

光学材料への応用



大阪工業技術試験所 福味 幸平

Modification of Optical Properties by Ion Implantation

Kohei Fukumi

Government Industrial Research Institute, Osaka

Abstract

A concise review of the modification of optical properties by ion implantation method. Changes in refractive index by ion implantation are caused by the densification of matrix glass, the formation of bonding between the implanted ions and the matrix ions, the colloid particles formation and the ejection of alkali ions. Metal or semiconductor colloid particles are formed in silica glass by ion implantation. The colloid-particles-dispersed glasses prepared by ion implantation have large third order nonlinear optical properties owing to the high concentration of the colloid particles. In addition, luminescence is observed in the glass implanted with transition metals and a rare earth metal.

イオン注入法は、(1) 多量にイオンを分散させることができる、(2) 注入量を精密に制御することができる¹⁾、(3) マイクロビーム (直径数 μm) を用いることにより深さ方向のみならず、XY 方向にも位置制御して注入することができる²⁾、(4) 内部にイオンが分散するので、雰囲気と反応し易いイオンにとっては、基板ガラスが保護層として働く³⁾等の利点を持っている。これらの利点は、ガラスの光学的性質を微細なサイズで制御するのに役立ち、従ってイオン注入法は光学素子を形成するための有用な方法であると考えられる。ガラス表面の光学的性質をイオン注入法で改質した例としては、屈折率、非線形光学特性、蛍光特

性等があり、これらについて順次紹介したい。

1. 屈折率変化

ガラスにイオン注入を行うと、注入表面の屈折率が変化することが知られている。屈折率変化は、高密度化⁴⁾、特定イオンの排出^{5,6)}、注入イオンと基板イオンの間の結合形成^{4,7)}、コロイドの生成^{8,9)}等、ガラス基板の組成と注入イオンの種類に依存して種々の機構によって生じる。前者2つは、イオン注入時にガラス基板が受けた損傷が原因であり、後者2つは、注入イオンによるものと言えよう。

シリカガラスにイオン注入を行なうと、ガラス表面は高密度化し、その結果、屈折率は上昇する⁴⁾。Fig. 1¹⁰⁾に O^+ イオンを2 MeVで注入したシリカガラスの反射スペクトルを示す。ガラス表面領域の屈折率が変化しているので、干渉パター

ンが現れている。いずれの波長においても反射率は注入前の反射率より高く、屈折率が高くなっていることが分かった。この現象は、注入イオンが基板にエネルギーを落とすことが主たる原因であり、それゆえ、屈折率上昇の大きさは、注入イオンの種類によらず、ほぼ1-2%の範囲である⁴⁾。この屈折率変化は、表面から注入イオンの到達する範囲まで、場合によっては注入イオンの到達する範囲より若干内部まで、ほぼ均等に屈折率が変化する⁴⁾。

しかし、注入イオンとシリカガラスとが反応する場合や、注入イオンがガラス中でコロイドを生成する場合は状況が変わってくる。シリカガラスに N^+ イオンを注入した場合は屈折率上昇が約6%であり、基板原子と N^+ イオンの結合が屈折率上昇に寄与していると考えられている⁴⁾。シリカガラスへの N^+ 注入を利用することにより導波路形成が可能であることが示されている⁷⁾。一方、シリカガラスに Cr^+ 、 Mn^+ 、 Fe^+ イオンを高濃度 ($>10^{16}$ ions/cm²) に注入すると、これらの金属のコロイドが生成し、屈折率が5-15% ($\lambda=633$ nm) 増加する (Fig. 2)⁸⁾。特に、 Cu^+ イオンを高濃度に注入した場合に、屈折率上昇が大きい。これは、約2.2 eVに銅コロイドのプライズモン共

鳴 (Fig. 3) による吸収が生ずることが原因であると考えられている⁹⁾。屈折率の上昇は、金属コロイドの生成が原因であるため、注入量の増加とともに屈折率が増加する。

以上では、シリカガラスへの注入の場合を述べたが、アルカリ珪酸塩ガラスにイオン注入を行うと、屈折率は低下する⁵⁾。これは、アルカリ珪酸塩ガラスに正電荷を持ったイオンを注入すると、アルカリ金属イオンのような易動イオンが、ガラス化

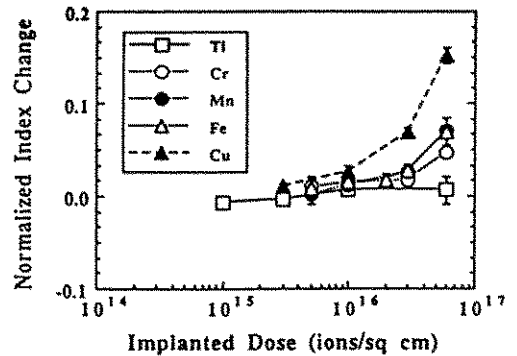


Fig. 2 Normalized change in index of refraction $\Delta n/n$ for fused silica implanted with transition metal ions at the indicated doses⁸⁾.

