

誘電体多層膜フォトニック粒子による光の状態密度制御 -アップコンバージョン材料への応用-

今北健二、柴田洋輝、藤井稔、林真至
神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

Control of photonic mode density inside a core of a multi-layered sphere

K. Imakita, H. Shibata, M. Fujii, and S. Hayashi

Department of Electrical and Electric Engineering, Kobe University

We report a new kind of a three-dimensional (3D) photonic crystal structure, which consists of a sphere coated by multi-layers. The photonic mode density inside the core can be controlled by the multi-layers, when the each layer has a quarter-wavelength thickness like in case of Bragg mirrors. We will show that this structure can be fabricated by simple chemical solution processes, and is promising as a new kind of 3D photonic crystal.

1. はじめに

フォトニック結晶は、屈折率が周期的に変化する構造を持つナノ構造体であり、フォトンを自在に制御する技術として盛んに研究が行われている[1-3]。特に、3次元的な周期構造を有する3次元フォトニック結晶では、光がどの方向にも伝搬できない完全バンドギャップを形成でき[4]、欠陥導入によって超低閾値レーザや、超低雑音レーザ等を実現できることが知られている[5-7]。また、近年注目を集める量子コンピューティングに必要とされる単一光子源への応用も期待されている[8]。

我々の研究室では、新しいタイプの3次元フォトニック結晶として、図1に示す多層膜粒子に注目し研究を行っている。各層の厚みが $1/4$ 光学波長に一致する多層膜を粒子にコーティングすることによって、コア内部に光を3次元的に閉じ込めることができ、3次元フォトニック結晶としての機能を得ることができる。この多層膜粒子は、理想的な点対称性を有するため、従来の3次元フォトニック結晶よりも高いQ値と広いフォトニックバンドギャップを期待できる。

本研究では、この多層膜粒子の3次元フォトニック結晶としての特性を計算によって明らかにする。また、実際に化学的手法を用いて3層構造の多層膜粒子を作製し、多層膜構造によって希土類イオンのアッ

プコンバージョン材料の発光を制御できることを示す。多層膜粒子作製のための化学的な手法を確立するとともに、多層膜構造によって、光の状態密度を制御できることを確認することが本研究の目的である。

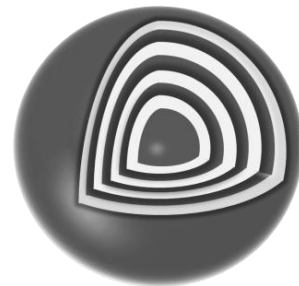


図1:多層膜フォトニック粒子。各層の厚みは $1/4$ 光学波長に一致する。

2. 多層膜粒子内に存在するダイポールの輻射的遷移割合の計算

多層膜粒子中の光の状態密度は、電磁気学的に計算することができる[9]。まず、多層膜粒子内に存在するダイポールによって発生する電場を遷移行列法によって計算し、そのポインティングベクトルを無限遠球の表面で積分することによって、輻射的遷移割合を得る。そして、多層膜中のダイポールの輻射的遷移割合を真空中のダイポールの輻射的遷移割合によって規格化することで、多層膜構造による光の状態密度の増強度を得ることができる。

図1(a)は、コアを屈折率1.91、低屈折率層を屈折率1.45、高屈折率層を屈折率1.91、各層の膜厚を光学波長の1/4とし、9層積層した場合のコア中心における規格化輻射的遷移割合である。高屈折率層、低屈折率層はそれぞれ酸化イットリウム(Y_2O_3)、シリカ(SiO_2)を仮定している。また、共鳴波長を500 nmとし計算を行っている。規格化輻射的遷移割合は、真空中の輻射的遷移割合で規格化されたものであり、多層膜構造による光の状態密度の増強度に一致する。図2(a)より、共鳴波長500 nm付近に、コア半径が1/4光学波長の場合輻射的遷移割合の増強ピークが、1/2光学波長の場合フォトニックバンドギャップが現れていることがわかる。図2(b)は、コア半径を1/4光学波長とし、多層膜の層数を51層に増やした場合の計算結果である。500 nm付近の共鳴ピークのQ値は480万と非常に高く、また、フォトニックバンドギャップ(PBG)は、幅100 nm程度もあり、非常に広いことがわかる。これらの計算結果は、多層膜フォトニック粒子が、3次元フォトニック結晶として非常に優れた特性を持っていることを示している。

