングやフリップフロップ動作を実現した報告は多数あった[27,28]。しかし、ここで紹介した素子には、素子の作製が非常に複雑であり、また電氣的バイアスが不可欠という問題点がある。以下に、電氣的バイアスを必要としない全光型光双安定素子について説明する。

1.1.2 全光型光双安定素子

前節に説明したように、全光型光双安定素子は、光の強度に応じて、屈折率や吸収係数が変化する非線形光学物質は必要である。この方法では、光を他の形に変えず、光のまま帰還することで光双安定性が得られる。この素子の種類には、ネマティック液晶やコレステリック液晶を利用した液晶型の光双安定素子やファブリペロー共振器によ

る光双安定素子などがある。ファブリペロー共振器を用いた素子の構造は、光学的非線形媒質や半導体の薄膜の両面に反射鏡を形成するファブリペローエタロンの構造である[29,30]。共振器内に物質の屈折率 n は、共振器内における内部光の強度によって制御される。エタロンの透過ピーク波長は、入力光強度が低いと入力光波長よりずれている。しかし、入力光が強くなると、共振器内にある媒質の屈折率が変化し、ファブリペローピーク波長に近づいて、透過ピークは低い状態から高い状態に遷移し、オン状態へスイッチする。入力光の強度を小さくすると、オフ状態に戻る[31-33]。この入力光の強度と透過光の関係を測定すると、光双安定性を確認することができる。また、物質自体で光を吸収し、熱が発生するので、屈折率の変化をもたらす。カー効果を示すニトロベンゼン、ナトリウム蒸気などを用いると、光双安定素子を実現することができる[32]。例えば、ナトリウム蒸気を用いた素子の応答速度は $10\mu\text{s}$ である[32]。しかし、この素子を動作させるためには、数 $\text{kW}\sim\text{MW}/\text{mm}^2$ の励起光強度が必要である[32]。また、半導体材料である GaAs や InSb,InAs などを用いると、カー効果を用いる素子より低パワーで光双安定性を確認することができるが、強い励起光が必要である。また、半導体が大きな非線形性を示し、半導体層を薄くすることが可能のため、この種の素子は、室温で動作することができ、さらに、応答速度が非常に速い[32]。この方法では、 GaAs 材料を用いると、光双安定素子の応答速度は約 40ns であり、 CS_2 の材料を用いると、応答速度は 0.5ns である。得に $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 材料を用いて、 25ps の応答速度で光双安定素子を実現した[34]。この素子の応答速度はほかの素子に比べて高速である。しかし、これらの素子を動作するためには、非常に強い励起光が必要である。次に比較的に弱い励起光でも光双安定性を実現することができる液晶を用いる全光型光双安定素子を説明する。

1.1.3 液晶を用いた光双安定素子

液晶は液体のような流動性と結晶のような配向性を持ち、非線形光学材料の一つであり、液晶の状態によって大きな屈折率の変化を示す。液晶を用いる光双安定素子は上記に説明したように、電氣的バイアスを必要とするハイブリッド型光双安定素子[35-43]と電氣的バイアスがない全光型光双安定素子である[44-48]。液晶を用いるハイブリッド型光双安定素子の基本的な動作原理としては、液晶セルに適切なバイアス電圧をかけ、液晶の配向の変化を引き起こし、その変化を用いて、入射光の強度と出力光の強度の特性を測定すると光双安定性を確認することができる。1981年代、R. A. Athale らは、その原理を用いて、光双安定素子を作製した。この素子の特徴は、光導電体である CdS セルの上にツイストネマティック液晶セル (TNLC) を作製し、さらに、そのセルを二

つの偏光板の間に挟む構造である[35]。光導電体層のインピーダンスの変化により液晶セルにかかる電圧が制御されることによって、液晶の屈折率を変化させる。また、入射光により光導電体層のインピーダンスも変化させられる。これによって、入射光強度と出力光の強度を測定すると、光双安定性を確認することができる。また、コレステリック液晶 (Cholesteric Liquid Crystals) セルを、クロスニコルの二つ偏光板の間に挟んで、その構造に電場をかけることによって光双安定性を実現した [49]。この構造を用いた素子はディスプレイなどに応用できる[50,51]。これらの素子の応答速度については、印加電場により素子の応答速度が大きく変化し、 $1\mu\text{s}$ の応答速度を持つ素子を実現することができた[52]。この素子は、1.1.1 節と 1.1.2 節で説明した素子の応答速度に比べて遅いが、液晶を用いる素子の中には比較的速い応答速度を持つ素子である。また、こちらの素子も前節で説明した素子と同様に、光メモリや 2 次元化して高速での画像処理などに応用できる[15]。しかし、これらの素子が電気回路を必要とするので、構造の自由度が低い。こらから、構造の自由度が優れる液晶を用いた全光型光双安定素子について説明する。1982 年、液晶配向の特性を利用し、Khoo らは反射係数 R が 0.9 のファブリペロー干渉計を用いて、液晶の配向方向を変化させることによって全光型光双安定素子を実現した[45]。この方法では、二つのミラーから形成されたファブリペロー共振器に厚さが $50\mu\text{m}$ の 5CB ネマティック液晶セルを挿入する。ただし、二つのミラーの間隔が 4cm である。この構造を用いて、 $700\text{mW}/\text{cm}^2$ の CW レーザー光の強度で光双安定性を観測した。ここでの励起光強度は、カー効果を有する材料や半導体材料を用いた素子に比べて非常に小さい。しかし、この素子の応答速度は、オンスイッチングが約 2~3 秒であり、オフスイッチングが約 4~6 秒である。この応答速度は上記に説明した素子の応答速度に比べて非常に遅い。また、液晶は、高い熱光学係数を有し、熱に対して非常に敏感であるため、熱で液晶の状態を容易に変化させることができる。その特徴を用いて、Boixader らは、ガラス基板の上に Ni-Cr を蒸着し、この Ni-Cr 層を吸収膜とし、さらに、この基板とコレステリック液晶を組み合わせた構造を用いて、レーザー光で励起すると光双安定性を確認した[53]。この方法は共振器を用いる方法と異なる方法である。さらに、Sambles らは銀層の表面での表面プラズモン共鳴 (SPR) とホメオトロピック配向の液晶セルを組み合わせた構造を用いて、光双安定素子を実現した[54-56]。この方法では表面プラズモン共鳴を励起するために、減衰全反射法 (attenuated total reflection(ATR)) を用いる。素子の動作原理とは、SPR による液晶の温度が変化すると、液晶の屈折率に変化をもたらし、それに従って銀層での反射率や吸収率が変化し、励起

光強度の変化に対して反射光の強度を測定すると光双安定性を確認することができた。ここで 600mW/mm^2 の励起光強度が必要である。しかし、この方法では、SPR を励起するために、高屈折率プリズムと TM モードの光が必要なので、試料のサイズが大きくなる。素子の構造を簡単化するために、本研究室の大石らは、金属の回折格子を利用したグレーティング法により起こした表面プラズモン共鳴を利用した光双安定素子を作製した[57]。素子の構造は金の回折格子基板の上に液晶セルを作製する構造である。SPR による吸収時に生じる熱を利用し、液晶を相転移させ、相転移前後の反射率の変化を用いて光双安定性を実現した。ここで、 1.4mW/mm^2 の入射光強度で光双安定を観測することができ、またこの素子の応答速度は数百 ms である。しかし、この素子では回折格子を用いているため、空間分解能が高くない欠点がある。我々は、作製の簡単化と低パワーでの動作の実現とより高速の応答速度を持つ素子を目指して、MIM 構造と液晶を用いる光双安定性を実現する事ができると考える。

次に、光双安定素子の応用の一つは光スイッチング素子について説明する。

1.2 液晶を用いた光スイッチング素子

ネットワークや通信等に应用する光スイッチには光をオン・オフさせるものと光路を切り替えるものがある。光路変更スイッチの基本要素は 2 入力 2 出力クロス・バー型スイッチである。光をオン・オフさせるスイッチはゲートスイッチである。光ゲートスイッチは単に光を透過させるか、光を遮断するものである。液晶を用いた光スイッチング素子は、動作原理や素子の構造、応用などにおいて、上記に説明した光スイッチと異なっており、比較的遅い応答速度で光変調器や光シャッター、保護装置、ディスプレイなどに应用することができる[58-60]。この素子の構造は非常に簡単であり、主に色素をドープされた液晶をガラス基板やクロスニコルの二つ偏光板の間に挟むことによって液晶セルができ、このセルに適切な励起光を当てることにより光スイッチングを実現することができる[61,62]。液晶を用いた光スイッチングの基本的な原理とは、励起光で液晶層の相転移を引き起こし、液晶が液晶相から液体相になると、液晶層を透過する光の強度が大きく変化し、この変化を用いて光スイッチングを実現する。液晶の相転移を引き起こすために、液晶にアゾベンゼンやメチルレッドのような色素を混ぜ、色素による相転移のプロセスは主に 2 種類があり、温度上昇による相転移と光異性体による相転移である。また、アゾベンゼン液晶の光異性体を用いた光スイッチングも報告された[63]。2000 年に、光異性体による相転移を用いて Ikeda らはアゾベンゼン色素を混ぜたコレステリック液晶を用いて、コレステリック液晶セルを作製し、Hg ランプを励起光とす

る光を照射して、光スイッチングを実現した。この素子の応答速度は約 500ms から 1s である[64]。また、同様の動作原理でアゾベンゼンをドーパされたネマティック液晶を用いた光スイッチングは多数報告された。しかし、この種類の光スイッチングを実現するため、ポンプ光とプローブ光を用いなければならないため、垂直入射で光スイッチングを実現するのは困難である。2006 年、温度上昇による相転移の方法を用いた Khoo らは、メチルレッドをドーパされたネマティック液晶とクロスニコルの二つ偏光板を用いて TNLC セルを作製し、488nm の波長のレーザーで光スイッチングを実現した。約 $3\text{W}/\text{mm}^2$ の励起光強度でこの素子の応答速度は 3ms である[61]。また、色素分子などを変えると、近赤外線の波長でも光スイッチングを実現した[65,66]。この方法では、ワンビームで光スイッチングが実現できたため、垂直入射で光スイッチングも実現することができる。また、励起光をパルスレーザーに使用する場合で、25ns の On-Off 時間を持つ光スイッチングを実現した。しかし、非常に強い励起光強度が必要である ($140\mu\text{m}$ のビーム径で 250ns のパルス幅でパルスレーザー光のエネルギーが 30mJ) [65]。励起光を CW レーザー光に使用する場合は、400 μs の On-Off 時間を実現するために、必要な励起光強度が約 $13\text{W}/\text{mm}^2$ である[65,61]。比較的弱い入射光を用いた光スイッチングも多数報告されているが、平均の応答速度は ms~数 μm である。そのため、より低パワーの励起光で高速の光スイッチング素子は求められる。既存のスイッチングを励起する方法と異なって色素等を使用せず、MIM 構造と液晶を用いてより低パワーの励起光でワンビームの光スイッチング素子を実現できると考える。

1.3 MIM 構造とは

MIM 構造とは、金属 - 誘電体 - 金属の三層構造である[67-70]。本研究室では、金属に Au と Ag、誘電体層に PMMA と液晶を用いている。この構造は金の蒸着と PMMA 溶液のスピンコートによって作られる。これから、MIM 構造における表面プラズモン共鳴 (SPR) について説明する。全反射減衰方の配置においては p 偏光でしか SPR が観測されないことに対して、MIM 構造中においては s 偏光においても表面プラズモン共鳴が観測できる。MIM 構造は誘電体層を挟む二つの金属層が無限大に広がる並行平板金属であり、その MIM 構造の厚さ方向が導波路のように振舞う。そのため入射角度と誘電体層の膜厚を適切に選択することで、入射光を MIM 構造中で多重反射させることで閉じ込め、電場増強効果を得ることができる。そのため、入射面に垂直な電場成分しか持たない s 偏光も電場増強効果を得ることができ、SPR が観測できる。この MIM 構造に光を入射し、SPR が励起されると、ある波長での反射が減衰し、ほぼ 0 になる。

反射率がゼロとなる光波長は MIM 構造のそれぞれの層の膜厚や外部周辺媒質の屈折率に非常にセンシティブであるため、MIM 構造を用いてバイオセンサなどに広く応用されている[69,70]。MIM 構造の各膜厚を制御することによって SPR 角度や SPR 波長を選択することができるため、いろいろ波長や入射角度で光双安定性と光スイッチングを実現することができる。MIM 構造での SPR が起こると、MIM 構造内に局所的に温度上昇がおこるので、液晶の相転移を簡単に引き起こすことができる。この構造のもう一つの特徴は、等方性媒質の誘電体層を異方性媒質の誘電体層に変えると、特性な光学応答が得られる。PMMA 層を液晶の誘電体層に変えると、光双安定素子や光スイッチング素子に必要なフィードバック性をもたらす。また、液晶層が直接に金属層に挟まれるので、液晶層がより熱に敏感でより高速の光双安定素子と光スイッチング素子の実現を可能にする。これらの MIM 構造の特徴から、MIM 構造と液晶を用いて光双安定素子と光スイッチング素子の研究を行う。本研究の目的は以下である。

1.4 研究目的と論文構造

- 適切な MIM 構造を用いた低パワー液晶光双安定素子を開発し、二つのヒステリシスを有する素子を実現すること。
- 異方性媒質である液晶を用いた MLM 構造を作製し、それを用いた光双安定素子を開発し、より高速の光スイッチングを実現すること。
- MIM - TNLC 構造や MLCM 構造における熱伝導の計算を行い、応答速度を見積もる。その結果と実験の結果を比較すること。

論文の構成は第 2 章では本実験に使用する MIM 構造や MIM-TNLC 構造、MLCM 構造などにおける光学応答である反射率と透過率の計算を行う。この計算から、MIM 構造と MLCM 構造の特性を解明し、計算結果から MIM 構造と MLCM の設計を行う。第 3 章では、本実験に使用する MIM-TNLC 構造、MLCM 構造での熱伝導の計算を行う。ここで MIM 構造と MLCM 構造での熱源のプロセスを解明し、液晶セル内の温度分布を示す。計算から得られる応答速度と実験で得られる応答速度を比較する。また MIM - TNLC 構造と MLCM 構造における加熱と熱拡散を計算した結果から、実験で得られる応答速度の特徴を説明する。第 4 章では、2 章で得られた光学応答から適切な MIM 構造を作製し、この構造と液晶を用いて光双安定素子を実現した。ここで低パワーの励起光で光双安定性を実現することができた。続いて、第 5 章では、誘電体層を液晶とし、適切な MLCM 構造を設計し、その MLCM 構造を用いて光双安定素子と高速の光スイッチングを実現することができた。

参考文献

- [1] H. M. Gibbs, *Optical Bistability: Controlling Light with Light*, New York Academic Press (1985)
- [2] J. D. McCullen, O. Meystre, and E. Vignes, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1550
- [3] K.C Park, and S. Basavaiah, *J. Non. Cryst.* **2** (1970) 284
- [4] L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem, and J. C. Scott, *Appl. Phys.* **84** (2004) 607
- [5] S. D. Smith, *Appl. Opt.* **25** (1986) 1550
- [6] B. S. Wherrett, S. D. Smith, *Physica Scripta.* **T13** (1986) 189
- [7] Q. Xu, M. Lipson, *Opt. Express.* **15** (2007) 924
- [8] C. H. Chen, Shinji Matsuo, Kengo Nozaki, Akihiko Shinya, Tomonari Sato, Yoshihiro Kawaguchi, Hisashi sumikura, and Masaya Notomi, *Opt. Express.* **19** (2011) 3388
- [9] M. Takennaka, M. Raburn, T. Nakano, *IEEE Photonics Technology Letters* **17** (2005) 968
- [10] Y. D. Jeong, J. S. Cho, Y. H. Won, H. J. Lee, and, H. Yoo *Opt. Express* **14** (2006) 4058
- [11] Y. Yilmaz and P. Mazumder, *IEEE Transactions On Nanotechnology* **12** (2013) 879
- [12] S. Fukushima, T. Kurokawa, and S. Matsuo, *Opt. Lett.* **15** (1990) 285
- [13] G. Moddel, K. M. Johnson, W. Li, and R. A. Rice, *Appl. Phys. Lett* **55** (1989) 537
- [14] 黒川 隆志、*光学機能デバイス*、東京：共立
- [15] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, 尾崎 義治（訳）、朝倉 利光（訳）、*基本光光学* 2、森北
- [16] D. G. Deppe, C. Lei, T. J. Rogers, and B. G. Streetman, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2616
- [17] X. Tang, J.P van der Ziel, B. Chang, R. Johnson, and J. A. Tatum, *IEEE Journal Of Quantum Electronics* **33** (1997) 927
- [18] Y. Ogawa, H. Ito, and H. Inaba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 646
- [19] H. Kawaguchi, *IEEE Journal Of Quantum Electronics* **3** (1997) 1254
- [20] K. W. Goossen, E. A. Caridi, T. Y. Chang, J. B. Stark, and A. B. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 715
- [21] D. Bajoni, E. Semenov, A. Lemaitre, S. Bouchoule, E. Werts, P. Senelart, S. Barbay, R. Kuszelewicz, and J. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 266402-1
- [22] J. Couturier, J. C. Harmand, and P. Voisin, *Semicond. Sci. Technol.* **10** (1995) 881
- [23] K. Okumura, Y. Ogawa, H. Ito, and H. Inaba, *IEEE Journal Of Quantum Electronics* QE-21 (1985) 377
- [24] D. A. B. Miller and J. E. Henry, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 821

- [25] P.A. Costanzo-Caso, M. Gehl, S. Granieri, and A. Siahmakoun, *Microwave and optical technology letters* **52** (2010) 2753
- [26] Y. Ohkawa, T. Yamamoto, T. Nagaya, and S. Nara, *Appl. Phys. Lett* **86** (2005) 111107
- [27] A. L. Lentine, H. S. Hinton, D. A. B. Miller, J. E. Henry, J. E. Cunningham, and M. F. Chirovsky, , *IEEE Journal Of Quantum Electronics* **25** (1989) 1928
- [28] A. L. Lentine, and D. A. B. Miller, *IEEE Journal Of Quantum Electronics* **29** (1993) 655
- [29] J. H. Marburger, and F. S. Felber, *Phys. Rev. A* **17** (1978) 335
- [30] M. Hercher, *Appl. Opt.* **7** (1968) 951
- [31] H. M. Gibbs, S. L. McCall, and T. N. C. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 1135
- [32] P. W. Smith, W. J. Tomlinson, *Spectrum, IEEE* **18** (1981) 26
- [33] H.M. Gibbs, S.L. McCall, T.N.C. Venkatesan, A.C. Gossard, A. Passner, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 451
- [34] J. Yumoto, S. Fukushima, K. Kubodera, *Opt. Lett.* **12** (1987) 832
- [35] R. A. Athale, Sing H. Lee, *Appl. Opt* **20** (1981) 1414
- [36] J. W. Song, S. Y. Shin, and Y. S. Kwon, *Appl. Opt.* **23** (1984) 1521
- [37] Z. H. Jun, D. J. Hua, and G. G. Xiu *Opt. Comm* **38** (1981) 21
- [38] S. A. Collins, U. H. Gerlach, Z. M. Zakman, *Proceedings of the SPIE* **185** (1797) 36
- [39] D. W. Berreman, and W. R. Heffner, *J. Appl. Phys* **52** (1981) 3032
- [40] J. Cheng, R. N. Thurston, *Appl. Phys. Lett* **40** (1982) 1007
- [41] F. Simoni, G. Cipparrone, and C. Umeton *Appl. Phys. Lett* **57** (1990) 1949
- [42] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 899
- [43] H. Molsen, H. S. Kitzerow, *J. Chem. Phys.* **75** (1994) 710
- [44] J.D. Valera, B.Svensson, C. T. Seaton, G. I. Stegeman, *Appl. Phys. Lett* **48** (1986) 573
- [45] I. C. Khoo, R. Normandin, V. C. Y. So, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 7599
- [46] I. C. Khoo, and J. Y. Hou, *Phys. Rev. A.* **27** (1983) 5251
- [47] A. D. Lloyd, *Opt. Comm.* **64** (1987) 302
- [48] F. Boixader, J. Massaneda, G. Orriols, *Opt. Comm* **84** (1991) 214
- [49] W. Greubel, *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 5
- [50] D. K. Yang, J. L. West, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1331
- [51] M. H. Lu, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 1063

- [52] N. A. Clark, and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 899
- [53] F. Boixader, J. Massaneda, and G. Orriols, *Opt. Comm.* **84** (1991) 214
- [54] R. A. Innes, and J. R. Sambles, *Opt. Comm.* **64** (1987) 288
- [55] R. A. Innes, S. P. Ashworth, and J. R. Sambles, *Phys. Lett. A* **135** (1989) 357
- [56] R. A. Innes, and J. R. Sambles, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 623
- [57] K. Oishi, and K. Kajikawa, *Opt. Comm.* **284** (2011) 3445
- [58] T. Ikeda, and O. Tsutsumi, *Science* **268** (1995) 1873
- [59] G. S. He, T. C. Lin, P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4717
- [60] L. W. Tutt, and T. F. Boggess, *Prog. Quant. Electro.* **17** (1993) 299
- [61] I. C. Khoo, J. H. Park, J. D. Liou, *J. Opt. Soc. Am. B* **25** (2008) 1931
- [62] I. C. Khoo, J. H. Park, J. D. Liou, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 151107
- [63] A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and N. Tamai, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 7791
- [64] H. K. Lee, K. Doi, H. Harada, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 7023
- [65] I. C. Khoo, J. Liou, and M. V. Stinger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **527** (2010) 109
- [66] I. C. Khoo, J. Liou, and M. V. Stinger, and S. Zhao, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **543** (2011) 151
- [67] P. V. Shibaev, R. L. Sanford, D. Chiappetta, *Opt. Express* **13** (2005) 2358
- [68] D. Teshima, R. Fujimura, and K. Kajikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 032202
- [69] A. Syahir, K. Kajikawa, and H. Mihara, *Langmuir* **25** (2009) 3667
- [70] A. Syahir, K. Kajikawa, and H. Mihara, *Chem.–Asian J.* **7** (2012) 1867

第 2 章 光学応答の計算

2.1 緒言

本章では、本論文で実験に用いた液晶の物質や性質について説明し、次に、5CB (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl) を用いた MIM-LC 構造と MLCM 構造における光学応答に関する理論計算の方法について述べる。

液晶とは液体と固体の中間の性質を持つ物質であり、1888 年にオーストラリアの学者によって発見された[1]。液晶は固体と違って流動性があり、分子の位置が不規則であるが、配向膜に施されたガラス基板などに挟まれると液晶分子は長軸方向に平行に並ぶ。液晶は誘電率異方性という性質を持っている[2,3]。そのため、液晶の配向の変化に従い、液晶の屈折率は大きく変わり、また流動性がある。それらの液晶の特徴から、液晶における光の伝播に独特の現象が観測される。例えば、液晶の分子の揺らぎによって、光を強く散乱する現象や液晶の配向の方向が振じれることにより屈折率も振じれるように変化するので、光の伝播が捻れる現象をもたらす[3-5]。それに液晶の配向は電場や磁場によって簡単に換えられるため、この性質を利用して液晶はディスプレイなどに多く応用されている[5-7]。また、液晶状態が液晶状態から液体状態に変わる現象を相転移という[8]。これによって液晶の屈折率などが大きく変化し、光学応答が変わる。液晶の相転移を引き起こすためには、いろいろな方法がある。本研究では、液晶に熱を加える方法で液晶の相転移を引き起こす。

MIM 構造や MLCM 構造において、表面プラズモン共鳴が起こると、反射率が大きく減少する一方で金属層は光を大きく吸収し、熱に変換する。この熱を用いて、液晶を相転移させる事ができる。しかし、効率的に液晶を相転移させるために、光を強く吸収する適切な MIM 構造を作ることが必要である。その適切な構造を見つける為に、MIM 構造での光学応答を理解しなければならない。さら、光双安定素子を実現するために、さらに MIM-LC セルや MLCM セルで液晶の屈折率の変化による光の伝播の変化を解析する。

2.2 目的

本章では、MIM 構造と MLCM の反射・透過・吸収である光学応答をシミュレーションし、その結果から適切な MIM 構造を考察する。また異方性 (LC) と等方性 (金-PMMA-金) の構造である MIM-LC セルと MLCM セルでの光学応答をシミュレーションする。

2.3 液晶

2.3.1 液晶の種類[9-12]

物質には固体と液体と気体という 3 つの状態が存在することがよく知られている。しかしながら、特殊な分子構造をもつ物質は、直接に固体から液体に移転しないで、液晶という第四状態を経てから、液体になる。つまり、液晶は液体の持つ流動性と固体の持つ結晶性の中間的な性質を持つ物質である。

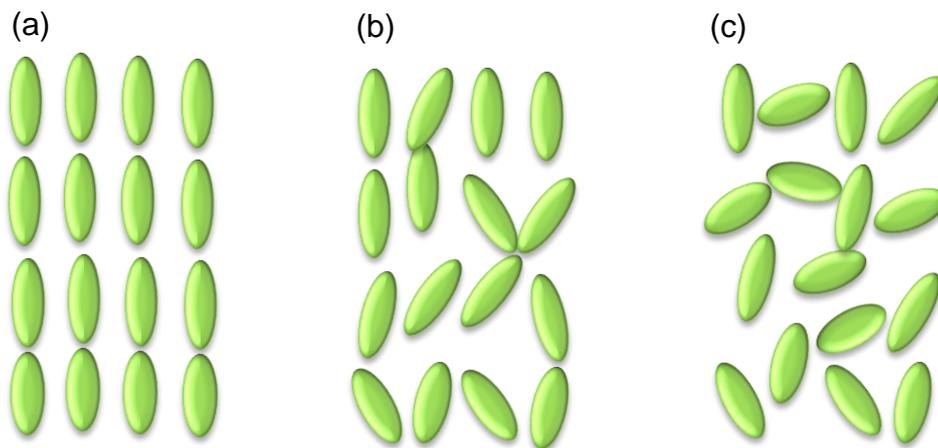


図 2.1 (a)液晶の結晶相、(b)液晶の液晶相、(c)液晶の液体相

図 2.1(a), (b), (c)は、それぞれネマティック液晶(nematic)の結晶相と液晶相と液体相での分子の位置と方向を示したものである。結晶相では、分子の位置と方向が図 2.1 (a)のように規則的に並んでいる。液体相になる前の液晶相では、分子の位置の規則性は乱れるが、方向の規則性は維持されている。その液晶状態は図 2.1 (b)のようである。液体相になると、図 2.1 (c)のように分子の位置はもちろん、分子の方向もランダムになる。

液晶の種類は豊富で、細長い楕円体形状から円盤状の分子まで様々なものがある。液晶は主に以下のような方法で分類される。

- ◆ 配列構造による分類。
- ◆ 液晶状態の取り方による分類。
- ◆ 液晶分子の大きさによる分類。
- ◆ 液晶分子の機能による分類。
- ◆ 液晶の用途による分類。

ここで紹介するのは、配列構造による分類である。

ネマティック液晶は、温度に対して安定、常温で液晶相を示し、さらに多様な電気光学効果を有することから、フォトニックデバイスやディスプレイなどに広く応用されている。本論文では、代表的なネマティック液晶である 5CB 液晶を用いた。5CB の分子構造は図 2.2 で示される。

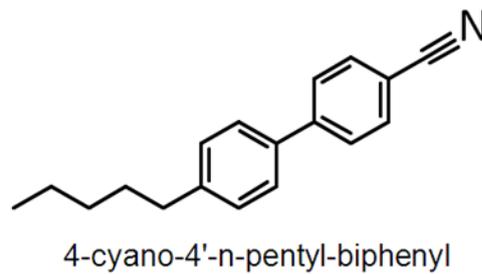


図 2.2 5CB 液晶分子

ネマティック液晶の分子は細長い楕円体形状分子である。棒状分子では、分子の向く方向に重要な役割を果たす。これは分子の方向によって、液晶は様々な応答光学を有する。ネマティック液晶では、個々の液晶分子の重心位置が空間的に無秩序であるが、向きはそろっている。また、層状構造があるかないかによって液晶は二つに分類される。図 2.3(a)で示された状態はネマティック相といわれる。ネマティック液晶はネマティック相を有する液晶であり、また、図 2.3(a)のように、層状構造を持っていない種類である。ネマティック液晶の状態を表すのは秩序パラメータと配向ベクトルである、それについては次の節に詳しく説明される。

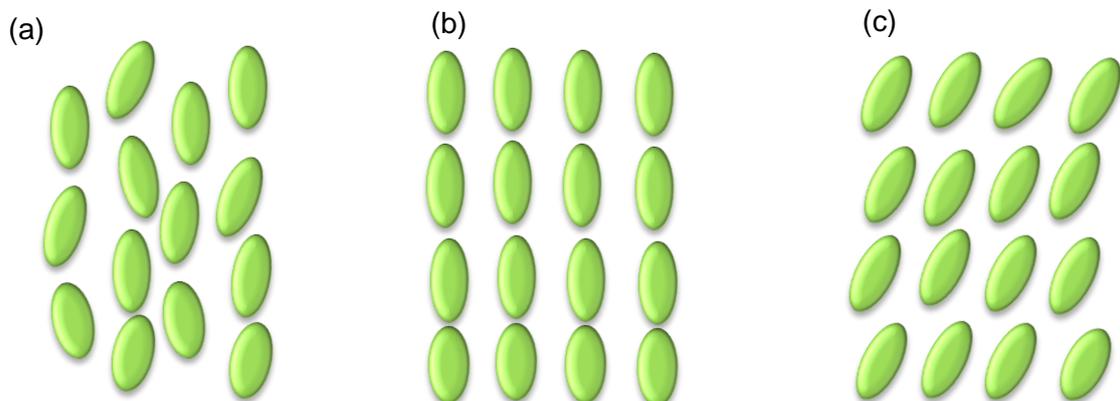


図 2.3 (a)ネマチック液晶、(b)スメクティック A 相の液晶、(c) スメクティック C 相の液晶

ネマティック液晶のうち、1次元の周期を有し、層状構造になっているものをスメクティック液晶 (smectic) という。これを図 2(b)で示す。個々の分子の重心位置が同一平面内にランダムに分布した層構造を成している。スメクティック液晶では層の厚さはそれを構成する分子の長さと同等か長い。また、層内で分子の重心の位置に方向があるかないかによって二つに分類される。層内の分子が長軸方向と平行し、配向する場合は分子の位置の方向がなくなる。このような液晶相をスメクティック A(S_A)相(SmA) (図 2(b)で示すように) と呼ばれる。層内の分子が位置の方向を有するような液晶相をスメクティック C(S_C)相(SmC) (図 2(c)で示すように) と呼ばれる。SmA 相は光学的に 1 軸性 (異常軸は層の法線方向) である一方、SmC 相は 2 軸性である。

スメクティック液晶と同様、層状構造をもつが、液晶分子の長軸が層ごとにずれてらせん構造を巻いた構造をコレステリック液晶 (cholesteric) と呼ぶ。図 2.4(a)で示すように、液晶分子の方向は一つの面内で一定であるが、隣の面では液晶分子の方向は少し振じれている。分子の方向は 360° 回転するための面間距離がコレステリック液晶のピッチである。また、ディスコティック液晶(discotic)は図 2.4(b)で示すように、円盤状液晶分子がカラム状に積み重なるように配列した液晶である。

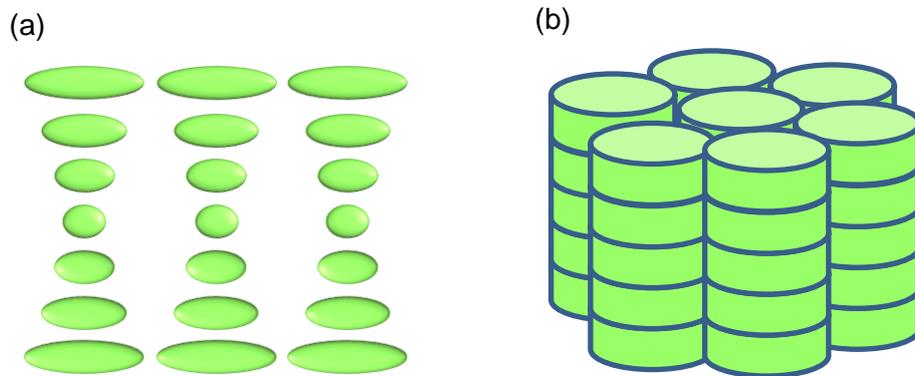


図 2.4 (a)コレステリック液晶、(b) ディスコティック液晶

2.3.2 液晶の性質

ここで棒状分子から構成されるネマティック液晶を用いて、物性を説明する。液晶が等方相の時には、分子の長軸の周りの全ての方向が等価であるため、液晶系は連続的な回転対称性をもつが、ネマティック相に転移すると、液晶分子は自発的にある方向に配向し、系の連続的な回転対称性が無くなる。分子の配向方向を表すベクトルを配向ベクトルと呼ぶ。しかし、ある領域に液晶分子が配向すると、各分子は必ずその配向ベクトルの方向を向いているわけではない。分子の整列の度合を表すのは秩序パラメータ

(order parameter)である。分子が全て配向ベクトルの方向を向いている場合で、秩序パラメータの値は1になる。一方、分子がランダムに配向する場合で、秩序パラメータの値は0になる。この秩序パラメータは、液晶の光学的な異方性や電氣的な異方性などと密接に関係している。

ネマティック液晶は長軸方向と短軸方向で誘電率が異なるため、異なる二つの屈折率を有する。それによって、液晶層を伝搬する光は常光線と異常光線に分かれて伝搬する。液晶相では、光の振動方向がネマティック液晶の長軸方向に平行なとき、液晶は入射光に対する屈折率が $n_e=n_{\parallel}$ である。一方、垂直のとき、入射光に対する屈折率は $n_o=n_{\perp}$ である。図 2.5(a) で示すようである。ここで、 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ は屈折率異方性と呼ばれる。液晶相から液体相に相転移すると、屈折率 n_l は $n_l = [n_e/3 + 2n_o/3]$ である。図 2.5(b) で示すようである。

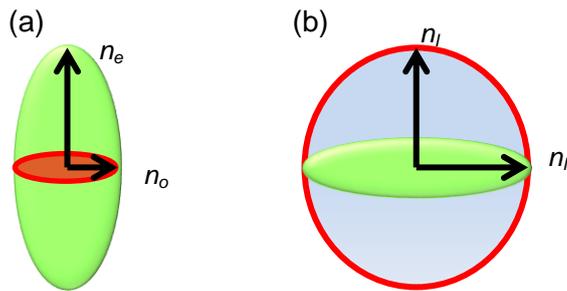


図 2.5 (a)液晶相の屈折率, (b)液体相の屈折率

ネマティック液晶においては、結晶 - 液晶、液晶間、液晶 - 等方性液体などの多様な対称性の変化を伴う相転移が観測される。本論文では、液晶 - 等方性液体の相転移を用いて、スイッチングや光双安定性素子を実現する。液晶相 (N相) では、液晶の分子が平均として配向ベクトルの方向に配向している。この場合、秩序パラメータの値は1の近い値になる。一方、液体相 (I相) では、分子の方向が全く定まらなくて、秩序パラメータの値が0になる。本研究では、液晶の相転移による光学応答の変化を利用して、スイッチングや光双安定素子を作製する。