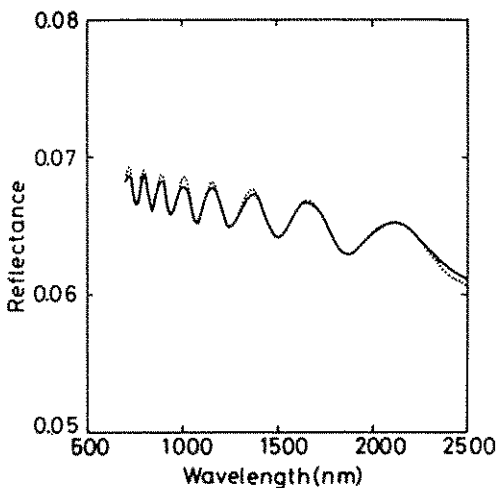


Fig. 1 Reflection spectra of 2MeV O^+ -ion-implanted silica glass after removal of the hydrocarbon layer.

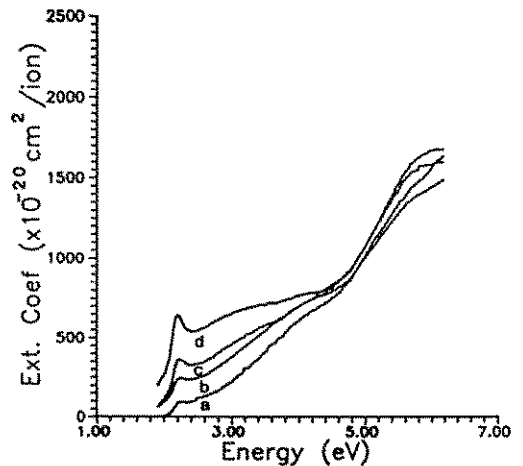


Fig. 3 Extinction coefficient as a function of energy for samples with nominal dose of 6.0×10^{16} ions/cm² for dose rate of (a) 0.7, (b) 2.6, (c) 5, and (d) 7.5 $\mu A/cm^2$ ⁹⁾.

表面から外部に排出されるためである。フッ化物ガラスに於いても、フッ素イオン等の移動による屈折率の変化が報告されている⁹⁾。

2. 非線形光学効果

金属微粒子や半導体微粒子を含むガラスは3次の非線形光学効果を示すことが知られている。シリカガラスに金や銅イオンを注入し、ガラス中に金属コロイドを生成させると、大きな3次の非線形光学効果を持つガラスが得られる^{10,11)}。これは、イオン注入法では、高濃度に金属微粒子を分散させることができるためである。Fig. 4に熱処理した金イオン注入ガラス (1.5 MeV Au⁺ イオンを試料の片面に 10¹⁷ions/cm² 注入) の可視・紫外吸収スペクトルを示す¹⁰⁾。このガラスにおいて金原子の分布している幅は、Fig. 5に示した RBS スペクトルから分かるように約 190 nm である。このように薄い層にも関わらず、高濃度に金微粒子が分散しているため、約 525 nm に金微粒子の表面プラズモンによる吸収が観察される。このガラスの3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ ($\lambda=532$ nm, パルス幅 9 ns) は約 10⁻⁷ esu であり、通常の溶融法で作製された金微粒子分散ガラスの値 (10⁻¹¹~10⁻¹³ esu) に比べ著しく大きな値である。金微粒子以外についても、160 keV で Cu⁺ を試料の両面に 6×10¹⁶ ions/cm² 注入したシリカガラスにおいて、非線形屈折率 n^2 ($\lambda=532$ nm, パルス幅 100 ps) は 10⁻⁵ esu であると報告されている¹¹⁾。

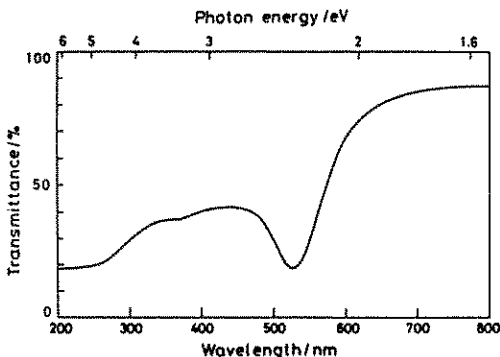


Fig. 4 UV-visible absorption spectrum of the Au colloid particles dispersed silica glass.

