

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630301

研究課題名(和文)低次元フォトリック構造を用いた極端紫外励起による多重自己束縛励起子の生成

研究課題名(英文)Formation of multiple self-trapped excitons in oxides with low dimensional photonic structures under extra UV excitation

研究代表者

小玉 展宏 (Kodama, Nobuhiro)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90282152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：複合イオン化合物の真空紫外励起分光特性およびフェムト秒レーザーアブレーションにより形成される表面ナノホールのレーザー特性と材料構造に対する形態変化を明らかにした。[1] ホウ酸塩、アルミノケイ酸塩結晶及びガラスの真空紫外励起による自己束縛励起子の生成、バンドギャップの2倍以上の極端紫外励起による2重励起子の生成による量子カッティングの発現を見出した。[2]低次元フォトリック構造に向けたホウ酸塩、アルミノケイ酸塩結晶およびガラス表面にアブレーションによるホールを作成した。ホール形態のレーザー偏光と材料構造に対する変化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We found that there is a significant correlation between intrinsic emission bands from self-trapped excitons(STEs) upon extra UV excitation and the number of nonequivalent borate anion groups in some orthoborates. The number of emission bands coincides with the number of nonequivalent borate anion groups. Multiple STEs are produced from one absorbed photon when excited by photons with energies greater than or equal to twice the band gap energy. We fabricated hole arrays in Li/Sr borate crystals and glasses with anion networks, and in a layered aluminosilicate by single-pulse femtosecond laser ablation toward realizing photonic crystals. We found morphological changes in borate crystals and glasses. The SEM images reveal the formation of circular holes in the borate glasses and aluminosilicate, whereas subwavelength tetragonal or polyhedral nanoholes were formed on the borate crystals. When using circular polarized pulse, the hole rotates about the beam axis upon linear polarized irradiation.

研究分野：光物性

キーワード：真空紫外分光 自己束縛励起子 固有発光 量子カッティング レーザーアブレーション

1. 研究開始当初の背景

孤立したオキソアニオン (BO_3^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-}) をもつ低対称の複酸化物は、特異な電子構造を持ち、真空紫外まで透明なワイドギャップイオン性結晶であり、バンド間励起では、異なるオキソアニオン構造に由来する局在した分子性励起子タイプの自己束縛励起子 (STE) の生成の可能性が期待できる。分子性励起子の形成は、 BO_3^{3-} の対称性、構造や結合カチオンの配位構造に依存するので、それに伴う STE の多重安定構造が形成することが期待される。我々は、これまで、 BO_3^{3-} をもつ希土類ホウ酸塩の VUV 励起による自己束縛励起子 (Self-trapped Exciton: STE) と固有発光と希土類イオンへのエネルギー移動を実証している。しかしながら、オルトホウ酸塩の STE による独立なホウ酸 BO_3^{3-} アニオン基の数や対称性との相関の理解は不十分である。この相関に関する知見は、極端紫外 (真空紫外) 域のバンドギャップの 2 倍以上の高エネルギー光励起後の逆オージェ過程による多重 STE の生成の理解を助ける。さらに提案している多重自己束縛励起子 (MSTE) の生成及びフォトニック結晶 STE の生成については研究されていない。

また、フォトニック構造におけるナノ構造中に STE の閉じ込めができれば、固有発光の増幅あるいは異ホール形状 (異なる格子点形状) をもつ 2 次元ナノホールアレイまたは 3 次元ナノポドを作製より、固有発光の増幅あるいは発光ビーム形状を制御できる新奇なフォトニック材料が可能となると考えた。フォトニック構造の作製には、フェムト秒レーザーアブレーションによるナノホールの形成に着目した。これまで、我々は、フェムト秒アブレーションによるナノホールの形態の変化や多様性の発現を見出ししてきたが、いまだその原因、発現機構は不明である。我々は、アニオン基における分子性の自己束縛励起子 (励起子が自ら引き起こした格子歪みに束縛された局在状態) の生成と局在状態とアニオン基の構造に起因するのではないかという仮定し、この観点から表面ナノホールの形態と、レーザー特性及び材料構造との相関に関する知見を得ることは重要であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、フォトニック構造を有する透明酸化物材料の作製とその構造を持つ材料における真空紫外励起での STE による固有発光と多重 STE による 2 光子発光 (量子カッティング) の発現に向けた基礎的及び予備研究として、以下の 3 点をとする。