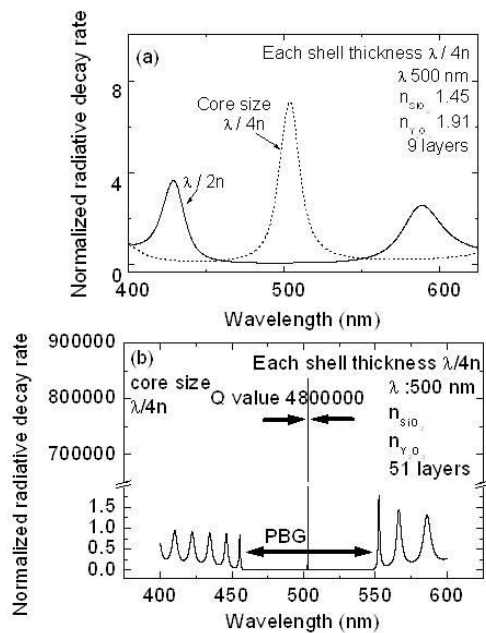


図2:(a)9層構造、(b)51層構造を有するフォトニック粒子内の規格化輻射的遷移割合。

3. アップコンバージョン材料への応用のための多層膜構造の設計

本研究では、3層構造の多層膜粒子を製作し、多層膜構造によってアップコンバージョン発光の発光特性を制御できることを示す。アップコンバージョン材料としては、一般的なイッテルビウムイオン(Yb^{3+})、エルビウムイオン(Er^{3+})を共添加した Y_2O_3 を用いる。アップコンバージョンプロセスは以下の通りである。まず、波長980 nmの光子を Yb^{3+} が吸収し、その励起エネルギーを Er^{3+} へ移動することによって、 Er^{3+} が中間励起準位(近赤外域)に励起される。さらに、次の光子(980 nm)がこの中間励起状態の Er^{3+} を最終励起準位(可視域)に励起する。そして、この最終励起状態の Er^{3+} が基底状態に緩和する際に可視域に発光を示す。このアップコンバージョン発光の増強のためには、(i)中間励起準位の寿命が長いこと、(ii)最終励起準位の輻射的寿命が短いことが必要である。中間励起準位の寿命が長いことにより、中間励起準位に存在する Er^{3+} の割合を増やすことができ、最終励起準位への励起が容易になる。また、最終励起準位の輻射的な寿命が短いことにより、非輻射遷移に対する輻射遷移の割合が増加し発光強度が増加する。

実際に、図3(a)に示す4準位モデルを仮定し、レート方程式を解くことによって、 Er^{3+} のアップコンバージョン発光の強度をプロットした結果が、図3(b)である。横軸には最終励起準位の寿命に対応する660 nmにおける輻射的遷移割合を、縦軸には、中間励起準位の寿命に対応する1540 nmにおける輻射的遷移割合をとってプロットしている。図3(b)からわかるように、中間励起状態の発光寿命が長く、最終励起状態の発光寿命が短いほど、アップコンバージョン発光の強度は増強される。このコンセプトに基づいて、多層膜構造の設計を行う。図3(c)は、コアを半径55nmの Y_2O_3 、シェル第1層を厚さ110nmの SiO_2 とし、シェル第2層の Y_2O_3 シェルの厚さを横軸に、波長を縦軸にとって、プロットした輻射的遷移割合

である。400 nm ~ 1000 nmの領域に輻射的遷移割合が増強している3本の共鳴モードを確認できる。本研究では、 Y_2O_3 の厚さを0~100 nmの範囲で変化させた。この範囲では、近赤外域の輻射的遷移割合が抑制され、可視域の輻射的遷移割合が増強していることがわかる。従って、アップコンバージョン発光の増強を期待できる。

