

# Atomic Layer Deposition による誘電体多層膜粒子の作製

## 及び光の状態密度制御

尾寄友亮、今北健二、藤井稔

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

**Fabrication of the dielectric multilayer particles by Atomic Layer Deposition and control of the photonic mode density**

**Yusuke Ozaki , Kenji Imakita and Minoru Fujii**

*Department of Electrical and Electric Engineering, Kobe University.*

We investigated optical properties of a spherical nano Bragg resonator, which consists of a dielectric nano sphere coated by multi-shells with a quarter wavelength thickness. Based on the classical electromagnetic theory, it is shown that the Purcell factor reaches as high as 10000 inside the core, when the low- and high-index shells are assumed to be made a SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, respectively. An atomic layer deposition method is proposed as a new fabrication technique of the multi-layered sphere. Core-shell-shell nano particles, consisting of a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core, a first SiO<sub>2</sub> shell and a second TiO<sub>2</sub> shell, were fabricated. The luminescence lifetime of Eu ions doped in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core is shown to be strongly modified by the shells. The modification can be well explained by the calculation, indicating that the photonic mode density of state can be controlled by the quarter wave thick multi-shells.

### 1. 序論

フォトリソグラフィは、屈折率の異なる材料を周期的に配列したナノ構造体であり、光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次元フォトリソグラフィ結晶では、光がどの方向にも伝搬できない完全フォトリソグラフィバンドギャップを形成でき、欠陥導入により低閾値レーザー等を実現できることが知られている[4,5]。

当研究室では、3次元的に光を閉じ込めることのできる新しいナノ共振器として、図1に示す誘電体多層膜粒子に注目し研究を行っている。各層の厚みを1/4光学波長に制御することで、コア内部の光を3次元的に閉じ込めることができ、粒子内部の光の状

態密度を制御することができる。この多層膜粒子は、理想的な点対称を有するため、従来の3次元フォトリソグラフィ結晶よりも高いパーセルファクターと広いフォトリソグラフィバンドギャップの実現を期待できる。当研究室では、液相プロセスを用い、3層粒子の作製に成功している[6]。しかし、液相プロセスでは、高精度に膜厚を制御しつつ、層数をさらに増加させることは困難である。そこで、本研究では、多層膜粒子の新しい作製方法として、Atomic Layer Deposition(ALD)法に注目した[7-9]。ALD法は、酸化物表面のヒドロキシ基を反応サイトとして用いる薄膜堆積法であり、原子レベルの膜厚制御が可能である。また、ナノ材料に対しコンフォーマルな膜を堆積することが可能であり、原

理的に多層膜粒子作製に適している。まず、理論計算により、多層膜粒子の 3 次元ナノ共振器としての光制御特性を評価する。また、液相プロセスで作製した粒子に対し、ALD 法を用いて多層膜シェルをコーティングする。さらに、その光学測定を行い、理論計算と光学特性を比較することにより、多層膜粒子のナノ共振器としての特性を評価する。



図 1:多層膜粒子模式図

## 2. 理論値による多層膜粒子中の輻射的遷移割合の計算

多層膜中の光の状態密度は、Mie 理論をベースとした電磁気学的な解析により、厳密解として得られる[10]。まず、コア粒子内部に配置されたダイポールによって発生する電場を、多層膜を考慮した Transfer matrix を用いて計算する。そして、その電場のポインティングベクトルを無限遠方の表面で面積分することにより、輻射的遷移割合を計算する。多層膜粒子中のダイポールによる輻射的遷移割合を、真空中のダイポールによる輻射的遷移割合で規格化することにより、多層膜構造による光の状態密度の増強度(パーセルフアクター： $\Gamma/\Gamma_0$ )を得る。

図 2 は、コアの屈折率を 1.91、低屈折率層の屈折率を 1.45、高屈折率層の屈折率を 2.39 として計算した多層膜粒子の輻射的遷移割合の計算結果である。コアの材料はイットリア ( $Y_2O_3$ )、低屈折率層はシリカ( $SiO_2$ )、高屈折率層はチタニア( $TiO_2$ )をそれぞれ仮定している。

各層の膜厚を光学波長( $\lambda_0$ )の 1/4 とし、4 層、12 層、20 層とシェルを積層した構造である。この場合の  $\lambda_0$  は 610 nm(2.033eV)を仮定して計算しており、2.033eV を中心に幅約 1eV 程度の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。また、2.033eV 付近に欠陥モードに起因する共鳴ピークが形成されており、その値はシェル層数の増加に伴い増加する。20 層粒子の場合、共鳴ピークの Q 値は 57000、モード体積は  $0.285(\lambda/n_c)^3$  と、3 次元フォトニック結晶として優れた特性を示すことがわかる。また、層数を増加させることにより、更なる特性改善が期待できる。