(1) 複数の独立なホウ酸基をもつオルトホウ酸塩の極端紫外 (真空紫外) 励起による STE 形成による固有発光バンドとホウ酸基数との相関を明らかにする。

(2) オルトホウ酸塩の極端紫外域バンドギャップの 2 倍以上の高エネルギー光励起での多重 STE 生成による 2 光子発光材料の探索

(3) ホウ酸塩材料のフォトニック構造に向け表面および内部加工が可能なフェムト秒レーザーアブレーションによる表面ナノホールの形成とホール形態の材料構造およびレーザー特性依存を明らかにする。加えて、比較としてイオンビームエッチングによる 2 元フォトニック結晶作製を試みる。

これらの結果に基づき、フォトニック構造を有する酸化物の STE による固有発光および量子カッティングを発現する新奇な発光材料創成の基礎的知見を得る。

3. 研究の方法

(1) ホウ酸塩の真空紫外励起による分光

異なる非等価な BO_3^{3-} 基をもつホウ酸塩として 3 つのタイプのオルトホウ酸塩の多結晶を合成した。第 1 のタイプとして、 BO_3^{3-} 基が一つの $\text{YSc}(\text{BO}_3)_2$ (YSB)、 $\text{Sr}_6\text{YSc}(\text{BO}_3)_6$ (SYB)、第 2 のタイプとして、2 つの非等価な BO_3^{3-} 基をもつ $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB) and $\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$ (CLOB)、第 3 として、3 つの非等価な BO_3^{3-} 基をもつ $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (BYB) を合成する。加えて、フォトニック構造作製に向け、 BO_3^{3-} あるいは BO_4^{5-} をもつ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (LTB) ガラスと $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) 結晶、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (LBO) ガラスと LiB_3O_5 (LBO) 結晶、および $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (SBO) ガラスと SrB_4O_7 (SBO) 結晶を合成し、真空紫外励起による固有発光とその温度依存、また減衰寿命を調べ、発光の帰属、スピン状態を検討した。

(2) フォトニック構造の作製に向けた予備実験; フェムト秒レーザーアブレーションによるナノホールの作製と形態変化

3 種の組成のガラスと結晶に対して、表面にフェムト秒レーザーアブレーションにナノホール (円柱空洞) を形成し、FE-SEM および FIB-SEM 観察により、ホール形状、断面を観察し、結晶とガラスにおけるホールの morphology (形態) の違い、レーザー偏光による変化を調べる。また、ホール形態のレーザー出力依存を調べる。レーザーアブレーションによるホール形成と比較のため、集束イオンビームエッチング描画装置により、3 角格子ホールアレイによる導波路を作製し、電磁波伝播を調べる。

得られた結果から、フォトニック構造を有する酸化物の多重 STE の固有発光を発現する発光材料とその可能性に関する基礎的知見を得る。

4. 研究成果

(1) ホウ酸塩の真空紫外励起による分光:

STE 発光の温度依存と STE バンドと BO_3^{3-} 基数との相関

非等価な BO_3^{3-} 基数の異なる 3 種のタイプの (YSB, SYB), (LSB, CLOB), (BYB) において、真空紫外励起による 8-293K で 160nm と 70nm 励起による固有発光が見出された。図 1 (a)-(e) に、8(11) K の 160nm 励起の発光スペクトルを示す。YSB と SYB は強い発光バンドと弱い肩が見られる。非等価な 2 つの BO_3^{3-} 基をもつ LSB と LCOB は 2 つの強いブロー

