

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656393

研究課題名(和文)フェムト秒レーザーによるフォトニック結晶及び局在モードと励起子の量子カッティング

研究課題名(英文)Quantum cutting localized emission from the excitons in photonic crystals fabricated by femtosecond laser

研究代表者

小玉 展宏 (Kodama, Nobuhiro)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・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、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ酸塩結晶及びガラスの真空紫外分光と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を明らかにした。

[1]VUV励起によるLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>結晶および1/3Li<sub>2</sub>O・2/3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスは固有発光を示し、自己束縛励起子及び束縛励起子と色中心に帰属される。

[2]Li:B=1:2の1/3Li<sub>2</sub>O・2/3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスとLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>結晶、Li:B=1:3の1/4Li<sub>2</sub>O・3/4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスとLiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>結晶にアブレーションにより形成したホールは、ガラスではほぼ円形状で、結晶では構造を反映した四角形状となる。ショット数が増加するとホール底部にリップル構造の形成を見出した。

研究成果の概要(英文)：We report the fabrication of nanohole arrays in 1/3Li<sub>2</sub>O-2/3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LTB) glass and a Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (LTB) crystal with the same Li<sup>+</sup>/B<sup>3+</sup> composition ratio of 1:2, and in 1/4Li<sub>2</sub>O-3/4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LBO) glass and a LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO) crystal with the same Li<sup>+</sup>/B<sup>3+</sup> composition ratio of 1:3. Nanoholes were fabricated using femtosecond laser ablation ( $\lambda = 775$  nm). The FE-SEM images reveal the formation of cylindrical nanoholes with subwavelength diameters on the LBO and LTB glasses, whereas almost quadrangular nanoholes with subwavelength edges were formed on the LTB and LBO crystals. The hole size decreased with decreasing pulse energy. The observed diameter  $D$  of the nanoholes on the LTB and LBO glasses was  $3W/5$ - $4W/5$  and  $9W/10$ - $14W/5$ , respectively, and the edge length of the quadrangular nanoholes on the LTB and LBO crystals was  $W/5$ - $3W/10$  and  $W/4$ - $3W/2$ , respectively. The morphology of the quadrangular holes on the LTB and LBO crystals is considered to reflect their respective tetragonal and orthorhombic unit cells.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：フォトニック結晶 アブレーション 真空紫外分光

### 1. 研究開始当初の背景

フォトニック結晶の多くは、通常の光リソグラフィ技術により半導体や誘電体薄膜で作製されている。一方、ガラスや結晶内部に空孔をフェムト秒レーザーで形成したフォトニック構造として国内外で数例報告されているのみで極めて少ない。フォトニック結晶中の自己束縛励起子に関する報告例は国内外問わずこれまで研究例はない。さらにフォトニック結晶中の自己束縛励起子による発光の量子カッティングも研究されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、フォトニック結晶の実現に向け、ワイドバンドギャップ酸化物単結晶(真空紫外域で透明なホウ酸塩)について、(1)真空紫外分光特性を明らかにし、自己束縛励起子(Self-trapped Exciton: STE)の発光材料を探索。

(2)フェムト秒超短パルスレーザー照射により、ホウ酸塩結晶およびガラス表面にナノホールアレイを作製。併せて、イオンビームエッチングによるナノホールアレイを作製。

(3) ナノホールの形態の結晶とガラスの違い、ショット数依存を明らかにし、フォトニック結晶実現への最適ホール形状を明らかにする。

(4) これらに基づき、ナノホールアレイ中の自己束縛励起子固有発光の量子カッティング(1光子吸収2光子発光)現象の実現可能性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1)真空紫外域まで透明なホウ酸塩として、 $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1:2$  の同組成をもつリチウムホウ酸塩ガラス( $1/3\text{Li}_2\text{O}-2/3\text{B}_2\text{O}_3$ ) (LTB ガラス) とリチウムホウ酸塩結晶 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) (LTB 結晶)、また、 $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1:3$  の同組成をもつホウ酸塩ガラス( $1/4\text{Li}_2\text{O}-3/4\text{B}_2\text{O}_3$ ) (LBO ガラス) とホウ酸塩結晶 ( $\text{LiB}_3\text{O}_7$ ) (LBO 結晶)に対して、