2.3.3 液晶の配向

ガラス基板や固体界面状などに面棒状構造の液晶分子（ネマティック液晶などである）を特定の方向に配向するため、界面の処理が必要となる。いわゆる

界面の処理は配向処理と呼ばれる。液晶の配向方向は、界面に対して液晶の長軸方向が平行となるホモジニアス配向 (homogeneous alignment) と界面に対して液晶の長軸が垂直となるホメオトロピック配向 (homeotropic alignment) と呼ばれる。液晶の配向処理は以下のような方法で行われている。

- ラビング方法[13]。
- 化学処理による配向。
- 斜方蒸着(Oblíquely Evaporated Films)[14]。
- 偏光の照射による配向。

本研究では、ラビング法を用いて、液晶の配向処理を行う。この方法とは、ガラス基板に PVA (ポリビニルアルコール) やポリイミド(polyimide)などをコートし、配向膜を形成し、配向膜の表面を特定の方向に綿布で軽く擦ることで、液晶分子がラビング方向に配向する方法である。ラビング法で作製した基板を用いて、サンドイッチセルを作製する。さらに、液晶を注入すると、セルの内部で液晶を配向させることができる。液晶は配向処理を行うことによる、任意の方向に配向することができる。しかし、界面付近の液晶分子は界面の強い影響を受け、界面に束縛されている状態であると考えられる。この時に働いている力をアンカリング力という。アンカリング力は、配向膜の種類やラビングの方法や強さによって変わってくる。アンカリング力の強度が液晶の相転移などに大きく影響を与えると考えられる。

2.4 MIM 構造における表面プラズモン共鳴

2.4.1 表面プラズモン共鳴

表面プラズモン共鳴(SPR) とは、金属表面という条件下で、縦波である金属薄膜内の電子の疎密波と、横波である光の電磁波が結合する現象である。通常縦波と横波の結合は起こらないが、プリズムによる全反射を利用する全反射減衰(ATR) 法を用いると、入射光が金薄膜上で横波であるエヴァネセント光となるので、これにより横波の疎密波と縦波の電磁波を結合させることができる[15-17]。図2.6は全反射減衰法による表面プラズモンである。

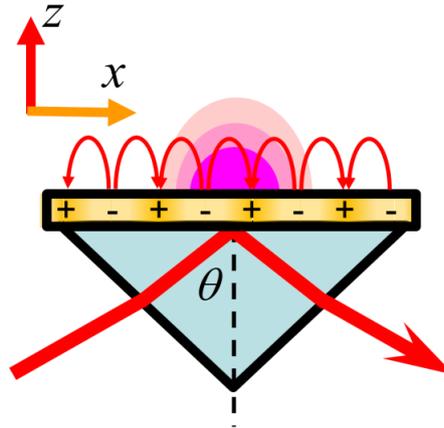


図2.6 (a)全反射減衰法による表面プラズモン共鳴、(b)表面プラズモン共鳴の特性

例として、ガラス基板の上に金薄膜を50nm 蒸着したサンプルに波長635nm のレーザーを入射させたときの入射角度に対する反射率の理論計算の結果を図2.6(b) に示す。SPR はある特定の入射角で起こり、この角度では反射率が急激に減少する。またこの際、金属表面と空気面の界面に増強された光電場が発生する。この方法を用いたバイオセンサなどへの応用は多数報告されている[18-20]。

表面プラズモン共鳴を励起するために、金属表面の電荷疎密波の波数と入射光の波数を一致させる必要がある。金属薄膜の疎密波の波数は次のようにあわせる。

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_{metal}}{\epsilon_1 + \epsilon_{metal}}} \quad (2.1)$$

ここで、 k_{sp} は疎密波の波数であり、 ω は角周波数であり、 c は光速、 ϵ_1 は周辺媒質の誘電率、 ϵ_{metal} は金属の誘電率である。これが表面プラズモンの分散関係式と知られている。(1)の式から、表面プラズモン共鳴は金属表面の周辺媒質の誘電率に敏感である。また、媒質中を伝搬する光の波数は次の式である。

$$k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \quad (2.2)$$

表面プラズモン共鳴を励起するために、 k_{sp} は k_1 と一致するために、プリズムなどを用いて、全反射を引き起こす、それによってエバネッセント光が発生し、光の波数を大きくすることができる。そのため、表面プラズモン共鳴は励起される。

2.4.2 MIM 構造中の表面プラズモン共鳴[21]

表面プラズモンの分散関係は金属と誘電体の電磁場の境界条件から求められる。多層構造の系においても各層の間で電磁場の境界条件から求めることができる。多層構造における表面プラズモンの分散関係は Economou らによって最初に求められている。MIM 構造は次の図 2.7 のようである。



図 2.7 MIM 構造

ここで、MIM 構造における分散関係は次の式で与えられる。

$$\left(\frac{1-R}{1+R}\right)^4 - A_2 \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 + \exp(-2k_1 d_1 - 2k_2 d_2) = 0 \quad (2.3)$$

ここで k は波数であり、 d は各層の厚さである。 R は反射率を表している。

また、 A_2 は次の式で与えられる。

$$A_2 = \exp(-2k_1 d_1) + \exp(-2k_2 d_2) + \exp(-2k_1 d_1)(1 - \exp(-2k_1 d_1)) * (1 - \exp(-2k_2 d_2)) \quad (2.4)$$

この時、分散関係は以下の式になる。

分岐線 I

$$\omega = ck \left(\frac{d_i}{(d_i + \lambda_p (\coth k_p d_1 + \coth k_p d_2))} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

ここで、金属層の厚さは $d_{\text{metal}}/\lambda_p \ll 1$ に満たすと、 $\coth k_p d_1$ は λ_p/d_1 となり、 $\coth k_p d_2$ は λ_p/d_2 となる。また、 $d_1 d_2/\omega_p \ll 1$ を考えると、ここで式(2.5)は次のようになる。

$$\omega = \omega_p \left(\frac{d_1 d_2}{d_1 + d_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

分岐線 II、III

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \left\{ \tanh \left[k_p \frac{1}{2} (d_1 + d_2) \right] \right\}^2 \right) \quad (2.7)$$

分岐線 IV

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - k_p^2 + \frac{d_1 + d_2}{d_i d_1 d_2} \frac{\omega_p^2 - \omega^2}{\omega^2} \quad (2.8)$$

分岐線 V

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2 \quad (2.9)$$

ここで

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.10)$$

である、 ω_p はプラズマ周波数である。

これらの分岐線を用いて、図 2.8 は MIM 構造中の表面プラズモンの分散関係を示す。

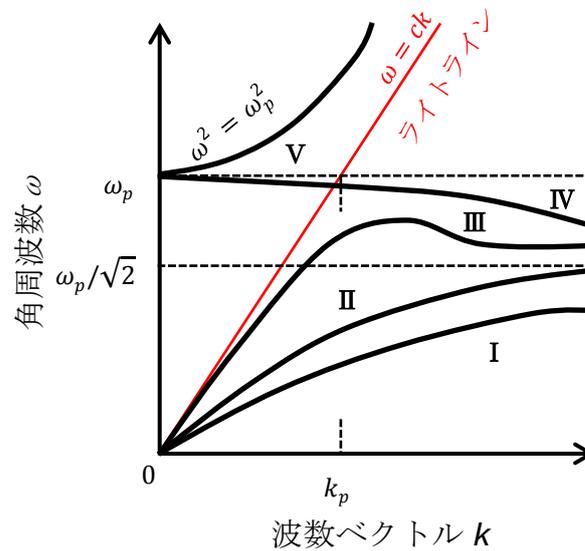


図 2.8 MIM 構造における表面プラズモンの分散関係

ライトラインとは $\omega = ck$ で与えられる分散関係の直線である。MIM 構造では、低エネルギー側のモードが反対称モードに高エネルギー側のモードが対称モードに対応し

ている。対称モードの方がライトラインに近いので、伝搬損失は小さく伝搬長は長い。MIM 構造における表面プラズモンの特徴は図 2.8 からわかるように、対称モードの分散曲線がライトラインを横切っていることである。ライトラインの内側(左側)において、このモードは金属中ではエバネッセント波になっているが、誘電体中では伝搬光となっている。したがって、厳密に言えばライトラインの内側ではこのモードは表面プラズモンではない。しかし、誘電体層が金属に挟まれているためエネルギーが外に漏れだすことはない。つまり、MIM 構造中においては表面プラズモンとのカップリングは行われていないが、共鳴曲線と電場増強度は表面プラズモン共鳴発生時と同様に振舞うため、この現象は擬似表面プラズモン共鳴と呼ばれる。そのため、プリズムなどを用いることなく MIM 構造単体のフレネル反射でカップリングを引き起こすことができる。このことから光学系を単純化できる。

2.5 トランスフォーマトリックス法・4×4 行列法

平面波が光学的特性の異なる二つの均質媒質の境界に入射すると、2 つの波に分けられる。第 1 の媒質から第 2 の媒質に進む波を透過波と呼び、もう 1 つは再び第 1 の媒質に戻り、反射波と呼ばれる。多層膜は各誘電体膜間での多重反射によって複雑な光学特性を持っている。それに、光の波長や入射角や膜厚によっても透過光と反射光の強度が変わる。ここで多重反射による透過率、反射率の理論計算をトランスフォーマトリックス法で求める[22-24]。この方法は、多層膜の反射率や透過率、あるいは吸収などを定量的に計算することができる。また、各媒質の境界における電場と磁場の境界条件と媒質中に光が進行するときの位相変化を 2×2 の行列によって、多層構造における電場の大きさを求める方法である。

2.5.1 p 偏光のトランスフォーマトリックス計算方法

媒質の構造は図 2.9 に示すような N 層の構造である。p 偏光の場合の計算方法は以下のようなものである。膜厚は d_i である。図 2.9 で示すように、各層に対して入射平面が x - z 面である。入射角度は θ とする。

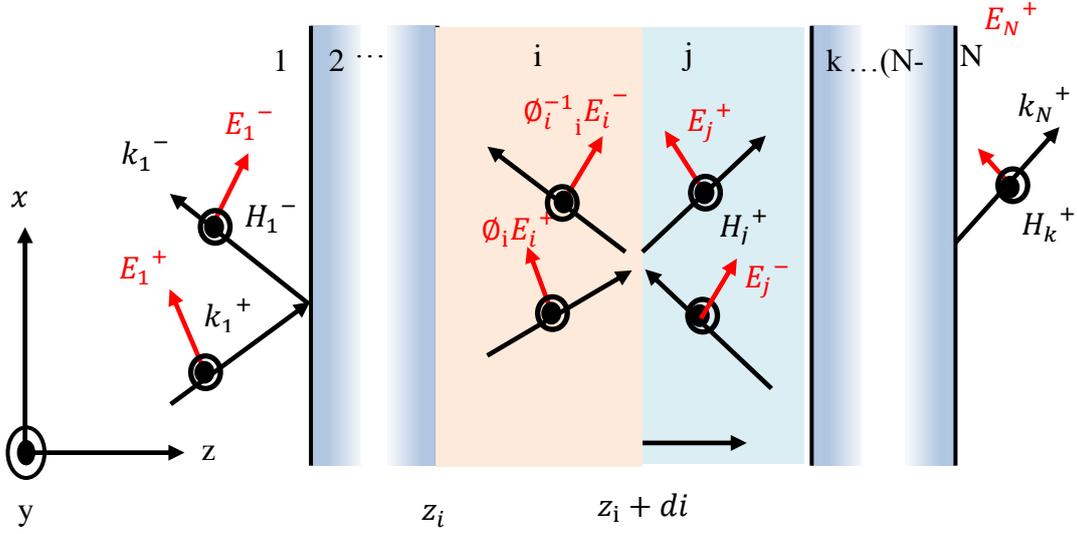


図 2.9 多重膜における光の伝搬

まず、任意の i - j 界面における電場に対する境界条件は

$$\phi_i E_{ip}^+ \cos \theta_i - \phi_i^{-1} E_{ip}^- \cos \theta_i = E_{jp}^+ \cos \theta_j - E_{jp}^- \cos \theta_j \quad (2.11)$$

屈折率 n の媒質中で電場 E と磁束密度 B の間の関係 $E=B^*c/n$ と磁場連続の条件より、

$$n_i \phi_i E_{ip}^+ + n_i \phi_i^{-1} E_{ip}^- = n_j E_{jp}^+ + n_j E_{jp}^- \quad (2.12)$$

となる。 n_i, n_j はそれぞれ i, j 層の屈折率である。 ϕ_i は層の上下における光の位相差である。位相差は次の式で表される。

$$\phi_i = \exp(ik_0 n_i d_i \cos \theta_i) \quad (2.13)$$

ここで、 k_0 は真空中の波数である。

(2.11)と式(2.12)式を行列表示すると

$$\begin{pmatrix} n_i & n_i \\ \cos \theta_i & -\cos \theta_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i & 0 \\ 0 & \phi_i^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{ip}^+ \\ E_{ip}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_j & n_j \\ \cos \theta_j & -\cos \theta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{jp}^+ \\ E_{jp}^- \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

となる。ここで

$$M_{ip} = \begin{pmatrix} n_i & n_i \\ \cos \theta_i & -\cos \theta_i \end{pmatrix}, \phi_i = \begin{pmatrix} \phi_i & 0 \\ 0 & \phi_i^{-1} \end{pmatrix}, E_{ip} = \begin{pmatrix} E_{ip}^+ \\ E_{ip}^- \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

とおく。これを用いて、(2.14)式に代入すると、

$$M_{jp}^{-1} * M_{ip} * \phi_i * E_{ip} = E_{jp} \quad (2.16)$$

となる。 $M_{jp}^{-1} * M_{ip}$ を ij の境界面の透過行列 M_{ij} と呼ぶ。垂直入射の場合で M_{ij} が次の式で表される。

$$M_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \\ r_{ij} = \frac{n_i^2 N_j - n_j^2 N_i}{n_i^2 N_j + n_j^2 N_i}, t_{ij} = \frac{2n_i n_j N_i}{n_i^2 N_j + n_j^2 N_i} \quad (2.17)$$

となる。

ここで N 層を伝搬すると、 E_{Np} 行列は

$$E_{Np} = M_{N(N-1)} * \phi_{N-1} *** M_{21} * E_{1p} \quad (2.18)$$

となる。この式から、媒質を伝搬する光の透過行列 T_p は

$$T_p = M_{N(N-1)} * \phi_{N-1} *** M_{21} \quad (2.19)$$

となる。透過行列 T_p を 2×2 の行列として表し、式 (2.18) に代入すると

$$T_p = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{21} \\ t_{12} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{11} & t_{21} \\ t_{12} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{1p}^+ \\ E_{1p}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{Np}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

となる。

ここで、反射率と透過率は次のように求められる。

$$T = \left[\frac{E_{Np}^+}{E_{1p}^+} \right]^2 = \left[t_{11} - t_{12} \frac{t_{21}}{t_{22}} \right]^2 \\ R = \left[\frac{E_{1p}^-}{E_{1p}^+} \right]^2 = \left[-\frac{t_{21}}{t_{22}} \right]^2 \quad (2.21)$$

となる。ここで p 偏光入射に対する反射率と透過率を求めることができる。

2.5.2 s 偏光のトランスファーマトリックス計算方法

s 偏光の入射に対する場合にも、 p 偏光での計算方法で解くことができる。 ij 界面における磁場の接線成分と電場の連続条件を用いると、以下のようなになる。

$$\begin{aligned}\phi_i n_i E_{is}^+ \cos \theta_i - \phi_i^{-1} n_i E_{is}^+ \cos \theta_i &= E_{js}^+ n_j \cos \theta_j - E_{js}^- n_j \cos \theta_j \\ \phi_i E_{is}^+ + \phi_i^{-1} E_{is}^+ &= E_{jp}^+ + E_{jp}^-\end{aligned}\quad (2.22)$$

式(2.22)から、 M_{is} , E_{is} は次のようになる。

$$M_{is} = \begin{pmatrix} n_i \cos \theta_i & -\cos \theta_i n_i \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \phi_i = \begin{pmatrix} \phi_i & 0 \\ 0 & \phi_i^{-1} \end{pmatrix}, E_{is} = \begin{pmatrix} E_{is}^+ \\ E_{is}^- \end{pmatrix}\quad (2.23)$$

p 偏光と同様に、 $M_{js}^{-1} * M_{is}$ を ij の境界面の透過行列 M_{ij} と呼ぶ。垂直入射の場合で M_{ij} は次の式で表される。

$$\begin{aligned}M_{ij} &= \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \\ r_{ij} &= \frac{N_i - N_j}{N_j + N_i}, t_{ij} = \frac{2N_i}{N_j + N_i}\end{aligned}\quad (2.24)$$

となる。また、式(2.23)を式(2.22)に代入すると、次の式が得られる。

$$M_{js}^{-1} * M_{is} * \phi_i * E_{is} = E_{js}\quad (2.25)$$

これからは、 p 偏光と同様に光の透過行列 T を求めて、反射率と透過率を求めることができる。

2.5.3 4×4 行列法

前節に説明したトランスフォーマトリックス法を用いると、等方性の媒質に伝搬する光の光学応答を解析することができる。しかし、異方性材料における光学応答が試料の向きによって変化し、異方性材料の光学定数が屈折率楕円体や誘電率テンソルによって記述されるため、トランスフォーマトリックス法は使えなくなる。屈折率楕円体を有する液晶のような異方性媒質に伝搬する光の光学応答を解析するため、4×4 行列法を使用しなければならない[25-27]。本節では、等方性 - 異方性 (液晶層) - 等方性媒質に伝搬する光の特性を解析する方法を説明する。

図 2.10 で示すように、膜厚 d の液晶層が二つの等方性の基板に挟まれる、また (x, y, z) 座標を定義する。本研究で TN 液晶セルを用いるので、液晶分子は z 軸を中心として回転する。そのため、液晶の光学定数は回転行列を用いて次のように誘電率テンソルによる与えられる。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

また、Maxwell の方程式から次の 1 次微分方程式を導出した:

$$\frac{\partial \psi_B}{\partial z} = i \frac{\omega}{c} \Delta \mathbf{B} \psi_B \quad (2.27)$$

ここで、 ω 、 c は角振動数と光の速度を示す。 ψ_B は電場と磁場の成分により定義される。ここで電場と磁場の成分は試料の xy 面に平行接線成分を示す。 $\Delta \mathbf{B}$ は次の 4×4 行列に示される。

$$\begin{bmatrix} -K_{xx} \frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & K_{xx} \frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 0 & 1 - \frac{K_{xx}^2}{\varepsilon_{zz}} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \varepsilon_{yz} \frac{\varepsilon_{zx} - \varepsilon_{yx}}{\varepsilon_{zz}} & K_{xx}^2 - \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yz} \frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 0 & K_{xx} \frac{\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}} \\ \varepsilon_{xx} - \frac{\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \varepsilon_{xz} & 0 & -K_{xx} \frac{\varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{zz}} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

ここで、 K_{xx} は $n_i \sin \theta_i$ で定義される。また、等方性媒質では、 ε_{zz} 、 ε_{yy} 、 ε_{xx} 以外の誘電率テンソルは 0 となる。

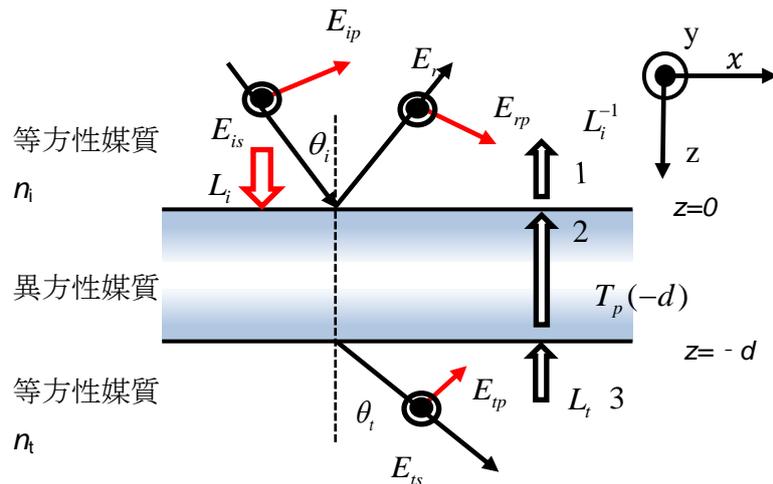


図 2.10 等方性 - 異方性 - 等方性媒質における xyz 座標、電番の表示

式 (2.26) の解は次の式で与えられる。

$$\psi_B(d) = \exp(i \frac{\omega}{c} \Delta B d) \psi_B(0) \quad (2.29)$$

$\psi_B(0)$ と $\psi_B(d)$ はそれぞれ $z=0$ と $-d$ における電場成分と磁場成分である。ここで、電場や磁場が $z=0$ から $z=d$ まで移送されることは分かった。そのため、Schubert らは、次式により定義される入射行列 L_i 、出射行列 L_t 、部分移送行列 $T_p(-d)$ を導入する。電場成分を考えると、式 (2.28) は、次の式に表される。

$$\begin{bmatrix} E_{is} \\ E_{rs} \\ E_{ip} \\ E_{rp} \end{bmatrix} = L_i^{-1} T_p(-d) L_t \begin{bmatrix} E_{ts} \\ 0 \\ E_{tp} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & T_{14} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ts} \\ 0 \\ E_{tp} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

逆入射行列 L_i^{-1} (入射行列 L_i) と出射行列 L_t は、入射光と出射光が存在する媒質の屈折率や入射角度に依存し、次の式で与えられる。

$$L_i^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1/(n_i \cos \theta_i) & 0 \\ 0 & 1 & 1/(n_i \cos \theta_i) & 0 \\ 1/\cos \theta_i & 0 & 0 & 1/n_i \\ -1/\cos \theta_i & 0 & 0 & 1/n_i \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

$$L_t = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cos \theta_t & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -n_t \cos \theta_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_t & 0 \end{bmatrix}$$

式 (2.29) では、 E_{is}, E_{ip} が s、p 偏光の入射の電場成分であり、 E_{rs}, E_{rp} が s、p 偏光の反射の電場成分であり、 E_{ts}, E_{tp} は s、p 偏光の透過の電場成分である。この式では、透過する s、p 電場成分が出射行列により等方性媒質/異方性媒質に投影され、次に、部分移送行列により電場が $-d$ から 0 まで移送される。入射行列により移送された電場成分を入射光と反射光が変換される。 $L_i^{-1} T_p(-d) L_t$ 部分が移送行列 T に定義される。この移送行列は式(2.27)で示された行列の固有値から求められる。移送行列の要素から、透過率と反射率を計算することができる。

2.6 MIM・MLCM・MIM-LC 構造における光学特性の理論

2.6.1 MIM 構造における光学特性

前節に説明したトランスファーマトリックス法を用いて、MIM 構造における反射率や透過率、吸収率という光学特性をシミュレーションする。シミュレーションに使用したガラス基板から MIM 構造の順番は、下の金属が金であり、誘電体が PMMA(Polymethyl methacrylate)、上の金属が金である。MIM 構造は図 2.11 で示されるように、各層の厚さは下からそれぞれ、金属層が 30nm であり、PMMA 層が 330nm である。Au 層が 25nm である。トランスファーマトリックス法を用いた MIM 構造の光学特性を計算モデルでは、五層構造に分け、上から空気、金、PMMA、金、ガラスの順番である。垂直入射の場合で入射光の波長 380nm から 800nm に変えて、それぞれの波長において反射率や透過率、吸収率の理論計算を行った。また、金の屈折率が波長によって異なるので、金の屈折率は Johnson Christy らの報告から値を使用する[28]。その他のパラメータは表 2.1 に示された。

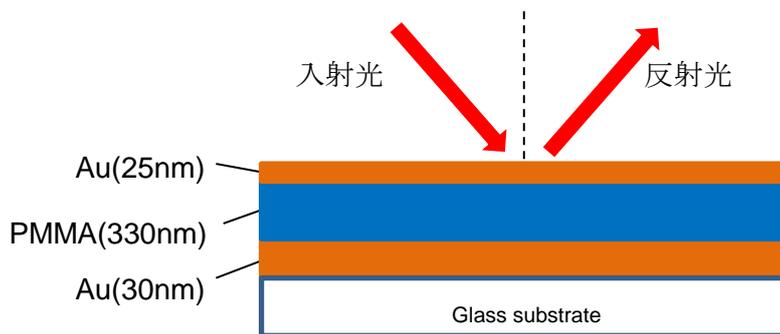


図 2.11 MIM(Au-PMMA-Ag)構造

表 2.1 計算に用いた各層の屈折率、膜厚

各層	物質	屈折率	質量膜厚(nm)
周辺媒質	空気	1	
上の金属層	金	[28]	25
誘電体層	PMMA	1.483[29]	330
下の金属層	金	[28]	30
基板	ガラス	1.52	

これらの条件のもとで、計算した MIM 構造での光学特性は図 2.12 のようである。

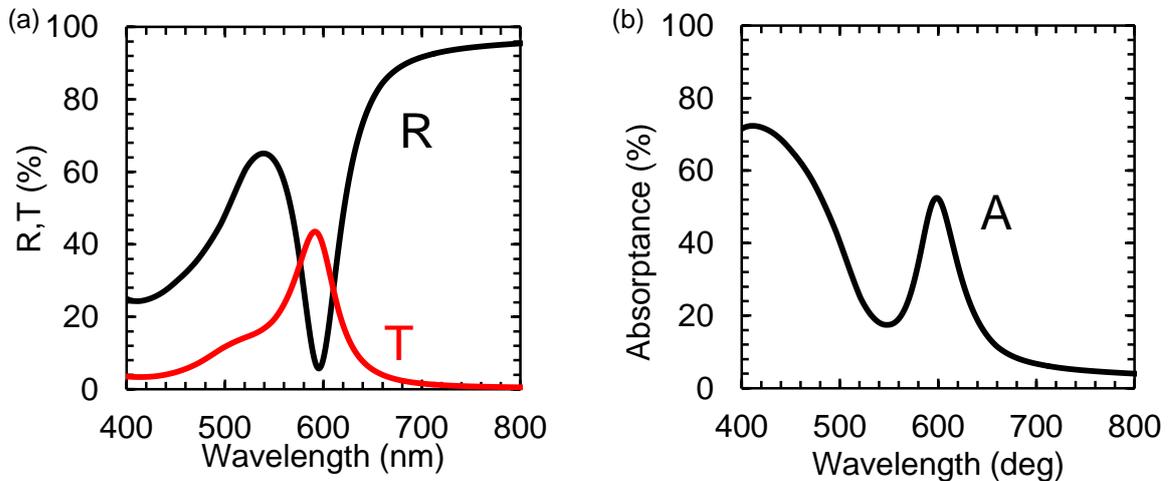


図 2.12 (a)MIM 構造での反射率 (R:黒い曲線) 透過率(T:赤い曲線)、(b)MIM 構造での吸収率(A)

図 2.12 は MIM 構造での反射率・透過率・吸収率の理論計算の結果を示した。図 2.12(a)の黒い曲線は MIM での反射率である。400nm から 500nm までの波長では、反射率が少しずつ上がる傾向であった。しかし、520nm からの波長に対して、反射率が下がる傾向は顕著になり、そして 590nm 波長で反射率が最小値となった。その原因とは、この波長で MIM 構造での表面プラズモン共鳴が励起され、電場増強は起こり、この波長の光を大きく吸収するからである。図 2.12(a)の赤い曲線は透過率である。透過率は、反射率と相反し、520 から 590nm 波長で上がる一方であり、590nm 波長の周辺でピークに達した。また、図 2.12(b)で示すように、透過率と同様、吸収率は上がり、波長 590nm の周辺もピークに達した。表面プラズモン共鳴が起こる波長で、透過率と吸収率を両方とも大きくすることになる。これを実験的にも確認することができた。ある特定の波長だけで表面プラズモン共鳴が起こる特性を用いて、次の章で、光双安定素子に応用することができた。

また、表面プラズモン共鳴が起こる波長を簡単に操作することができる。表面プラズモン共鳴を励起する特定の波長が大きく誘電体層に依存するので、誘電体層を調整することによって、選択した波長で表面プラズモン共鳴を励起することを簡単に制御できる。理論計算の結果からも、そのような結果を示す。ここで、金属層の厚さを固定し、誘電体層である PMMA の厚さを変えて、反射率の計算を行うと、次の図 2.13 のような結果は得られた。

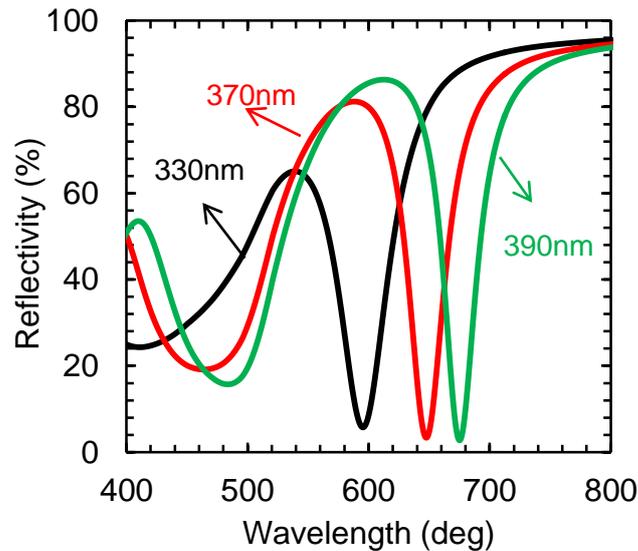


図 2.13 誘電体層による MIM 構造における反射率の変化

図 2.13 では、PMMA の厚さをそれぞれ 330nm, 370nm, 390nm にした時の反射率である。黒い曲線は PMMA 層が 330nm である時の結果である。この厚さで、反射率のディップが 595nm で見えた。しかし、PMMA 層の厚さが 370nm となると、反射率のディップ (赤い曲線) が 645nm 波長にシフトすることが分かった。さらに PMMA 層の厚さが 390nm の時、反射率のディップは 672nm 波長にシフトした。金属に挟まれた誘電体層で光の多重反射が起こるため、ディップの波長が大きく誘電体層の厚さに依存すると考えられる。この結果から、誘電体層の厚さを調整することによって、簡単に表面プラズモン共鳴を制御することができた。また、金属層の膜厚の変化は多少に表面プラズモン共鳴の波長に影響を与えるが、誘電体層からの影響に比べて小さいと考える。

次に、ある特定の波長で入射角度を変えながら、反射率や透過率や吸収率をシミュレーションする。この場合、入射光を 1064nm 波長の YAG レーザーとし、入射角度は 0 から 90° までに変えて光学特性を調べる。計算モデルは前説と同じものである。しかし、入射光をそれぞれ s 偏光と p 偏光に分けて、理論計算を行う。計算に使用するパラメータは表 2.2 のようになる。

表 2.2 1064nm 波長における各層の屈折率

各層	物質	屈折率
周辺媒質	空気	1
上の金属層	金	$0.258+6.97i$
誘電体層	PMMA	1.483
下の金属層	金	$0.258+6.97$
基板	ガラス	1.52

p 偏光の入射光の場合で MIM 構造における入射角度依存の反射率は図 2.13(a)の赤い曲線で示されたようである。ここで表面プラズモン共鳴が起こる入射角度は 41° である、この入射角度で入射光の光を閉じ込め、急激に反射率が減少する。一方、透過率（黒い曲線）と吸収率（緑の曲線）は 41° の入射角度でピークに達した。また、s 偏光の入射光の場合でも同じ現象を確認することができたが、s 偏光の入射光の場合で、図 2.13(b)で示したように、表面プラズモン共鳴角度は 34° である。また、表面プラズモン共鳴によって、光を大きく吸収し、熱へ変換するので、局所的に温度の変化が生じる。s,p 偏光の入射によって表面プラズモン共鳴角度が変化することをを用いて、ツイストネマティック液晶セルと MIM 構造を結合して光双安定素子を実現することができると考える。

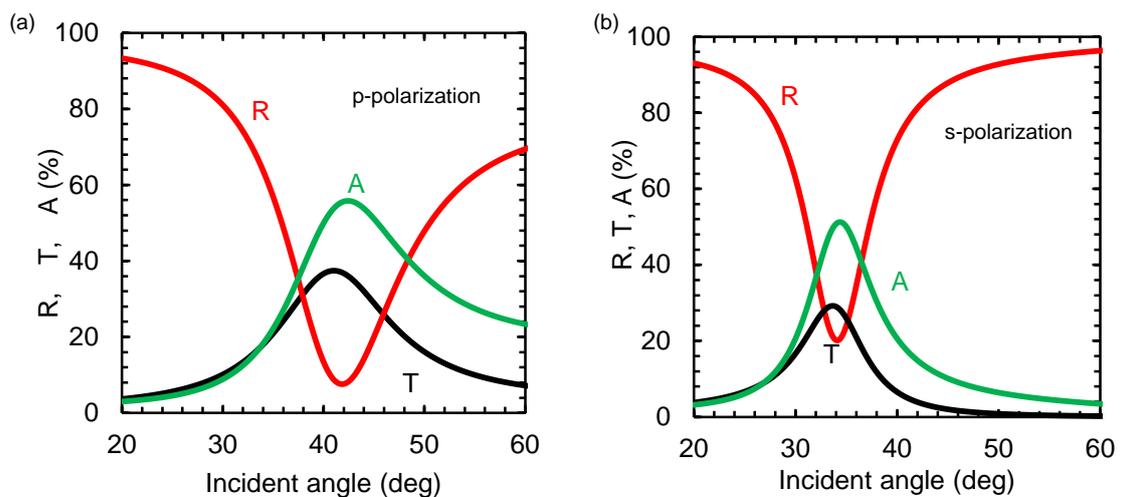


図 2.13 (a) p 偏光の入射に対して MIM における反射率: R と透過率: T と吸収率: A, (b) s 偏光の入射に対して MIM における反射率: R と透過率: T と吸収率: A

2.6.2 MLCM 構造における光学特性

MLCM の構造とは、液晶分子を金属の間に挟んだ構造である。図 2.14(a)で示すように、また液晶分子はガラス平面に対して平行に配向する。図 2.14(b)で示すように、ネマティック液晶は長軸方向と短軸方向で誘電率が異なるため、異なる二つの屈折率を有

