

金微粒子/ガラス複合薄膜の非線形光学特性

松下電器産業(株) 研究本部

棚 橋 一 郎

Nonlinear Optical Properties of Gold Particle/Glass Composite Thin Films

Ichiro Tanahashi

Corporate Research Division, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1. はじめに

電場強度の大きなレーザー光を物質に照射すると、物質の分極が光の強度の2乗または3乗に依存して変化する、いわゆる非線形光学効果が見えるようになる。このような効果を示す材料の中で、3次非線形光学材料は、特に将来の光スイッチや光変調器等の光デバイスへの応用が期待されている。3次非線形光学特性の大きな材料として、半導体超格子、半導体微粒子、金属微粒子およびパイ電子系有機材料が知られており、国内外で研究開発が行われている。特に、半導体レーザーの出力で駆動する導波路型光スイッチを実現するために必要とされる材料特性は、(1)大きな3次非線形光学感受率、 $\chi^{(3)} > 10^{-7}$ esu、(2)速い非線形応答速度、 $\tau < 1$ ps、そして(3)小さな吸収係数、 $\alpha < 100$ cm⁻¹、であると考えられている。

本稿では、本特集に関連する金微粒子を用いた3次非線形光学材料の最近の研究開発動向と、我々が開発してきたスパッタ法による金微粒子/ガラス複合薄膜の作製と非線形光学特性

について概説する。

2. 金微粒子分散非線形光学材料

現在、金 (Au)、銀 (Ag) または銅 (Cu) 微粒子をガラスに分散した複合材料が、3次非線形光学材料として盛んに研究されている。これは、上記金属微粒子が古くから様々の分野で研究され、物理的あるいは化学的特性が良く分かっていること、並びに微粒子の表面プラズモンによる明瞭な光吸収が紫外から可視領域に存在することによって考えられる。また、金属微粒子を分散するマトリックス材料としては、光学的に広い波長範囲で透明なガラス、セラミックスあるいは高分子が用いられている。しかしながら、このような複合材料の特性を実用レベルにまで高めるには、金属微粒子の粒径や濃度の制御及び微粒子とマトリックスの最適な組み合わせの選択等を行う必要がある。このような複合材料の特性を向上させるため、(1)溶融・急冷法^{1),2)}、(2)ゾルーゲル法³⁾、(3)イオン注入法⁴⁾そして(4)スパッタ法⁵⁾等の方法により材料の作製が検討されている。以下に、それぞれの作製方法について概説する。

2.1 熔融・急冷法

熔融・急冷法による Au 微粒子分散ガラスの作製は歴史的に最も古くから行われ、この種のガラスは、鮮やかな赤紫色を呈することから中世ヨーロッパのステンドグラスや陶磁器の絵付けに使用されてきた。また、現在では色ガラスフィルター等の光学部品に使用されている。具体的な Au 微粒子分散ガラスの作製は、まず、ガラスマトリックスの原料となる SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O 等と微量の Au を混合し、白金製の坩堝に入れ 1000°C 以上の温度で熔融する。その後、融液をツインローラーにより超急冷しガラス化する。さらに、得られたガラスを再度、ガラスの軟化点近傍温度で熱処理し、ガラス中に溶解している Au イオンを析出させて金属状態の微粒子を形成する。微粒子の大きさや濃度は、マトリックスとなるガラスの組成、熱処理の温度や時間に依存することが知られている。このようなガラスは、大きなものを均一に作製することができる利点がある。しかしながら、ガラスに対する Au の溶解度が低いため、Au 微粒子の含有量が固溶限界 ($\sim 10^{-4} \text{ vol}\%$) で制限されるため、Au を高濃度に分散したガラスを作製することが難しい。従って、3 次非線形光学感受率を 10^{-11} esu 以上に大きくすることが困難である。

2.2 ソルゲル法

ソルゲル法は、金属アルコキシド溶液の加水分解反応により溶液からガラスを作製する手法として良く知られている。工業的にもガラスファイバーや反射防止ミラーの作製に広く用いられており、バルク状あるいは薄膜状等、種々の形状のガラスを作製することができる。この方法による Au 微粒子分散ガラス薄膜の作製は、最初に、テトラエトキシオルソシリケート (TEOS) と塩化金酸、溶媒としてのエタノール、水、及び少量の塩酸を触媒として加えゾルを作製する。そして、このゾル液に石英基板をディップして引き上げ、乾燥してゲル化した薄膜を形成し、さらに、熔融・急冷法と同様に薄