(1) UVSOR 軌道放射光を用いた真空紫外分光により、バンドギャップの違い、固有発光特性を調べる。

(2)2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観察により、結晶とガラスに対する形状と大きさなどのホールのモルフォロジー(形態)の違いを明らかにする。

また、アブレーション時のレーザー出力を変化させ、ホール形態のレーザー出力依存およびショット数依存を調べる。

(3) 固有発光に対するフォトニックバンドギャップ生成のホールアレイ構造を、シミュレーションにより求める。また、線欠陥を導入した構造をシミュレーションする。

(4)ガラスまたは結晶表面に集束イオンビ

ームエッチング描画装置により、3角格子ホールアレイの描画した後、FE-SEMによりホール形状を観察し、最適イオンドーズ量を求める。

(5) これらの結果に基づき、フォトニック構造中の固有発光の2光子発光の可能性を探る。

### 4. 研究成果

#### (1) LTB ガラスと結晶の真空紫外分光と固有発光の解析

紫外シンクロトロン軌道放射光(UVSOR)による分光により、LTBガラスと結晶の吸収端波長は、各々190 nm, 170nmで、LTBガラスはLTB結晶よりバンドギャップが小さいことが分かった。また、真空紫外域のバンド間遷移の150nm励起により、LTB結晶は、330nmと414nmの固有発光バンドが観測された。一方、LTBガラスでは、330nmと423nmの固有発光が観測された。LTB結晶の固有発光はストークスシフトが大きく、幅広いスペクトルから自己束縛励起子による、LTBガラスでは、色中心と欠陥に束縛された励起子によると帰属された。

#### (2) 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とモルフォロジー

LTB ガラスと結晶表面へのナノホールは、中心波長  $\lambda = 775 \text{ nm}$ , パルス幅 150 fs, 1kHz, 直線偏光, TEM<sub>00</sub> モードのフェムト秒レーザー用い、顕微鏡で集光(ビームスポット径は2  $\mu\text{m}$ )し、サンプルをスキャンし、シングルショットで、0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mW (フルエンス 4.7, 6.4, 9.6, 12.7, 15.9 J/cm<sup>2</sup>) の出力で1個のホールをアブレーションにより形成した。また、中心波長  $\lambda = 1045 \text{ nm}$ , パルス幅 400 fs, 100kHz, 直線偏光のレーザーを集光(ビームスポット径約 3  $\mu\text{m}$ )し、80, 200, 300, 470 mW (フルエンス 11.3, 28.3, 42.4, 66.5 J/cm<sup>2</sup>) の出力についてホール構造のショット数(1, 1000, 5000, 10000 ショット)で調べた。形成したホールはFE-SEM観察により形態(形状、大きさ、構造)を調べた。

図 1(a)(b)は、アブレーション後の LTB ガラスと結晶の SEM 画像, (c),(d)は LBO ガラスと結晶のホールの表面 SEM 画像で(a), (c)はフルエンス 6.4 J/cm<sup>2</sup> (0.2 mW)での加工したホールの形状を1例として示す。アブレーションにより、LTB ガラスおよび LBO ガラスでは、異なる組成にもかかわらず、ビーム強度プロファイルを反映したほぼ円形(または楕円形状)のホールが形成された。それに対して、LTB 結晶では、プロファイルとは異なり、結晶の構造(正方晶)を反映したと考えられる四角形状のホールが形成され、LBO 結晶(斜方晶)でも4角形状のホールが形成される。その加工断面は、LTB 結晶では、{hh0}型面、LBO 結晶では、{h00}型面と{00l}型面、となっている。LTB ガラス、LTB 結晶およ

びLBO ガラス、LBO 結晶ともに、ホールサイズはレーザーフルエンスの減少とともに小さくなり、閾値加工であることが分かった。形成されたホールは、LTB ガラスとLBO ガラスでは、直径  $3\lambda/5-4\lambda/5$  (497-1875 nm)、直径  $9\lambda/10-14\lambda/5$  (698-2200 nm)の大きさを持ち、LTB 結晶とLBO 結晶では、一辺の長さ  $\lambda/5-3\lambda/10$  (165-1127 nm)、 $\lambda/4-3\lambda/2$  (194-1220 nm) 大きさとなる。0.15mW,0.2mW ではビームスポット径(約  $2\mu\text{m}$ ) および波長以下のナノホールが形成された。