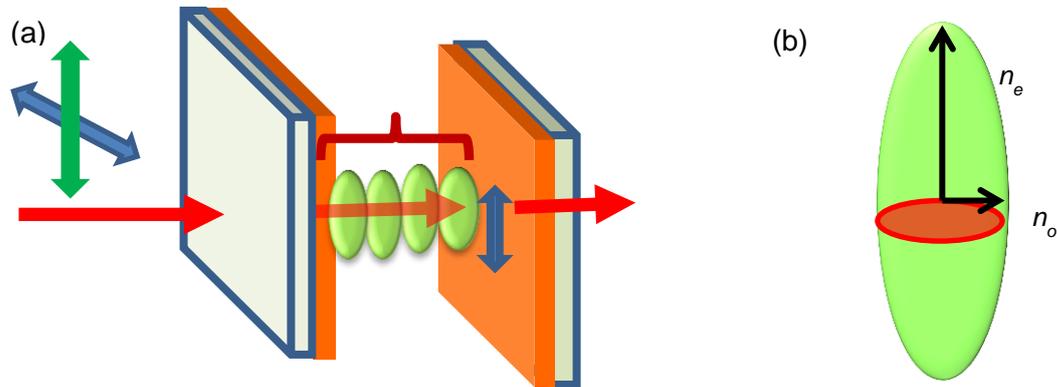


図 2.14 (a)MLCM 構造における液晶の配向、(b)液晶の異方性

する。そのため、入射光の電場方向に対して、液晶は異なる屈折率を与える。長軸と平行する光の電場の場合、液晶が n_e を与える。一方、短軸と平行する光の電場の場合、液晶 n_o を与える[30]。また、液晶が相転移した場合、光の電場方向に依存せず、 n_1 である。ここでの計算モデルは、空気 - ガラス - 金 - 液晶 - 金 - ガラスである。両方の金属の厚さは 20nm とし、液晶層の厚は 420nm である。光の入射は垂直入射である。それぞれの入射光に対して、MLCM における反射率や透過率は図 2.15 で示すようである。

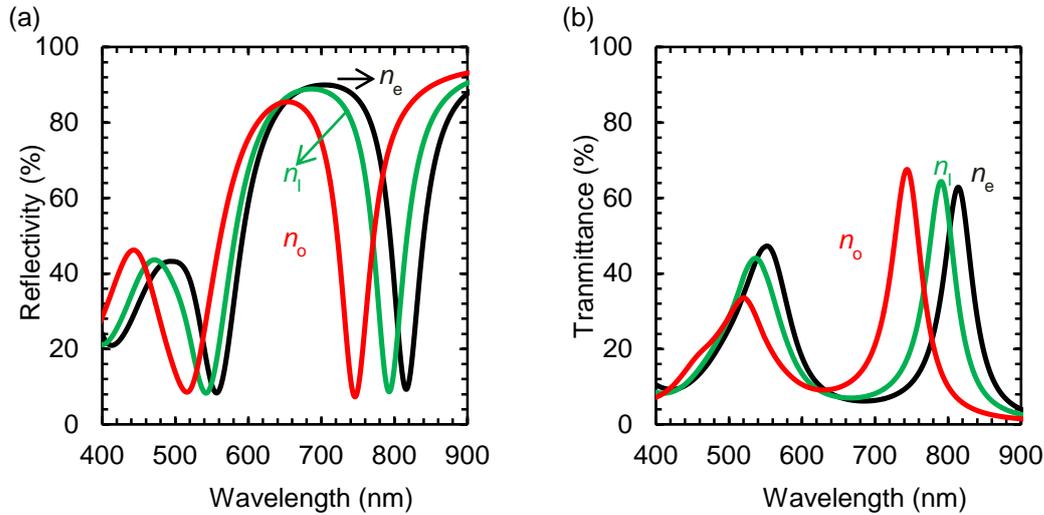


図 2.15 (a) 液晶の屈折率による反射率の変化： n_e が黒い曲線、 n_i が緑の曲線、 n_o が赤い曲線。(b)透過率の変化： n_e が黒い曲線、 n_i が緑の曲線、 n_o が赤い曲線

図 2.15 (a)の反射率のスペクトルから、液晶の分子の配向によって、MLCM 構造の反射率のディップは大きく変化する。液晶分子が n_e 屈折率を与える場合、SPR の波長は 811nm (黒い曲線) である。また、液晶分子が n_o 屈折率を与える場合、SPR の波長は 741nm (赤い曲線) である。最後に液晶が等方性で n_i 屈折率を与える場合、SPR の波長は 788nm である。図 2.15 (b)は液晶の屈折率による透過率のスペクトルを示した。反射率のスペクトルと相反し、SPR の波長で透過率がピークに達した。この結果から、同じ構造で液晶の状態を制御することで、SPR の波長を変えることができる。それによって、スイッチングや光双安定素子を実現することができる。

2.6.3 MIM-LC 構造における光学特性

MIM 構造を用いた液晶セルの構造は図 2.16 で示したようになる。ここで、液晶分子が振じれながら配向する。一番上の層と一番下の層の液晶分子は 90° ずれて配向する。このような配向がツイストネマティック配向 (TN) と呼ばれる。この液晶セルに伝搬する光の偏光には、液晶分子の振じれに伴って振じられる特徴がある。この液晶セル内で液晶の屈折率を考えると、液晶の分子が長軸に沿いながら少しずつずれて配向するので、単純に液晶の屈折率を n_e, n_o に分けて解析することができなくなる。その変わり、液晶の回転による液晶の屈折率の変化を考慮しなければならない。そのため、 4×4 行列法を用いて、異方性を持つ液晶での光の伝搬を解析する。

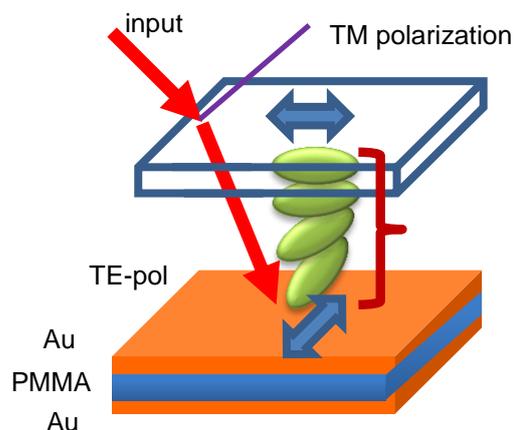


図 2.16 MIM-TNLC セル (ツイストネマティック液晶セル)

図 2.16 で説明したように、 p 偏光である入射光の光が TNLC セル内に伝搬すると、MIM 表面に届く時の光の偏光は s 偏光となる。そのため、MIM-TNLC セルに p 偏光の光が入射したら、得られた反射光のスペクトルは s 偏光の入射光に対する MIM の反射光である。これを、 4×4 行列法を用いて確かめる。入射光を前節と同じで 1064nm 波長の YaG レーザーにする。各層のパラメータは表 2.3 に示した。

表 2.3 1064nm 波長における各層のパラメータ

各層	物質	屈折率	膜厚
周辺媒質	ガラス	1	
TN 液晶	液晶	$n_e:1.67$ $n_o:1.52$	$16\mu\text{m}$
上の金属層	金	$0.258+6.97i$	23nm
誘電体層	PMMA	1.483	328nm
下の金属層	金	$0.258+6.97$	32nm
基板	ガラス	1.52	

MIM-TNLC 液晶セルに用いる計算のモデルは上からガラス、金、液晶、金、ガラスの順番である。液晶層の厚さを $16\mu\text{m}$ にする。この系を用いて、透過率の計算を行った結果を図 2.17 で示したようである。ここで、仮に p 偏光の光が入射され、TNLC 層を伝搬したら、MIM 表面に届いた光の偏光はそれぞれ pp 偏光の光と ps 偏光の光に分けられる。 pp 偏光の光は入射光の偏光と同じであり、 ps 偏光の光は TNLC 層による振り

られた光である。s 偏光の光も p 偏光と同様に、ss 偏光の光と sp 偏光の光になる。

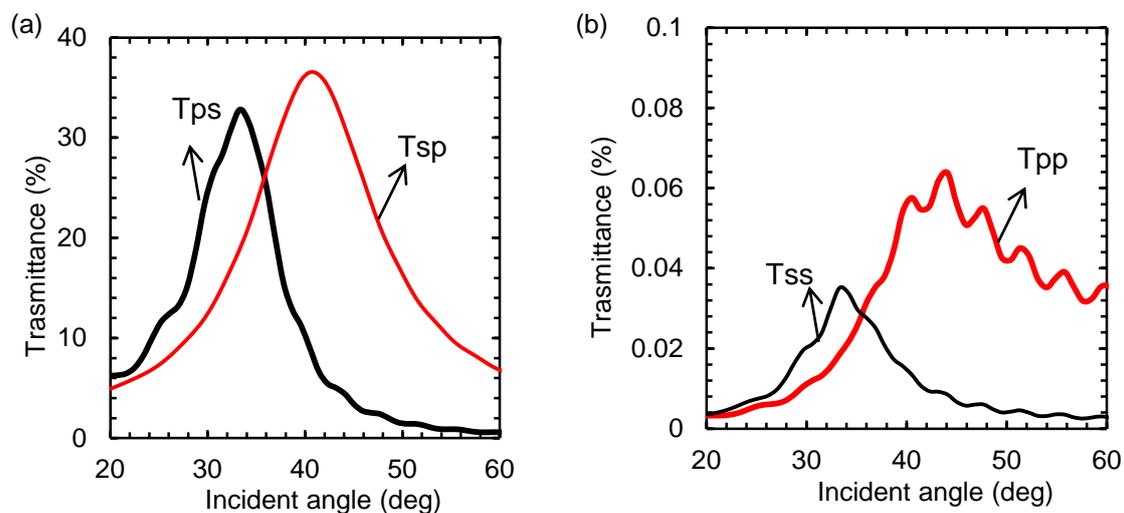


図 2.17 MIM-TNLC における透過率、(a)偏光は TNLC による振じらる成分、(b)そのまま伝搬する成分。

図 2.17(a)は、TNLC による振じられる光の偏光の透過率を示した。Tps 曲線は、表面プラズモン共鳴による、 33° の入射角度でピークを示した。この結果から、p 偏光の入射が TN 液晶セルによる s 偏光となることを意味した。また、Tps 曲線は表面プラズモン共鳴による、 41° 入射角度でピークを示した。この結果から、s 偏光の入射が液晶セルによる p 偏光となることを意味する。また、図 2.17(b)では、TNLC セルに振じられない偏光の結果である。Tss は s 偏光入射の透過スペクトルであり、Tpp は p 偏光入射の透過スペクトルである。表面プラズモン共鳴によるそれぞれのピークの入射角度は図 2.178(a)で偏光の成分と同じである。この結果から、TNLC セルを透過しても、偏光が振じられない成分が存在することは分かった。しかし、p 偏光の入射の場合で、Tps のピークが 32.8%であり、それに対して Tpp のピークが 0.065%である。この結果から、十分に厚い TNLC セルを透過する光の偏光が液晶によりほとんど振じられることが分かる。また、トランスファーマトリックス法を用いて、MIM における透過率の計算の結果とほぼ同じであることを確かめることができた。

ツイストネマティック液晶セルの作製方法としては、スペーサーを用いて配向処理を行った二つのガラス基板を、サンドイッチセルのような形を作製し、液晶を毛細管現象によりセル内に挿入することによってできる。液晶分子がツイストネマティック配向のように並ぶために、適切なギャップが必要になる。そのギャップを、 4×4 行列法を用

いて見積もり、詳細は次の章に記した。

2.7 まとめ

ここで、トランスファーマトリックス法を用いて、MIM 構造と MLCM 構造における光学応答の計算を行った。また 4×4 行列法を用いて MIM-TNLC 構造と MLCM 構造における光学応答も行った。MIM 構造や MLCM 構造における反射率や透過率、吸収率の計算結果から、SPR 波長や SPR 角度における変化を確認することができ、その変化から MIM 構造を用いると光双安定素子と光スイッチングを実現することができることを示した。計算結果から得られる結果は MIM 構造における各層の役割を示し、それを用いて、第 4、5 章で作製する適切な MIM 構造を設計する。

参考文献

- [1] F. Reinitzer, Monatshefte fur Chemie (1888) 421
- [2] O. Lehmann, Z. Physik. Chem. 4 (1889) 462
- [3] M.Schadt and W.Helfrich, Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 91
- [4] G. W. Gray, Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals, London: Academic Press (1962)
- [5] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton, Proceedings of the IEEE 56 (1968) 1162
- [6] T. Ohtsuka, M. Tsukamoto and M.Tsuchiya, Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 371
- [7] T. J. Scheffer and J.Nehring, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1021
- [8] C. P. Fan and M. J. Stephen, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 500
- [9] 岩柳 茂雄、液晶、共立出版 (1996)
- [10] 岡野 光治、小林 俊介、液晶 - 基本編、培風館 (1985)
- [11] 折原宏、液晶の物理, 小田老鶴圃 (2004)
- [12] 岩本 光正、電気電子材料光学、オーム (2004)
- [13] J. M. Geary, J.W. Goodby, A.R. Kmetz and J. S. Patel, J. Appl. Phys. 62 (1987) 4100
- [14] A. Armitage, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2552
- [15] R. H. Richie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan, and R. N. Hamm, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1530
- [16] A. Otto, Z.Physik. 216 (1968) 398
- [17] E. Kretschmanm and H. Raether, Z. Naturfors. 23a (1968) 2135
- [18] N. Bassil, E. Maillart, M. Canva, Y. Levy, M.C.Millot, S.Narwa, and M. Goossens: Sensors Actuators B94 (2003) 313
- [19] Y. Xinglong, W. Dingxin, W. Xing, D. Xiang, L. Wei, and Z. Xinsheng: Sensor Actuators B 108 (2005) 765
- [20] 木村光徳、修士論文、東京工業大学 (2006)
- [21] J. Chilwell and I. Hodgkinson, J. Opt. Soc. Amm. A. 1 (1984) 742
- [22] D. S. Bethune, J. Opt. Soc. Amm. B. 6 (1989) 910
- [23] 岡本 隆之、梶川 浩太郎、プラズモニクス-基礎と応用、講談社 (2010)
- [24] R. M. A. Azzam, J. Opt. Soc. Am. 68 (1978) 1756
- [25] M. Schubert, Phys. Rev. B 53 (1996) 4265

- [26] 藤原 裕之、分光エリプソメトリー第2版、丸善 (2011)
- [27] P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B 6 (1972) 4370
- [28] J. Li, C. H. Wen, S. Gauza, R. Lu, and S. T. Wu , IEEE/OSA Journal of Display Technology 1 (2005) 51

第 3 章 熱伝導の理論

3.1 緒言

液晶を用いて、光双安定性や光スイッチングを実現する原理は、外部からの励起による液晶の分子の配向が変わることによって光学応答が変化し、その変化を利用して光双安定性や光スイッチングを実現することによる。色素を液晶に混ぜて、色素の幾何異性体や光を吸収する色素の特性を用いて液晶の配向を変化させた例が多く報告されている[1,2]。しかし、本実験では、MIM 構造における表面プラズモン共鳴による光の吸収によって MIM 構造で局所的に温度が上昇するという特性を用いて、液晶の状態を変化させ、光双安定性や光スイッチングを実現する。そのメカニズムを解析するために、まず、MIM 構造での表面プラズモン共鳴が起こるとき、MIM 構造がどのように熱源の役割を果たすかを理解し、その後 MIM-LC セルと MLCM での熱拡散や温度分布を理論的に計算する必要がある[3]。熱の解析において様々な方法があり、例えば、差分法や有限要素法などがある。これらの方法から、本実験に使用された MIM-TNLC 構造・MLCM 構造における熱伝導を効率的に解析できる全陰解法を用いる。

3.2 目的

本章の目的とは、MIM-LC と MLCM を用いて光双安定性や光スイッチングなどを実現するときのメカニズムや応答速度を解析するために、MIM-LC セルや MLCM セルにおける熱移動や熱分布の理論計算の方法について述べる。その方法を用いて、光双安定性素子の応答速度と光スイッチングの応答速度を計算する。

3.2 完全陰解法 [4-5]

3.2.1 差分法

熱伝導の数値解析は、熱の拡散や伝導が起こる物体を小さい要素に分割し、非定常熱伝導方程式 (3.1 式) のように解析解が得られない方程式を離散的に計算する方法である。比定常熱伝導方程式 (3.1) に対して、必要とされる離散化方程式はいろいろな方法で導きだされ、差分法と有限要素法などはよく用いられる。ここで、差分法による一次元非定常熱伝導解析を行う。計算に使用する記号は、 ρ (kg/m^3) が密度であり、 λ (W/m K) が熱伝導率であり、 k (m^2/s , $k=\lambda/\rho$) が熱拡散率であり、 c (J/kg K) が比熱であり、 Q (W/m^3) が熱源である。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k\nabla^2 T + \frac{Q}{\rho c} \quad (2.32)$$

差分方程式を導くのは良くテイラー級数を用いる。図3.1には差分メッシュ系を示す。時空間を $\Delta t, \Delta x$ からなるメッシュ系として表し、空間メッシュ、時間メッシュの番号をそれぞれ i, n とする。このメッシュでの変数を f_i^n と表す。

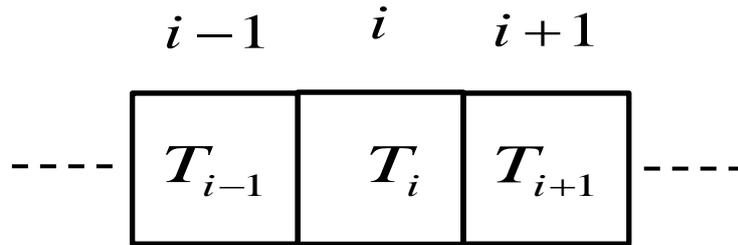


図 3.1 差分メッシュ系

関数 f_{i+1}^n を f_i^n のまわりにテイラー展開したら、次の前進差分式が得られる。

$$f_{i+1}^n = f_i^n + \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Delta x^2 + \dots \quad (2.33)$$

また、同様に、関数 f_i^n を f_{i-1}^n のまわりにテイラー展開したら、次の後退差分の式が得られる。

$$f_i^n = f_{i-1}^n - \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Delta x^2 + \dots \quad (2.34)$$

Δx が小さいと、2 次以上の高次項を無視し、式 (3.2) と式 (3.3) を引くと、次の式を得られる。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f_{i+1}^n - f_{i-1}^n}{2\Delta x} \quad (2.35)$$

式 (3.2) と式 (3.3) を足すと、次の式を得られる。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f_{i+1}^n + f_{i-1}^n - 2f_i^n}{\Delta x^2} \quad (2.36)$$

ここで 2 階の微分の差分式が得られる。

時間に関して前進差分、空間に関して中心差分、非定常熱伝導方程式 (3.1) に適用する

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = k \frac{T_{i+1}^n + T_{i-1}^n - 2T_i^n}{\Delta x^2} + \frac{Q}{\rho c} \quad (2.37)$$

となる。ここで時間に関する温度の変化は次の式で計算される。

$$T_i^{n+1} = T_i^n + k \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (T_{i+1}^n - 2T_i^n + T_{i-1}^n) + \frac{Q}{\rho c} \quad (2.38)$$

ここで、 $k \frac{\Delta t}{\Delta x^2}$ を拡散定数という。数値計算の安定性解析による安定な解を得るために、 $k \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq 1/2$ で無ければならない。

この差分法を用いると、メッシュの寸法をかなり小さくしないと、打ち切り誤差などが大きく発生する。そのため、いかにメッシュを小さくするのは差分法にとって非常に重要である。そのため、計算上においてやや複雑であるが、打ち切り誤差や計算の複雑さを解消するため、完全陰解法を導入する。

3.2.2 完全陰解法

この方法においても、一次元だけを考慮する。上で説明したメッシュを一つの格子点として見なし、計算の対象とされる物体を一群の格子点に分割する。一つの格子点を一つのコントロールボリュームが取り囲むように、物体をいくつかのコントロールボリュームに分割する。さらに微分方程式をそれぞれのコントロールボリュームにわたって積分する。ここで得られる結果は、一群の格子点における値を含む離散化方程式となる。また、非定常の問題においては、初期温度分布から順次に時間を追って計算すると、温度分布が得られる。図 3.2 は格子点を示す。

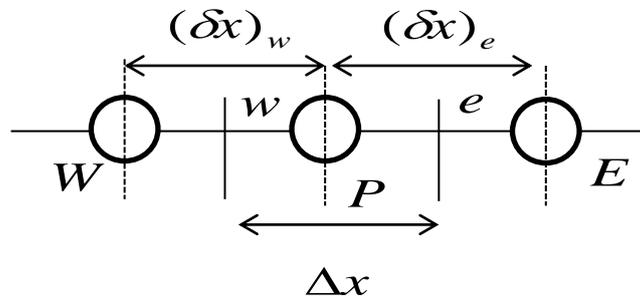


図 3.2 格子点の関係

ここで、格子点 P は格子点 E と W に挟まれ、 W と P の中心にある実線は格子点の界

面を示す。界面 w と e の間の空間は一つのコントロールボリュームである。ある時刻 t におけるそれぞれの格子点の温度は T_w^0, T_p^0, T_e^0 で与えられる。時刻 $\Delta t + t$ における新しい温度は T_w^1, T_p^1, T_e^1 となる。式 (3.1) で、熱源の部分が時間に対して変化しないので、これからの式の変換を、熱源を省いて行う。コントロールボリュームにわたって、時間 t から $\Delta t + t$ まで積分すると、次の式が得られる。

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial T}{\partial t} dt dx = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dt \quad (2.39)$$

$$\Delta x (T_p^1 - T_p^0) = \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{k_e (T_e - T_p)}{(\delta x)_e} - \frac{k_w (T_p - T_w)}{(\delta x)_w} \right] dt$$

ここで右辺の時刻 t から $\Delta t + t$ の間で T_p, T_e, T_w の温度変化は 0 から 1 の間の重み係数を用いて表される。

$$\int_t^{t+\Delta t} T_p dt = [f T_p^1 + (1-f) T_p^0] \Delta t \quad (2.40)$$

ここで、式 (3.8) に導入すると、

$$\Delta x (T_p^1 - T_p^0) = f \Delta t \left[\frac{k_e (T_e^1 - T_p^1)}{(\delta x)_e} - \frac{k_w (T_p^1 - T_w^1)}{(\delta x)_w} \right] + \quad (2.41)$$

$$+ (1-f) \Delta t \left[\frac{k_e (T_e^0 - T_p^0)}{(\delta x)_e} - \frac{k_w (T_p^0 - T_w^0)}{(\delta x)_w} \right]$$

となる。上の式を簡単にし、それぞれの界面の定数を a と導入すると、次のような式になる。

$$a_p T_p^1 = a_e (f T_e^1 + (1-f) T_e^0) + a_w (f T_w^1 + (1-f) T_w^0) + \quad (2.42)$$

$$+ (a_p^0 - (1-f) a_e - (1-f) a_w) T_p^0$$

ここで、ある特定の重み係数をとれば、その係数に応じて得られる結果はそれぞれ異なる。 $f=0$ の場合には、より正しい計算結果を得るために、非常に小さい空間と小さい時間の刻みが必要となるので、本研究の計算に採用しない。 $f=1$ の場合には、比較的大きい時間の刻みでも必要とされる熱の応答を再現することができる。そのため、本研究の計算に用いる、この解法を完全陰解法という。

熱源と $f=1$ を式 (3.22) に導入すると、

$$a_p T_p^1 = a_E T_E^1 + a_W T_W^1 + a_p^0 T_p^0 + Q \Delta x \quad (2.43)$$

となる。ただし、

$$a_E = \frac{k_e}{(\Delta x)_e}, a_W = \frac{k_w}{(\Delta x)_w}, a_p^0 = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (2.44)$$

$$a_p = a_E + a_W + a_p^0$$

この方程式を用いて、MIM-LC セルでの熱の解析を行う。

3.3 完全陰解法により MIM-LC における熱伝導の解析

3.3.1 MIM・MLCM における熱源

光スイッチングや光双安定素子を実現するために、液晶の相転移を引き起こさなければならぬ。相転移プロセスにおいて MIM 構造は熱源の役割を果たす。しかし、MIM のどこから熱が発するかは MIM-LC 構造の熱伝導の解析に非常に大事なので、MIM 構造の中で熱が発する部分を解明しなければならない。それを解明するために、MIM 構造の電場分布の解析を行う [6]。

MIM 構造での電場分布を、第 2 章に説明したトランスフォーマーマトリックス法を用いて行った。MIM 構造の寸法は、下から Au が 35nm、PMMA が 328nm、Au が 23nm である。p 偏光の入射光 (1064nm 波長) で MIM 構造における入射角度依存の反射率を計算した結果から表面プラズモン共鳴角度が 41° であるため、MIM 構造における電場分布の計算を行う際、p 偏光の入射角度を 41° に固定し、入射光が上から下に伝搬する。MIM 構造における計算結果は図 3.3 のように示される。

図 3.3 から、金属と誘電体層の界面に電場が金属における電場より 10 倍ぐらい増強されることは分かった。この結果から、この界面で光の吸収が起こり、MIM 構造で熱が発する場所が二つの金属だと考えられる。s 偏光の入射の場合に対しても同じ結果が得られる。そのため、MIM-TNLC 構造における熱伝導の計算において、熱源を二つの金属とする。

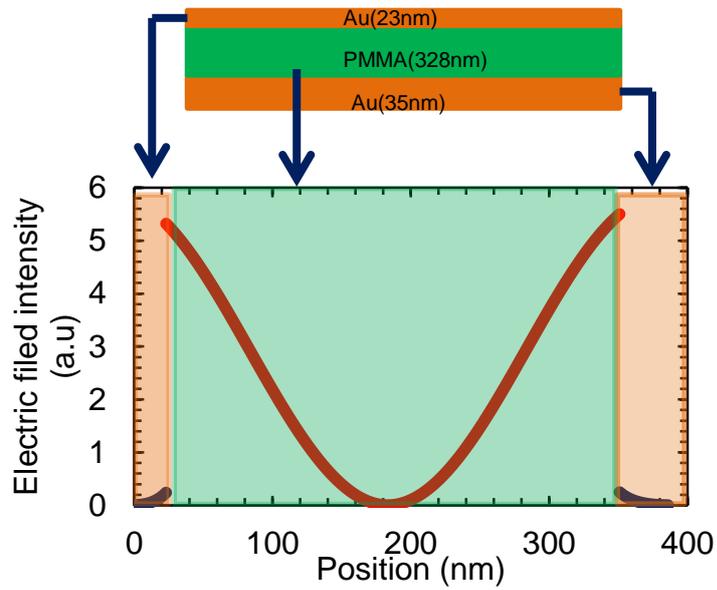


図 3.3 p 偏光の入射に対して MIM 構造における電場分布

次に、MLCM の構造における電場分布の計算も行った。計算を行う際、MLCM 構造は、下から Au が 21nm、液晶が 850nm、Au が 21nm である。計算条件は、入射光の波長（この波長は光スイッチングや光双安定素子を実証する時に用いられる励起光の波長である）が 758nm であり、垂直入射である。液晶分子の長軸に合わせるため、液晶分子が n_e の屈折率を与える。MLCM 構造における電場分布の計算結果は図 3.3 で示される。

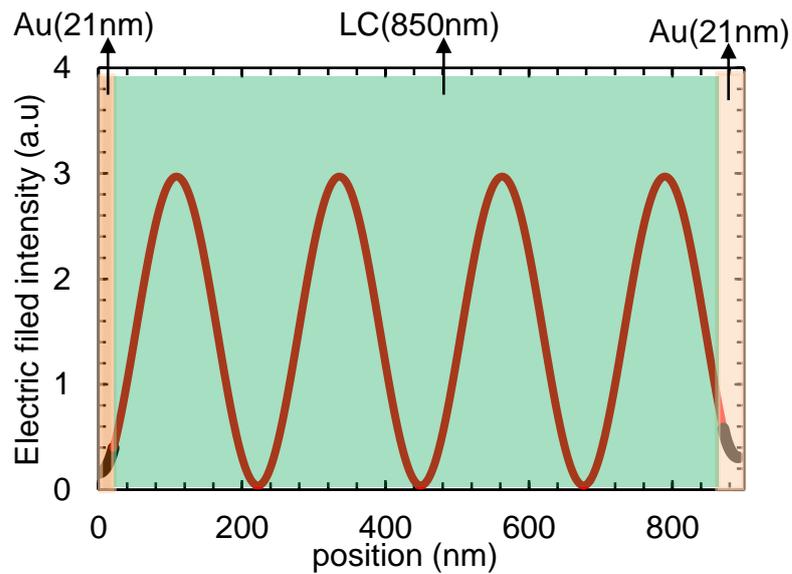


図 3.3 垂直入射で MLCM 構造における電場分布

図 3.3 で示した電場分布の計算結果から、MIM 構造の場合と同様に金属と液晶層の界面の電場は入射光の電場より 2 倍増強される。しかし、MLCM の構造では、一番増強されたのは液晶層の中であるが。液晶層では光の吸収が起こらない。そのため、金属と液晶の二つの界面で主に光を吸収し、熱が発すると考えられる。この結果から、MIM 構造と同様に、MLCM 構造における熱伝導の計算において、熱源を二つの金属とする。

3.3.2 MIM-TNLC における熱伝導の解析

MIM-TNLC における熱伝導を、前節に説明した完全陰解法を用いて解析する。MIM 構造を用いた光双安定素子や光スイッチングを実現する際、使用されたビーム半径は 1mm である。完全陰解法を用いる時、コントロールボリュームのサイズを 5nm に設定する。また MIM-TNLC セルの全体の厚さが 17 μm なので、ビーム半径に比べて小さい。そのため、MIM-TNLC 構造における熱伝導を、一次元での計算を用いても正しく示すことができると考えられる。図 3.4 で示される z 軸における熱伝導の計算を行い、MIM-TNLC を z 軸に沿って 5nm コントロールボリュームずつで分割する。計算に使用する各層の比熱、密度、熱伝導率、厚さは表 3.1 で示される[7-10]。ここで、入射光を 1064nm 波長の YAG レーザーとし、繰り返し周波数が 100kHz であり、レーザー光の強度を変えながら、MIM-TNLC における熱伝導を計算する。また、ガラス基板の厚さが 1mm であるため、ガラス以外の層に比べて十分厚い。そのため、ガラスの両端側に温度が変化しないと仮定する。

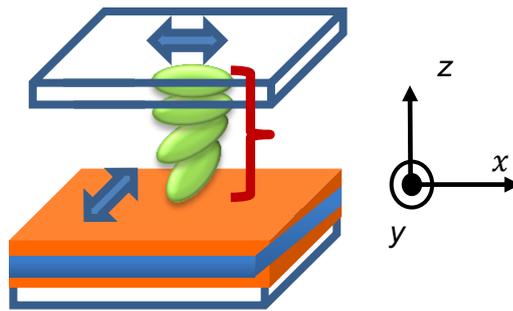


図 3.4 MIM-TNLC 構造

本実験に使用する液晶は 5CB であり、実験で確認できる液晶の相転移温度が約 34 $^{\circ}\text{C}$ のため、計算上において、液晶層の温度が 34 $^{\circ}\text{C}$ に達するためにかかる時間を計算の応答速度とする。また、上のガラス基板に液晶コントロールボリュームの温度は 34 $^{\circ}\text{C}$ に達したら、液晶が相転移すると仮定する。相転移までの時間を応答速度と呼ぶ。ここの

計算では液晶の潜熱をまだ考慮せず、第4章と第5章で実験の応答速度と比較するとき、液晶の潜熱を考慮しながら、相転移までの時間を計算する。上に説明した条件の下で、MIM-TNLC 構造における熱伝導の結果は図 3.5 で示される。

表 3.1 各層の比熱、密度、熱伝導率、厚さ

各	質量膜	ρ (kg/m ³)	C (J/kg/K)	λ (W/m/K)
ガラス基板	1 (mm)	$2.32 \cdot 10^3$	$0.78 \cdot 10^3$	1.1
液晶層	16 (μm)	$1.02 \cdot 10^3$	$1.92 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-1}$
金層	30 (nm)	$19.3 \cdot 10^3$	$0.127 \cdot 10^3$	$0.319 \cdot 10^3$
誘電体層	328 (nm)	$1.18 \cdot 10^3$	$1.31 \cdot 10^3$	$0.19 \cdot 10^1$
銀層	100 (nm)	$10.49 \cdot 10^3$	$2.23 \cdot 10^3$	$0.429 \cdot 10^3$
ガラス基板	1 (mm)	$2.32 \cdot 10^3$	$0.78 \cdot 10^3$	1.1

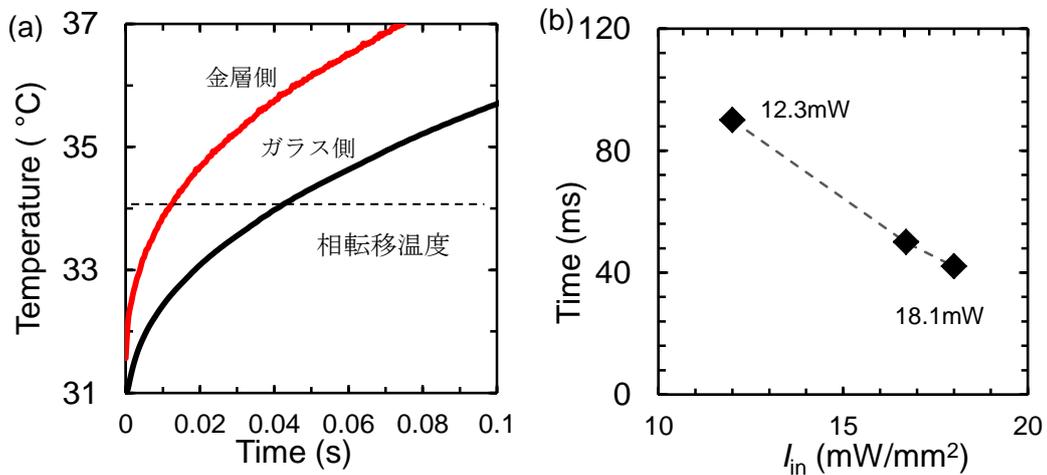


図 3.5 (a)入射光 $18.1\text{mW}/\text{mm}^2$ で液晶層での熱伝導、(b) 励起光強度と応答速度の関係

図 3.5(a)に示す結果は、励起光強度が $18.1\text{mW}/\text{mm}^2$ で液晶層の温度分布を示す。赤い曲線が熱源である銀層側の液晶温度の変化を示し、黒い曲線が上のガラス側の液晶温度の変化を示す。図 3.5(a)から、ガラス側の液晶の温度は 34°C に達するために約 42ms

間で照射する必要がある。一方、銀層側の液晶の温度が相転移温度に達するために、約 15ms 間で照射する必要がある。この結果から、液晶層のなかでの温度は金属側から少しずつ液晶の相転移温度に達する。また、図 3.5(b)には励起光の強度と応答速度の関係を示す。励起光の強度が大きければ大きいほど、応答速度が速くなる。

本実験では、液晶が液体相から液晶相に戻る速度も測定する。その戻るプロセスにおいて MLCM 構造における熱拡散が大きな役割を果たすと考える。熱が周辺に速く拡散すると、液体相から液晶相に戻る速度が速い一方、熱がなかなか拡散しないと、戻る速度も遅くなると考える。そのため、液晶が相転移した後、励起光を遮断し、熱拡散のプロセスについての計算を行う。計算モデルは上と同じである。励起光強度をそれぞれ