更に、イオン注入により、ガラス中に半導体微粒子を形成することも可能である。P⁺ イオンをシリカガラス中に注入することにより、P の非晶質微粒子がガラス中に生成し、しかも高い非線形光学特性 ($\chi^{(3)}=10^{-6}$ esu) を示すことが報告されている³⁾。また、Cl²⁺ イオンと Cu²⁺ イオンを共注入することにより、CuCl 微粒子をガラス中に形成することもできる¹²⁾。

イオン注入法によってコロイドを形成する際には、イオン注入量と注入エネルギーが重要になる。シリカガラスに Ag⁺ イオンを加速エネルギー 120 keV, 注入量 5×10¹⁶ ions/cm² の条件で注入した場合¹³⁾や、リチウムアルミノ硅酸塩ガラスに Ag⁺ イオンを 275 keV, 注入量 1×10¹⁶ ions/cm² の条件で注入した場合¹⁴⁾には、Ag 金属コロイドの生成が紫外吸収スペクトルで認められる。しかし、シリカガラスに Ag⁺ イオンを 1.5 MeV, 1×10¹⁶ ions/cm² の条件で注入した場合には、コロイド生成が認められなかった¹⁵⁾。これは、注入エネルギーが高い場合、注入イオンの深さ方向に対する分布が広がってしまい、局所的な注入イオン濃度が低下するためと考えられる。Fig. 6に、シリカガラスに Ag⁺ イオンを 1.5 MeV, 1×10¹⁶ ions/cm² の条件で注入した場合の、Ag 原子の状態と濃度

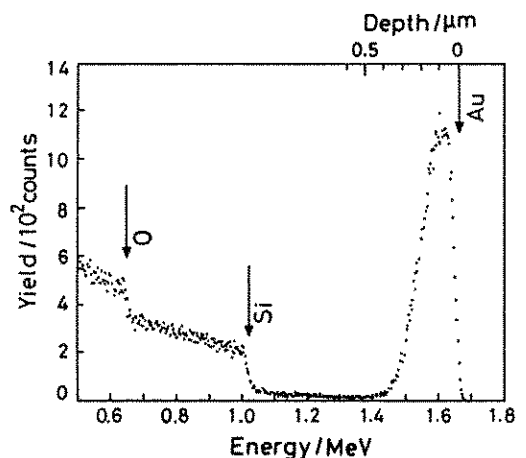


Fig. 5 Rutherford backscattering spectrum of the Au colloid particles dispersed silica glass. The arrows represent the surface of the sample.

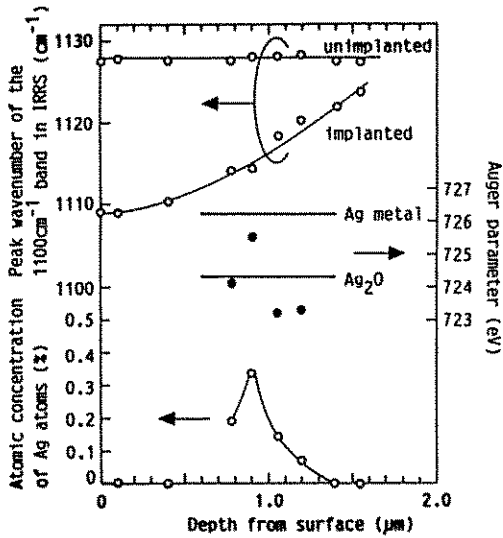


Fig. 6 The depth profiles of the Ag atomic concentration estimated from ESCA, the Auger parameter of Ag atoms (binding energy of $Ag3d_{5/2}$ + kinetic energy of $Ag M_4N_{45}N_{45}$) and the peak wavenumber of the 1100 cm^{-1} band in infrared reflection spectra.

の関係を示す。濃度が高い所で Ag 金属が生成していることがわかる。コロイドの粒子径が注入イオンの局所濃度に依存することは Cu コロイドにおいて TEM 観察により直接観察されている¹⁹⁾。注入量が高いほど、金属コロイドが生成し易いことは、 Fe^+ を注入したシリカガラスにおいて確認されている¹⁷⁾。Au の場合でも同様であり、Fig. 7 に示すように、注入量が高いほど、Au コロイドの吸収強度が放物線状に増加しているのがわかる¹⁸⁾。

3. ルミネッセンス

レーザー誘起の発光を持つ材料は、固体レーザー用材料として期待できる。Er⁺ イオン及び Ti⁺ (Cu⁺, Bi⁺) イオンを注入したガラスについて発光 (蛍光) 特性が調べられている。2.9 MeV Er⁺ イオンを 3.4×10^{15} 及び 3.4×10^{16} ions/cm² 注入したシリカガラスにおいて、約 1540 nm にピークをもつ発光 (励起光 488 nm) が観察されてい