膜を熱処理することによりガラス中に溶解している Au を析出させて金属状態の微粒子を形成する工程からなる。薄膜の厚みはディップコーティング時の基板の引き上げ速度により、また、微粒子の大きさは熱処理温度により制御できる。この方法は、大がかりな装置を必要とせず Au 微粒子分散ガラスを作製できる長所がある。しかしながら、高濃度の Au を均一に含有したゾル溶液の作製が困難なため、熔融・急冷法と同様、ガラス中の Au 微粒子の含有量を高めることができない。同方法により作製された Au 微粒子分散ガラスの 3 次非線形光学感受率としては、 10^{-9} esu が報告されている。

2.3 イオン注入法

イオン注入法は、主に半導体のドーピングに用いられる技術であるが、このような方法を用いてガラス中に Au 微粒子を分散させることができる。この方法の特長は、種々のマトリックス材料に微粒子を分散することが可能で、イオン注入後の熱処理により、微粒子の粒径を制御することにある。しかしながら、通常のドーピングと比較すると注入量が非常に多いため ($\sim 10^{17} \text{ dose}$)、基板への歪み等のダメージが残る上に、高価で大がかりな装置が必要である。3 次非線形光学感受率としては、 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ esu}$ が報告されている。

2.4 スパッタ法

スパッタ法は、薄膜を作製する技術として良く知られている。特に高周波スパッタ法では、絶縁物や高融点物質でも容易に薄膜化することができる。また、基板上に金属薄膜を形成する時、蒸着の初期段階で島状の金属微粒子が形成されることが知られている。このような現象を利用して、金属と、マトリックスとなるガラスとのスパッタ条件を制御することにより、ガラスに高濃度な金属微粒子を分散した複合材料が作製できる。スパッタ法により作製した Au 微粒子分散シリカガラス複合薄膜の詳細について次章に述べる。

3. Au 微粒子/シリカガラス (Au/SiO₂) 複合薄膜材料

図1に、複合薄膜作製過程の概念図を示す。基板上に金属薄膜を形成する場合、その初期過程において、島状成長物質（微粒子）が形成され（Volmer-Weber 型の成長機構）（図1の(1), (2)），さらにマトリックスとなるガラスの蒸着により微粒子を埋め込み固定する(3)。このような、Au の島状成長とガラスとの薄膜成長を交互に繰り返すことによって（図1の(2)～(5)），ガラス中に高濃度な Au 微粒子を埋め込んだ積層構造(4)を有する複合薄膜が作製できる。

3.1 Au/SiO₂ 複合薄膜の作製と評価方法

複合薄膜は、多元スパッタ装置を用いて、Au と SiO₂ ターゲットから合成石英ガラス基板に交互に蒸着して作製した。また、薄膜の分析は、電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA)、波長分散 X 線分光法 (WDX)、X 線光電子分光 (XPS)、X 線回折 (XRD)、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により行い、SiO₂ マトリックスに Au 微粒子が分散して存在していることが分かった。また、光学特性は光吸収スペクトルの測定、3 次非線形光学感受率は前