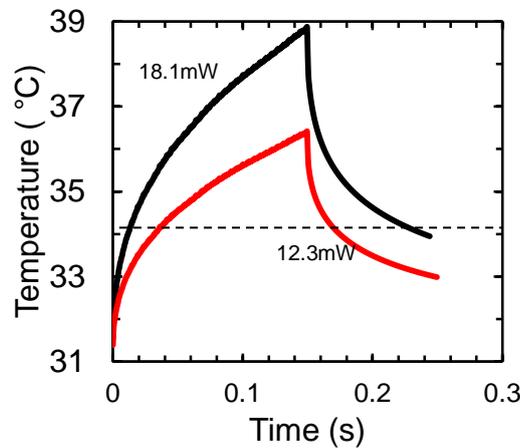


図 3.6 LC 層での熱拡散

12.3、18.1mW/mm² に設定する。150ms 間で照射した後、励起光を遮断し、液晶層の熱拡散を計算する。また、励起光を加える時、金属側の液晶の温度の方が高いため、熱拡散のプロセスにおいて金属側の液晶層は 34°C になったら、液晶が液体相から液晶相に戻ると考える。計算した結果を図 3.6 に示し、赤い曲線が 12.3mW/mm² の励起光強度での結果を示し、黒い曲線が 18.1mW/mm² の励起光強度での結果を示す。図 3.6 より、12.3 と 18.1mW/mm² の励起光の強度に対して 34°C に達するために、それぞれ 28ms と 9ms 間で照射する必要がある。励起光を遮断するまで、液晶の温度は上昇し続く。150ms で、12.3 と 18.1mW/mm² の入射光の強度に対して液晶の温度はそれぞれ 36.2 と 38.9°C。ここで、励起光を遮断し、熱が拡散する。34°C に戻るために、18.1mW/mm² の入射光の強度の場合で約 90ms がかかり、12.3mW/mm² の入射光の強度の場合で約 20ms がかかる。この結果から、強い入射光強度で励起すると、液晶相から液体相とな

る時間は速いが、液体相から液晶相に戻る時間が遅くなる。しかし、いずれの場合においても加熱より熱拡散の方は時間がかかると考えられる。これは4章での実験によって実証される。ここで示した結果を用いて次の章に述べる MIM 構造を用いた光双安定素子や光スイッチングの実験的な応答速度との比較を行う。

3.3.3 MLCM における熱伝導の解析

MLCM における熱伝導を、前節に説明した完全陰解法を用いて解析する。MIM 構造を用いた光双安定素子や光スイッチングを実現する際、使用されたビーム半径は 0.5 mm である。計算するモデルは図 3.7 で示されるモデルであり、z 軸に沿って MLCM 構造における熱伝導の計算を行う。計算に使用する各パラメータは表 3.1 で示される前節の電場の計算結果から熱源を二つの金層とする。

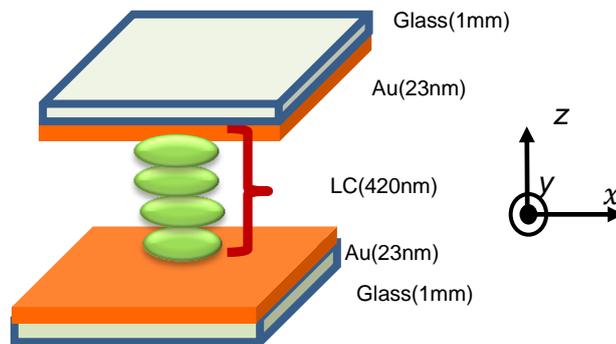


図 3.7 MLCM 構造

ここでも使用する液晶は5CBであり、この液晶の相転移温度が35°Cであるが、MLCM構造とMIM-TNLC構造においては、表面効果などにより、液晶の相転移温度に変化をもたらす。そのため、液晶の相転移温度が変化し、このMLCM構造における液晶の相転移温度は約35.7°Cから35.9°Cである。また、MIM-TNLCの構造においても、相転移温度の変化は生じる。計算上において、液晶層の温度が35.8°Cに達するためにかかる時間を計算の応答速度とする[11]。また、計算において、液晶の潜熱を考慮しない。初期の温度は35.2°Cに設定される。計算に使用する各パラメータは表3.1で示される。MLCM構造における熱伝導の計算した結果を図3.8に示す。図3.8(a)では、入射光の強度が58mW/mm²でMLCM構造の液晶層における熱伝導の結果である。また、液晶層が420nmであるため、液晶層のなかに場所による温度の差が小さくて約0.005°Cである。入射光が入射されるとMLCMでの発する熱はすぐ液晶層全体に拡散し、液晶層を温め

る。液晶の相転移温度までに達するために約 **6.5ms** である。この時間を理論計算の応答速度だと考える。図 3(a)にも励起光を遮断した後、液晶層における熱拡散を示す。ここでの結果は、前節で示した結果と同様である。それは、励起光強度が大きければ大きいほど液晶相から液体相になる時間が速い一方、もどる時間が遅くなり、加熱より熱の拡散の方が遅い特徴である。また、それぞれ励起光の強度を **68.1** と **42mW/mm²** に設定し、熱伝導を計算した結果を図 3.8(b)にまとめる。

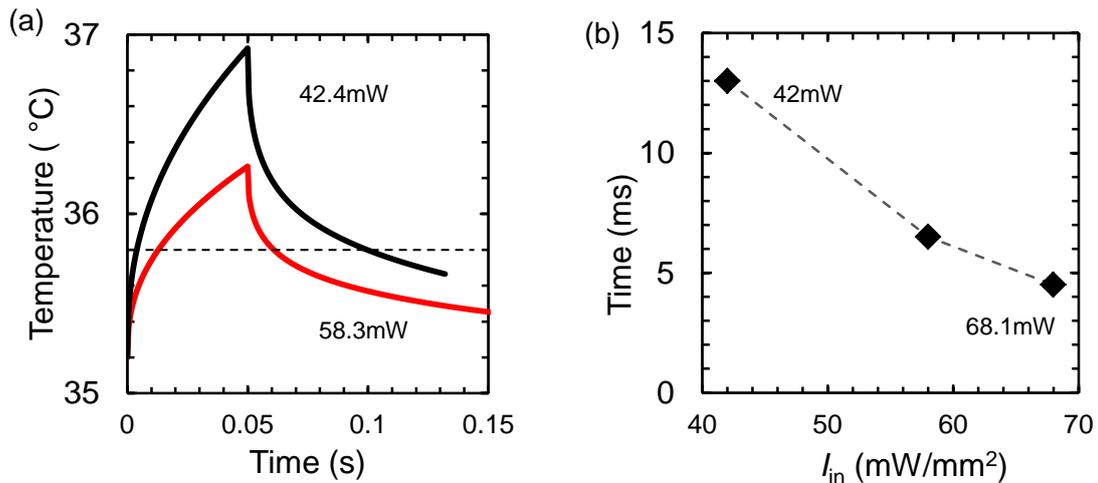


図 3.8 (a) 液晶層における熱伝導、(b)入射光の強度と応答速度の関係

強度が大きくなると、応答速度が速くなる。ここでの計算結果を用いて、第 5 章で実験によって得られる応答速度と比較する。

3.4 まとめ

ここで、MIM 構造における熱の発するプロセスを解明し、それを用いて、MIM-TNLC 構造と MLCM 構造における熱伝導の計算を行った。その結果から、MIM-TNLC 構造や MLCM 構造での液晶層内の熱伝導を解明することができた。計算結果から、MIM-TNLC 構造や MLCM 構造における加熱プロセスと熱拡散プロセスを示すことができた。この結果を用いて、第 4, 5 章での実験から得られる結果と比較する。

参考文献

- [1] R. Amor, D. Palima, M. Daza, and Z. Domingo, *Science Diliman* **13** (2001) 16
- [2] U. A. Hrozhyk, S. V. Serak, N. V. Tabiryanyan, L. Hoke, D. M. Steeves, and B. R. Kimball, *Opt. Express* **18** (2010) 8697
- [3] I. C. Khoo, J. H. Park, J. D. Liou, *J. Opt. Soc. Am. B* **25** (2008) 1931
- [4] W. J. Minkowycz, and E. M. Sparrow, *Numerical Heat Transfer And Fluid Flow*, New York: McGraw-Hill Book
- [5] 竹中 信幸、小澤 守、梅川 尚嗣、浅野 等、松本 亮介、熱移動論入門、コロナ
- [6] D. Teshima, R. Fujimura, and K. Kajikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 032202
- [7] 理科年表 2013, 自然科学研究機構、東京: 丸善 (2013)
- [8] W. Wunderlich, I. J. Brandrup, E. Immergut, and E. A. Gulker Eds, New York: *Polymer Handbook* p.87 (1999)
- [9] G. Ahlers, D. S. Cannell, L. I. Berge, and S. Sakurai, *Phys. Rev. E* **49** (1994) 545
- [10] G. S. Iannacchione, and D. Finotello, *Phys. Rev. E* **50** (1994) 4780
- [11] 中川匡弘、液晶相転移 - 分子論的アプローチ、東京: シュプリンガー・フェアラーク東京 (2001)

第4章 MIM-TNLC 構造の全光型液晶光双安定素子

4.1 緒論

本章では、第2章で行った MIM-TNLC 構造における光学応答の結果から適切な MIM 構造を考察し、その後、実際に MIM-TNLC 構造を作製し、光双安定素子の動作を確認する。

光双安定素子の性能を示す指標は素子の応答速度と光双安定性を引き起こすための励起光の強度である[1,2]。本論文で研究する対象の素子は液晶を用いた全光型素子である。第1章で説明したように、その素子の特徴は、応答速度が比較的遅いが、励起光の強度が低い。本章では、まず、MIM 構造と液晶を用いて低パワー励起光で光双安定素子の実現を目指す。また、光双安定性とは、光入力に対してその光の出力が二つの状態を示し、入力と出力の関係がヒステリシスを示す。このヒステリシスの形は二つの種類があり、それは右周りのヒステリシスと左周りのヒステリシスである[3-5]。光双安定素子はヒステリシスの形によってそれぞれの違う応用を示す。例えば、左周りのヒステリシスの形を示す光双安定素子が光メモリなどに応用できると考えられる。そのため、本章では適切な MIM-TNLC 構造での反射率と透過率を用いて、それぞれ左周りとは右周りの両方のヒステリシスを示す液晶光双安定素子を実現し、その素子を光スイッチングへの応用を行う。

4.2 MIM 構造の設計

4.2.1 右周りのヒステリシス

右回りのヒステリシスを示す素子の構造図 4.1 に示した。本研究では、右周りのヒステリシスを持つ光双安定素子が主に反射率を用いて実現されるため、MIM 構造の設計において反射性の高い材料を選ぶ。また、第2章で MIM 構造における光学応答の計算結果から MIM 構造における反射率が図 4.2 (a)で示される MIM 構造の下の金属層に強く依存することが分かった。そのため、MIM 構造の下の金属層を金属の中に高い反射率を示す銀とした。この銀層の厚さを 100nm に設定する、光はこの銀層で 100%反射されると考える。MIM 構造の上の金属を物理的と化学的に安定する金とした。金と銀を用いた MIM 構造は図 4.2(a)で示した。図 4.2(b)は MIM 構造における光学応答の計算であり、ここでの透過率がほぼ 0%である。図 4.2(b)において、赤い曲線が p 偏光の入射に対する反射率を示し、黒い曲線が s 偏光の入射に対する反射率を示す。偏光によ

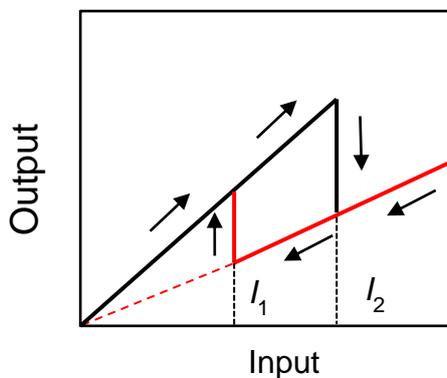


図 4.1 右周りのヒステリシス

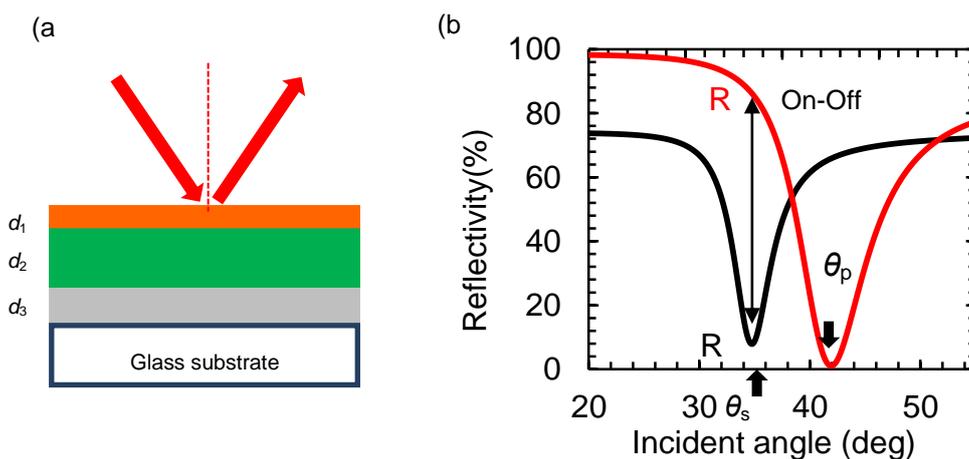


図 4.2 (a)銀と金を用いた MIM 構造、MIM 構造における光学応答

って SPR 角度 θ が大きく変化し、 θ_p が 41° であり、 θ_s が 35° である。 R_s は θ_s で s 偏光の入射の反射率であり、 R_p は θ_s で p 偏光の入射の反射率である。光双安定性を実現するときには、s 偏光の入射の場合で入射角度 θ_s と θ_s での反射率の変化を用い、p 偏光の入射の場合で入射角度 θ_p と θ_p での反射率の変化を用いる。ここで PMMA 層の膜厚と金属の膜厚を見積もる。PMMA 層については、第 2 章で述べたように、PMMA 層は反射率に大きさの変化をもたらさず、SPR 角度や SPR 波長に大きい影響を与える。本実験で、SPR 角度が 20° から 60° までが一番適切だと考える。なぜなら、理論計算の結果から、SPR 角度が 20° 以下の場合では、図 4.2(b)で示した R_p と R_s の比が小さくな

るため、光双安定素子を実現するに難しい。また、SPR 角度は 60° 以上の場合では、測定が困難である。そのため、入射角度依存の反射率の計算から 1064nm 波長の励起光の下で適切な PMMA 層の厚さは 320nm から 345nm である。

次に MIM 構造での金属層の厚さを見積もる。本章で作製する MIM-TNLC 液晶光双安定素子の動作原理は MIM 構造で光を吸収し、熱へ変換し、液晶層を温めて液晶を相転移させ、反射率の変化が生じ、双安定性を確認する。そのため、MIM 構造を用いた光双安定素子を実現するために、光をたくさん吸収する MIM 構造が必要である。MIM 構造における最大の吸収率は SPR 角度での吸収率である。ここで、銀層(d_3)と PMMA 層の厚さ(d_2)を固定し、金属層(d_1)を 15nm から 32nm まで変えながら、それぞれ s, p 偏光の入射に対して θ_s , θ_p での吸収率を計算する。その結果は図 4.3(a)で示される。また、光双安定性を実現する際、SPR 角度での反射率の変化も大きな役割を果たす。本実験では、MIM と TN 液晶セルを用いて、光双安定素子を実現する。TN 液晶が s 偏光の光を p 偏光の光に、或いは p 偏光を s 偏光に変化させる。しかし、液晶が相転移し、液体の状態では光の偏光の変化をもたらさない。そのため、液晶の状態によって反射率の変化が生じる。一番大きな変化は SPR 角度 θ_s , θ_p で s 偏光と p 偏光の反射率の差である。反射率が大きければ大きいほど、得られる相転移のヒステリシス面積が大きくなると考える。そのため、 R_p/R_s 比を計算し、大きな比を有する MIM 構造が良い。この比を On-Off 比と呼ぶ。同様に SPR 角度 θ_p で同じ On-Off 比を計算した。ここで、MIM 構造の銀層を 100nm とし、上の金属層を 15nm から 32nm まで変えながら、 R_p/R_s 比を計算し、計算結果は図 4.3(b)で示された。

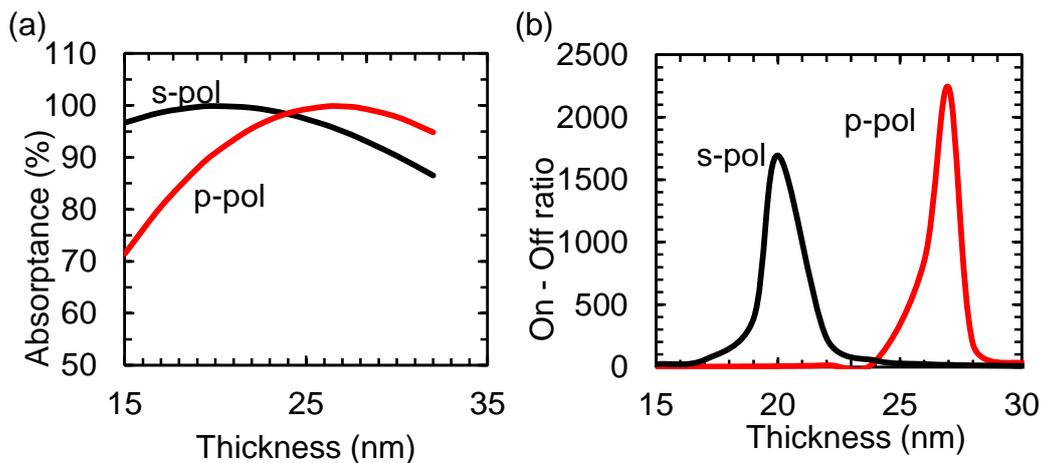


図 4.3 (a) 金属層の厚さ(d_1)の変化で s, p 偏光の入射に対する吸収率の変化、
(b) 金属層の厚さ(d_1)の変化で s, p 偏光の入射に対する On-Off 比の計算

図 4.3(a)は、金層を 15nm から 32nm まで変えて、それぞれ SPR 角度 θ_s , θ_p での吸収率を示している(黒い曲線は s 偏光の透過率であり、赤い曲線は p 偏光の透過率である)。図 4.3(a)の黒い曲線から、s 偏光入射の場合では、19nm から 25nm までの金層の厚さが高い吸収率をもたらす。また、p 偏光入射の場合では、金属の厚さは 25nm から 30nm である。さらに、金層の厚さを決定するために、MIM 構造における On-Off 比も考慮する。図 4.3(b)で On-Off 比を示し、黒い曲線が θ_s での On-Off 比であり、赤い曲線が θ_p での On-Off 比である。図 4.3(b)から、s 偏光の入射では、19nm から 25nm までの金層の厚さが適切である。p 偏光の入射では、金属の厚さは 25nm から 30nm である。ここで MIM 構造は、銀層が 100nm であり、PMMA 層が 320nm から 345 nm であり、金層が s、p 偏光においてそれぞれ 19nm から 25nm と 25nm から 30nm である。

MIM 構造の設計ができ、これから TN 液晶セルの設計について述べる。TN 液晶の特徴は液晶の配向によって光の偏光が捻られる特徴である[6]。例えば、s 偏光の光が TN 液晶層に伝搬したら、光の偏光が p 偏光となる。そのため、MIM-TN 液晶セルでは、s 偏光の光が液晶セル側から入射すると、MIM 構造の表面に届いた時の光の偏光が p 偏光となるので、この構造における反射率や透過率は p 偏光の光に対するプロファイルとなる。しかし、液晶分子がツイストネマティック配向のように配列するために、適切な液晶セルのギャップが必要である。第 2 章で説明した 4×4 行列法を用いて MIM-TNLC 構造における反射率を計算し、その結果から適切な液晶セルのギャップを求める。MIM 構造を用いた TN 液晶セルは図 2.16 のようになる。ただし、MIM 各層のパラメタは表 4.1 に示した。

図 4.1 計算に使用する各層のパラメタ

各層	物質	屈折率	膜厚(nm)
周辺媒質	ガラス	1	
TN 液晶	液晶	$n_e:1.67$ $n_o:1.52$	
上の金属層	金	$0.258+6.97i$	30nm
誘電体層	PMMA	1.483	333nm
下の金属層	銀	$0.234+7.21i$	100nm
基板	ガラス	1.52	

MIM-TNLC 構造における反射率から必要とされる液晶のギャップを求める方法については、図 4.4(a)で示される s 偏光、p 偏光の入射光に対する吸収率を用いて説明する。適切な TN 液晶層を有する MIM-TNLC 構造に p 偏光の光を照射すると、図 4.4(a)の黒で示した曲線のような吸収プロファイルは s 偏光の光に対する反射プロファイルである。しかし、液晶セルのギャップが十分ではない場合、液晶分子が TN 配向のように配列せず、すなわち液晶分子の回転角度が 90° に達してない。そのため、p 偏光の光が完全に s 偏光とならず、得られるプロファイルが s と p 中間状態の偏光の光に対する吸収プロファイルは得られる。図 4.4(a)の赤い曲線は液晶分子が並んでいない場合で p 偏光の入射に対する吸収率である。入射角度 θ_p で p 偏光に対する吸収率が最大値になる。ここで、液晶層のギャップを 500nm から $15\mu\text{m}$ まで変えて MIM-TNLC における吸収率を

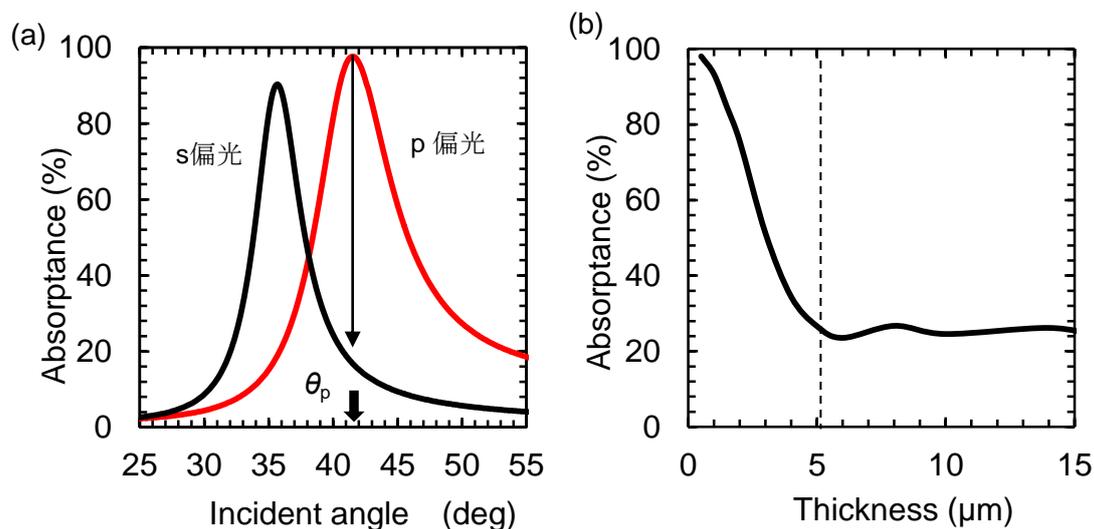


図 4.4 (a)MIM-TNLC における吸収率、(b) 液晶層のギャップによる透過率の変化

計算し、 θ_p での吸収率を算出した結果を図 4.4(b)に示す。図 4.4 から、液晶層が厚くなるにつれて、 θ_p での吸収率が減少する傾向である。これは液晶層が厚くなると液晶分子の配向がだんだん TN 配向に近づくことを意味する。液晶の分子が TN 配向に並んだら、液晶のギャップを厚くしても、 θ_p での吸収率は安定して 20% (図 4.4(a)に θ_p で s 偏光の吸収率の値である) である。計算した結果から、液晶層のギャップは $5\mu\text{m}$ 以上なら、液晶 TN 配向により偏光が回転する。これらの計算結果から、MIM-TNLC 構造は、銀層が 100nm、PMMA 層が 320~345nm、金層が 20nm から 30nm、液晶層が $55\mu\text{m}$ ~である。これを用いて、実際に MIM-TNLC 構造を作製し、光双安定素子や光スイッチングを実現する。また、理論上において p 偏光の入射光を用いる場合、最適な MIM 構造は

銀層が 100nm、PMMA 層が 320~345nm、金層が 26nm である。図 4.3 から、この構造は一番高い吸収率と反射率の変化を示す。

4.2.2 左周りのヒステリシス

左回りのヒステリシスを有す素子は図 4.4 のようなヒステリシスを示す素子である。本研究では、左回りのヒステリシスを持つ光双安定素子が主に透過率を用いて実現されるため、高い透過率と吸収率を有する MIM 構造を考察する。ここでは、金属を金とする。 d_1, d_2, d_3 はそれぞれ MIM 構造の各層の厚さである。これから、適切な MIM 構造を計算によって見積もる。

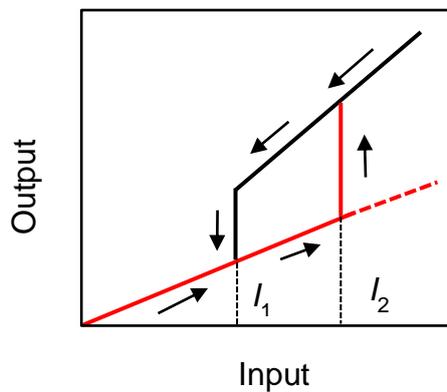


図 4.5 左周りのヒステリシス

MIM 構造の見積もり方法については、図 4.6(a)の MIM 構造における透過率と吸収率の計算から、適切な MIM 構造を考察する。図 4.6(b)は MIM 構造における透過率である。

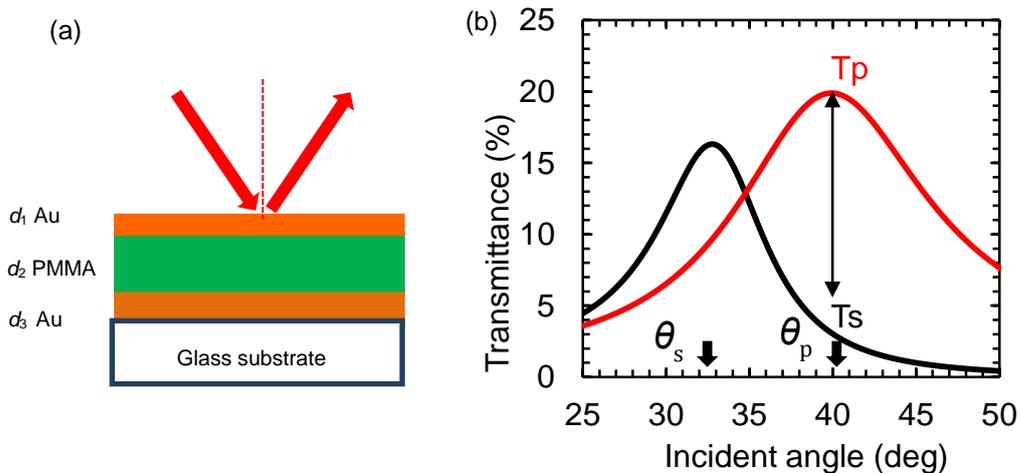


図 4.6 (a)金を用いた MIM 構造、(b) MIM 構造における透過率

図 4.6(b)から偏光によって SPR 角度 θ が大きく変化し、 θ_p が 41° であり、 θ_s が 33° である。 T_s は θ_p で s 偏光の入射の反射率であり、 T_p は θ_p で p 偏光の入射の反射率である。ここで PMMA 層の膜厚は前節の厚さと同じで 320nm から 345nm である。次の金属層の見積もりを行う。左周りの素子の見積もりと同様、金属層の膜厚を変えながら、s、p 偏光の入射光に対して最大の吸収率の計算を行う。また、 θ_p での透過率 T_p が大きくなると T_p/T_s も大きくなる。それにしただって大きいヒステリシスが生じる。そのため、金属層の膜厚の変化で θ_p 、 θ_s での透過率も計算し、その結果と吸収率の計算から適切な MIM 構造を見積もる。二つの計算した結果を図 4.7 に示す。

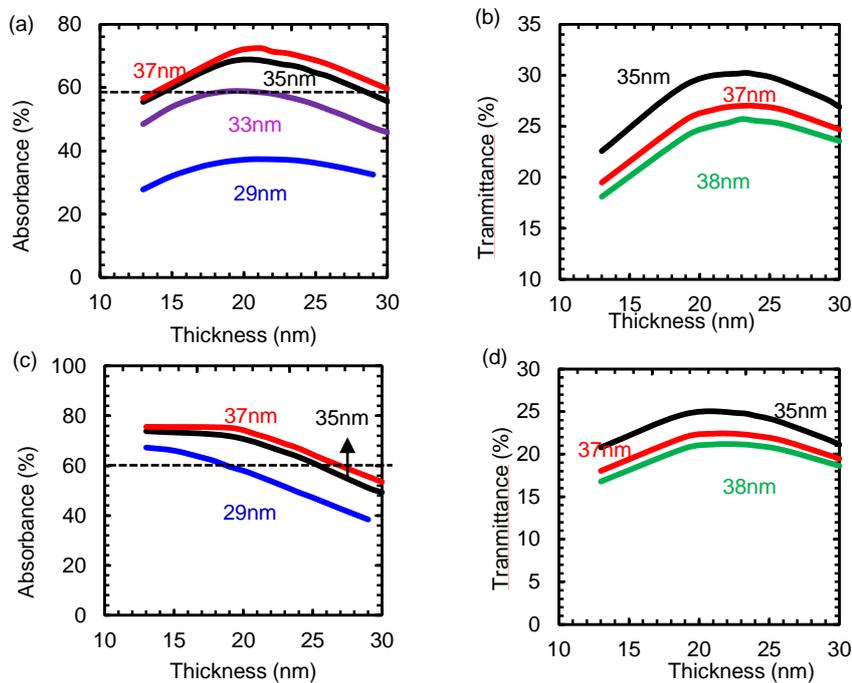


図 4.7 (a) p 偏光の光に対して θ_p での吸収率、(b) θ_p での透過率
(c) s 偏光の光に対して θ_s での吸収率、(d) θ_s での透過率

図 4.7(a),(b)では、それぞれ p 偏光の入射光に対して入射角度 θ_p での吸収率と透過率を示す。図 4.7(a)では、図 4.6(a)で示される MIM 構造の金膜の厚さ d_3 をそれぞれ 29nm,33nm,35nm,37nm に固定し、厚さ d_1 を 13nm から 30nm まで変えて θ_p での吸収率を計算した結果を示す。ただし、PMMA 膜の厚さを 328nm に固定する。図 4.7(a)から、下の金膜の厚さである d_3 を厚くすると、上の金膜の厚さにも関わらず θ_p での MIM 構造における吸収率が大きくなる。さらに、下の金膜の厚さを固定し、上の金膜の厚さを 13nm から 30nm まで変えながら、 θ_p での吸収率を計算した結果は、金膜の厚さが

19nm から 23nm の間で高い吸収率を示す。また、熱伝導の計算と実験の結果から、 θ_p での吸収率は 60%以上の方が液晶の双安定を生じさせるのに良いと考える。また、図 4.7(a)で示したように、35nm 以上の d_3 を有する MIM 構造は θ_p での吸収率が 60%以上を示す。そのため、 d_3 を 35nm 以上と設定する。図 4.7(b)では、図 4.6(a)で示される MIM 構造の金膜の厚さ d_3 をそれぞれ 35nm, 37nm, 38nm に固定し、厚さ d_1 を 13nm から 30nm まで変えて θ_p での透過率を計算した結果を示す。先ほど説明したように、大きい透過率が良いと考える。図 4.7(b)から、厚さ d_3 を厚くするにつれて、透過率が低下する傾向がある。そのため、下の金膜の厚さは 35nm の周辺が最適であることを結論される。また、下の金膜の厚さを固定し、上の金膜の厚さを 13nm から 30nm まで変えながら、 θ_p での透過率を計算した結果は吸収率と同様、金膜の厚さが 19nm から 23nm の間で高い透過率を示す。この結果から、p 偏光の入射に対して、適切な MIM 構造は下からの順番で金膜の厚さが 35nm、PMMA 膜の厚さが 320nm から 345nm まで、金膜の厚さが 19nm から 23nm まで、TN 液晶層が 5 μ m からである。p 偏光と同じ、図 4.7(c),(d)では、それぞれ s 偏光の入射光に対して入射角度 θ_s での吸収率と透過率を示す。この計算結果から、s 偏光の入射光の場合では、適切な MIM 構造は下からの順番で金膜の厚さが 35nm、PMMA 膜の厚さが 320nm から 345nm まで、金膜の厚さが 19nm から 23nm まで、TN 液晶層が 5 μ m からである。

この結果を用いて、実験で上に示された MIM 構造を作製し、光双安定素子と光スイッチングを実現する。

4.3 実験方法

4.3.1 MIM 構造の作製方法

MIM 構造とは、図 4.2(a)のように、金属(Metal)/誘電体(Insulator)/金属(Metal)から形成された構造である。ガラス基板から第 1 層(金属)→第 2 層(誘電体)→第 3 層(金属)とする。本章の実験では基板をガラス基板 (MICRO SLIDEGLOSS、松浪硝子工業株式会社)に使用する。それぞれ第 1 層に銀 (田中貴金属工業)を、第 2 層に PMMA を、第 3 層に金 (田中貴金属工業)を、使用する。PMMA 溶液は、2-エトキシチルアセテート (東京化成工業)に PMMA (ポリメタクリル酸メチル樹脂 (和光純薬工業株式会社))を溶かすことによって作られた溶液である。試料の作製方法を以下に述べる。

まず、第 1 層である銀層を作製するまでの過程は次のようである。

- ガラス基板を 1cm × 2.5 cm にカットする。
- ガラス基板をエキシトラン→純水→2-プロパノールの順で超音波洗浄にかけ、

10 分ずつで行う。

- ガラス基板を洗浄したら、乾燥器の中に 1 時間で入れて乾燥する。
- 次に金属を作るために、真空蒸着法を使用する。蒸着を真空蒸着器 (VE-2030 真空デバイス)で行う。金属の厚さを制御するために水晶振動子(QCM)を用いる。蒸着の手順は次のようである。

1. ガラス基板の上に、クロムを厚さ 1 nm で蒸着する。
2. その上に、第 1 層目に銀や金を蒸着する。

ここでは、第 1 層である銀層ができた。次に誘電体層を作製する。誘電体層である PMMA 層 (PMMA の化学式は図 4.8 で示される) は SPR 角度や SPR 波長を選択するのに大きな役割を果たすので、PMMA 層の膜厚の制御が非常に大事である。PMMA 層