図2にLTB結晶とガラスのとけホール構造のショット数依存のSEM画像を示す。結晶では、アブレーションのショット数が1000-10000の場合、ガラスおよび結晶ともに、ホール底部にリップル構造が見られ、結晶では、ショット数が増大するとリップルリップルが二股に分かれる(枝編構造:wickerwork structure)。また、ガラスと結晶ともにリップル周期の顕著な変化は見られない。

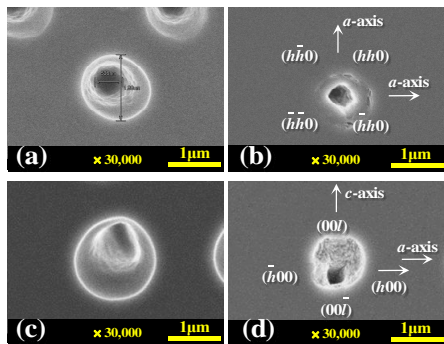


Fig. 1. SEM images of ablated holes on the surface of LTB and LBO glasses and crystals with a laser intensity of 0.2mW. (a) LTB glass, (b) LTB crystal. Ablated holes on (c) LBO glass and (d) LBO crystal using a laser intensity of 0.2 mW.

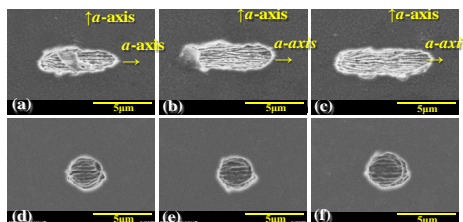


Fig.2. SEM images of ablated holes for numbers of shots(a) 1000,(b) 5000,(c) 10000 for LTB crystal, (d) 1000, (e) 5000,(f) 10000 for LTB glass

### (3) フォトニックバンドギャップ(PBG)のシミュレーション

LTB 結晶および LTB ガラスの 414nm,423nm 発光に対するフォトニックバンド(PBG)が発現するホールアレイ周期構造を平面展開法で、また、導波構造をもつ線欠陥ホールアレイ構造を時間領域差分法でシミュレーションした。LTB 結晶およびガラス

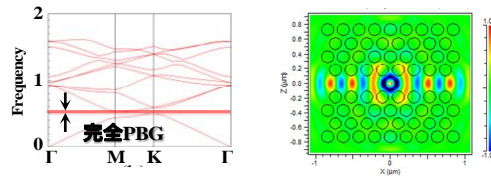


Fig.3. Photonic band structure and electromagnetic waves propagating.

の紫外域の固有発光に対する完全フォトニックバンドギャップが発現するホールアレイは、三角格子を仮定した場合には、ホール径 160 nm, 周期 210 nm 程度の 2 次元ホールアレイ構造が必要であることが、平面展開法および時間領域差分法によるシミュレーション結果から分かった。

### (4) イオンビームエッチングによる三角格子ホールアレイ構造の作製と評価

FIB エッチングにより、ナノホールアレイ形成のための最適イオン Dose 量を検討した。Dose 量 Dose 量を  $2-10 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup> で変化させて周期構造を作成した結果、 $4, 6 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup> のとき格子周期 ~ 220nm, 直径 ~ 160nm 径のほぼ均一なホールの三角格子アレイが作成できた。(Fig.3(a),(b))

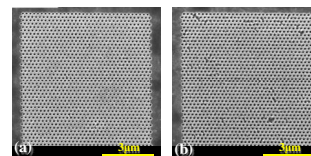


Fig. 3. SEM Images of nanohole arrays by FIB etching (a)  $4 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup> (b)  $6 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup>.