ドバンドから成ることが分かる。3つの非等価な2つの BO_3^{3-} 基をもつBYBでは、1つの強いバンドとその短波長、長波長側にバンドが重なっているのが分かる。これらの発光バンドは、その蛍光減衰と Stokesシフトから異なるSTE(I),(II),(III)によると帰属される。LSB、LCOBでは2つのSTE、BYBでは3つのSTEが生成し、各々、非等価な非等価な2つの BO_3^{3-} 基の数と一致する。 BO_3^{3-} 基が1つのYSBとSYBで2つのSTEバンドが見られ BO_3^{3-} 基の数と一致しないのは、 Y^{3+} と Sc^{3+} がランダム分布して不規則構造をもち、2つの異なる対称の BO_3^{3-} 基が生成することによって解釈される。これらの結果から、STEバンド数 BO_3^{3-} 基数は相関があり、これは分子性タイプのSTEは、 BO_3^{3-} 基に形成されることを示唆している。

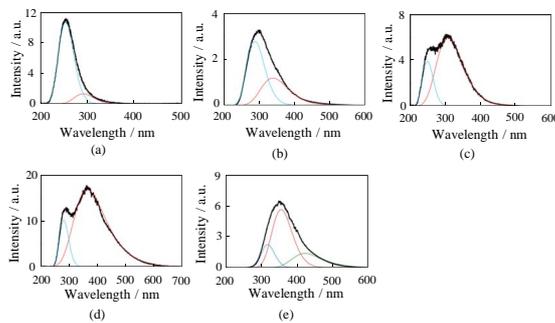


Fig.1. Temperature dependence of intrinsic luminescence spectra excited at 160 nm in (a) YSB, (b) SYB, (c) LSB, (d) CLOB, and (e) BYB in the range of 8(11)–293 K

8 Kでの各結晶のSTE(I),(II)の蛍光減衰寿命はYSBで350psと4.3 μs 、LSBでは、1.82-1.8nsと180-184ns、CLOBで1.7nsと2.0 μs 、2.0nsと2.0 μs 、BYBで1.7 ns and 2.0 μs であった。STE(I)とSTE(II)の早い成分は、スピン1重項、遅い成分はスピン3重項に帰属される。

(2) オルトホウ酸塩の極端紫外域の高エネルギー光励起での多重STEによる2光子発光YSB、SYB、LSB、CLOB、BYBのSTE発光の励起スペクトルを8Kと293Kで測定した。図2に1例としてYSB、LSB、CLOBの293K(8K)での励起スペクトルを示す。LSBのSTE(I),(II)の励起強度は励起波長が短くなる(励起エネルギーが高くなる)につれて、階段状に増加する。180nmでは弱く、90nmの励起強度は180nmのそれに比べて2倍以上となるのが分かる。LCOBとYSBも同様な励起強度の変化を示し、90nmでは180nmの2-5倍の励起強度を示す。吸収端(バンドギャップ)はいずれの結晶も約200nmであり、これらの結果はバンドギャップの2倍以上の高エネルギー光で励起した場合、電子正孔対が2個以上生成すること、すなわち少なくとも2つのSTEが生成することを示唆している。

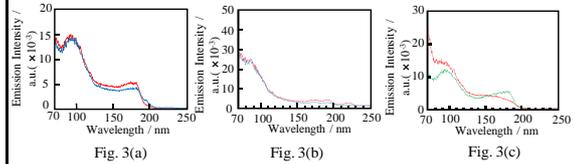


Fig. 2 Excitation spectra obtained by monitoring the intensity of the intrinsic luminescence at different fixed wavelengths in (a) LSB at 293 K, (b) CLOB at 8 K, and (c) YSB at 293 K.

