

ナノ粒子からなる フォトニックバンドギャップ構造の形成



研究ノート

西山 宏 昭*

Photonic band-gap structures consisting of nanoparticles in glass films

Key Words : Photonic band-gap, laser, periodic structure, nanoparticle, glass films

1. はじめに

近年、金属や半導体の分散ナノ粒子を用いたガラス材料の高機能化が注目されている。これはナノ粒子がそのサイズ効果により、バルクでは実現困難な特性を発現するためである。例えば、Er-SiO₂中にSiやGeのナノ粒子を分散させておくと、Erイオンを介した発光強度が著しく増大することが報告されている¹⁾。これまで報告されている様々なナノ粒子の析出方法は、加熱などにより試料全体から析出させるものが多く、その析出位置を制御することは困難であるが、今後、分散ナノ粒子を集積機能素子作製へ応用していくためには、任意の位置で高い空間分解能を持ってナノ粒子を析出させる手法が必要となる。特にガラスが母材として多用されている光デバイスへの応用を考えた場合、光信号として用いられる波長1.5 μm の半分以下の空間分解能で析出させることができれば、最近、盛んに研究されているフォトニックバンドギャップを利用した光波制御技術の活用も期待できる。一方、紫外から可視波長のレーザ光照射によってガラスに局所的な構造変化を誘起できることが知られている。このレーザ誘起構造変化は低強度照射によるガラスの表面改質的な変化であり、構造変化とともに屈折率の変化をも生み出すため、ガラスをベースとした光デバイスに新

たな光学的機能を付与することができる²⁾。このプロセスは簡便ではあるが、照射によって起こる構造変化は、イオン間の結合距離や結合角を僅かに変化させる程度に過ぎず、また、一般に安定性が低く、100 程度の加熱に対しても著しく減衰することが指摘されてきた³⁾。

ここでは、光ファイバーや導波路母材に用いられているGeO₂-B₂O₃-SiO₂系ガラスにおいて、レーザ光照射の他にガラスの相変化を新たな因子として利用することで誘起されるレーザ光照射部での大規模な構造の変化と、半導体Geナノ粒子からなるフォトニックバンドギャップ構造の形成について述べる⁴⁾。

2. ナノ粒子からなる周期構造の形成

図1は、SiO₂薄膜で上部クラディングされたGeO₂-B₂O₃-SiO₂薄膜（以下、GBS）に紫外パルスレーザで書き込んだ光誘起グレーティングに、窒素雰囲気下で600 での熱処理を施した際の屈折率変調量 Δn の変化を示している。熱処理前の Δn は 6.9×10^{-4} であったが、この測定の前に500 で1時間の熱処理を施し、光誘起グレーティングを完全に消失させた。600 での熱処理によって Δn は顕著

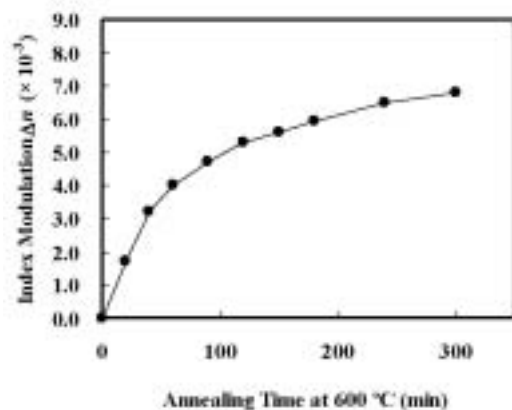


図1 600 での熱処理を施したときの熱誘起グレーティングの屈折率変調量 Δn の変化。



*Hiroaki NISHIYAMA

1976年3月生

大阪大学大学院工学研究科生産科学専攻
(2004年)現在：大阪大学大学院 工学研究科 マ
テリアル生産科学専攻 助教 (博士)工
学 透明材料への光学機能付与

TEL : 06-6879-7535

FAX : 06-6879-7570

E-mail : hiroaki@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

に増加し、5時間の熱処理後に得られた最大値は熱処理前のおよそ10倍に相当する 6.8×10^{-3} であった。この熱的に誘起されたグレーティング(以下、TG)は、500 までの再加熱を施しても全く減衰しなかった。このTGの起源を調べるため、HF溶液を用いて、グレーティングをエッチングした。図2(a)はエッチング後のグレーティング領域のSEM像である。直径20-40 nmの微粒子が周期的に析出していることが分かる。600 で80分間の熱処理によって、TGを形成した薄膜のXRDパターンを測定したところ、 $2\theta = 27.3^\circ, 45.3^\circ, 53.7^\circ$ に信号が検出された。これらの信号はcubic Ge結晶の回折線に分類できる。これらの信号と図2(a)で観察されたナノ粒子は、600 での熱処理前には全く見られなかったことから、TGの起源は、半導体Geナノ粒子の周期的な析出であると考えられる。次に2次元TGを形成した。まず、薄膜に上述のように1次元の光誘起グレーティングを形成し、その後、サンプルを平面方向に90度回転させ、再び同条件でグレーティングを書き込んだ。最後に600 で80分間の熱処理を施し、2次元TGを形成した。図2(b)はエッチングを施した2次元TGの表面のSEM像であるが、アイランド状のパターンが確認できる。この格子における交差部では、非交差部の2倍のバルス数が照射されているが、TGと光誘起グレーティングのどちらの回折効率にも顕著な差は見られなかった。それゆえ、交差部と非交差部間で差はないと考えられ、Fig. 2(b)の析出パターンはGeナノ粒子が主として非照射部から析出したと判断できる。図3(a)と3(b)は、10分間の熱処理の後、エッチングを施した膜において、TGを形成した領域と形成していない領域の表面のSEM像である。図3(a)において、Geナノ粒子の析出はほとんど見られなかったが、直径300 nm以下のディンプルが無数に観察された。このようなディンプルは熱処理前には全く見られなかった。過去にB-SiO₂ガラスに関し、600 以下の温度で相分離が起きることが報告されている⁵⁾。このことから、ディンプルは、熱処理時に形成された耐酸性が低いB-rich相が周囲より先にエッチングされた跡だと考えられる。一方、図3(b)では、ディンプルが照射部において優先的に形成されていた。このことは、熱処理前の照射が、600 での熱処理時の相分離を促進したことを強く