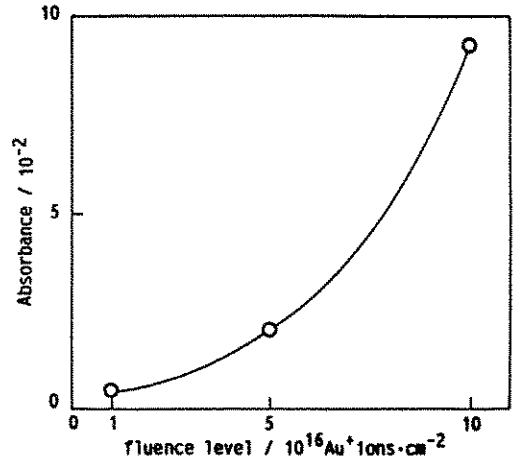


Fig. 7 Absorbance of a shoulder at 500 nm in UV-visible absorption spectra of as-implanted glasses.

る^{19,20)}。注入量の増加により発光強度が大きくなり、かつ蛍光寿命は短くなる。一方、熱処理を行うと発光強度は大きくなるものの、寿命は長くなることが報告されている。160 keV Ti⁺ を注入したシリカガラスにおいては 650 nm 付近にピークを持つ発光 (励起光 532 nm) が観察されている¹¹⁾。Cu⁺ 及び Bi⁺ イオンを注入した試料についても Ti⁺ と同様の発光が観察されると報告されている。この発光は、イオン種に依存しない過程により生じると考えられている。

4. 最後に

イオン注入法は、純度・濃度・位置の制御性の良さがあり、光学的性質の精密な改善に有効な手法である。しかし、限られた種類のガラスに、限られた種類のイオンしか注入していないのが現状である。更に、種々のガラスに、種々のイオンを、種々のエネルギーで注入することにより新しい展開がはかれるものと期待している。また、注入装置のエンドポートが進歩したこともあり、面積の大きいもの、粉末、繊維等への注入も可能であり、このことによっても新しい展開が開けるものと期待している。

参考文献

- 1) H. Ryssel and I. Ruge, Ion Implantation, John-Wiley & Sons, Chichester, 1986
- 2) Y. Horino, A. Chayahara, M. Kiuchi, K. Fujii, M. Satou and M. Takai, Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) 2680
- 3) 細野秀雄, 阿部良弘, 中村新男, 第33回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集, 1992, 東京, p. 65
- 4) A. P. Townsend and A. P. Webb, J. Phys. D, **9** (1976) 1343
- 5) F. Geotti-Bianchini, P. Polato, S. Lo Russo and P. Mazzoldi, J. Am. Ceram. Soc. **67** (1984) 39
- 6) G. Battaaglin, R. Bertinello, A. Boscolo-Boscolletto, F. Caccavale, P. Mazzoldi and P. Polato, J. Non-Cryst. Solids, **111** (1989) 36
- 7) I. K. Naik, Appl. Phys., **43** (1983) 519
- 8) R. F. Haglund Jr., H. C. Mogul, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, J. Non-Cryst. Solids, **130** (1990) 326
- 9) R. H. Magruder, III, R. A. Zuhr and R. A. Weeks, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **B59/60** (1991) 1308
- 10) K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, J. Hayakawa and M. Satou, Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L742
- 11) K. Becker, L. Yang, R. F. Haglund, Jr., R. H. Magruder, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **G59/60** (1991) 1304
- 12) 福味幸平, 茶谷原昭義, 北村直之, 赤井智子, 藤井兼栄, 早川惇二, 佐藤守, 第31回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, 1993, 仙台, p. 136
- 13) G. W. Arnold and J. A. Borders, J. Appl. Phys., **48** (1977) 1488
- 14) F. Yang, Acta Optica Silica, **9** (1989) 1037
- 15) K. Fukumi, A. Chayahara, J. Hayakawa and M. Satou, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **201** (1991) 241
- 16) H. Hosono, H. Fukushima, Y. Abe, R. A. Weeks and R. A. Zuhr, J. Non-Cryst. Solids, **143** (1992) 157
- 17) A. Perez, M. Treilleux, T. Capra and D. L. Griscom, J. Mat. Res., **2** (1987) 910
- 18) K. Fukumi, A. Chayahara, M. Adachi, K. Kadono, T. Sakaguchi, M. Miya, Y. Horino, N. Kitamura, J. Hayakawa, K. Fujii and M. Satou, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **235** (1992) 389
- 19) A. Polman, D. C. Jacobson, A. Lidgard, J. M. Poate and G. W. Arnold, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., **B59/60** (1991) 1313
- 20) A. P. Polman, A. Lidgard, D. C. Jacobson, P. C. Becker, R. C. Kistler, G. E. Blonder and J. M. Poate, Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 2859

〔筆者紹介〕

福味 幸平 (ふくみ こうへい)

昭和63年 京都大学工学研究科博士後期課程修了
同 年 大阪工業技術試験所に入所
主任研究官, 工学博士