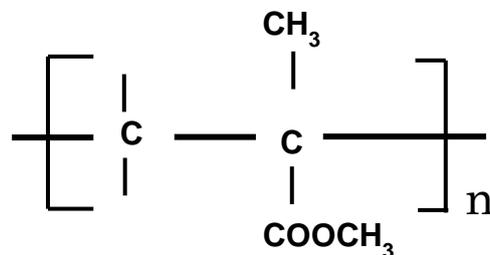


図 4.8 PMMA の化学式

の作製の方法としては、PMMA 溶液 50 μl を銀層の上に滴下してから、スピスコートする。スピスコートの回転速度は 6000 rpm、回転時間を 60 s とする。PMMA 層の膜厚は PMMA 溶液の濃度、スピスコートの回転速度、回転時間によって、大きく左右される。本研究にスピスコートの回転速度・回転時間はそれぞれ 6000 rpm と 60 s である。次にこの PMMA 層の上に真空蒸着によって第 3 層である金属を作製する。ここで MIM 構造ができる。

4.3.2 TNLC 液晶セルの作製方法

ここで、ツイストネマティック配向の液晶セルを作製する方法を説明する。本実験では、ラビング法を用いて液晶分子を配向させる。この方法は次の手順で行われる。

- MIM 構造の基板に使用されたガラス基板の寸法と同じガラス基板を用意する。その基板を洗浄し、乾燥する。
- ガラス基板に 1w% のポリビニルアルコール (PVA) 溶液を滴下し、スピスコートする。スピスコートの回転速度と回転時間はそれぞれ、3000rpm、1 分である。その後、電気炉を用いて 60°C と 1 時間で PVA 配向膜を乾燥する。

- MIM 構造の上にも同じ手順で PVA 配向膜を作成する。
- 図 4.9(a)で示したように、柔らかい布で MIM 構造の PVA 膜を一方向で軽くラビングする。
- 図 4.9(a)で示したように、ガラス基板の場合は、ラビング方向が MIM 構造のラビング方向に対して直交する方向である。

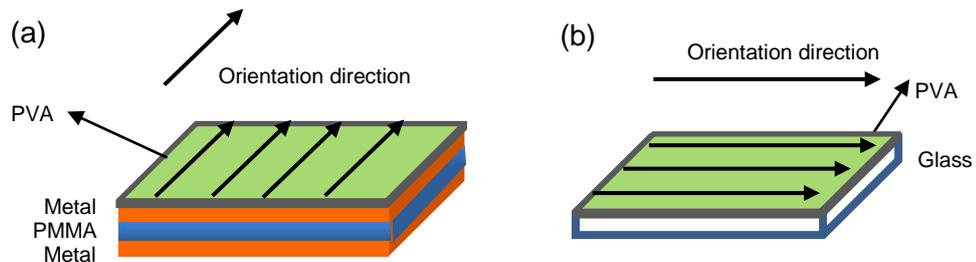


図 4.9 (a) MIM 構造での PVA 配向膜、(b) ガラス基板での PVA 配向膜

- 上に作製した MIM 構造とガラス基板を、スペーサを用いて、図 4.10 のように、サンドイッチセルのように張り合わせる。基板を固定するために試料の側面に沿ってエポキシを塗る。3 時間自然乾燥する。ここで、ギャップの厚さは $10\mu\text{m}$ から $18\mu\text{m}$ の間である。
- サンドイッチセルの片方に 5CB の液晶を注入する。毛細管現象により、液晶が試料全体に広がる。

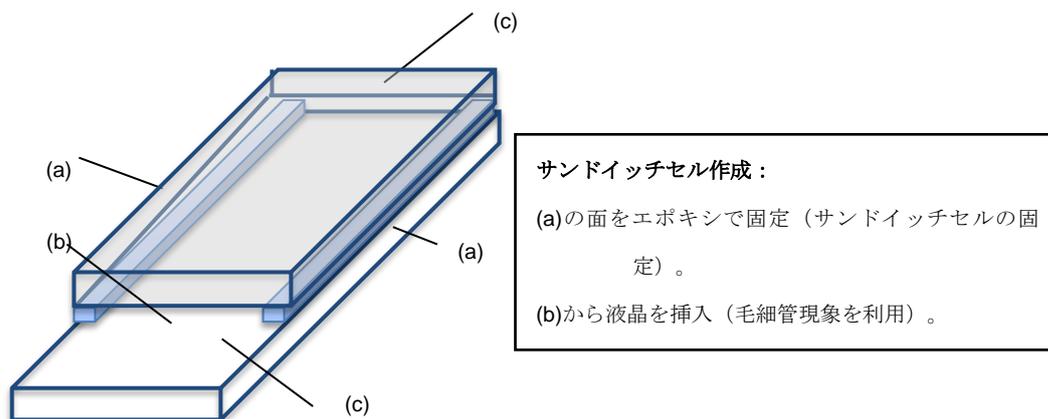


図 4.10 MIM 構造を用いたサンドイッチセル

- サンドイッチセルの両端にエポキシを付ける。その結果、MIM-TN 液晶セルができる。

4.3.3 MIM 構造の膜厚の測定

本実験で MIM 構造の膜厚を測定するために、図 4.11 で示される光学系を用いる。ハロゲンランプを光源として使用し、光源から出てくる光は、ファイバー内によって伝播され、サンプル表面に垂直で入射される。サンプルからの戻り光（反射光）を分光器 (MCPD-3000 OTSUKA ELECTRONICS) へ送り、反射スペクトルが PC によって表示される。

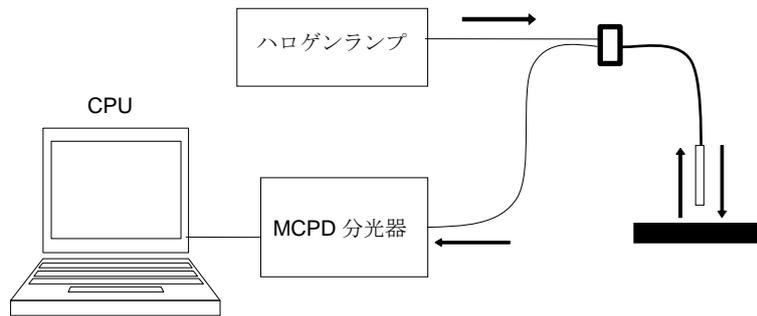


図 4.11 MCPD を用いる測定系

4.3.4 表面プラズモン共鳴の測定の光学系

本実験では、表面プラズモン共鳴を測定するために、図 4.12 のような光学系を用いて測定を行う。この光学系では、波長 1064nm の YAG レーザー (YAG Export (レーザーコンパクト社、ロシア)) をレーザーとして用いる。光源から発するレーザーがアイリスによって絞られ、グランテーラプリズムによって、入射光の偏光を p 偏光、s 偏光に調整する。 $\lambda/2$ 板を回すことによってサンプルに入射光の強度を変化させる。

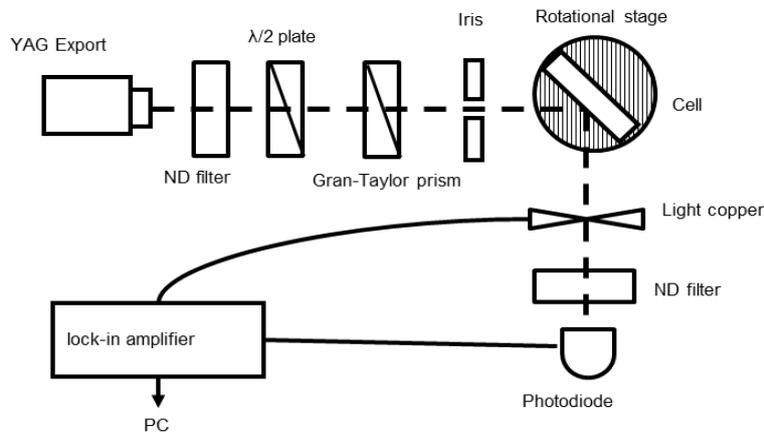


図 4.12 表面プラズモン共鳴の測定系

4.3.5 光双安定素子の測定の光学系

光双安定性を測定する光学系は基本的に図 4.12 のような光学系であるが、それに加えて、サンプルの置き場にセラミックヒーターを付けてサンプルの周辺温度を調整する。光双安定性の測定手順は次のようである。光双安定性の測定を行う前に、入射角度依存の反射率を測定し、SPR が起こる入射光の角度を特定する。次に、セラミックヒーターを用いて液晶周辺の温度を設定する。先ほどの SPR 角度で励起光とする YAG レーザーを照射し、サンプルで反射された光の強度を検出器によって測定する。ただし、レーザー光の強度を変えるために $\lambda/2$ 板を調整する。これで光双安定性を測定することができる。また、応答速度を測定する場合は、ロックインアンプの代わりに、オシロスコープを使用し、信号を観測する。

4.4 実験結果と考察

まず、右周りのヒステリシスを有する光双安定素子と光スイッチングの実現について説明する。主に反射率の変化を利用する。

4.4.1 MIM 構造の各膜厚の確認・PMMA 層の制御

MIM 構造は前節で説明した方法によって作製される。金属層が真空蒸着によって作製されるので、金属層の膜厚の制御は比較的簡単であるが。誘電体層である PMMA 層がスピコートによってできる。しかし、スピコートは PMMA 溶液の濃度や回転速度、回転時間に依存するので、PMMA 層の膜厚を制御するのは難しい。以下の方法で、PMMA 層の膜厚を制御する。

用意した PMMA 溶液の濃度は 7.5wt%, 8wt%, 8.5wt%, 9wt%, 10wt%、10.1wt% 濃度である。それらの PMMA 溶液を用いて PMMA 層を作る。作製できた MIM 構造を図 4.11 で示される光学系を用いて、波長依存の反射スペクトルを測定する。測定した結果は第 2 章の方法で計算した結果とフィッティングすることによって、PMMA 層の膜厚を確認することができる。また、金属層の膜厚も同じ手法で確認される。

図 4.13 (a)では、黒い点線は PMMA 溶液の濃度が 10.1wt% である場合での実験結果であり、計算の曲線は黒い線である。フィッティング結果から、理論と実験結果はほぼ一致することを確認することが出来た。ここで実際に作製できた MIM 構造は銀層が 100nm、PMMA 層が 329nm、金層が 30nm である。また、他の PMMA 溶液でも同じ手順で行い、測定した結果から PMMA 溶液の濃度とスピコートによってできた PMMA 層の膜厚は図 4.14(b)のような関係である。スピコートによって作られた PMMA の膜厚なので、銀層の表面に均等に PMMA の膜厚が出来ることが難しいと考える。同じサ

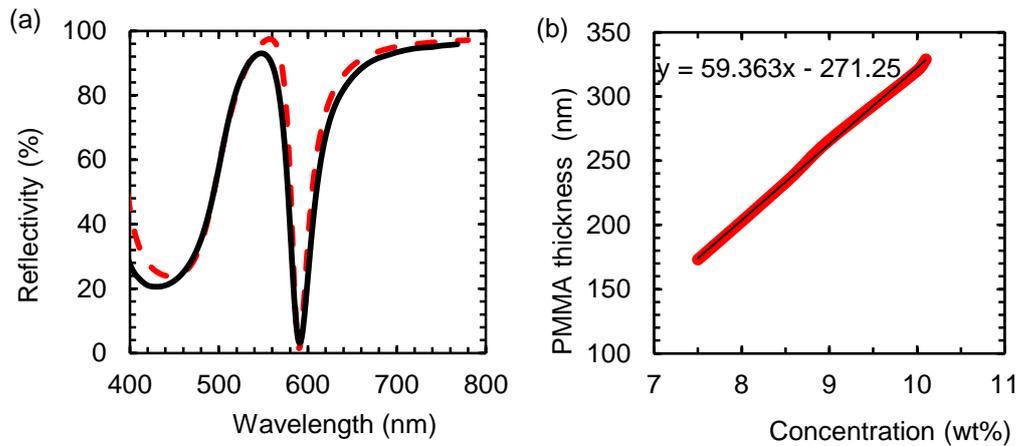


図 4.13 (a) 実験結果のフィッティング、(b) PMMA 溶液の濃度と膜厚の関係

サンプルにおいても、場所によって PMMA の厚さは 2 から 5nm のずれが生じる。そのずれは 1%以下なので、問題がないと考える。

4.4.2 MIM-TN 液晶セルにおける光学応答

A) TN 液晶セルの配向

前節で説明した方法で作製した MIM-TN 液晶セルの配向状態を確認するために、偏光顕微鏡を用いる。ここで、使用された MIM 構造は金-PMMA-金の構造である。入射側の液晶分子の配向方向が偏光子の方向と同じのとき、光が透過せずに、試料の写真が暗くなる。それは図 4.14(b)で示される。液晶セルを 45° 回したら、光が透過して、図 4.14(a)で示されるように試料の写真が明るくなる。ここで、前節で説明した方法で液晶配向が TN 配向に配列することが確認することができた。

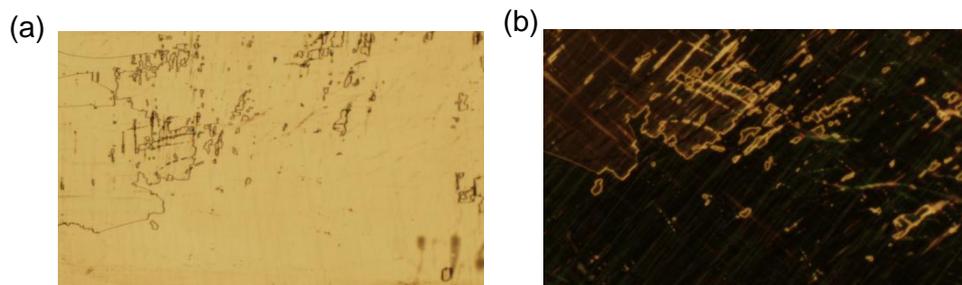


図 4.14 (a) 光が透過する、(b) 光が透過しない

B) MIM-TNLC における表面プラズモン共鳴の測定

ここでは、4.4.1 で作製された MIM 構造を用い、MIM-TN 液晶セルを作製し、その試料における表面プラズモン共鳴の測定を行う。SPR を測定するに図 4.12

で示した光学系を用いる。それぞれ、s 偏光と p 偏光の YAG レーザーを入射光とする。ツイストネマティック配向の液晶セルでは、p 偏光の入射光では、MIM 構造の第 3 層に届く光が p 偏光となる。逆に、p 偏光の入射光が s 偏光になる。また、セラミックヒーターを用いて液晶の周辺温度をそれぞれ 26°C, 36°C に設定し、入射角度依存の反射率の測定を行った。ただし、液晶の周辺温度が 26°C で液晶の状態が液晶相（相転移前）であり、液晶の周辺温度が 36°C で液晶の状態が液体相（相転移後）である。ここで、測定した結果を図 4.15 で示す。

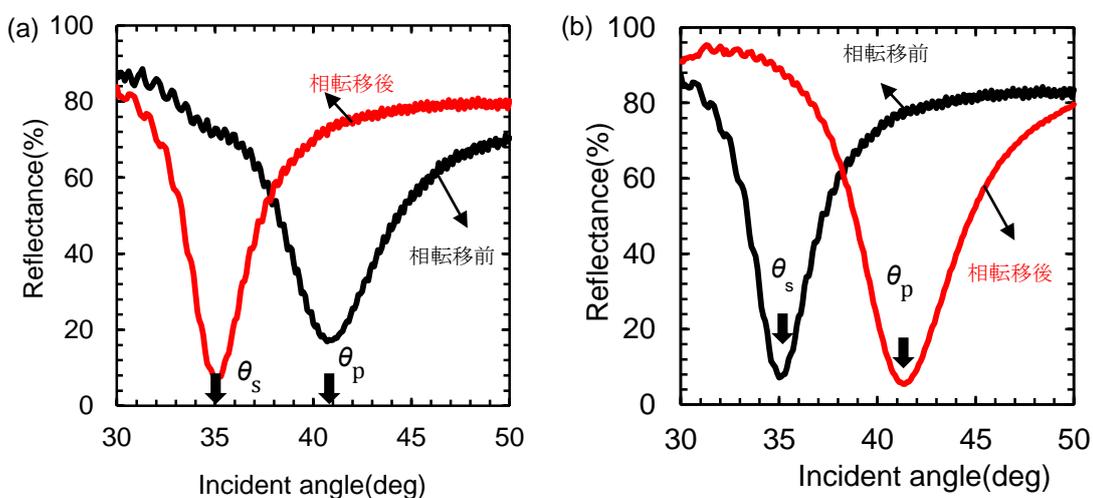


図 4.15 (a) s 偏光の光に対して、MIM-TN 液晶セルにおける反射率
 (b) p 偏光の光に対する、MIM-TN 液晶セルにおける反射率

図 4.15(a)は s 偏光の入射光に対して、液晶が相転移前後の状態での MIM-TN 液晶セルにおける反射率である。図 4.15(a)の黒い曲線は、相転移前（液晶の周辺温度が 26°C）の状態での液晶配向が TN 配向であるため、MIM 表面に届く光の偏光が s 偏光となり、s 偏光の光に対する反射率を示す。相転移後（液晶の周辺温度が 36°C）の状態での液晶の配向が無くなったため、MIM 表面に届く光の偏光が p 偏光のままであり、図 4.15(a)の赤い曲線は p 偏光の光に対する反射率を示す。ここで、相転移前の状態で SPR 角度 θ_p は 41.2° であり、相転移後の状態で SPR 角度 θ_s は 35° である。p 偏光の場合では、s 偏光の場合と同様の結果が得られる。図 4.15(b)はその結果を示す。この場合では、相転移前の状態で SPR 角度 θ_s は 35.1° であり、相転移後の状態で SPR 角度 θ_p は 41.3° である。s と p 偏光の入射光に対して、多少 SPR 角度のずれがあったが、それは、測定上の誤差である。この結果からも、液晶が TN 配向の状態であることを示す。また、

ここで実験結果から得られた SPR 角度は第 2 章で説明した反射率の計算から算出した SPR 角度と一致することである。

s 偏光の入射の場合で SPR 角度 θ_s での反射率の変化に注目する。SPR 角度 θ_s で液晶が液晶相であるときの反射率が 71%であるのに対して、液体相となるときの反射率が 10%であり、液晶の状態の変化は大きな反射率の変化をもたらす。その大きい反射率の変化ため、この液晶セルを用いて光双安定性・光スイッチングができると考える。p 偏光の入射の場合では、SPR 角度 θ_p での反射率の変化は 80%から 9%までである。この場合でも、液晶の状態の変化は大きな反射率の変化をもたらす。これから、上に示した反射率の変化を用いて光双安定と光スイッチング素子を実現する。

4.4.3 MIM-TN 液晶セルを用いる光双安定素子

MIM-TN 液晶セルにおける光双安定性の測定を行う。光双安定性の測定は次の手順で行う。5CB 液晶の相転移温度が 35°C であるが、液晶セルを作製すると、表面効果により、液晶の相転移温度が多少変化する。ここで、セラミックヒーターを用いて液晶の温度を調整しながら、反射光の測定結果から液晶の相転移温度は 34°C である。そのため、光双安定性を測定するとき、液晶の周辺温度を 33°C 以下に設定する。

図 4.14(b)で示された SPR 角度 θ_p での反射率の変化を用いて光双安定性の測定を行う。光双安定性を測定するためには、図 4.12 で示した光学系を用い、励起光を 1064nm 波長のレーザーを用いて、励起光の偏光を p 偏光とし、入射角度を 41.3°C (SPR 角度 θ_p) に固定する。また、励起光の強度を、 $\lambda/2$ 板を用いて少しずつ調整する。液晶の周辺温度を 28°C に設定し、MIM-TNLC 構造を用いる光双安定性の測定結果を図 4.16(b)に示した。

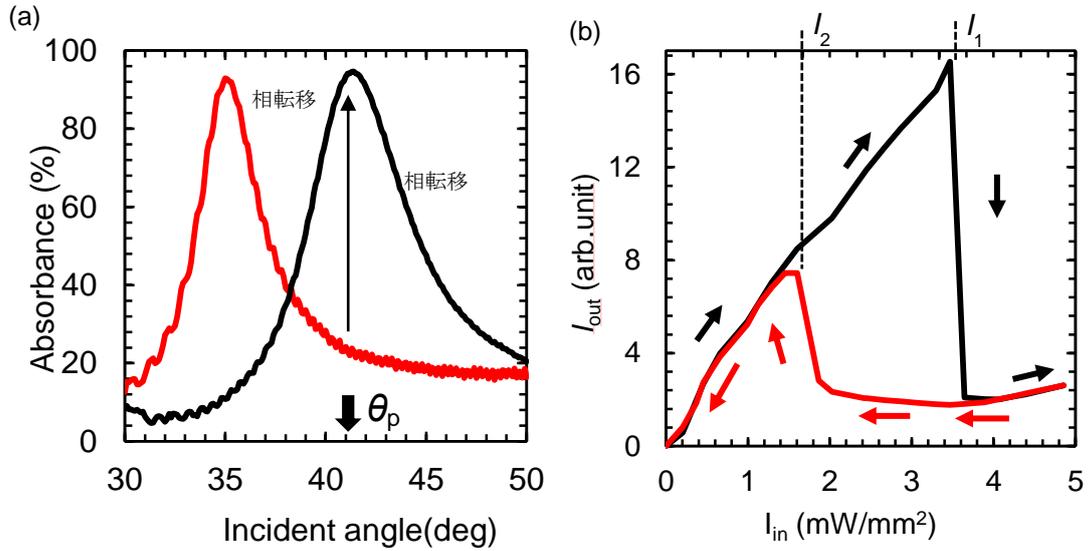


図 4.16 (a)MIM-TNLC 構造における吸収率、(b) 液晶の温度 28°C での光双安定性

図 4.16(b)では、黒い曲線は入射光の強度をあげるのに対する反射光の強度を示し、赤い曲線は入射光の強度が減少するのに対する反射光の強度を示す。入射光の強度を I_1 強度までに少しずつ上げていっても、反射光の強度は入射光の強度に対して線形的な変化を示した。ここで、液晶はまだ液晶相であるため、図 4.16(a)で示されるように、入射角度 θ_p で MIM 構造での吸収率が約 30%である。ただし、この吸収率は MIM-TNLC での散乱などを考慮しない結果である。MIM 構造で光を吸収し、熱へ変換し、液晶層をあたためるが、液晶の温度は相転移温度に達してない。また、 I_1 以下の入射光の強度を用いて長い時間をかけて試料に照射しても、液晶の相転移を引き起こすことができない。なぜなら、MIM 構造で光を吸収して熱が発し、その熱が液晶層を温める。しかし、 I_1 以下の入射光の強度の場合では、液晶層がある温度に達したら、MIM 構造で発する熱と拡散していく熱は平衡になり、液晶の温度が一定の温度に保たれるため、いくら照射して相転移しないと考える。しかし、入射光の強度を I_1 にあげたら、液晶の温度は相転移温度に達したので、液晶が相転移し、反射光の強度が急激に減少する、それは図 4.15(b)で示されるように、入射角度 θ_p で反射率が 80%から 10%に遷移する。入射光の強度 I_1 は $3.47\text{mW}/\text{mm}^2$ である。また、図 4.15(b)での反射率の変化 R_p/R_s が 8 倍であり、図 4.16(b)での反射光の変化も約 8 倍である。その後、入射光の強度を上げて、反射光の強度は線形的に増加する。ここで、入射角度 θ_p で MIM 構造での吸収率が約 90%である。

次に、入射光の強度を I_2 までに少しずつ上げていく。入射光の強度に対して反射光の強度は線形的な変化を示す。また、相転移前の状態に MIM 構造における吸収率が 30% なのに対して、相転移後の状態で吸収率が約 90% であるため、入射光の強度 I_1 より小さい強度を入射しても液晶を液体相に維持することができる。しかし、入射光の強度を I_2 に下げたら、MIM 構造で発する熱は液晶の相転移温度を維持することができず、液晶が液体相から液晶相となり、反射光の強度が急激に増加する。入射光の強度 I_2 は $1.86\text{mW}/\text{mm}^2$ である。ここで右周りヒステリシスが形成され、光双安定性を観測することができた。ここで光双安定性を引き起こす励起光の強度は $3.47\text{mW}/\text{mm}^2$ である。この励起光の強度を閾値という。

次に、液晶の周辺温度を変えて、光双安定性の測定を行う。液晶の周辺温度を 31°C と 32.4°C に設定した場合の光双安定性の測定結果をそれぞれ、図 4.17(a) と (b) に示す。

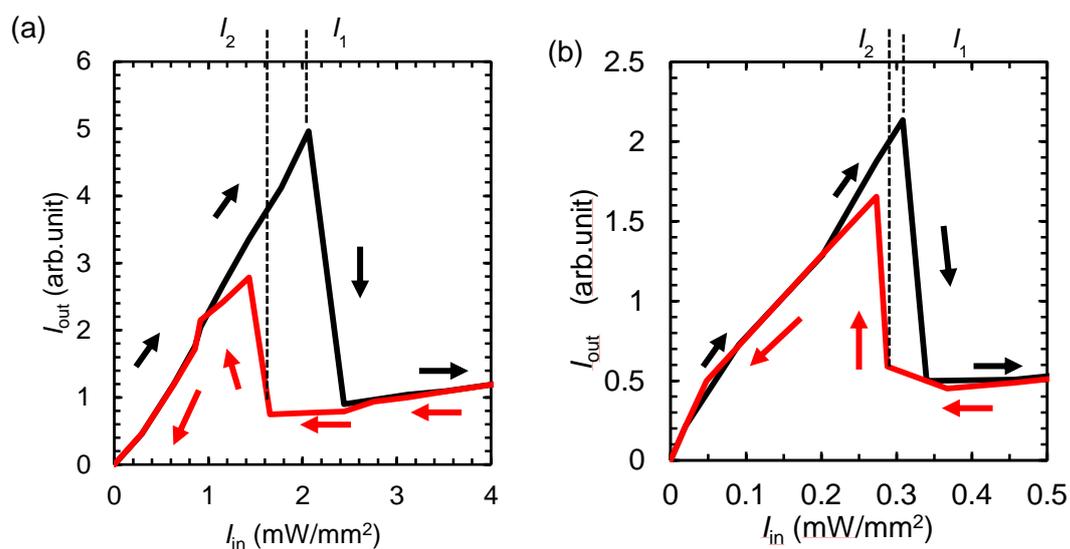


図 4.17 (a) 液晶の周辺温度が 31°C での光双安定性、(b)液晶の周辺温度が 32.4°C での光双安定性

図 4.17(a)では、液晶の周辺温度が 31°C の時、光双安定性を測定した結果を示す。入射光の強度を少しずつ上げていくと、入射光の強度が $2.065\text{mW}/\text{mm}^2$ のとき、液晶の相転移が起こり、反射光の強度が急激に低下する。また、入射光の強度を少しずつ下げていくと、入射光の強度が $1.653\text{mW}/\text{mm}^2$ のとき、液晶相が等方相からネマティック相に遷移し、反射光の強度が上昇する。ここで光双安定性を確認することができた。図 4.17(b)は、液晶の周辺温度が 32.4°C の時、光双安定性を測定した結果である。ここで、

液晶がネマティック相から等方相に相転移するために $0.302\text{mW}/\text{mm}^2$ の入射光強度が必要であり、等方相からネマティック相になるに $0.25\text{mW}/\text{mm}^2$ の入射光強度が必要である。この場合でも光双安定性を確認することができた。

次に s 偏光の入射光を用いて光双安定性を測定する。図 4.14(b)で示された SPR 角度 θ_s での反射率の変化を用いて光双安定性の測定を行う。光双安定性を測定するためには、図 4.12 で示した光学系を用い、入射光を 1064nm 波長のレーザーを用いて、入射光の偏光を s 偏光とし、入射光の角度を 35° (SPR 角度 θ_s) に固定する。液晶の周辺温度を 31°C に設定する。s 偏光の場合と同様の測定を行った場合、液晶を相転移させる励起光の強度は $5.4\text{mW}/\text{mm}^2$ であり、等方相から液晶相を引き戻す励起光の強度は $2.8\text{mW}/\text{mm}^2$ である。その結果は図 4.18 で示される。ここで s 偏光の入射でも光双安定性を引き起こすことができた。

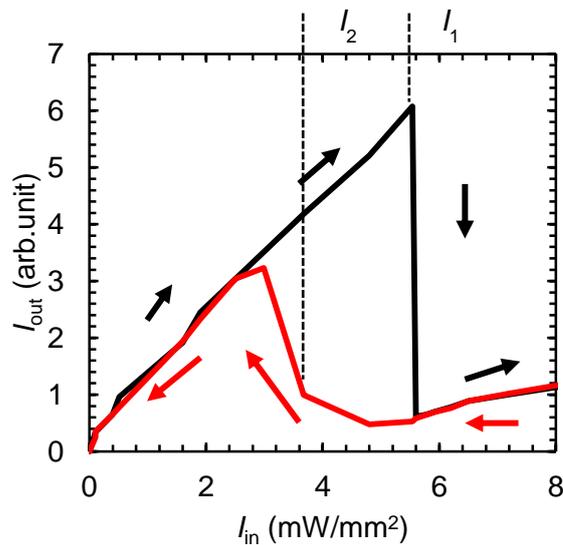


図 4.18 s 偏光の入射光、液晶の周辺温度が 31°C で光双安定性

上記で説明したように、p 偏光を用いていろいろな温度で光双安定性を測定した結果を図 4.19 にまとめる。液晶の周辺温度を上げるにつれて、光双安定性を引き起こす閾値は減少する傾向がある。液晶の周辺温度が 32.4°C の時、閾値が $0.3\text{mW}/\text{mm}^2$ である。この値は、液晶を用いる全光型光双安定素子の中に比較的小さい閾値である[7-9]。また、 33°C 以上の液晶の周辺温度で光双安定性を測定したが、小さい励起光の強度を加える、液晶が不安定な状態となるため、光双安定性を確認することができなかった。液晶の周辺温度が相転移温度に近づくと、 I_1 と I_2 の比は段々 1 に近づいていく。その原因は以下の通りである。設定温度と相転移温度の差が小さいと、光双安定性を引き起こす励起

光の強度が小さくなる。また、液晶が相転移したら、MIM 構造での吸収率が一定で p

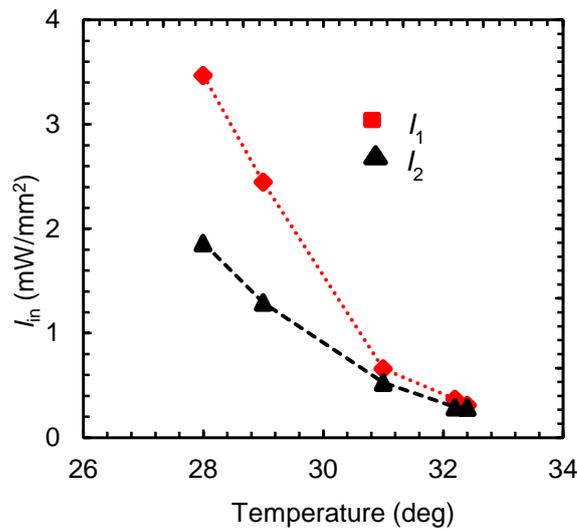


図 4.19 液晶の周辺温度と閾値の関係

偏光の入射の場合で吸収率が 30%から 90%になる。相転移した後、 I_1 より低い励起光でも光を吸収して MIM 構造で発する熱で相転移状態を維持することができる。しかし、 I_1 が小さいので、 I_1 以下の強度で MIM 構造で発する熱エネルギーも小さくて相転移状態を長く維持することができなくなる。そのため、励起光の強度 I_2 は I_1 と近いと考える。 I_1 が大きくなると、MIM 構造での発する熱エネルギーも大きいため、 I_1 より小さい励起光強度を下げても相転移状態を長く維持することができる。そのため、 I_1/I_2 比が大きくなる。この結果から、応用によって適切な温度に設定し、それに応じる光双安定性を確認することができる。また、4.2.1 節で計算から得られる大きい反射率の差を有する最適な MIM 構造を実際に作製するために、より正確な装置が必要である。MIM-TN 液晶セルにおける実験結果の反射率や吸収率は液晶の配向の揺らぎなどによる光散乱があるため、理論計算通りの反射・吸収率の差を得られないと考える。

4.4.4 光双安定素子の応答速度

ここで、4.3.5 節で説明した光学系を用い、1064nm 波長の YAG レーザーを励起光とし、光双安定性の応答速度を測定する。光双安定性の応答速度の測定の手順は、光双安定性の測定に入射光の強度を上下させる方法と違って、光双安定性の閾値よりかなり強い励起光の強度を入射し、励起光が入射してから液晶が相転移したまでの時間を測定する。この時間を応答速度という応答速度を測定する際、反射光の強度を、検出器に通じてオシロスコープに読み込む。また、高い反射率から低い反射率に遷移する速度を

ON-OFF 速度とし、低い反射率から高い反射率に遷移する速度を OFF-ON 速度とする。

まず、液晶の周辺温度を固定し、励起光の強度を変えながら、応答速度の測定を行った。液晶の周辺温度を 31°C に設定し、応答速度を測定した結果は図 4.20 に示す。

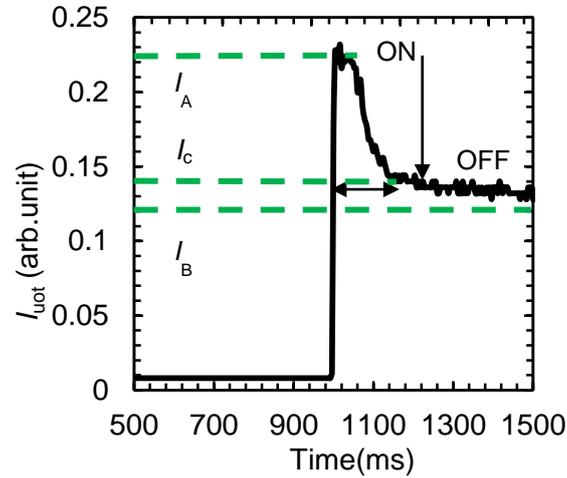


図 4.20 液晶周辺温度 31°C での応答速度

ここで励起光の強度は約 $18.1\text{mW}/\text{mm}^2$ である。また、ON-OFF の応答速度は I_A から I_C までの時間である。 I_C は次の式で計算できる。

$$I_C = I_B + \frac{(I_A - I_B)}{e} \quad (2.45)$$

図 4.20 より、100ms の当たりで励起光が入射されると、反射光の強度は立ち上がる。40ms の間で液晶の状態が変化せず、液晶相のままであるため、反射光の強度もほとんど変化しない。しかし、その直後、液晶の状態が変化し、液晶が相転移しかける。ここで反射光の強度は減少する。液晶の相転移の種類が一次相転移であり、一次相転移の特徴としては、相転移温度に達したら、液晶が一気に液晶相から液体相になる特徴である。しかし、反射光の強度の変化は一気に減少せず、徐々に減少する傾向がある。その原因は MIM で発する熱が MIM 表面の液晶層からガラス側の液晶までに拡散するのに時間が必要なことにより。液晶層の相転移は MIM 表面側の液晶から進んでいくと考えられる。この特徴は 3.3.2 節で MIM-TNLC 構造における熱伝導の結果からも再現される。ここで I_A から I_C までの時間は約 92ms である。光双安定性の応答速度は 92ms である。同じ液晶の温度で、入射光の強度を下げていくと、だんだん応答速度は遅くなる。この結果は、図 4.21 に示す。図 4.21(a) は入射光の強度が $12.3\text{mW}/\text{mm}^2$ でのときの応答速度である。