BO_3^{3-} あるいは BO_4^{5-} をもつ $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (LTB)ガラスと $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)結晶、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (LBO)ガラスと LiB_3O_5 (LBO)結晶、および $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (SBO)ガラスと SrB_4O_7 (SBO)結晶の吸収端波長は、SBOガラスは230nm、SBO結晶は170nm、であることを確認した。160nmまたは70nmの励起で、SBO結晶は251nm、457nmにピークをもつブロードバンドの固有発光が見られた。一方、SBOガラスでは発光は見られなかった。これらの発光バンドは BO_4 分子基により生じる分子性の自己束縛励起子に帰属される

(3) ホウ酸塩のフォトニック構造に向けた表フェムト秒レーザーアブレーションによる表面ナノホールの形成と形態変化

BO_4 四面体の3次元ネットワーク構造を持つ組成の異なるホウ酸塩として、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)結晶、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (LBO)ガラスと LiB_3O_5 (LBO)結晶、さらに $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (SBO)ガラスと SrB_4O_7 (SBO)結晶表面に形成したナノホールの表面モルフォロジーの変化のガラスと結晶の違い、組成依存を検討した。併せて、ホールのモルフォロジーの結晶構造の違いがホウ酸塩特有の現象なのかに対する知見を得るために、アルミノケイ酸塩 TO_4 (T=Al,Si)四面体2次元ネットワークを持つアルミノケイ酸塩 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS)(正方晶)のホール形態を調べ、ホウ酸塩(LTB,LBO,SBO)結晶と比較しての違いを調べた。

初めに、直線偏光のレーザーによるアブレーションにより形成されたホールの形態について以下の結果が得られた。

直線偏光によるアブレーションでは、LTB、LBOガラスでは組成比とフルエンスにかかわらず、ビームプロファイルと同じ円形状となり、LTB、LBO結晶では、LTBは{hh0}型面、LBOは{h00},{00l}型面に平行な断面をもつ4角形(正方形)となった。

SBOガラスのホール形態は、LTBとLBOガラスと同じく、フルエンスに依存せずビームプロファイルと同じほぼ円形状であった。SBO結晶では表面のホール形状はフルエンスにより、角に丸みのある4角形から楕円状に変化した。一方、ネットワーク構造に関係すると考えられるホール内部の形状は多角形状(不等辺4角形または5角形状)を示した。このアブレーションホールの断面モルフォロジーは、 BO_4 面体のネットワークを関係するのではないかと推定される。CAS結晶

の表面のホール形状はフルエンスにより変化し、高いフルエンスでは SBO ガラスと同様に円形で、ビームプロファイルを反映したと考えられる円形ホールが形成された。得られた結果から、ガラスと結晶のホールのモルフォロジーの違いは LTB, LBO, SBO のようにホウ酸塩の固有の特徴で、CAS のようなアルミケイ酸塩ではガラスと結晶のホールの異方性は見られないと考えられる。

次いで、円偏光によるアブレーションでは、LTB, LBO ガラスでは直線偏光の場合と同様にホールの形状はビームプロファイルを反映したと考えられる円形または楕円形になることが観察された。一方、LTB と LBO 結晶では、内部のホール形状に着目すると四角形状ホールが形成されることが確認できた。(図 3(a),(b)) また、LTB 結晶ではフルエンスによってホール断面の 4 角形のホール断面方位が回転しているように見える。

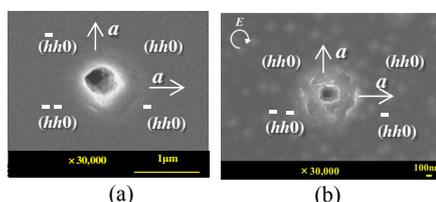


Fig. 3. SEM images of ablated holes on the surface of LTB crystals with (a) circularly polarized laser pulse with an intensity of 0.2 mW, (b) linearly polarized laser pulse with an intensity of 0.15 mW