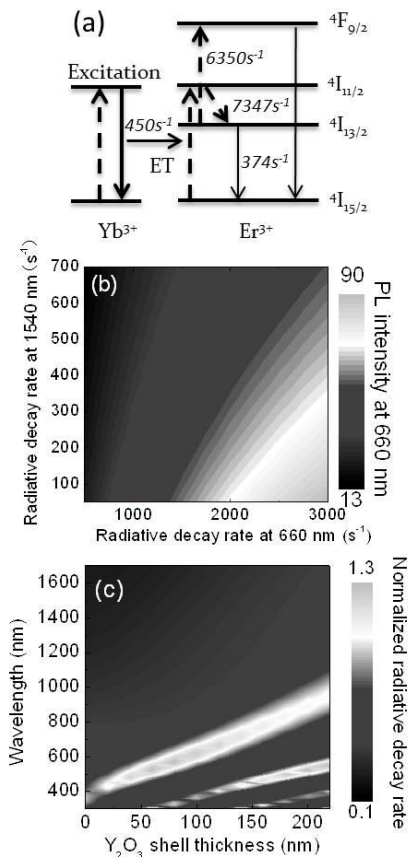


図3:(a) $Yb^{3+}, Er^{3+}:Y_2O_3$ のアップコンバージョン発光のモデル図。(b)レート方程式によって見積もったアップコンバージョン発光強度。(c)多層膜粒子の輻射的遷移割合の計算結果。

4. 試料作製

Y_2O_3 コア粒子を均一沈殿法で、第1層 SiO_2 シェルをゾルゲル法で、第2層 Y_2O_3 シェルを均一沈殿法で多層膜粒子を作製した。図4(a)は、均一沈殿法によって作製したコア粒子($Yb^{3+}, Er^{3+}:Y_2O_3$)のTEMである。 $Y(NO_3)_3$ 水溶液に尿素を加え、80°C程度に加熱し、さらに900°Cで焼成することにより、 Y_2O_3

のナノ結晶粉末が得られる。本研究で用いた Y_2O_3 のナノ結晶粉の粒子サイズは55 nm程度である。第1層 SiO_2 シェルは、ゾルゲル法によって作製した。 Y_2O_3 のナノ結晶粉末を、エタノールとオルトケイ酸テトラエチルの混合溶液に入れ、さらに触媒としてアンモニアを入れ、室温で攪拌を行う。図4(b)は本研究で得られた用いた SiO_2 コートされた Y_2O_3 粒子($Y_2O_3@SiO_2$)のTEM写真である。コアの Y_2O_3 粒子の周りに SiO_2 層が100 nm程度コーティングされていることがわかる。最後に、得られた $Y_2O_3@SiO_2$ に、さらに均一沈殿法によって Y_2O_3 をコートする。 $Y_2O_3@SiO_2$ を、尿素を含む $Y(NO_3)_3$ 水溶液に加え、80°C程度に加熱する。濃度、及び温度によって、反応を制御することによって Y_2O_3 でコートされた $Y_2O_3@SiO_2(Y_2O_3@SiO_2@Y_2O_3)$ を得ることができる。図4(c)は $Y_2O_3@SiO_2@Y_2O_3$ のTEM写真である。 Y_2O_3 コートにより、 $Y_2O_3@SiO_2$ よりも大きくなっていることがわかる。図4(d)は Y_2O_3 のコート回数と粒子半径の関係をプロットしたグラフである。コート回数の増加とともに、粒子半径が増加していることがわかる。1回の Y_2O_3 コートにより20 nm程度の Y_2O_3 を形成できることがわかっている。本研究では Y_2O_3 層の厚みを0から100 nmまで変化させた。

(a) Y_2O_3 (b) $Y_2O_3@SiO_2$ (c) $Y_2O_3@SiO_2@Y_2O_3$

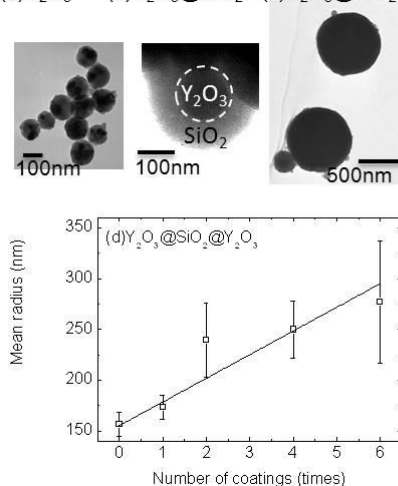


図4:(a) $Yb^{3+}, Er^{3+}:Y_2O_3$ コア ,(b) $Y_2O_3@SiO_2$, (c) $Y_2O_3@SiO_2@Y_2O_3$ のTEM画像。(d) Y_2O_3 のコート回数と粒子半径の関係。