### (5) まとめ

2次元フォトニック結晶実現に向け、同組成をもつ(1/3Li<sub>2</sub>O-2/3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (LTB ガラス) とリチウムホウ酸塩結晶 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) (LTB 結晶) また、Li<sub>2</sub>O : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:3 の同組成をもつホウ酸塩ガラス(1/4Li<sub>2</sub>O-3/4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (LBO ガラス) とホウ酸塩結晶 (LiB<sub>3</sub>O<sub>7.5</sub> (LBO 結晶)表面にフェムト秒レーザーアブレーションにより形成したホール形態の構造とショット数依存を明らかにした。アブレーション条件を最適化することで2次元フォトニック結晶の可能性はある。FIB を用いホールアレイを作製でき、最適条件を明らかにした。加えて、シミュレーションにより、紫外発光に対する完全フォトニックバンドギャップをもつ最適ホールアレイ構造を求めた。今後、今回得られた結果に基づいて、以上の結果 2次元PBG 結晶の実現と紫外域の2光子の可能性を明らかにしたい。

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 3 件)

1. M.Yamaga, Y.Masui, N.Kodama  
Temperature dependence of persistent phosphorescence in  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5$ ,  
Optical Materials, (2014) (in press) 査読有
2. M.Yamaga, Y.Ohsumi, T. Nakayama, N.Kodama,  
Optical and ESR studies of persistent phosphor  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$ ,  
J. Ceramic Processing Research **14** 52-56 (2013) 査読有
3. H.Takeda, M.Hagiwara, H.Noguchi, T.Hoshina, T.Takahashi, N.Kodama, T.Tsuru  
Calcium aluminate silicate  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature,  
Applied Physics Letters **102** 24907-1- 24907-4 (2013) 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

1. 阿部明莉、高橋智子、森澤唯、小玉展宏  
真空紫外励起 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ における自己束縛励起子から $\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}^{3+}=\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+})$ へのエネルギー移動：ダイナミクスと温度依存  
日本セラミックス秋季シンポジウム、2013、9.5、信州大学、長野
2. 坂下智美、高橋智子、小玉展宏、篠永東吾、塚本雅裕、池田直樹、杉本喜正  
フェムト秒レーザーアブレーションによるホウ酸リチウムガラスおよび結晶表面へのナノホール形成とそのモルフォロジー  
日本セラミックス秋季シンポジウム、2013、9.4、信州大学、長野
3. 高橋智子、坂下智美、小玉展宏  
2次元フォトニック結晶に向けたフェムト秒レーザーアブレーションによるホウ酸材料表面のナノホールアレイ  
日本セラミックス秋季シンポジウム、2012、9.20、名古屋大学、愛知
4. 森澤唯、高橋智子、阿部朱莉、小玉展宏  
秋元郁子  
 $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$  におけるホスト励起から  $\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}^{3+}=\text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+})$  イオンへのエネルギー移動  
日本セラミックス秋季シンポジウム、2012、9.19、名古屋大学、愛知
5. N.Kodama, T.Takahashi, K.Yamamoto, H.Kabaki, N.Ikeda, Y. Sugimoto,  
Nanohole Arrays in Borates by Femtosecond Laser Ablation toward Realizing Two-Dimensional Photonic Crystals,  
5<sup>th</sup> Europhoton Conf. on Solid-State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources,  
29 August Stockholm, Sweden p.47. 2012
6. 高橋智子、蒲木英之、小玉展宏  
フェムト秒レーザーによるホウ酸塩ガラスへのナノホールアレイの形：2次元フォトニ

ック結晶作の試み、  
日本セラミックス秋季シンポジウム、2011、9.8、北海道大学、札幌

〔図書〕(計 1 件)

1. 小玉展宏 (執筆分担)  
蛍光体を用いた波長変換材料 -白色LED・太陽電池への応用を中心として-  
シーエムシー出版 280頁(2012)(14-26頁執筆)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

「無し」

6. 研究組織

(1)研究代表者

小玉 展宏 (Kodama Nobuhiro)  
秋田大学・大学院工学資源学研究所・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・大学院工学資源学研究所・技術職員  
森澤唯 (Morosawa Yui)  
秋田大学・大学院工学資源学研究所・大学院生  
阿部 明莉 (Abe Akari)  
秋田大学・大学院工学資源学研究所・大学院生