(4) 比較実験：イオンビームエッチングによる 3 角格子導波路構造の作製と評価

SrO-2B₂O₃(SBO)ガラス表面に FIB エッチングにより dose 量を 5, 10, 15 × 10⁷ions/hole で直径 160nm のホールで周期 220nm の 5 × 6, 11 × 11, 21 × 18 ドットの 3 角格子のアレイの形成を試みた。ホール形成数(ドット数)は 1 ホール当たりの dose 量およびホール形成数(ドット数)が少ない程、チャージアップが影響が少なく真円に近くなる。5 × 10⁷ions/hole, 5 × 6, 11 × 11 ドットで、ほぼ真円で深さ 183nm のホールが形成された。また、Y 字導波路の作製ができた。(図 5. (a)-(c)シミュレーションでは、不完全フォニックバンドギャップが形成するが、光の伝播方向により一部漏れることが分かった。

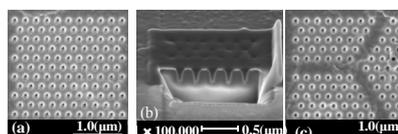


Fig. 4. FIB-SEM images of holes fabricated by FIB etching with dose amount of 5 × 10⁷ ions/hole. (a) top view, (b) cross sectional view, (c) Y-type wave guide.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. 武田博明、保科拓也、鶴見敬章、小玉展宏
ゲレーナイトの圧電材料としての可能性
日本電子材料技術協会会報 47, 11-15 頁
(2016). 査読有
2. N.Kodama, K. Yanagidaira, M. Kudo, T. Takahashi
Material dependence of multiple luminescence from self-trapped excitons in orthoborates with complex oxoanions upon vacuum UV excitation,
UVSOR activity report 43 53(2016) 査読無
3. N.Kodama, A. Abe, M. Kudo, T. Takahashi
Temperature dependence of self-trapped exciton emission and Energy transfer in binary rare-earth borates upon vacuum UV excitation,
UVSOR activity report 42 58(2015) 査読無
4. M. Yamaga, Y. Masui, N.Kodama
Temperature dependence of persistent phosphorescence in Eu²⁺-doped Ba₃SiO₅.
Optical Materials 36 1776-1780(2014) 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 工藤瑞己、高橋智子、渡邊玄基、小玉展宏
塚本雅裕、
フェムト秒レーザーアブレーションで形成されたホウ酸塩及びアルミノケイ酸塩表面のナノホールのモルフォロジー変化
日本セラミックス協会年会、2016、3.15、早稲田大学、東京
2. 工藤瑞己、高橋智子、小玉展宏、塚本雅裕、西野潤一、杉本喜正
フェムト秒レーザーアブレーションあるいは集束イオンビームエッチングによるホウ酸塩ガラスおよび結晶表面へのナノホール形成とモルフォロジー
日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2015、9.17、富山大学、富山
3. 高橋智子、柳平香絵、小玉展宏
2成分系希土類ホウ酸塩の真空紫外励起での自己束縛励起子発光の温度および依存：2重励起子生成の可能性
日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2015、9.17、富山大学、富山
4. 坂下智美、高橋智子、小玉展宏、篠長東吾、塚本雅裕、西井諒介、杉本喜正
フェムト秒レーザーアブレーションにより形成したホウ酸塩及びガラスにおけるナノホールのモルフォロジー
日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2014、9.10、鹿児島大学、鹿児島
5. 阿部明莉、高橋智子、杉山由莉、木立華香、小玉展宏
真空紫外励起による 2 成分希土類スカンジウムホウ酸塩の固有発光とエネルギー移動
日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2014、9.10、鹿児島大学、鹿児島

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

「なし」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小玉 展宏 (Kodama Nobuhiro)

秋田大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：9028215

(2) 研究分担者 なし

()

(3) 連携研究者 なし

()

(4) 研究協力者

高橋 智子 (Takahashi Tomoko)

秋田大学・大学院理工学研究科技術部・

技術専門員

工藤 瑞己 (Kudo Mizuki)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・大

学院生

阿部 明莉 (Abe Akarii)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・大

学院生

坂下 智美 (Sakashita Tomomi)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・大

学院生

久保田 桐任 (Kubota Hisanori)

秋田大学・大学院理工学研究科・大学院

生