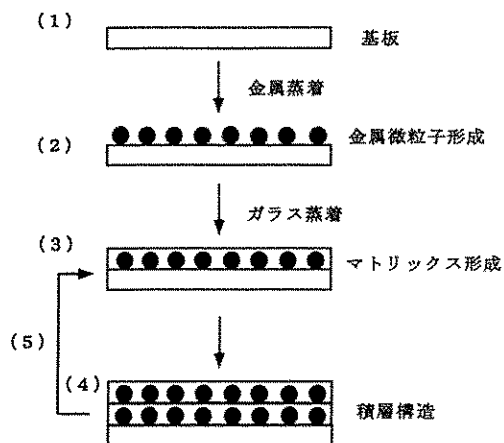


図1 スパッタ法による金属/ガラス複合薄膜作製の概念図

方入射型 2 ビーム縮退四光波混合法、非線形応答速度はポンプ-プローブ法によりそれぞれ室温で測定した。

図2は、as-deposited の複合薄膜の典型的な断面 TEM 写真を示す。30 層の Au 微粒子層（粒径 3～5 nm の Au 微粒子が見られる）が SiO₂ 層にサンドイッチされていることが観察できる。また、右上に挿入した写真は複合薄膜の電子線回折パターンであり、SiO₂ のアモルファス相に起因するハローと立方晶系 Au に帰属できるブロードな回折リングが見られる。このことから Au 微粒子径は小さく、また微粒子が薄膜中で配向せずにランダムに存在していることがわかる。このように、従来の熔融法で作製された Au 微粒子分散ガラスと比較して Au の分散濃度が 4 桁以上大きく（～9.3 at%），均一な粒径の微粒子を作製できることが分かる。

3.2 Au/SiO₂ 複合薄膜の非線形光学特性

図3に Au/SiO₂ 複合薄膜（膜厚：770 nm）の光学吸収スペクトルを示す。測定した試料は

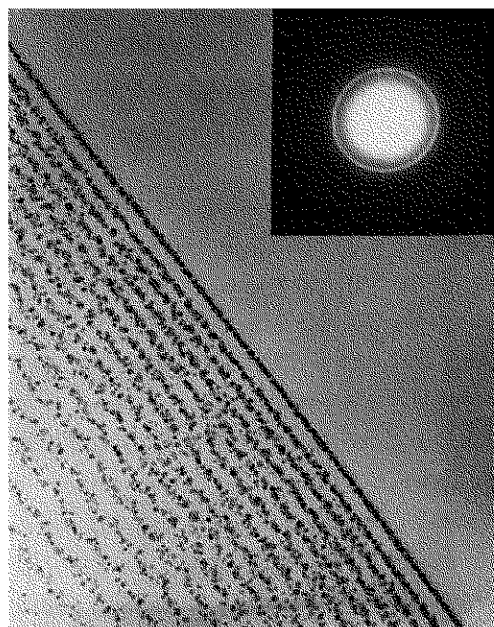
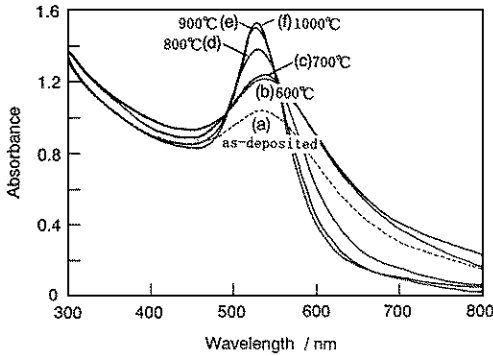


図2 Au/SiO₂ 複合薄膜 (as-deposited) の断面 TEM 写真と電子線回折パターン

図3 Au/SiO₂ 複合薄膜の光学吸収スペクトル

(a) : as-deposited, (b) : 600°C, (c) : 700°C, (d) : 800°C, (e) : 900°C, (f) : 1000°Cでそれぞれ1時間空気中で熱処理したものである。as-depositedの複合薄膜は暗紫色を呈し熱処理により薄い紫色に変化した。熱処理温度とともに、Au微粒子の平均粒径は、3.4 nm から 10.5 nm へと成長した。図中、Au 微粒子の表面プラズモン吸収による吸収ピークが 528~544 nm に見られる。吸収ピークの低波長領域に見られる吸収は、Au の価電子帯である d レベルからフェルミ面へのバンド間遷移によるものである。微粒子の粒径が増大するにしたがい、ピークの半値全幅 (FWHM) は 130 nm から 80 nm へと減少した。

図4は、Au を 8.0 at% (3.1 vol%) 含んだ複合薄膜を 900°C で 30 時間熱処理した試料についての吸収スペクトルと 3 次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の波長依存性を示したものである。 $\chi^{(3)}$ は、光源にエキシマレーザ励起の色素レーザ、パルス幅 : 20 ns の光源を用いて測定した。図より、 $\chi^{(3)}$ は吸収波長ピーク近傍で共鳴的に増大し最大値を示すことが分かる。従って、表面プラズモン吸収に寄与する電子が 3 次非線形効果を発現させていることが分かる。また、薄膜の $\chi^{(3)}$ は 10^{-7} esu 以上を示し、この値は従来の溶融法で作製された Au 微粒子分散ガラスのそれと比較して 4 桁以上大きな値である。また、 $\chi^{(3)}$ の粒径依存性を検討したところ、粒径が