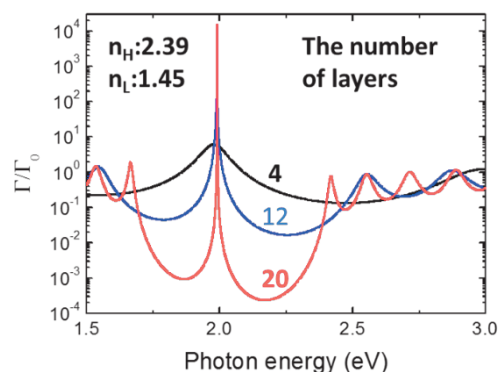


図 2:規格化輻射的遷移割合のシェル層数依存性

## 3. 粒子作製

本研究では、 $Y_2O_3@SiO_2@TiO_2$  の三層構造の粒子を作製した。図 3(a)は、均一沈殿法により作製した  $Y_2O_3$  コア粒子( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ )の TEM 像である。硝酸イットリウムの水溶液に尿素を加えて 90°C 程度に加熱し、その後約 900°C で焼成することにより、球状  $Y_2O_3$  粉末を形成できる。本研究で作製した  $Y_2O_3$  粉末の半径は約 109 nm である。シェル第 1 層の  $SiO_2$  シェルは、ALD 法を用いて積層した。TDMAS(Tris(dimethylamino)silane) と  $H_2O_2$  を利用した ALD 法により、 $Y_2O_3$  コア

粒子表面に SiO<sub>2</sub> 層を形成することができる。図 3(b)はその TEM 像を表している。コントラストの違いにより Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コア(黒色)と SiO<sub>2</sub> シェル(灰色)を区別でき、厚み 18.6 nm ほどの均一な SiO<sub>2</sub> シェルが形成されていることがわかる。シェル第 2 層の TiO<sub>2</sub> シェルは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> の粒子にさらに ALD 法を用いてコーティングした。TiCl<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を利用した ALD 法により、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 粒子に TiO<sub>2</sub> 層を形成することができる。ALD 法では、サイクル数のみで膜厚を制御することが可能である。図 3(c)は、作製した Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 粒子の TEM 像である。図 3(d)はそれぞれの TEM 像より見積もった粒子のサイズ分布である。図 3(c)では直接 TiO<sub>2</sub> シェルは確認できないが、図の平均粒径の増加から、TiO<sub>2</sub> のシェルが形成されていることがわかる。粒径の差分より見積もられる TiO<sub>2</sub> シェルの膜厚は 18.6 nm である。

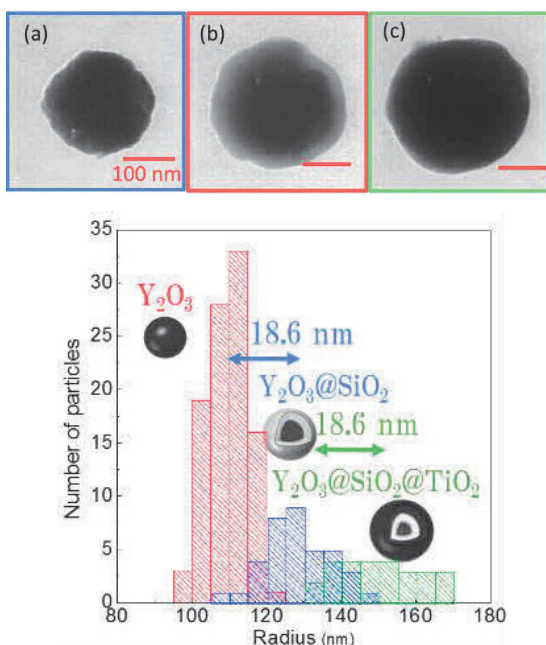


図 3: 粒子の TEM 像(a)~(c)と粒子サイズ分布(d)

#### 4. 光学特性評価

図 4 は、作製した粒子に関して測定した散乱スペクトルである。顕微分光装置を用いて、単一粒子からの散乱光を測定している。グラフの実線は測定値、点線は作製した粒子サイズに対する理論計算結果である。2つのグラフは上から Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> の結果を表している。測定値と計算値がほぼ一致していることから多層構造形成において散乱特性を制御できることがわかる。