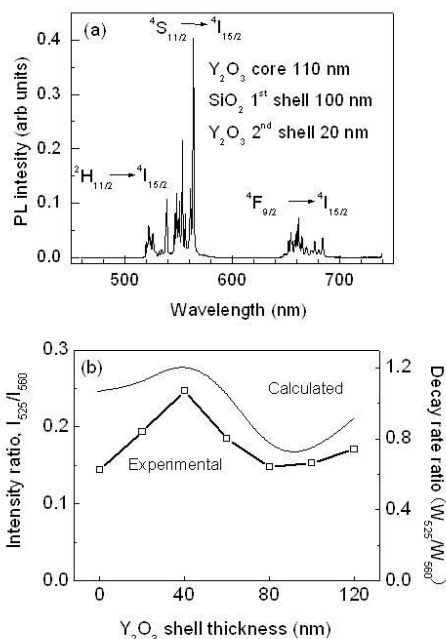


図5:(a) $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3$ 中の Er^{3+} のアップコンバージョン発光スペクトル、(b)実測によって得られた525 nmにおける発光強度と550 nmの発光強度の比率(左軸)と計算によって見積もった525 nmにおける輻射的遷移割合と550 nmの輻射的遷移割合の比率(右軸)。

5. 光学特性評価

図5(a)は、 $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3$ 中の Er^{3+} のアップコンバージョン発光スペクトルである。励起には980 nmの半導体レーザを用いた。可視域に Er^{3+} の $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の遷移に対応する発光スペクトルを確認できる。図5(b)の左軸には、525 nmにおける発光強度(I_{525})と550 nmにおける発光強度(I_{550})の比率 I_{525}/I_{550} を示している。 I_{525}/I_{550} は、第2層 Y_2O_3 シエルの厚さの増加とともに一旦増加し、その後下がる。一方図5(b)の右軸には、計算によって見積もった525 nmにおける輻射的遷移割合(W_{525})と550 nmにおける輻射的遷移割合(W_{550})の比率 W_{525}/W_{550} を示している。 I_{525}/I_{550} と W_{525}/W_{550} の間に非常によい相関があることがわかる。この結果は、本研究で作製したアップコンバージョン材料の輻射的遷

移割合を、多層膜構造によって設計通りに制御できていることを示している。

6. 結論

本研究では、新しい3次元フォトニック結晶として多層膜粒子に着目し研究を行った。その結果、計算により、多層膜粒子が従来の3次元フォトニック結晶よりも高いQ値、広いフォトニックバンドギャップを示すことができることを示した。また、本研究では、多層膜粒子による光の状態密度制御の一つの応用例として、アップコンバージョン発光材料に着目し、希土類イオンをドープしたアップコンバージョン粒子の発光特性が、多層膜構造によって制御されることを実験により明らかにした。

5. 参考文献

- [1] Y. A. Vlasov, X.Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*, vol. 414, 289-293, 2001.
- [2] M. Fujita, S. Takahashi, V. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, *Science*, vol. 308, 1296-1298, 2005.
- [3] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, and J. Bur, *Nature*, vol. 394, 251-253, 1998.
- [4] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibsate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Mesequer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. Van Driel, *Nature*, vol. 405, 437-440, 2000.
- [5] A. Tandraechanurat, S. Ishida, D. Guimard, M. Nomura, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, *nature photonics*, vol.5, 91-94,2011.
- [6] K. Nozaki, S. Kita, and T. Baba, *Optics Express*, vol. 15, 7506-7514, 2007.
- [7] M. Nomura, N. Kumagai, S. Iwamoto, Y. Ota and Y. Arakawa, *Nature Physics*, vol. 6, 279-283, 2010.
- [8] W. H. Chang, W. Y. Chen, H. S. Chang, T. P. Hsieh, J. I. Chyi, and T. M. Hsu, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 117401, 2006.
- [9] A. Moroz., *Annals of Physics*, vol. 315, 352-418, 2005.