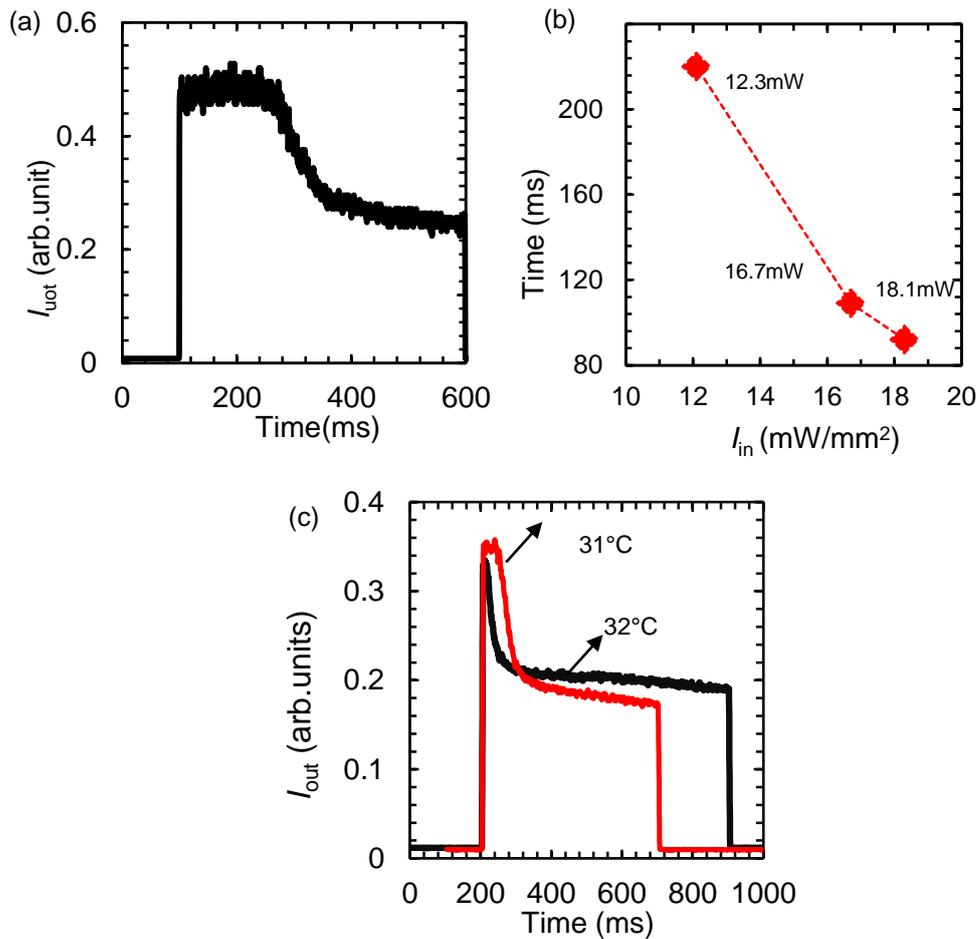


図 4.21 (a)入射光の強度 $12.3\text{mW}/\text{mm}^2$ での応答速度、 (b)応答速度と励起光の強度の関係、(c) 温度変化の応答速度

ここでの応答速度は約 220ms である。次に、液晶の周辺温度を変えて、光双安定性の応答速度を測定する。ここで、励起光の強度が $18.1\text{mW}/\text{mm}^2$ で、それぞれ液晶の温度を 31 、 32°C に設定し、応答速度を測定した結果を図 4.21(c)に示す。液晶の周辺温度が 31°C での応答速度は約 94ms であるのに対して、液晶の周辺温度が 32°C での応答速度は約 75ms である。液晶の周辺温度が液晶の相転移温度に近づくと、応答速度が速くなることは確認された。次に液晶が液体相から液晶相に戻る応答時間の測定を行う。

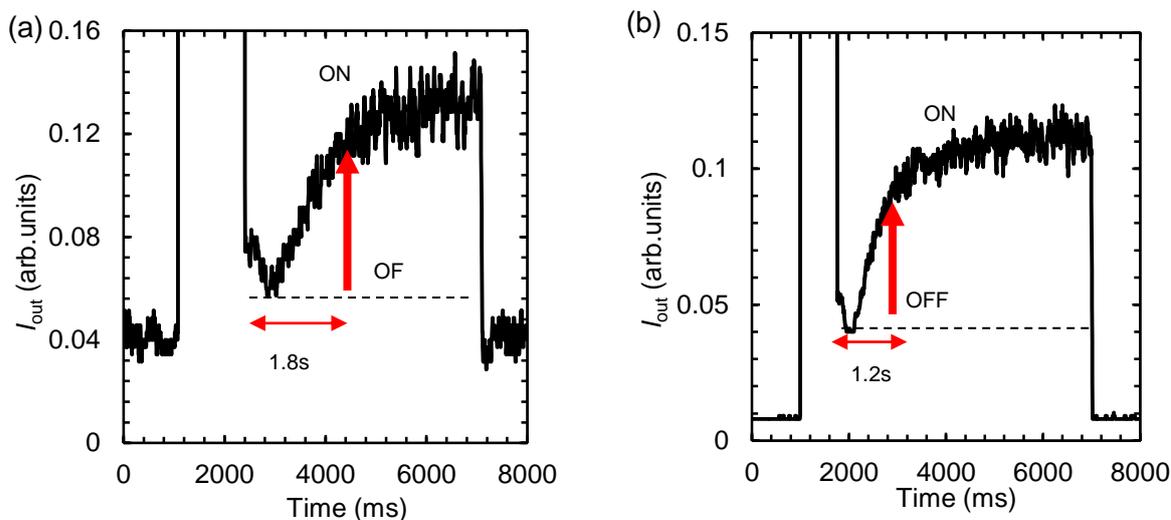


図 4.22 (a)入射光の強度 17.2mW/mm^2 で応答速度、(b)入射光の強度 15.9mW/mm^2 で応答速度

図 4.22 に、液晶の周辺温度が 32°C で有的时候、液体相から液晶相に相転移する応答速度を示す。図 4.22(a)では、液晶相から液体相までの相転移を引き起こすために 17.2mW/mm^2 の励起光強度を用いる。図 4.22(a)での 2100ms のあたりまでは、上記に説明した ON-OFF の過程であり、液晶が液体相である。そこで、ND フィルタを用いて、入射光の強度を小さくする。その強度は、 32°C で相転移を引き起こす閾値より小さい。そのため、液晶を液体相に維持することができず、液晶が液体相から液晶相に戻る。その過程は、図 4.22(a)における 2100ms からの反射光の強度の変化によって示される。励起光の強度を小さくしたら、反射光の強度が徐々に上がり、液体相から液晶相に戻る時間は約 1.8s である。図 4.22(b)では、相転移を引き起こすために、 15.9mW/mm^2 励起光の強度を用いる時の結果である。ここでの戻る時間は約 1.2s である。この結果から同じ液晶の温度で励起光の強度を小さくすると、戻る速度は速くなる。その原因は次のように考えられる。大きな励起光の強度に対して、MIM 構造で発する熱エネルギーが大きいので、相転移後で液晶層の温度がどんどん上昇する。そのため、励起光の強度を、フィルタを用いて弱くしても液晶がすぐ液体相に戻らず、熱が拡散している間で液体相の状態が保たれる。そのため、励起光の強度が大きいと、液体相が長く保たれると考える。最初の励起光の強度を小さくすると、もどる速度が速くなる。また、この実験では、強い強度でかなり長く照射するため、液晶相に戻る時間も多少遅くなる。この結果から、液晶が液体相から液晶相にもどる速度は液晶相から液体相に相転移する速度より遅い。

この結果は第 3 章で液体相から液晶層に戻る応答時間の計算結果が得られる加熱と熱拡散のプロセスの関係と一致する。

これから、実験で得られた応答速度は理論計算の応答速度と比較する。ここで使用された MIM-TNLC 構造における熱伝導は 3.3.2 節に示された。励起光強度と応答速度の関係を図 3.5(b)に示し、励起光強度が $18.1\text{mW}/\text{mm}^2$ で応答時間が 42ms である。しかし、この計算結果はまだ潜熱を考慮しない結果である。実際では、液晶の温度は相転移温度に達してもすぐ相転移しない。液晶相から液体相に変換する際、温度変化がないが熱量の出入りがある。その熱量を潜熱という。潜熱は次の式で計算される。

$$Q = mL \quad (2.46)$$

ここで、 m が物質の量、 L が液晶の潜熱 ($1.16 \cdot 10^3 \text{J/Kg}$)。ここで、 m は照射される範囲の中に液晶の量である。応答速度の計算において、より正確な応答時間を求めるために、潜熱も考える。計算の応答時間は液晶を相転移温度に温めるのにかかる時間と潜熱の熱量に満たすためにかかる時間を含む時間である。4.2 の式を用いて、励起光の強度が $18.1\text{mW}/\text{mm}^2$ の場合、潜熱に満たすために、 10ms 間で照射する必要がある。そのため、 $18.1 \text{mW}/\text{mm}^2$ の励起光で計算の応答速度は約 52ms である。図 4.21(b)より、実験から得られる応答速度は約 92ms である。この結果から、実験値と理論値は 40ms の差がある。この差は、実験での液晶温度や相転移温度が理論計算で設定する温度と多少違うによって生じる。また、熱が 3 次元に伝導するのに、ここで 1 次元でしか再現しないため、応答速度の差も生じると考える。しかし、理論計算の結果は物理的に MLCM 構造における熱伝導を正確に示したと考えられる。他の励起光の強度で、同様の計算を行い、実験値と比較した。実験の応答速度と理論の応答速度がほぼ一致すると考える。

液体相から液晶相に戻る時間については、理論計算での応答時間と実験で得られた応答時間を比較しない。しかし、3.3.2 節で計算した液体相から液晶相に戻る結果から、実験で得られる応答時間の傾向を示すことができる。

次に左周りのヒステリシスを有する光双安定素子の実現について説明する。主に透過率の変化を利用する。

4.4.5 MIM-TNLC における透過率

ここで、4.2.2 節で設計した MIM 構造を作製し、それを用いて MIM-TNLC 液晶セルを作製し、光双安定性と光スイッチング素子を実現する。作製方法と光学系は 4.3 節で説明した。ここで作製した MIM-TNLC 構造は図 4.23(a)に示す。MIM 構造は、下から金属層が 35nm 、PMMA 層が 328nm 、金属層が 23nm である。それぞれ s、p 偏光に対して、

MIM 構造における反射率・透過率・吸収率の計算は図 4.23(b),(c)に示す。計算で得られる SPR 角度は、s 偏光に対して SPR 角度が 33.9° であり (図 4.23(b))、p 偏光に対して SPR 角度が 41° (図 4.23(c)) である。

ここから、MIM-TNLC 構造における光学応答を測定する。測定するには 4.3.4 節で説明した光学系を用いる。それぞれ、s 偏光と p 偏光の YAG レーザーを入射光とする。また、セラミックヒーターを用いて液晶の周辺温度をそれぞれ 26°C 、 36°C に設定し、入射角度依存の反射率の測定を行った。ただし、液晶の周辺温度が 26°C で

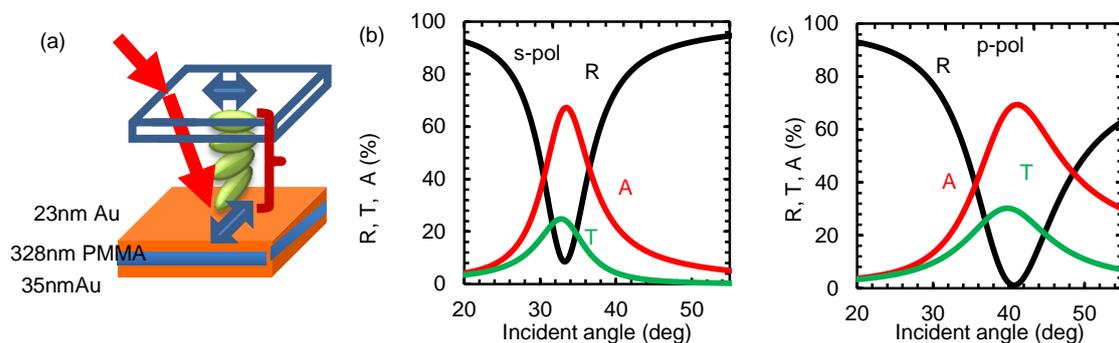


図 4.23 (a)MIM 構造、(b) s 偏光で MIM 構造における光学応答、(c) p 偏光で MIM 構造における光学応答

液晶の状態が液晶相 (相転移前) であり、液晶の周辺温度が 36°C で液晶の状態が液体相 (相転移後) である。測定した結果は図 4.24 も示す。図 4.24(a)では、s 偏光に対する反射率である。図 4.24(a)の黒い曲線は、相転移前 (液晶の周辺温度が 26°C) の状態で液晶配向が TN 配向であるため、MIM 表面に届く光の偏光が p 偏光となり、s 偏光の光に対する反射率を示す。相転移後 (液晶の周辺温度が 36°C) の状態で液晶が等方相になったため、MIM 表面に届く光の偏光が s 偏光のままであり、図 4.24(a)の赤い曲線は s 偏光の光に対する反射率を示す。反射率と同様、図 4.24(b)に示した透過率も同じ現象を示す。図 4.24(b)で SPR 角度 θ_s での透過率は、液晶の状態によって 12%から 18%に遷移する。図 4.24(c),(d)は p 偏光に対して MIM-TNLC 構造における反射率と透過率を示す。図 4.24(b)で SPR 角度 θ_p での透過率は、液晶の状態によって 5%から 18%に遷移する。また、実験で得られた SPR 角度は θ_s が 33.5° 、 θ_p が 40.5° である。この結果は理論計算から得られた SPR 角度と一致する。SPR 角度での透過率を用いて、光双安定素子と光スイッチング素子を実現する。

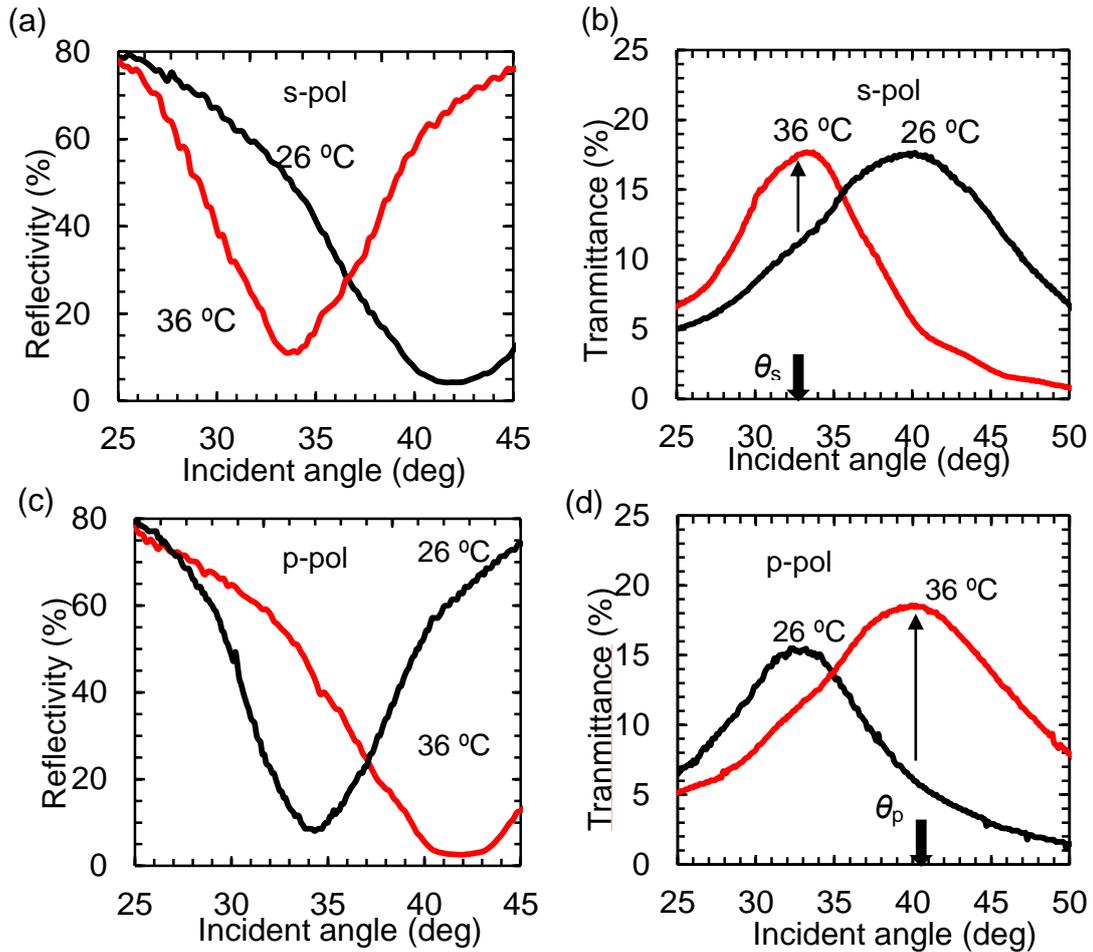


図 4.24 (a) s 偏光に対して MIM 構造における反射率、(b)MIM 構造における透過率
(c) p 偏光に対して MIM 構造における反射率、(d)MIM 構造における透過率

4.4.6 左周りのヒステリシスを有する光双安定素子

図 4.24(b)で示された SPR 角度 θ_s での透過率の変化を用いて光双安定性の測定を行う。光双安定性を測定するために、図 4.12 で示した光学系を用い、入射光に 1064nm の波長のレーザーを用いた。入射光の偏光を s 偏光とし、入射光の角度を 33.2° (SPR 角度 θ_s) に固定する。また、入射光の強度を、 $\lambda/2$ 板を用いて少しずつ調整する。液晶の周辺温度を 33°C に設定し、MIM-TNLC 構造を用いる光双安定性の測定結果は図 4.25(b)で示される。また、図 4.25(a)では、MIM 構造における吸収率である。

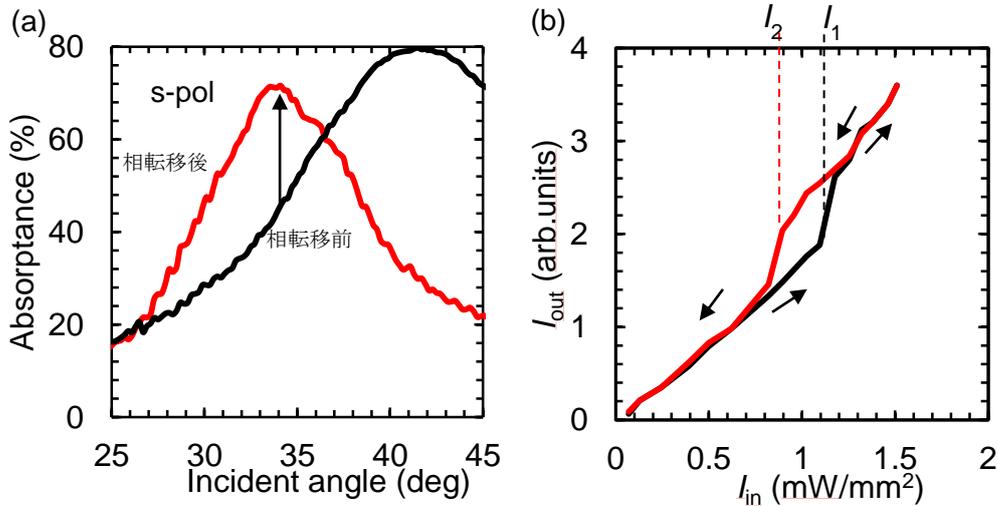


図 4.25 (a)MIM 構造における吸収率、(b) s 偏光の入射に対して光双安定性

図 4.25(b)において、黒い曲線は入射光の強度が増加するのに対する透過光の強度を示し、赤い曲線は入射光の強度が減少するのに対する透過光の強度を示す。入射光の強度を少しずつ上げていくと、 I_1 強度で MIM 構造での発する熱によって液晶の温度は相転移温度に達したため、液晶が相転移し、透過光の強度が急激に上昇する、それは図 4.24(b)で示されるように、入射角度 θ_s で透過率が 11%から 18%に遷移する。入射光の強度 I_1 は $1.18\text{mW}/\text{mm}^2$ である。次に、入射光の強度を I_2 までに少しずつ下げいく。入射光の強度に対して反射光の強度は線形的な変化を示す。また、相転移前の状態に MIM での吸収率が 43%なのに対して相転移後の状態に MIM での吸収率が約 70%であるため、入射光の強度 I_1 より小さい強度を入射しても液晶を液体相に維持することができる。入射光の強度を I_2 に下げたら、液晶が液体相から液晶相となり、透過光の強度が急激に減少する。入射光の強度 I_2 は $0.89\text{mW}/\text{mm}^2$ である。ここで左周りヒステリシスの形が形成され、光双安定性を観測することができた。光双安定性の閾値は約 $1.18\text{mW}/\text{mm}^2$ である。液晶の相転移前後の状態は図 4.26 に示す。図 4.26(a)は励起光を入射する前に液晶相の状態を示す。図 4.26(b)は励起光を入射し、液晶が液体相に相転移した状態を示す。図 4.27(b)で黒い部分が相転移した部分であり、白い部分は液晶が相転移しない部分である。相転移した部分は励起光のビーム径と大体等しい。

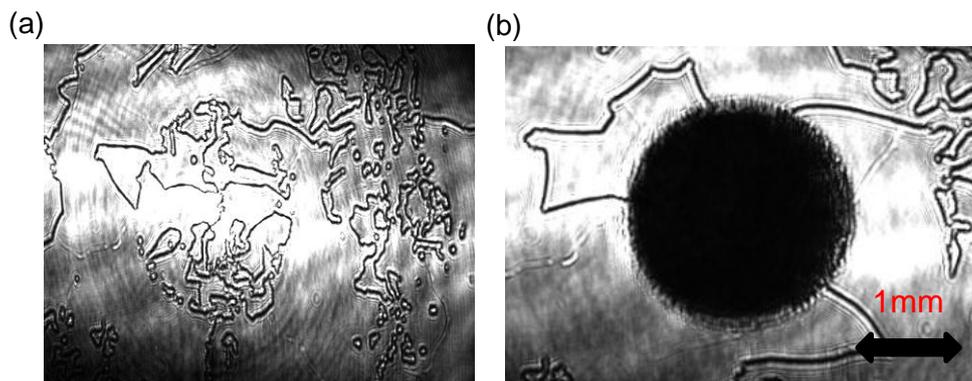


図 4.26 (a) 相転移前の液晶の状態、 (b)相転移後の液晶の状態

次に p 偏光を用いて、光双安定性を測定する。励起光の偏光を p 偏光とし、入射光の角度を 40.3° (SPR 角度 θ_p) に固定する。上と同様、液晶の周辺温度が 33°C で光双安定性を測定する。ここで、励起光の強度を上げたり下げたりすることによって、図 4.27 で示される光双安定性の特性が得られる。ここで、 I_1 が $1.58\text{mW}/\text{mm}^2$ であり、 I_2 が $1.21\text{mW}/\text{mm}^2$ である。ここで、得られたヒステリシス形の面積は s 偏光の入射に対するものより大きい。その原因としては、図 4.24 で示される θ_p での透過率の変化は θ_s での透過率の変化より大きいためである。ここで p 偏光と s 偏光を用いて、左周りのヒ

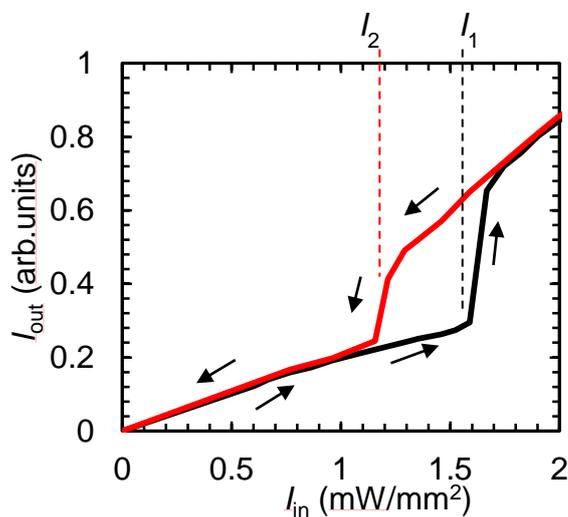


図 4.27 p 偏光に対して光双安定性

ステリシスを有する光双安定素子を実現することができた。さらに、ここでの MIM-TNLC 構造における反射率を用いても前節と同様の右周りのヒステリシスを有する光双安定素子を実現することができる。これも実験的に実証されたが。ここでは詳し

く説明を省く。

これから、液晶の周辺温度を変えて、設定温度と閾値の関係を調べる。液晶の温度をそれぞれ 29°C、32°C、33°C に設定し、光双安定性の測定を行った。その結果から、 I_1 ・ I_2 と温度の関係は図 4.28 で示される。ここで、図 4.19 でまとめた液晶の周辺温度と閾

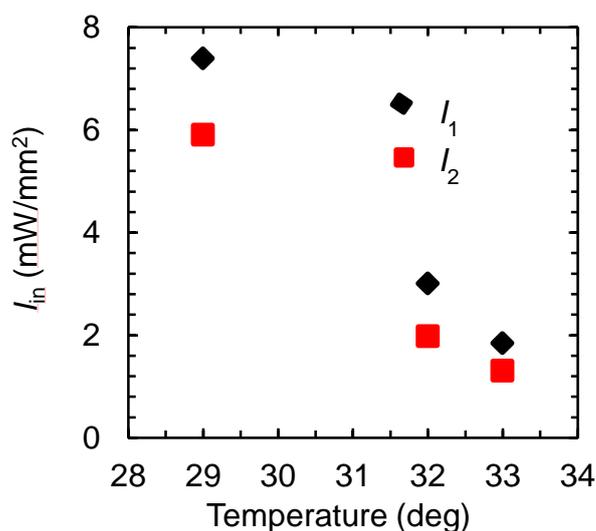


図 4.28 液晶の周辺温度と閾値の関係

値の関係の特徴と同様である。液晶の周辺温度が相転移温度に近づくと、閾値と I_1/I_2 が小さくなる。その原因は前説で述べた原因と同じである。また、液晶の周辺温度は 33°C のとき、光双安定性を引き起こすための励起光が一番小さくて 1.58mW/mm² である。この値は前節で実現した光双安定素子の一番小さい閾値と比べて、多少大きくなる。しかし、その理由は MIM 構造の違いと二つの場合で液晶の相転移温度が違うからだと考えられる。

次に、光双安定性の閾値とビーム径の関係について説明する。ここまでの実験では、ビーム径を 2mm に設定し、光双安定性の測定を行った。これから、ビーム径を 2mm から 180 μ m まで変えて、光双安定性を測定する。また、レンズ（焦点距離が 40mm）とピンホール（直径 150 μ m）を用いてビーム径を小さくする。光双安定性の測定は、液晶の周辺温度が 32°C で行われ、また測定方法はこれまでの方法と同じである。ビーム径と光双安定性の閾値の関係を図 4.29 に示す。図 4.29(a)では、ビーム径と励起光パワーの関係を示す。ビーム径が 2mm の場合では、光双安定性を引き起こすために、励起光パワーが 6.4mW である。ビーム径を 1mm、700 μ m、300 μ m にするとき、光双安定性の閾値がそれぞれ 4.6mW、3.1mW、1.9mW である。また、ビーム径を 180 μ m に

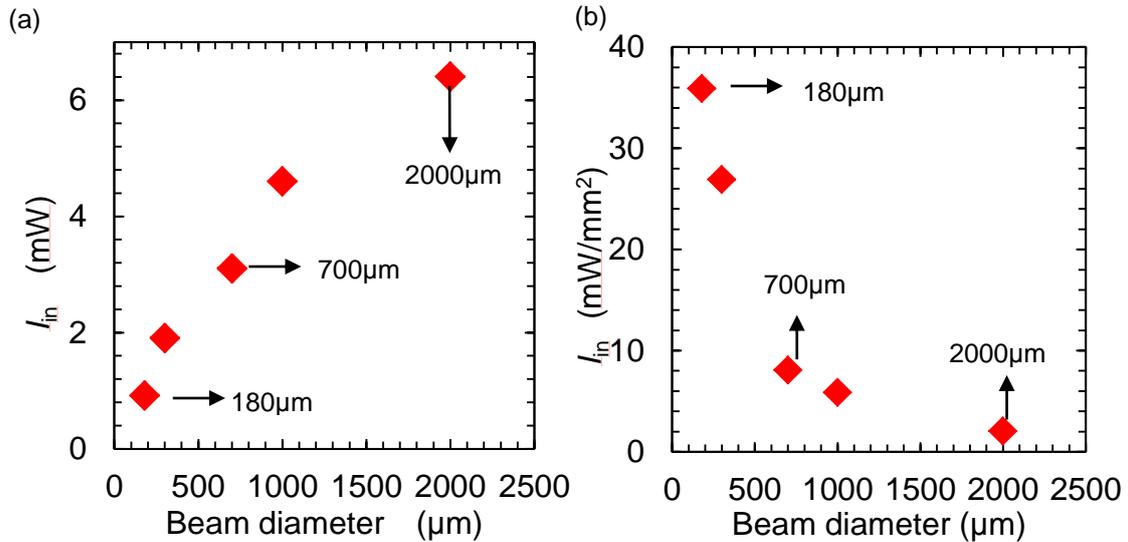


図 4.29 (a)励起光パワーとビーム径の関係、(b)単位面積当たり励起光強度とビーム径の関係

したとき励起光パワーが 0.91mW である。この結果からビーム径を小さくすると、光双安定性を引き起こす励起光パワーも小さくなる。また、 $180\mu\text{m}$ より小さいビーム径に絞れば、より小さい励起光パワーで光双安定性を引き起こすことができると考えられる。一方、図 4.29(b)では、単位面積当たり励起光強度とビーム径の関係を示す。ここでは、ビーム径が小さくなればなるほど、単位面積当たり励起光強度が大きくなる。 2mm のビーム径で光双安定性を引き起こすための励起光強度が $2.03\text{mW}/\text{mm}^2$ である。しかし、ビーム径を $180\mu\text{m}$ にしたら、励起光強度が $35.9\text{mW}/\text{mm}^2$ であった。この結果から、小さい面積ほど温めるにはより高い励起光強度が必要であることを示す。この結果を熱拡散の計算で証明する。

熱拡散の計算に用いたモデルは図 4.30(a)で示す。MIM 構造はそれぞれ Au が 35nm 、

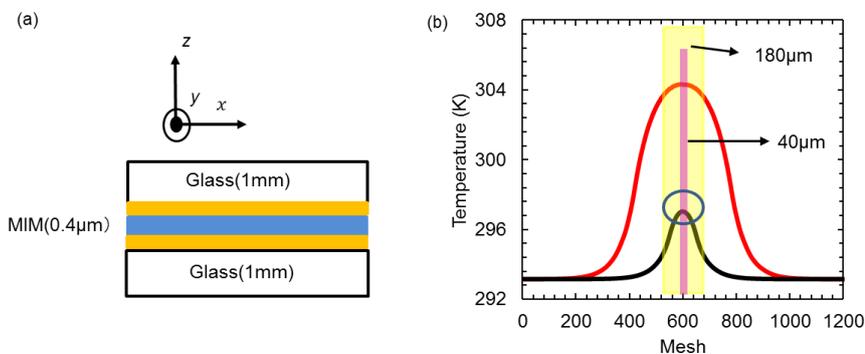


図 4.30 (a) 熱拡散モデル、(b) Glass-MIM-Glass 構造における熱拡散

PMMA が 340nm, Au が 25nm である。ガラスの厚さが 1mm である。ガラスの厚さは MIM 構造より十分厚いので、ガラスの外側の境界において温度の変化が生じないと仮定する。また、本実験に使用する構造は Glass-MIM-TNLC-Glass であるが、熱拡散の計算に使用したモデルは実験の構造における熱拡散の傾向を正しく再現することができる。ここで、横軸がメッシュ数、縦軸が温度変化である。また、照射のビーム径がそれぞれ 180 μm と 40 μm である。黄色の部分 が 180 μm のビーム径を示し、ピンクの部分 が 40 μm のビーム径を示す。同じ照射時間で与える励起光強度を $10^{12}\text{W}/\text{mm}^3$ に設定する。図 4.30(a)における x 軸方向の熱拡散の計算結果を図 4.30(b)に示す。計算結果から、同じ励起光強度を与える条件下で、180 μm のビーム径で最高温度が 304K であるのに対して 40 μm のビーム径で最高温度が 297K である。この結果から大きいビーム径の方が高い温度上昇をもたらす事は分かる。また、図 4.30(b)から、ビームの外側の温度変化に注目すると、ビームの周りの領域に熱が拡散してビームの外側に行けばいくほど温度が下がる。そのため、ビーム径が小さいと、どんどん熱が拡散し、ビームの真中の温度まで下がる。一方、ビーム径が大きい場合は、同様に熱が拡散し、温度が下がっていくが、ビーム径が大きいため、ビームの真中の周辺で高い温度が保たれる。この特徴からビーム径が小さいと強い励起光強度が必要である事は示される。これらの結果から、ビーム径が小さい程強い励起光強度が必要であることを示した。

ここから光双安定素子の応答速度の測定について説明する。

4.4.7 左周りのヒステリシスを有する光双安定素子の応答速度

ここで、4.3.5 節で説明した光学系を用い、1064nm 波長の YAG レーザーを励起光とし、光双安定性の応答速度を測定する。応答速度の測定の方法は 4.4.4 節で説明した方法と同様である。しかし、ここでは、低い透過率から高い透過率に遷移する速度を OFF-ON 速度とする。

まず、液晶の周辺温度を固定し、励起光の強度を変えながら、応答速度の測定を行った。液晶の周辺温度を 31 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、励起光の強度を変えながら、測定した応答速度の測定結果は図 4.29 で示される。図 4.29(a)では、それぞれ励起光の強度を 9.5、12.1、17 mW/mm^2 とし、応答速度を示した結果である。