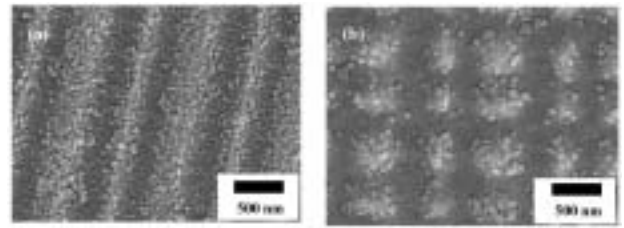


図2 HF溶液によるエッチング後の(a) 1次元及び(b) 2次元熱誘起グレーティングのSEM像。格子周期は530 nm。

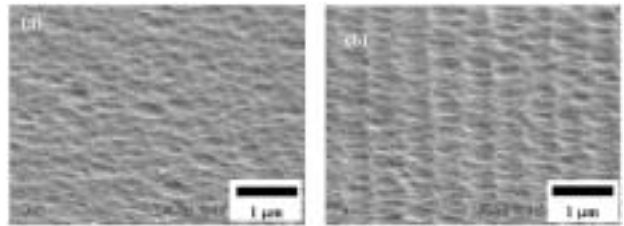


図3 HF溶液によるエッチング後の(a)非照射膜と(b)熱誘起グレーティング形成膜のSEM像。熱誘起グレーティング形成のための熱処理時間は10分間。

示唆している。以上の結果から、以下のTGの形成機構が考えられる。まず、600 での熱処理によって誘起された相分離の初期段階において、照射部ではB-rich相が優先的に形成される。このB-rich相の形成により、照射部のGeが非照射部へ排出され、非照射部のGe濃度は照射部よりも高くなる。600 での熱処理が十分に施されると、Ge-richな領域である非照射部から高屈折率なGeナノ粒子が析出し、照射部と非照射部間で大きな屈折率差が形成されたと推察される。また、薄膜はSiO₂によってクラディングされているため、これらの変化に外気は関与せず、薄膜内部だけの反応の結果であると考えられる。

3. 光導波路への内装

図4は、TG ($\Delta n = 1.6 \times 10^{-3}$ @ 632.8 nm)を誘起したGBSに半導体プロセスによって作製したチャネル構造にHFエッチングを施した後のSEM像である。HFエッチング前には、表面および側壁は極めて平滑であり、ドライエッチングによる側壁の荒れもほとんど認められなかったが、HF溶液でエッチングすることによってGeナノ粒子が導波路内部で周期的に析出していることが確認できる。HFエッチングを施していないチャネル構造にSiO₂ガラスをオーバクラディングし、シングルモード導波路を作製し、近赤外波長域での透過スペクトルを測

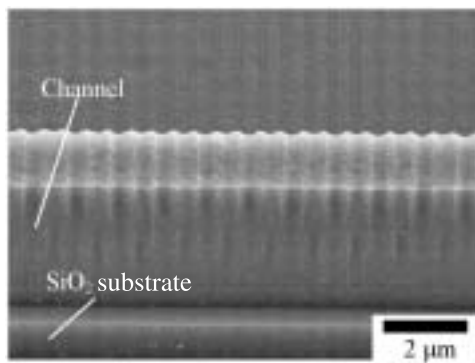


図4 ドライエッチングによって作製したチャネル構造のSEM像。HFエッチング後に観察した。

定した。TGの相互作用長は5 mm のとき、 $1.5\ \mu\text{m}$ 帯でおよそ 40 dB ものフォトニックバンドギャップが観察され、可視波長域だけでなく、近赤外波長域でも大きな Δn を示すことが確認された。また、500 までの再加熱に対しても効率が変化することは全くなく、高い安定性も確認された⁶⁾。

4. おわりに

ガラスのレーザ誘起構造変化と熱誘起相変化を利用して、Ge ナノ粒子からなるフォトニックバンドギャップ構造を形成した。レーザ光照射だけで得られる従来の光誘起グレーティングに比べて、およそ 10 倍もの屈折率差を得た。今後、このガラス系をテンプレートとして用い、希土類イオンなどを添加することで、発光特性を始めとする様々な光機能の実現が期待できる。

参考文献

1. C. L. Heng, *et. al.*, Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 4475.
2. K. O. Hill, *et. al.*, J. Lightwave Technol., **15** (1997) 1263.
3. T. Erdogan, *et. al.*, J. Appl. Phys., **76** (1994) 73.
4. H. Nishiyama, *et. al.*, Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 3734.
5. R. J. Charles, *et. al.*, J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968) 16.
6. H. Nishiyama, *et. al.*, Opt. Exp., **15** (2007) 2047.