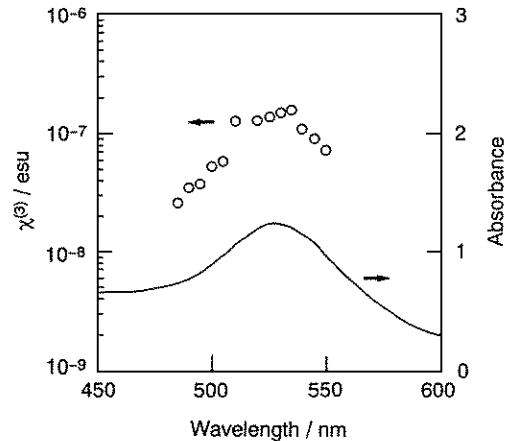
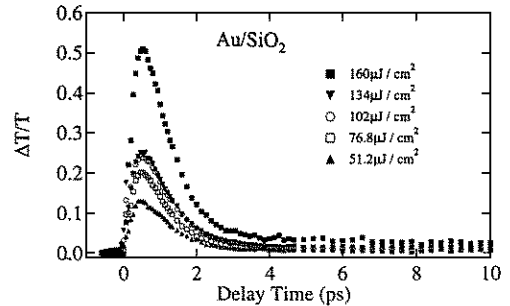
図4 Au/SiO₂ 複合薄膜の吸収スペクトルと $\chi^{(3)}$ の波長依存性

図5 非線形応答速度 (ポンプ-プローブ法でのプローブ光の時間変化)

3.0 nm から 7.3 nm になるに従い増大することが分かった。これは、局所電場効果を用いた理論予測と良く一致した⁵⁾。

ポンプ-プローブ法での遅延時間に対するプローブ光の典型的な時間減衰を図5に示す。測定は、フェムト秒パルスレーザ (Ti³⁺:Al₂O₃:波長 800 nm) を再生増幅することにより、パルス幅 100 フェムト秒、パルスエネルギー 1 mJ のパルス光を光源とし、このパルス光を二つに分け、一方をポンプ光にもう一方を白色光化してプローブ光として行った。図よりプラズモンピーク波長における複合薄膜の非線形応答速度は励起光強度が 51~160 $\mu\text{J cm}^{-2}$ において 1~4 ps と超高速であることが分かっ

た。このように、スパッタ法で作製した Au/SiO₂ 複合薄膜は、吸収係数が大きい（数万 cm⁻¹）という欠点があるが、大きな 3 次非線形光学感受率と速い応答速度を示し、また薄膜状であるためデバイス応用にも有利であると考えられる。

4. ま と め

Au 微粒子分散ガラス複合材料の種々の作製方法について、また、スパッタ法により作製した Au/SiO₂ 複合薄膜の作製と 3 次非線形光学特性について紹介した。複合薄膜中の Au 微粒子濃度は従来のガラスに比較して 4 桁高く、これに対応して 3 次非線形感受率も 4 桁大きくすることができた。また、非線形応答速度は、数ピコ秒以下と超高速であることもわかつ

た。

近い将来、このような複合薄膜材料を用いた光スイッチ等の次世代光デバイスが実現されることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis and U. Kreibig, Appl. Phys. A47 (1988) 347.
- 2) M. J. Bloemer, J. W. Haus and P. R. Ashley, J. Opt. Soc. Am. B7 (1990) 790.
- 3) J. Matsuoka, R. Mizutani, S. Kaneko, H. Nasu and K. Kamiya, J. Ceram. Soc. Jpn 100 (1992) 599.
- 4) R. H. Magruder, Li. Yang, R. F. Haglund, Jr, C. W. White, Lina Yang, R. Dorsinville and R. R. Alfano, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1730.
- 5) I. Tanahashi, Y. Manabe, T. Tohda, S. Sasaki and A. Nakamura, J. Appl. Phys. 79 (1996) 1244.