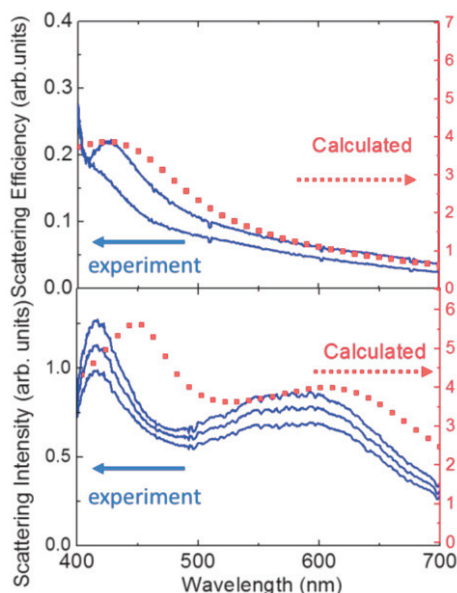


図 4: 多層膜粒子の散乱スペクトル

図 5(a)は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 粒子の発光スペクトルを表している。コア粒子内部に発光体である Eu<sup>3+</sup> を添加して、Nd:YAG 励起 OPO レーザーの 464 nm で励起している。610 nm 付近に Eu<sup>3+</sup> の発光ピークが現れる。図 5(b)は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> 粒子の輻射的遷移割合を表している。Eu<sup>3+</sup> 発光波長である 610 nm において、シェルをコーティングすることにより、発光寿命が短くなっていることがわかる。図 5(c)の実線は三層粒子の輻射的遷移割合をコア粒

子の輻射的遷移割合で除算した結果を示す。非輻射的遷移割合を0と仮定すると、パーセルファクターは1.31となる。図5(c)より実験値と計算値はほぼ一致していることがわかる。

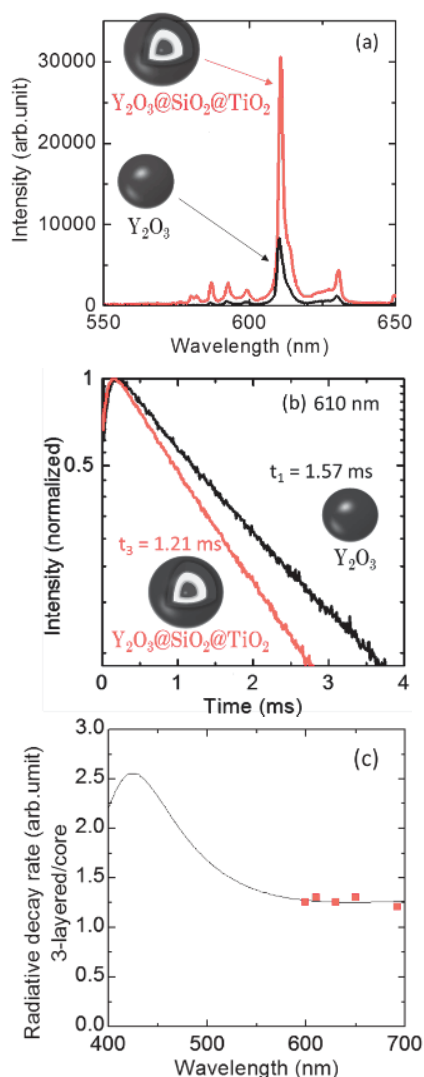


図 5:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粒子及び  $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  粒子の発光スペクトル(a)、時間分解発光測定(b)、輻射的遷移割合計算値(実線)・実験値(点線)

## 5. 結論

本研究では、新たな構造の3次元ナノ共振器として誘電体多層膜粒子に注目し、そ

の光制御特性を理論的、実験的に検証した。3次元ナノ共振器として優れた特性を持つ多層膜粒子を、ALDにより作製できる可能性があることを示した。多層膜粒子が3次元フォトニック結晶として優れた性質を示す可能性を持つことを示した。また、実際に多層膜粒子を作製し、その発光特性がシェル層によって制御でき、計算結果とよく一致することを明らかにした。これらにより、多層膜粒子のナノ共振器としての光制御の有用性を示すことに成功したと言える。

## (参考文献)

- [1] a Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. Mondia, G. Ozin, O. Toader, and van Driel HM, *Nature* **405**, 437 (2000).
- [2] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, *Science* **308**, 1296 (2005).
- [3] Y. a Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm, and D.J. Norris, *Nature* **414**, 289 (2001).
- [4] A. Tandaechanurat, S. Ishida, D. Guimard, M. Nomura, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, **5**, 14 (2010).
- [5] S. Shoji and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2668 (2000).
- [6] H. Shibata, K. Imakita, and M. Fujii, *RSC Adv.* **4**, 32293 (2014).
- [7] B. Burton, S. Kang, S. Rhee, and S. George, *J. Phys. Chem. C* **113**, 8249 (2009).
- [8] A.P. Didden, J. Middelkoop, W.F. a Besling, D.E. Nanu, and R. Van De Krol, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, (2014).
- [9] D.M. King, X. Liang, C.S. Carney, L.F. Hakim, P. Li, and A.W. Weimer, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 607 (2008).
- [10] A. Moroz, *Ann. Phys. (N. Y.)* **315**, 352 (2005).