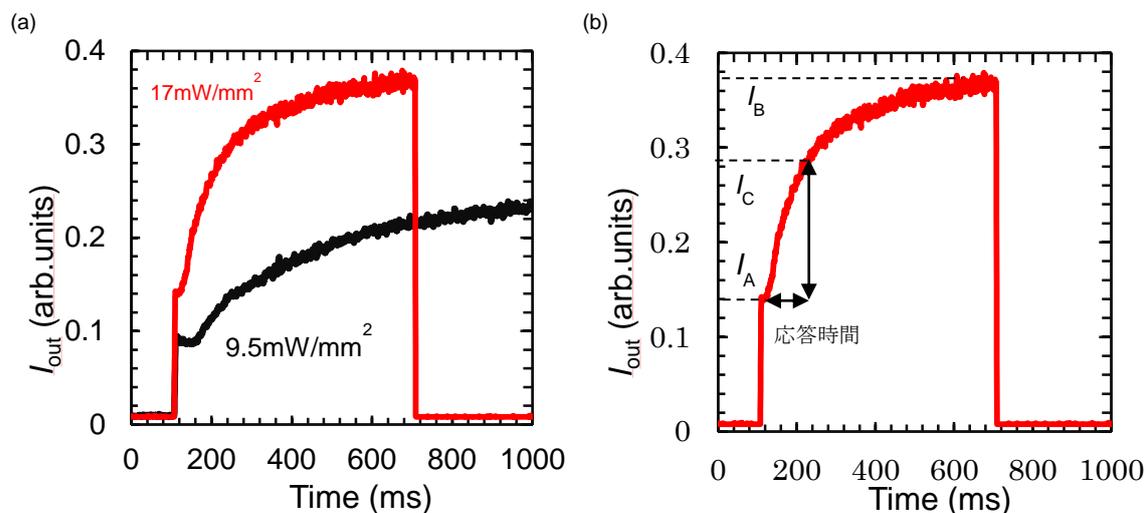


図 4.29 (a) 励起光の強度変化で光双安定素子、(b)応答速度の時間

ここで、図 4.29(b)で示されるように、ON-OFF の応答速度は I_A から I_C までの時間である。 I_C は次の式で計算できる。

$$I_C = I_B - \frac{(I_A - I_B)}{e} \quad (2.47)$$

図 4.29(a)の黒い曲線は、入射光の強度が 9.5mW/mm^2 での時の応答速度である。100ms の当たりで励起光が入射すると、透過光の強度は立ち上がる。80ms の間で液晶の状態が変化せず、液晶相のままなので、透過光の強度もほとんど変化しない。しかし、その直後、液晶の状態が変化し、液晶が相転移し始める。熱伝導の関係で液晶層の相転移は MIM 表面側の液晶から進んでいくため、透過光の強度は徐々に上昇する。これについて、3.3.2 節で示される。ここで I_A から I_C までの時間は約 390ms である。次に、励起光の強度を強くすると、応答速度も速くする。励起光の強度が 17mW/mm^2 で、応答速度は約 160ms である。次の図 4.30 には、光双安定性の応答速度と励起光の強度の関係を示す。図 4.30 から、励起光の強度が大きくなると、応答速度も速くなり、この傾向は前節での素子の応答速度の特徴と同じである。

これから、実験で得られた応答速度を第 3 章の熱伝導の計算から得られる応答速度と比較する。

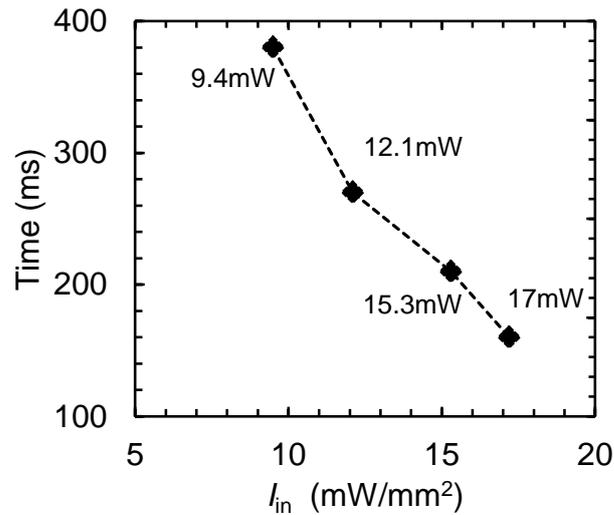


図 4.30 応答速度と励起光の強度の関係

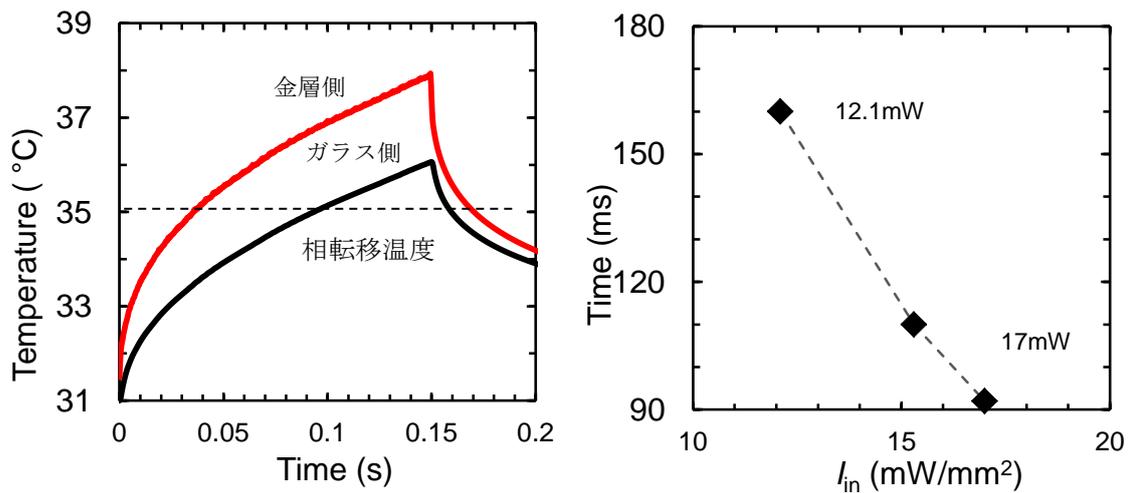


図 4.31 (a) 液晶層における熱伝導、(b)入射光の強度と応答速度の関係

第2章で説明した方法を用いて、ここでの MIM-TNLC 構造における熱伝導を行った。図 4.31(a)に示す結果は、励起光強度が 17mW/mm^2 で液晶層の温度分布を示す。赤い曲線が熱源である銀層側の液晶温度の変化を示し、黒い曲線が上のガラス側の液晶温度の変化を示す。ここでの実験は、液晶の相転移温度が約 35°C であるため、図 4.31(a)から、ガラス側の液晶の温度は 35°C に達するために約 94ms 間で照射する必要がある。一方、銀層側の液晶の温度が相転移温度に達するために、約 50ms 間で照射する必要がある。この結果は前節で示した特徴と同じである。また、図 4.31(b)には励起光強度と応答速度の関係を示す。励起光の強度が大きければ大きいほど、応答速度が速くなる。ここで

の結果は、まだ潜熱を考慮しない結果である。液晶の潜熱を考慮すると、式(4.2)から励起光の強度が 18.1mW/mm^2 の場合、潜熱に満たすために、 11ms 間で照射する必要がある。そのため、計算の応答速度は約 115ms である。実験での応答速度が約 160ms であり、実験の結果と理論計算の結果がほぼ一致すると考えられる。ここでも、理論計算は MLCM 構造における熱伝導を正確に示したと考えられる。

4.5 まとめ

ここで、第 2 章で説明した光学応答から適切な MIM 構造をそれぞれ設計し、実際にその構造を作製した。MIM 構造と液晶を用いて、光双安定素子を実現することができた。MIM 構造が銀-PMMA-金の場合、低パワー励起光で光双安定素子を実現することができた。その励起光のパワーは 0.3mW/mm^2 である。その素子において、応答速度は約 94ms である。戻る応答速度は約 600ms である。

また、金-PMMA-金構造を用いると、左周りと右周りのヒステリシスを有する光双安定素子を実現することができた。その素子の応答速度は約 160ms である。また、3 章で説明した熱伝導の計算方法を用いて、応答速度を計算し、その結果と実験結果がほぼ一致することは分かった。この素子を用いて光メモリや空間光変調器、光スイッチングなどに応用できると考える。

参考文献

- [1] H. M. Gibbs, *Optical Bistability: Controlling Light with Light*, New York Academic Press (1985)
- [2] 黒川 隆志、*光学機能デバイス*、東京：共立
- [3] V. S. Almeida, and M. Lipson, *Opt. Lett.* **29** (2005) 2387
- [4] Z. G. Pan, S. Jiang, M. Dagenais, R.A. Morgan, K. Kojima, M. T. Asom, R. E. Leibenguth, G. D. Guth, and M. W. Focht, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2999
- [5] N. F. Mitchell, J. O’Gorman, and J. Hegarty, J. C. Connolly, *Opt. Lett.* **19** (1994) 269
- [6] C. H. Gooch, and H. A. Tarry, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8** (1975) 1575
- [7] P. Mormile, L. Petti, M. Abbate, P. Musto, G. Ragosta, P. Villano, *Opt. Comm.* **147** (1998) 269
- [8] K. Oishi, and K. Kajikawa, *Opt. Comm.* **284** (2011) 3445
- [9] R. A. Innes, S. P. Ashworth, and J. R. Sambles, *Phys. Lett. A* **135** (1989) 357

第 5 章 MLCM 構造の全光型液晶光スイッチング素子

5.1 緒論

本章では、第 2 章で行った MLCM 構造における光学応答の結果から適切な MIM 構造を考察し、その後、実際に MLCM 構造を作製し、光双安定素子と光スイッチングの動作を確認する。

前章では、MIM-TNLC 構造を用いて、光双安定性を実現することができ、その応答速度が約 92ms であった。また、低パワーの励起光で光双安定性を引き起こすことができた。しかし、MIM 構造を用いた光双安定性を実現するために、適切な入射角度で励起光を入射する必要があり、素子の自由度が低い。そのため、垂直の入射で光双安定性や光スイッチングを実現する構造が求められる。それに、第 4 章の MIM-TNLC の設計で述べられるように、TN 液晶セルを作製するために、液晶セルのギャップは薄くても 5 μm のギャップが必要である。液晶層が厚いのは光双安定素子の応答速度を遅くする一つの原因である。より薄い液晶層が作製できたら、より高速の応答速度を有する素子を実現できると考える。これらの問題点を解決するために、本章では、1 μm 以下の液晶セルを作製する技術を確立し、MLCM (金-液晶-金) 構造を作製する[1-3]。表面プラズモン共鳴は周辺の屈折率の変化に非常に敏感なので、MLCM 構造の液晶層の屈折率の変化により SPR の波長が大きくシフトすると考えられる[4-7]。それを用いて光双安定性と光スイッチングを実現する。

5.2 MLCM 構造の設計

第 2 章で MLCM 構造における光学応答から MLCM 構造における波長依存の反射率と透過率を計算した。その結果から二つの MLCM 構造を最適化し、一つの MLCM 構造は光双安定素子に応用し、もう一つは光スイッチングに応用する。次の図 5.1 は液晶の状態によって MLCM 構造における透過率の変化を示す図である。図 5.1(a)では、黒い曲線は液晶が液晶相の時の透過率を示し、赤い曲線は液晶が液体相の時の透過率を示す。液晶が液晶相 (N 相) であるとき、透過率は波長 λ_b (820nm) でピークになり、透過率が 56%である。この波長で SPR が起こると考える。しかし、液晶が液体相 (I 相) になると、透過率のピークは波長 λ_b (790nm) にシフトする。その時、波長 λ_b での透過率は 13%となる。また、波長 λ_a での透過率は 15%から 58%となる。光双安定素子には波長 λ_a での透過率の変化が用いられる一方、光スイッチング素子には波長 λ_b での透過

率の変化が用いられる。

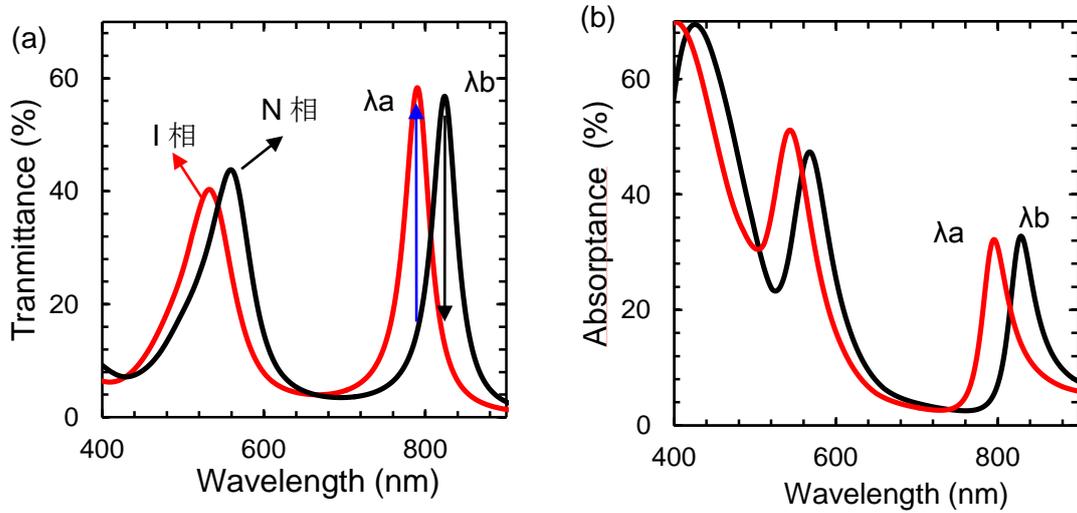


図 5.1 (a) M(23nm)-LC(430nm)-M(23nm)構造における透過率、(b) 吸収率

A) 光双安定素子に用いる MLCM 構造

ここでは、波長 λ_a での透過率の変化を用いる。MLCM 構造は図 3.6 で示され、下から第 1 層の金属を金とし（下の金属）、誘電体層を液晶とし、第 2 層の金属を金とする（上の金属）。第 2 章で説明したように、液晶層は SPR 波長に大きく影響をあたえるが、透過率と吸収率の大きさにほとんど影響を与えないため、ここでの液晶層の厚さを 430nm に設定する。I 相の透過率が大きくなればなるほど、波長 λ_a で相転移前後による透過率の差が大きくなり、光双安定性の測定で得られるヒステリシスの面積も大きくなる。また、相転移後、波長 λ_a での吸収率もヒステリシスの形に大きな役割を果たす。吸収率が大きければ、第 4 章の光双安定性の実験で得られる I_1/I_2 比も大きくなる。良好な光双安定性を得る上で重要である。そのため、適切な MLCM 構造を設計するために、下の金属と上の金属の厚さを変えながら、波長 λ_a で I 相のときの透過率を計算し、その結果から大きな透過率を有する MLCM 構造を考察する。次に波長 λ_a での吸収率も計算する。この二つの計算結果から適切な MLCM 構造を設計する。

まず、下の金属と上の金属の厚さをかえながら、その結果から波長 λ_a で I 相のときの透過率を計算する結果を図 5.2(a) に示す。それぞれ、下の金属の膜厚を 17nm から 27nm までに変え、上の金属の膜厚を 10nm から 30nm（横軸である）までに変えた時の透過率の計算結果である。下の金属の厚さを 17nm に固定し、上の金属の厚さを変えるとき透過率の結果から、16nm までは透過率が大きくなる傾向があるが、さらに厚くすると

透過率が小さくなる一方である。下の金層を厚くしても同じ結果が得られる。ま

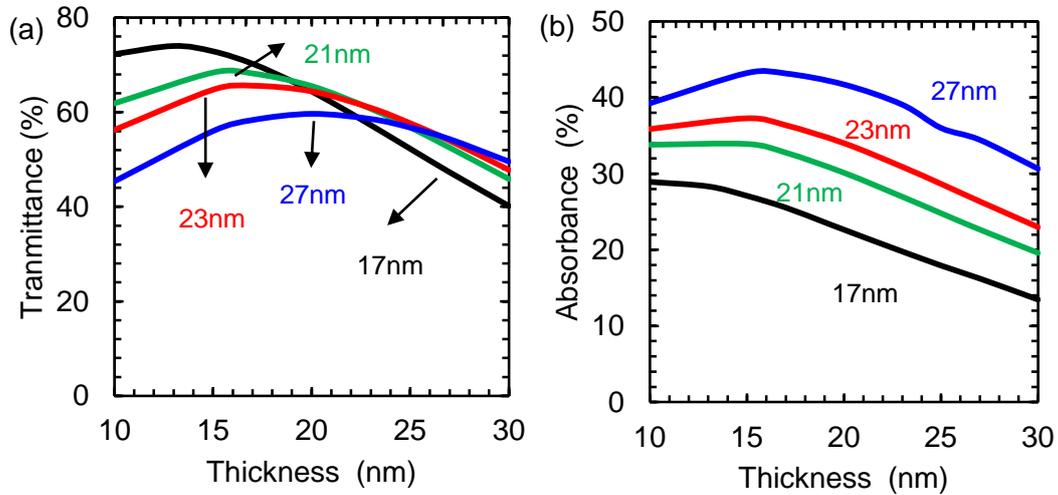


図 5.2 (a) 波長 λ_a で I 相のときの透過率、(b) 波長 λ_a で I 相のときの吸収率

た、図 5.2(a)から下の金層が厚くすると、MLCM 構造における透過率が下がり、それに伴って、液晶の変化によって得られる透過率の変化も小さくなるため、I 相での透過率が 50%以上を有する MLCM 構造が望ましい。そのため、下の金層の膜厚が 27nm 以上は望ましくない。また、上の金層は 17nm から 27nm までの厚さで良いと考える。次に、波長 λ_a で I 相のときの吸収率を計算した。その結果を図 5.2(b)に示す。図 5.2(b)の結果から、下の金層を厚くすることによって波長 λ_a での吸収率が高くなる。また、下の金層を固定し、上の金層を厚くすると、吸収率が下がる傾向にある。下の金層の膜厚が 20nm 以下の場合では、MLCM 構造における吸収率が 30%以下である。この構造を用いて光双安定性を測定すると得られる I_1/I_2 が小さくなり、光双安定素子に適切な構造ではないと考える。これらの結果から、下の金層の膜厚が 21nm から 27nm までで適切な厚さだと考える。それに、吸収率と透過率においても上の金層が 17nm から 25nm までで高い値を示すため、上の金層が 17nm から 25nm までの厚さが最適である。実験で作製する MLCM 構造は下の金層の膜厚が 21nm から 27nm の間であり、液晶層の厚さが 400nm から 500nm の間であり、上の金属の膜厚が 21nm から 27nm の間である。

B) 光スイッチングに用いる MLCM 構造

光スイッチングを実現するために波長 λ_b での透過率の変化を用いる。液晶の相転移によって λ_b での透過率の変化が高い透過率から低い透過率に遷移する、今までの光双安定素子の原理と異なる。相転移前の状態では、高い吸収率を示すが、相転移後の状態

では低い吸収率を示す。そのため、波長 λ_b での透過率の変化をもちいて光双安定性を実現することができない。MLCM 構造を設計するため、前節に説明した方法と同じである。しかし、ここでの計算は液晶が液晶相の状態で行われる。それぞれ、波長 λ_b での透過率と吸収率を計算し、その結果から適切な MLCM 構造を考察する。計算した結果を図 5.3 に示す。

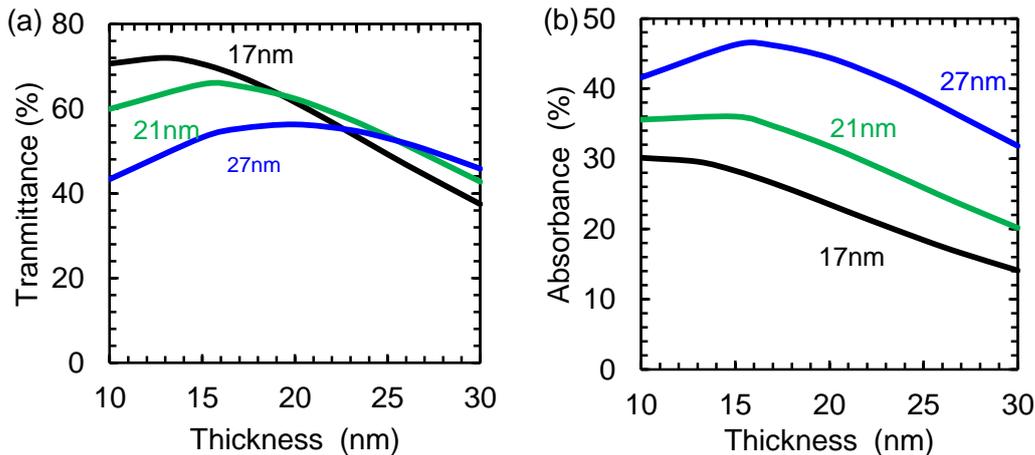


図 5.3(a) 波長 λ_b で N 相のときの透過率、(b) 波長 λ_b で I 相のときの吸収率

図 5.3(a)では波長 λ_b での透過率の計算結果を示す。前節で計算した結果と同様に、下の金属を厚くすると、透過率が減少し、また、上の金属を厚くしたときの透過率も減少する。光スイッチングを実現するために、液晶の状態による大きな透過率の変化が求められる。MLCM 構造では、波長 λ_b で N 相のときの透過率が大きければ大きいほど、大きな変化をもたらすため、二つの金属の厚さが 21nm 以下の厚さでよいと考えられる。しかし、金属を薄くすると、図 5.3(b)で示すように、吸収率が低下する。また、計算結果から金属の厚さが 17nm 以下の場合では、MLCM 構造における吸収率が 20%以下であるため、光スイッチングを実現することができないと考える。その結果から、光スイッチングを実現するため、金属の厚さを 20, 21nm 設定する。液晶層の厚さは約 900nm 前後である。この厚さを用いると、MLCM 構造における透過率のピークはよりシャープとなり、より大きな透過率の変化をもたらすと考えられる。

5.3 実験方法

5.3.1 MLCM 構造の作製方法

MLCM 構造は、図 5.5(b)のように、金属 (Metal) /液晶 (Liquid crystal) / 金属 (Metal)

から形成された構造である。下のガラス基板から第1層(金属)→第2層(液晶層)→第3層(金属)とする。本章の実験では基板にガラス基板 (N10の平行平面基板 OPB-20S02-10-5、シグマ光機) を使用する。作製の手順は次のようである。

- ガラス基板を洗浄したら、下のような手順で二つのガラス基板に金属を作製する。
 3. ガラス基板の上に、クロムを厚さ 1 nm で蒸着する。
 4. その上に、金を蒸着する。
- 次に、上の手順で作製した二つの金基板の表面に次の手順で配向処理を施す。柔らかい布を用いて金の表面を、図 5.4 で示すように一方向にラビングする。ここで金の上に配向膜を作製せず、直接金の表面にラビングすることによって金属層は配向膜にもなる。

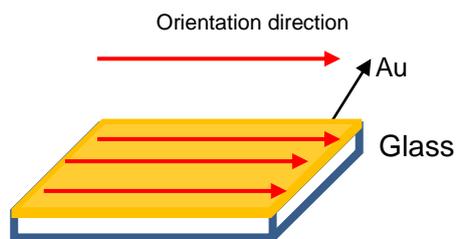


図 5.4 金表面における配向処理

- 金の表面の上に 5CB 液晶を滴下し、もう一つの金基板を重ねる。図 5.5 (a)の試料ホルダーを用いて、液晶を挟んだ MLCM 構造を固定する。MLCM 構造を図 5.5 (b)に示す。この試料ホルダーの調整によって液晶層のギャップを 400nm から数 μm まで制御できる。また、液晶分子はラビング方向に沿って配向する。

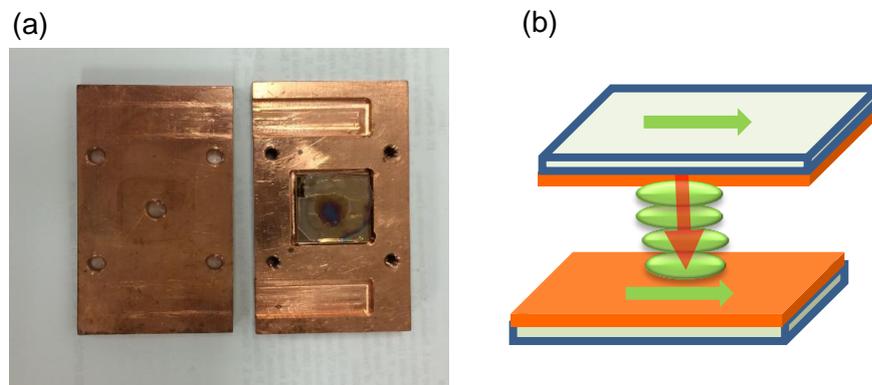


図 5.5 (a)試料ホルダー、(b)MLCM 構造。

5.3.2 MLCM 構造における SPR の測定

MLCM 構造における透過率や反射率には図 5.6 に示した光学系を用いる。ハロゲンランプを光源として使用し、光源から出てくる光は、サンプル表面に入射される。試料を透過した光がファイバによって拾われて、透過光を分光器(USB2000、Ocean Optics 社)へ送り、透過スペクトルが PC によって表示される。透過スペクトルから SPR 波長や液晶の状態などを確認することができる。また、MLCM 構造内で液晶の配向を調べるために、偏光子によって入射光の偏光を調整する。液晶が配向したとき、入射光の偏光によって得られる透過スペクトルが異なる。その透過スペクトルと計算から得られる透過率を比較し、配向を確認する。

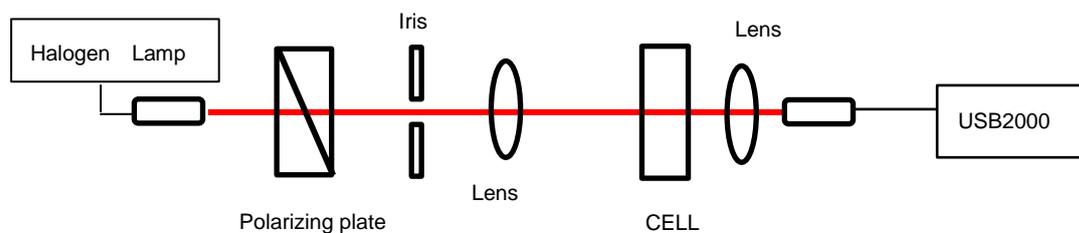


図 5.6 MLCM における SPR 測定の光学系

5.3.3 光双安定性の測定

光双安定性の測定には図 5.7 に示す光学系を用いた。セラミックヒーターを用いて試料ホルダーを加熱し、液晶の周辺温度を調整する。光双安定性を引き起こすために、励起光を Ti:Sapphire レーザー (Tsunami: Spectra Physics Ltd., USA) とする。このレーザー光の波長を SPR 波長に調整し、垂直に試料へ照射する。照射するレーザー光の偏光方向は液晶の長軸方向と合わせる。試料を透過する光を検出器によって測定する。ただし、レーザー光の強度を変えるために $\lambda/2$ 板を調整する。

応答速度と光スイッチングを測定する場合は、ロックインアンプの代わりに、オシロスコープを使用し、信号を観測する。

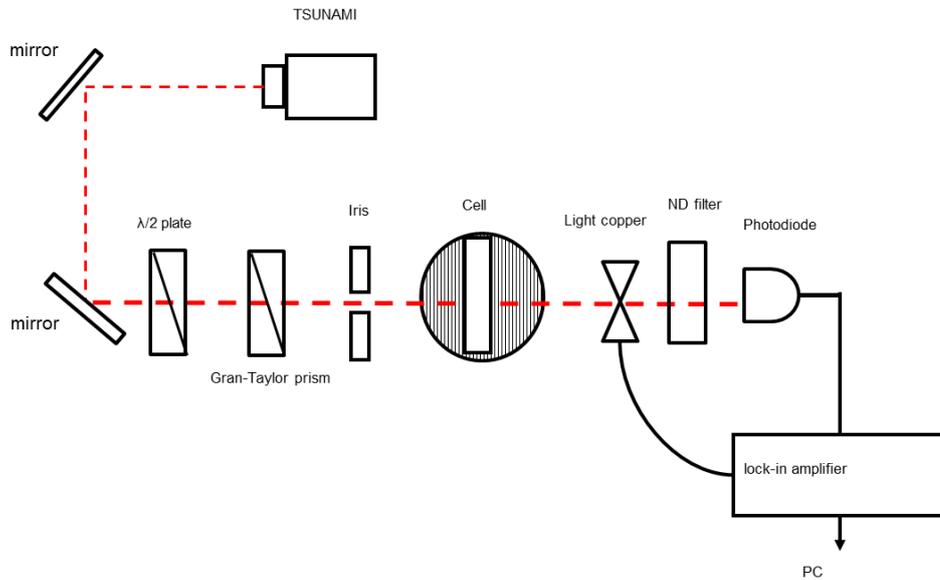


図 5.7 光双安定性の測定の光学系

5.4 実験結果と考察

まず、MLCM 構造を用いる光双安定素子の実現について述べる。

5.4.1 MLCM 構造における透過率

5.2 節での設計に基づいて、実際に MLCM 構造を作製する際、下の金層と上の金層を 23nm で蒸着した。この基板を用いて 5.3.1 節で説明した作製方法を用いて MLCM 構造を作製した。図 5.6 に示した光学系を用いて MLCM 構造における透過率の測定を行う。その結果は図 5.8 に示す。ハロゲンランプからの光の偏光を、偏光子を用いて調整し、透過率を測定した結果を図 5.8 の黒い曲線と青い曲線で示す。黒い曲線は入射光の偏光方向が液晶の長軸に合わせる時の透過率を示す。この場合では、液晶分子は $n_e=1.67$ の屈折率を与える。また、青い曲線は入射光の偏光方向が液晶の短軸に合わせる時の透過率を示す。ここで液晶分子が $n_o=1.52$ の屈折率を与える。また、入射光の偏光が液晶の長軸に合わせるとき、偏光子の角度を 0° とする。一方、短軸に合わせる場合では、偏光子の角度を 90° とする。偏光子角度を 45° にしたとき、MLCM における透過率を赤い曲線で示す。この透過スペクトルには液晶の二つの屈折率に起因する透過率のピークがみられる。この結果から、液晶分子がラビング方向に沿って並んでいることは分かった。次に、セラミックヒーターを用いて、液晶が相転移するように液晶の周辺温度を調整しながら、透過率の測定結果は図 5.9(b) で示される。図 5.9(b) の黒い曲線と青い曲線は、液晶の周辺温度が 35.5°C で測定した透過率の結果である。この場合は、図 5.8 で

測定した結果と同様である。液晶の周辺温度を 35.9°C に上げたら液晶が等方相となり、 $n_i=1.61$ の屈折率であり、透過率の測定結果を赤い曲線で示す。この結果から、液晶の相転移温度は 35.8°C の周辺である。SPR によってできた透過率のピーク波長は液晶分子が与える屈折率によって大きくシフトする。 $n_e=1.67$ の屈折率でピーク波長が 805nm であり、 $n_o=1.52$ の屈折率でピーク波長が 725nm であり、等方相の時のピーク波長が 770nm である。図 5.8(b)は理論計算の透過率と比較する結果である。透過率のピーク波長はほぼ一致する。また、透過率の大きさについては、実験の透過率の方が小さいが、

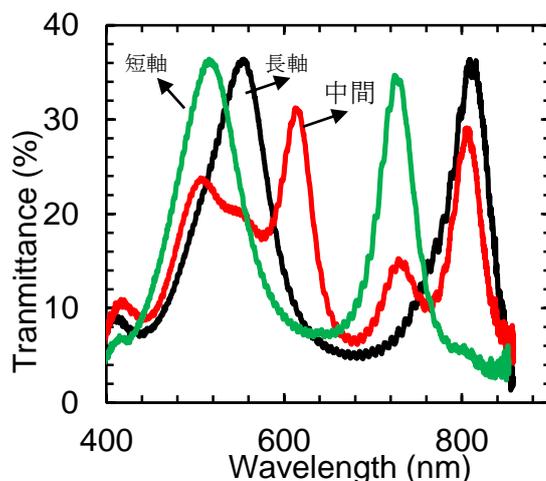


図 5.8 偏光と透過率の関係

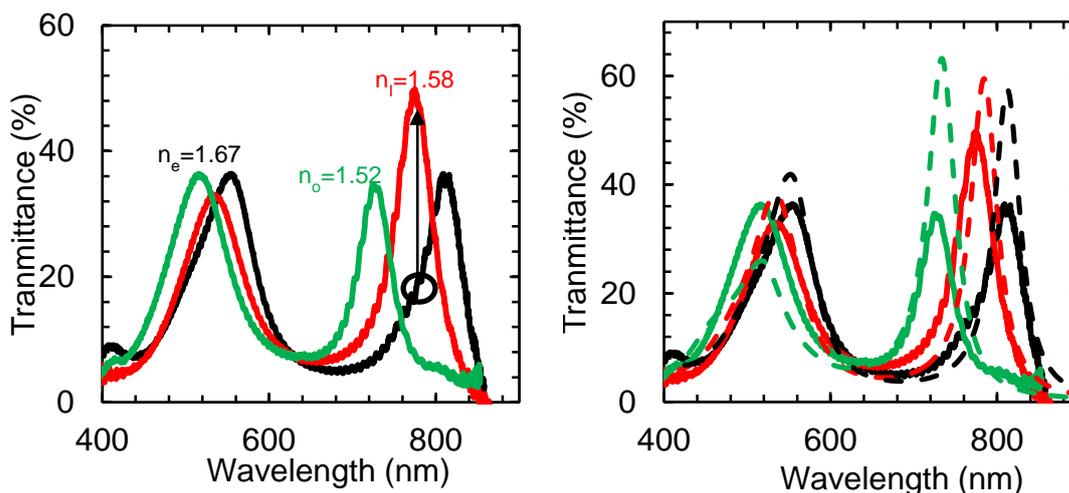


図 5.9 (a)液晶の状態によって MLCM における透過率、(b)理論計算(破線)と比較

その原因は計算において液晶による光散乱と 1nm の Cr 層を考慮していないことによるものである。それに作製した金属においては場所によって金の厚さが多少異なるから。

この比較の結果から、液晶層のギャップは約 420nm である。図 5.9(b)の波長 770nm で液晶の状態による透過率の変化に注目する。相転移前の透過率が 18%に対して、相転移後の透過率が 45%となり、2 倍以上の変化があるので、光双安定性を測定することができる。

セラミックヒーターを用いて、液晶の周辺温度を調整する際、温度をあげていくと、SPR 波長は短波長の方に少しずつずれているのが分かった。それは液晶の膜厚が温度の変化に対して少しずつ薄くなることを意味している。その原因は次のように考えられる。420nm の液晶セルを作製するために、試料ホルダーを用いて、ガラス基板に非常に強い圧力を掛けなければならないため、熱に対して試料ホルダーやガラス基板に多少熱膨張などの変化が生じて、液晶セルの膜厚に影響を与えたと考えられる。そのため、MLCM 構造を固定する方法は一つの課題である。

5.4.2 MLCM 構造を用いる光双安定性の測定

MLCM 液晶セルにおける光双安定性の測定を行う。光双安定性の測定は次の手順で行う。MLCM 構造の中に前節で確認できた液晶の相転移温度は 35.8°C である。そのため、光双安定性を測定するとき、液晶の周辺温度を 35.8°C 以下に設定する。図 5.7 に示した光学系を用いて、光双安定性を測定する。TSUNAMI から出てくる励起光の波長を図 5.9(b)で示した SPR 波長に合わせる。ここで励起光の波長は 770nm である。励起光の強度を、 $\lambda/2$ 板を用いて少しずつ変える。

まず、液晶の周辺温度を 35.6°C に設定し、光双安定性を測定し、得られた結果を図 5.10(a)に示す。

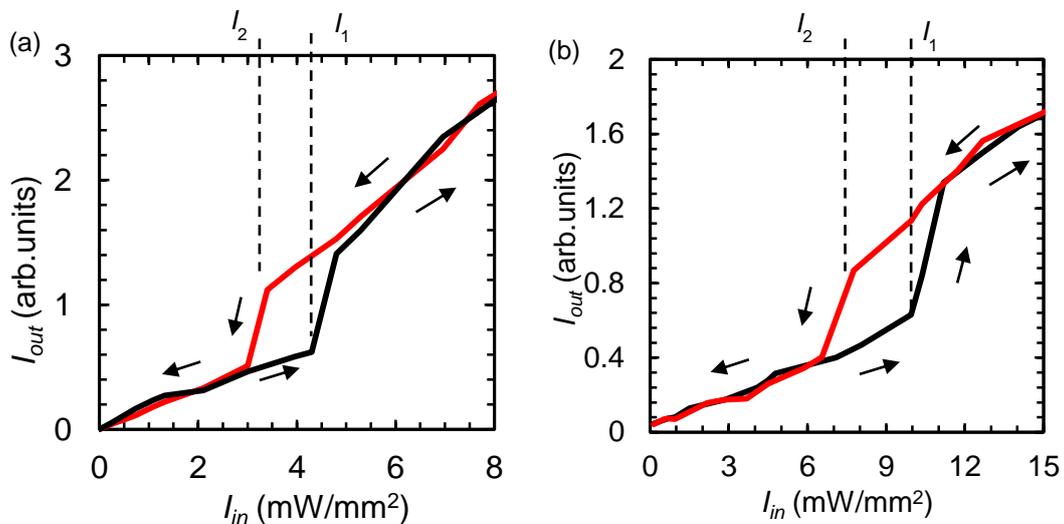


図 5.10 (a)液晶の周辺温度が 35.6°C での光双安定性、(b)35.2°C での光双安定性

図 5.10(a)では、黒い曲線は、励起光の強度を少しずつ強くする時の透過光の強度を示し、赤い曲線は励起光の強度を少しずつ弱くする時の透過光の強度を示す。前章での実験と同様、しばらく強度を上げても、液晶の温度が相転移温度に達してないため、透過光が線形的に増加する。しかし、入射光の強度を I_1 強度に上げると、液晶の温度は相転移温度に達したため、液晶が相転移し、透過光の強度が急激に上昇する。入射光強度 I_1 は $4.2\text{mW}/\text{mm}^2$ である。その後、励起光の強度をより強くしても、その光に対する透過光の強度が線形的に大きくなる。次に、入射光の強度を I_2 強度までに少しずつ下げていく。入射光の強度に対して透過光の強度は線形的な変化を示す。しかし、入射光の強度を I_2 に下げたら、液晶が液体相から液晶相となり、透過光の強度が急激に減少する。入射光強度 I_2 は $3.1\text{mW}/\text{mm}^2$ である。 I_1 と I_2 の差は MLCM 構造において液晶相の時の吸収率と液体相の時の吸収率の差から生じる。ただし、液体相のとき、MLCM 構造における吸収率の方が大きい。ここで光双安定性を観測することができた。ここでの光双安定性は右周りのヒステリシスの形を示す。

次に、液晶の周辺温度を 35.2°C に設定し、光双安定性を測定した結果を図 5.10(b) に示す。ここで、 I_1 と I_2 はそれぞれ $10.3\text{mW}/\text{mm}^2$ と $7.8\text{mW}/\text{mm}^2$ である。周辺温度を下げると、得られた I_1/I_2 の比が大きくなり、この傾向は前章の実験結果と同様である。その他、液晶の周辺温度を 35.5°C と 34.4°C に変えて、光双安定性の測定を行った。その結果から、液晶の周辺温度と双安定性の閾値の関係を図 5.11 に示す。液晶の周辺温度

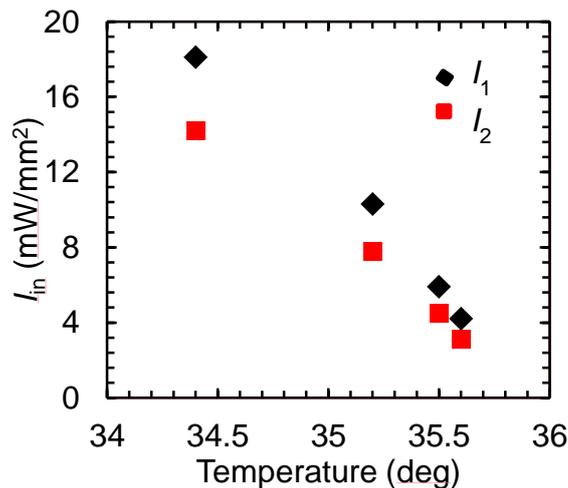


図 5.11 液晶の周辺温度と光双安定性の閾値

を 35.6°C 以上に設定すると、光双安定性を観測することができない。液晶の相転移温度に近すぎると、MLCM 構造に励起光を加えても相転移が不安定であるため、観測す

ることができなかつた。液晶が一次相転移であるため、液晶相から液体相になる温度と液体相から液晶相になる温度に差が生じる。それを過冷却という。その温度差を利用し、双安定性を確認することができると思うが、液晶の相転移温度が 35.8°C の周辺なのに、液晶の周辺温度が 35.6°C で光双安定性を測定する事ができたため、この場合では過冷却が 35.6°C 以上であり、液晶の相転移温度との差が小さい。そのため、ここで観測できる光双安定性が液晶の状態によって MLCM 構造での吸収率の変化に起因され、過冷却の効果がほとんどないと考えられる。

MLCM 構造の反射率を用いても、光双安定性を実現することができ、この素子は左周りのヒステリシスの形を示す。

5.4.3 光双安定性の応答速度の測定

ここで、5.3.3 節で説明した光学系を用い、Ti:Sapphire レーザー（波長 770nm ）を励起光とし、光双安定性の応答速度を測定する。ここでは、光双安定性の閾値よりかなり強い励起光の強度を入射し、励起光を入射してから液晶が相転移するまでの時間を応答速度という。応答速度を測定する際、透過光の強度を、検出器に通じてオシロスコープに読み込む。まず、液晶の周辺温度を 35.2°C に固定し、励起光の強度を変えながら、応答速度の測定を行った。励起光の強度が $42.4\text{mW}/\text{mm}^2$ での時の応答速度を図 5.12(a) に示す。

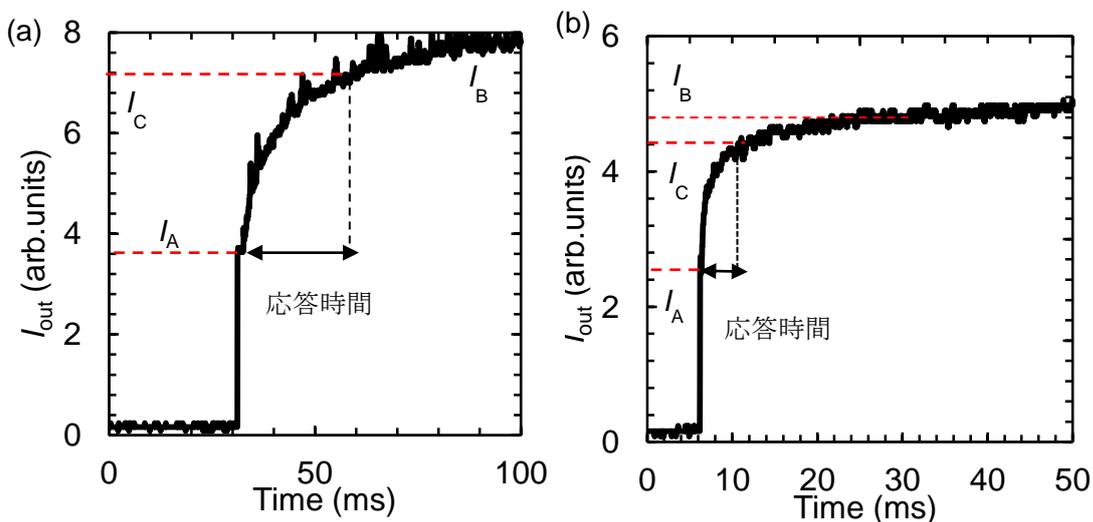


図 5.12 (a) 励起光が $42.4\text{mW}/\text{mm}^2$ での応答速度、(b) $68.1\text{mW}/\text{mm}^2$ での応答速度

励起光を入射すると、透過光の強度は I_A の強度を示す。ここで MLCM 構造で光を吸収して熱を発生し、誘電体層である液晶層を温める。液晶が部分的に相転移し、透過光の強

度が徐々に大きくなる。応答時間は透過光の強度 I_A から式(4.2)で計算される I_C までの時間である。ここで、応答速度は約 30ms である。次に、励起光の強度を 68.2mW/mm^2 に設定したとき、応答速度の結果を図 5.12(b)に示す。応答速度は約 8ms である。この結果から得られる応答速度は前章で説明した MIM 構造を用いた素子の応答速度より 10 倍速い。この応答速度を有する光双安定素子を画像処理や空間光変調に応用できると考える。次に、励起光の強度を固定し、液晶の周辺温度を変えながら、応答速度の測定を行った。励起光の強度を 42.4mW/mm^2 に固定し、液晶の周辺温度をそれぞれ 34.1 と 35.2°C に変えて測定した結果を図 5.13 に示す。液晶の温度 35.2°C での応答速度が約 30ms に対して、液晶の温度 34.1°C での応答速度は 100ms 以上である。

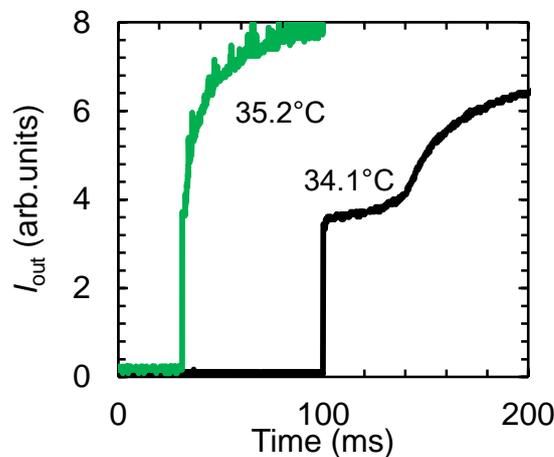


図 5.13 液晶の温度変化で応答速度

この結果から、液晶の温度が上がると光双安定性の応答速度は速くなる。

次に、MLCM 構造を用いて光スイッチングを実現する。

5.4.4 MLCM 構造を用いる光スイッチングの実現

A) MLCM 構造における透過率

ここで、5.2(B)で設計した MLCM 構造を用いる。MLCM 構造において、二つの金属の厚さを 21nm で蒸着した。図 5.6 で示した光学系を用いて垂直入射で作製した MLCM 試料における透過率の測定結果を図 5.14 に示した。図 5.14(a)では、それぞれ光源の偏光を液晶の短軸と長軸に合わせたときの透過率を実線で示し、破線は理論計算の結果を

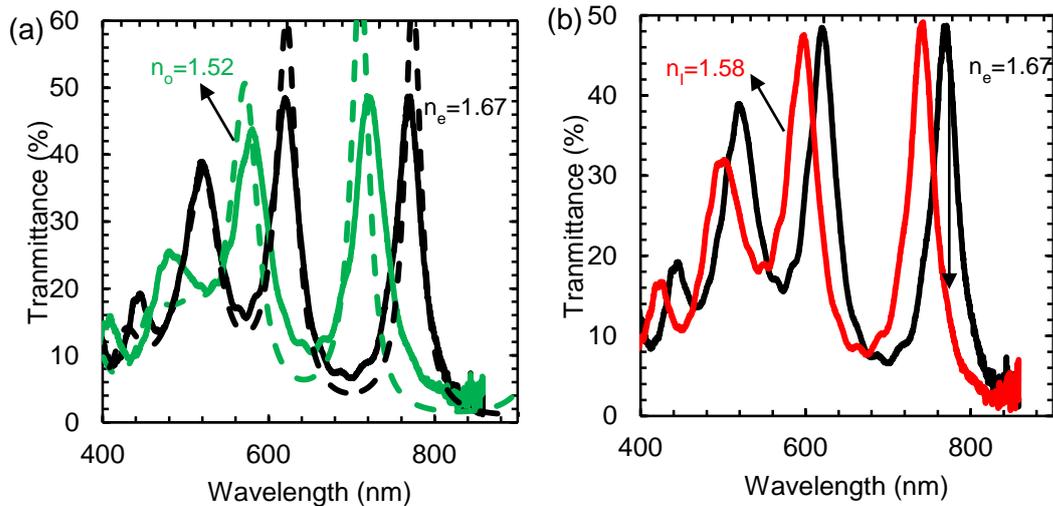


図 5.14 (a) 理論計算(破線)と比較、(b) 液晶の状態によって MLCM における透過率

示す。理論計算で得られる透過率のピーク波長は実験で得られるピーク波長とほぼ一致する。そのため、作製できた MLCM 構造は、下から金 21nm、液晶 850nm、金 20nm である。図 5.14(b)では、黒で示した曲線は液晶が液晶相での透過率であり、赤で示した曲線は液晶が液体相での透過率である。ここで前節の測定結果と同様、SPR によって生じた透過率のピーク波長は液晶分子が与える屈折率によって大きくシフトする。 $n_e=1.67$ の屈折率でピーク波長が 758nm であり、等方相になるとピーク波長が 730nm である。図 5.14(b)のピーク波長 758nm で液晶の状態による透過率の変化に注目する。相転移前の透過率が 48%に対して、相転移後の透過率が 13%となり、3.5 倍以上の変化があるので、光スイッチングを測定することができると思う。

A) MLCM 構造を用いる光スイッチング

セラミックヒーターを用いて液晶の温度を調整しながら、液晶の相転移温度を調べた結果から、ここでの MLCM 構造の液晶の相転移温度は 34.6°C の周辺である。そのため、光スイッチングを実現する際、液晶の周辺温度を 33.9°C に設定する。ここでも、5.3.3 節で説明した光学系を用い、Ti:Sapphire レーザー（波長 758nm）を励起光とし、光スイッチングを実現する。MLCM 構造の設計で説明したように、MLCM 構造は相転移前の状態で高い吸収率を示す一方、相転移後の状態で低い吸収率を示す。そのため、相転移後、液晶を液体に維持するため、強い励起光の強度が必要である。まず、励起光の強度を 81.5mW/mm² とし、その励起光に対する応答速度は図 5.15 に示す。励起光が入ると、透過光の強度がはね上がる。その直後、液晶が相転移し、液体相になり、透過率は

急激に減少する。MLCM 構造で液晶層が $1\mu\text{m}$ 以下で非常に薄いので、大きな励起光の強度で液晶層の全体が一気に相転移する。そのため、図 5.15(a)で示すように透過光の強度が一気に落ちると考えられる。これは一次相転移である液晶の性質を表す。

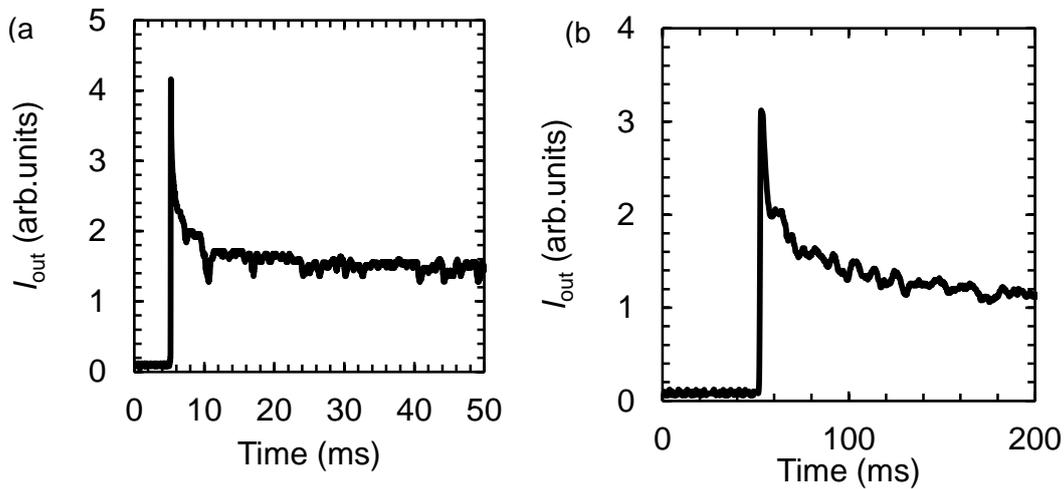


図 5.15 (a)励起光の強度 81.5mW/mm^2 での応答速度、(b)励起光の強度 62.1mW/mm^2 での応答速度

前章で説明した式(4.2)を使用し、図 5.15(a)から励起光の強度が 81.5mW/mm^2 で応答速度が 6ms である。図 5.15(b)は励起光の強度が 62.1mW/mm^2 で応答速度が 30ms である。励起光の強度を小さくすると、液晶層が部分的に相転移するため、図透過光の強度が徐々に落ちると考える。励起光の強度が 10mW/mm^2 で液晶の相転移が起こらなかった。この結果から光スイッチングを確認することができた。

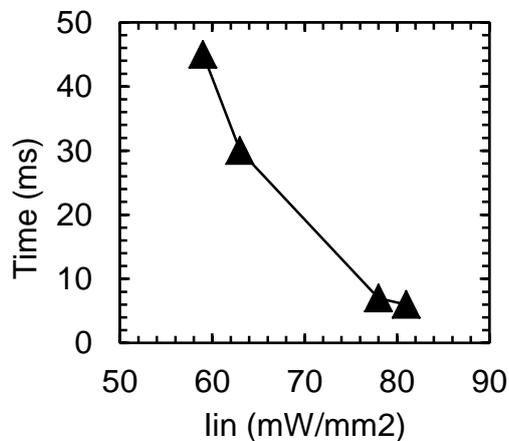


図 5.16 励起光の強度と応答速度の関係

図 5.16 は励起光の強度と応答速度の関係を示す図である。同じ温度で、励起光の強度を大きくすると、応答速度は速くなる。また、同じ強度で温度が高くなると、応答速度も速くなる。ここまでは液晶が液晶相から液体相に相転移する応答速度について説明した。この応答速度を ON-OFF の応答速度という。これから、液体相から液晶相に戻る応答速度の測定を行う。

液体相から液晶相に戻る応答速度の測定は 4.4.4 節で説明した方法と同じである。強い励起光で光双安定性を引き起こした後、ND フィルタを用いて励起光の強度を液晶の相転移が起きない励起光の強度に変え、戻る応答速度を測定する。この方法を用いて戻る応答速度の結果を図 5.17 に示した。

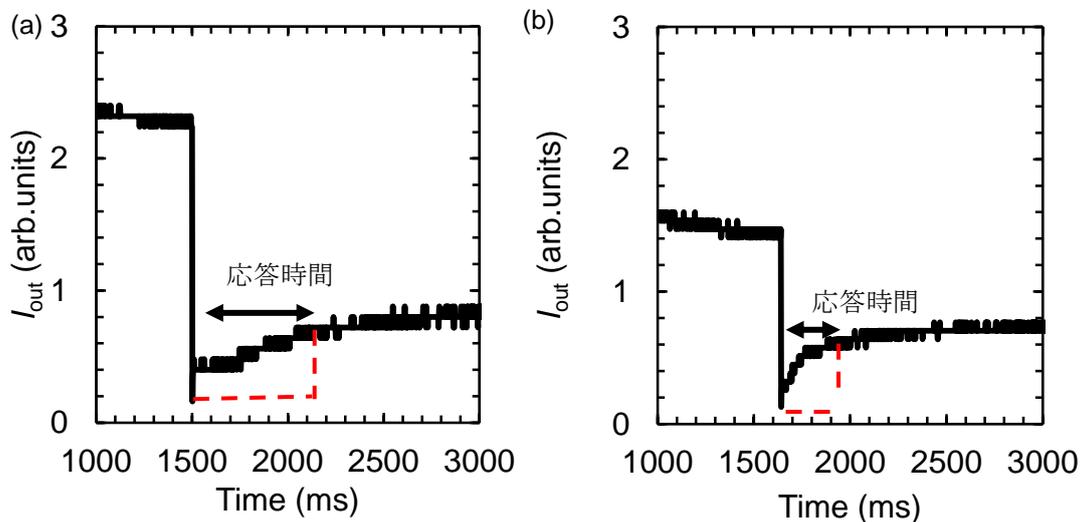


図 5.17 (a) 励起光の強度 $81.5\text{mW}/\text{mm}^2$ での応答速度、(b) 励起光の強度 $62.1\text{mW}/\text{mm}^2$ での応答速度

ここでは、液晶の周辺温度を固定し、励起光の強度をそれぞれ $92\text{mW}/\text{mm}^2$ 、 $60\text{mW}/\text{mm}^2$ に設定し、液体相から液晶相にもどる時間を測定する。図 5.17(a)での 1500ms までは、上記に説明した ON-OFF の過程であり、液晶が液体相である。そこで、フィルタを用いて、励起光の強度を $5.6\text{mW}/\text{mm}^2$ に変える。この強度では液晶の相転移を引き起こさないため、液晶が液体相から液晶相に戻る。その過程は、図 5.17(a)で 1500ms からの透過光の強度の変化によって示される。透過光の強度が徐々に上がり、液体相から液晶相に戻る時間は約 600ms である。励起光の強度を $60\text{mW}/\text{mm}^2$ にしたときの応答速度の測定結果を図 5.17(b)に示す。ここでの応答速度速く 200ms である。この結果から同じ液晶の温度で励起光の強度を小さくすると、戻る速度は速くなる。しか

し、ON-OFF の応答速度は遅くなる。この光スイッチング素子を用いて、光シャッター、レーザーカットなどへ応用することができると考える。そのため、OFF-ON 特性が遅くても ON-OFF が速いなら問題はないと考える。

これから第 3 章で説明した方法を用いて、熱伝導を計算する結果と比較する。計算では、初期温度を 35.2°C とし、実験結果から液晶の相転移温度を 35.8°C とする。MLCM 構造における吸収率は 25 % である。上に説明した MLCM 構造における熱伝導を計算した結果を図 5.18 に示す。

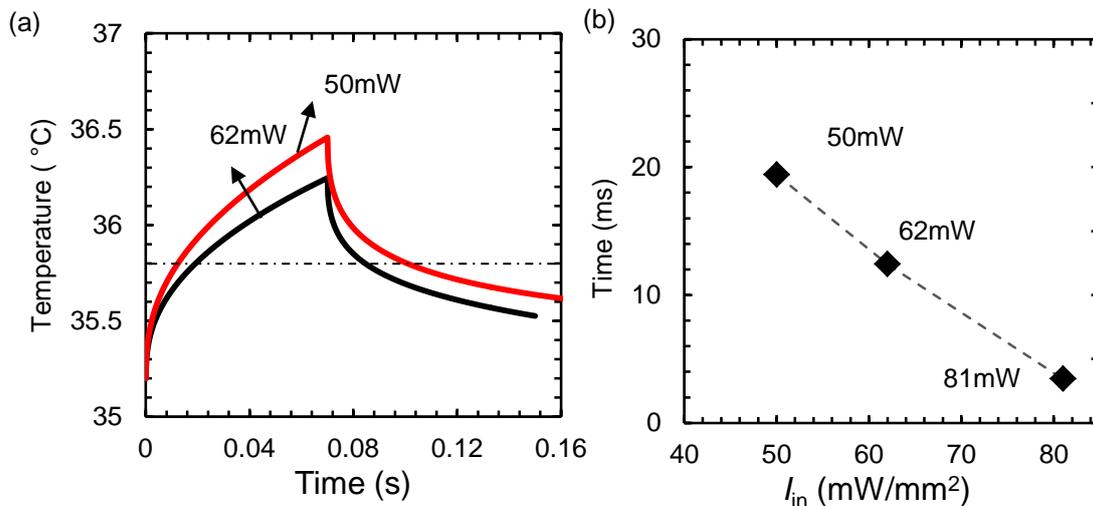


図 5.18 (a)LC 層での熱拡散、 (b)励起光強度と応答速度の関係

ここで励起光強度をそれぞれ 50、62、81 mW/mm^2 に設定し、計算を行った。図 5.18(a) では、励起光強度がそれぞれ 50 と 62 mW/mm^2 で液晶相における加熱と熱拡散の計算結果を示す。図 5.18(a)より、 35.8°C の相転移温度に達するために、62 mW/mm^2 の励起光強度で 12.4ms かかり、50 mW/mm^2 の励起光強度で 19.4ms かかる。70ms 間で照射した後、励起光を遮断すると、熱が拡散し始める。 35.8°C の相転移温度に戻るために、62 mW/mm^2 の励起光強度で 30ms がかかり、50 mW/mm^2 の励起光強度で 17ms がかかる。ここでも、励起光の強度が大きいと、戻る応答速度が遅くなることが分かった。図 5.18(b) は励起光の強度と応答速度の関係を示す結果である。励起光の強度が 81 mW/mm^2 で相転移温度にかかる時間は 3.44ms である。ここでの結果は、まだ潜熱を考慮しない結果である。液晶の潜熱を考慮すると、式(4.2)から励起光強度が 81 mW/mm^2 の場合で、潜熱に満たすために、約 10 μs 間で照射する必要がある。これは 3.44ms に比べて非常に小さいため、液晶の潜熱を考慮しても、相転移までの時間が 3.44ms である。ここでの構造において、励起光強度を小さくしても潜熱の影響が小さいと考える。そのため、励起光強度と相転移速度の関係は図 5.18(b)に示す結果と変わらない。また、

実際に測定した応答速度は図 5.16 で示され、励起光の強度が 81mW/mm^2 の場合、応答速度は約 6ms である。実験値と理論値はほぼ一致すると考える。前章と同様、理論計算は MLCM 構造における熱伝導を正確に示したと考えられる。

5.5 まとめ

ここで、第 2 章で説明した光学応答から適切な MLCM 構造をそれぞれ設計し、実際に MLCM 構造を作製した。その構造を用いて光双安定素子を実現することができた。この素子の応答速度は約 10ms である。同種類の素子と比べて、MLCM 構造を用いた素子は非常に速い応答速度を示すと考える。また、MLCM 構造を用いて、光スイッチングを実現することができた。スイッチングの速度は約 6ms であるので、同種類の素子に比べて非常に速くなった[8,9]。この素子を用いて光シャッターなどに応用できると考える。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の液晶セルを作製する方法を確立した。

参考文献

- [1] D. C. Zografopoulos, and R. Beccherelli, *J. Opt.* **15** (2013) 055009
- [2] M. Bahramipanah, S. A. Mirtaheeri, and M. S. Abrishamian, *Opt. Lett.* **37** (2012) 527
- [3] M. Bahramipanah, S. A. Mirtaheeri, and M. S. Abrishamian, *J. Opt.* **14** (2013) 105001
- [4] Y. Uchiho, M. Shimojo, K. Furuya, and K. Kajikawa, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 4816
- [5] A. Syahir, K. Kajikawa, and H. Mihara, *Langmuir* **25** (2009) 3667
- [6] A. Syahir, K. Kajikawa, and H. Mihara, *Chem.–Asian J.* **7** (2012) 1867
- [7] A. Syahir, H. Mihara, and K. Kajikawa **26** (2010) 6053
- [8] Y.J Liu, Y. B. Zheng, J. Liou, I. K. Chiang, I. C. Khoo, and T. J. Huang, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 7717
- [9] K. S. Hsiao, Y. B. Zheng, B. K. Juluri, and T. J. Huang, *Adv. Mater.* **20** (2008) 3528

第 6 章 結論

本論文では、理論計算で得られる結果から適切な MIM 構造を用いて様々な光双安定素子と光スイッチングを実現することができた。

第 2 章では、トランスフォーマトリックス法を用いて、MIM 構造と MLCM 構造における光学応答の計算を行った。MIM 構造や MLCM 構造における反射率や透過率、吸収率の計算結果から、SPR 波長や SPR 角度における変化を確認することができ、その変化から MIM 構造を用いると光双安定素子と光スイッチングを実現することができることを示した。それに、3 層構造の中に各層の役割も解明することができた。また、 4×4 行列法を用いると、等方媒質と異方性媒質の構造における光学応答を計算することができた。この計算結果から、TNLC セルに光が伝搬する場合、光の偏光が振じられる現象を示すことができた。ここで得られる結果を用いて、第 4、5 章で作製する適切な MIM 構造と適切な液晶セルを設計した。

第 3 章では、MIM 構造における熱の発するプロセスを解明し、それを用いて、MIM-TNLC 構造と MLCM 構造における熱伝導の計算を行った。LC 層での温度分布を示した。MIM-TNLC 構造においては、液晶層が厚いため、液晶層内の温度差が生じて、液晶の相転移が一気に起きずに、熱源からガラス側まで液晶の相転移が徐々に起こる。この結果は実験で得られる応答速度の特性を示すことができた。また、熱拡散のプロセスも解明し、熱拡散の方が遅いことが示された。この結果は実験で得られた結果と一致した。また、MLCM 構造では、液晶層が薄いため、液晶層内の温度差がなくて、液晶の相転移が一気に起こる。これも実験では実証された結果である。

第 4 章では、第 2 章で説明した光学応答から適切な MIM 構造をそれぞれ設計し、実際にその構造を作製した。MIM 構造と液晶を用いて、光双安定素子を実現することができた。MIM 構造が Ag-PMMA-Au の場合、低パワー励起光で光双安定素子を実現することができた。その励起光のパワーは $0.3\text{mW}/\text{mm}^2$ である。その素子において、OFF-ON 応答速度は約 94ms である。ON-OFF 応答速度は約 600ms である。また、金-PMMA-金構造を用いると、左周り右周りのヒステリシスの形を有する光双安定素子を実現することができた。その素子の応答速度は約 160ms である。また、3 章で説明した熱伝導の計算方法を用いて、応答速度の計算結果と実験結果がほぼ一致することは分かった。加熱と熱拡散のプロセスも一致することである。ここでこの素子を用いて光メモリや空間光変調器、光スイッチングなどに応用できると考える。光双安定性を引く起こすために、励起光のパワーは $0.3\text{mW}/\text{mm}^2$ であり、この強度は同種の素子に比べて非常に小さ

いであり、インコヒレント光でも光双安定性を実現することができると考える。

第5章では、第2章で説明した光学応答から適切な MLCM 構造をそれぞれ設計し、実際に MLCM 構造を作製した。その構造を用いて光双安定素子を実現することができた。この素子の応答速度は約 10ms である。同種類の素子と比べて、MLCM 構造を用いた素子は約 1000 倍速い応答速度を示した。また、MLCM 構造を用いて、光スイッチングを実現することができた。スイッチングの速度は約 6ms である。この素子を用いて光シャッターなどに応用できると考えられる。また、1 μ m 以下の液晶セルを作製する方法を確立した。

本論文で、今までの方法と異なって新しい手法で MIM-TNLC 構造と MLCM 構造を用いて、光双安定素子と光スイッチングを実現することができた。また、高速の素子を実現することができた。また、この構造を用いて、液晶を相転移温度の低い液晶などに変えると、常温でさらに高速の素子を実現することができると考えられる。

謝辞

東京工業大学院総合理工研究科物理電子システム創造専攻 梶川 浩太郎教授には、学部4年生の配属から6年間、細やかな指導、研究のアドバイスや議論をして頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

また、本論文に関しご指導とご助言を賜りました、東京工業大学像情報工学研究所 半那 純一 教授、東京工業大学精密工学研究所 宮本 智之 准教授、東京工業大学資源化学研究所 宍戸厚 准教授、東京工業大学物理電子システム創造 渡辺 正裕准教授、東京工業大学像情報工学研究所 飯野 裕明 准教授、宇都宮大学オプティクス教育研究センター 藤村 隆史 准教授に深く感謝致します。

また、京都大学 高西 陽一 准教授に液晶に関する知識や液晶セルの作製仕方などを教えていただきました。深く感謝いたします。

最後に東京工業大学総合理工研究科物理電子システム創造専攻 梶川研究室の藤村 隆史 元助教には研究のアドバイスや議論をして頂いたことに深く感謝いたします。田中大輔 先輩と山口達也 先輩と内保裕一 先輩に実験のアドバイスなどをして頂きました。深く感謝いたします。梶川研究室の後輩である高瀬友樹 君と山本賢 君に実験のアドバイスと研究の議論をしていただきました。深く感謝いたします。 また、松田卓也 君、徳光敦 君、藤井一輝 君、藤井鐘多 君、米永也亜土 君とは、研究の議論や実験のアドバイス、また研究以外でも本当にお世話になりました。

本論文に関する研究業績

投稿論文

- 1: Pham Tien Thanh, Daisuke Tanaka, Ryushi Fujimura, Yoichi Takanishi, and Kotaro Kajikawa, “Low-Power All-Optical Bistable Device of Twisted-Nematic Liquid Crystal Based on Surface Plasmons in a Metal-Insulator-Metal Structure”, Appl. Phys. Express. **6** (2013) 011701
- 2: Pham Tien Thanh, Ken Yamamoto, Ryushi Fujimura, Kotaro Kajikawa, “All optical bistability device with counterclockwise hysteresis using twisted nematic liquid crystals on metal-insulator-metal structure”, **53** (2014) 092202 Jpn. J. Appl. Phys.
- 3: Yuki Takase, Pham Tien Thanh, Ryushi Fujimura, and Kotaro Kajikawa, “A low-power all-optical bistable device based on a liquid crystal layer embedded in thin gold films”, Appl. Phys. Express. **7** (2014) 042202

学会・研究の発表

- 1: テイエンティンファン, 大石健太, 梶川浩太郎[○], 「MIM 構造中の表面プラズモン共鳴による液晶光双安定素子」, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 15a-M5, 長崎大学文教キャンパス, 2010 年 9 月
- 2: ファン ティエン タイン, 藤村隆史, 梶川浩太郎, 「表面プラズモン共鳴を利用した透過型の液晶光双安定素子」, 第74回応用物理学秋季学術講演会, 19a-C4-7, 同志社大学, 2013年9月
- 1: Pham Tien Thanh[○], Ryushi Fujimura, Yoichi Takanishi, and Kotaro Kajikawa, “All-Optical Bistable Device of Twisted-Nematic Liquid Crystal Based on Surface Plasmons in a Metal-Insulator-Metal Structure”, The 1st Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC2012), PP-23, Yamanashi, Japan, December 16-18, 2012. (Poster)
- 2 : Pham Tien Thanh, Ryushi Fujimura, Yoichi Takanishi, and Kotaro Kajikawa, “All-Optical Bistable Device of Twisted-Nematic Liquid Crystal Based on Surface Plasmons in a Metal-Insulator-Metal Structure”, IEEE EDS WIMNACT 37: Future Trend of Nanodevices and Photonics, Tokyo, Japan. (Poster)
- 3: Pham Tien Thanh, Ryushi Fujimura, Kotaro Kajikawa, “Low-power all optical bistable device of twisted-nematic liquid crystal based on surface plasmons in a MIM

structure", Optics Of Liquid Crystals, P II 14, Hawaii, USA, September 29-October 4, 2013. (Poster)