

金属微粒子分散非線形光電子材料

HOYA 株式会社 R & D センター

近 江 成 明

Metal nanoparticle-dispersed optical nonlinear materials

Shigeaki Omi

HOYA corporation, R & D Center

1. はじめに

情報の大容量化にともない、Tbit/s 級 (1 T (テラ) = 10^{12}) の超高速処理が可能な全光学情報処理への期待が高くなっている。この全光学型情報処理デバイスに利用される 3 次の非線形光電子材料として、直径が 10 nm 程度のナノ微粒子を透明マトリックス中の分散した材料が、高い非線形性と比較的速い応答を示すことから注目を集めている¹⁾。既に、従来から色フィルターとして用いられていた $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0-1$) 半導体などのナノ微粒子を分散したガラスにおいて、光双安定素子²⁾や導波路素子における光スイッチ動作³⁾が報告されている。しかしながら、これらの非線形動作には極めて強力なレーザー光が必要であり、実用には非線形特性を桁単位で向上することが求められる。

われわれは、ナノ微粒子を高濃度に分散した非線形ガラス材料の作製技術を開発し、非線形性発現機構を検討してきた。その結果、ナノ微粒子物質として金属を選択し、非線形応答時間を実測するとともに、非線形効率 ($|\chi^{(3)}|/\alpha$,

$|\chi^{(3)}|$; 3 次の非線形感受率, α ; 光吸収係数) の向上を実現した。本解説では、金属微粒子分散材料の非線形応答と非線形効率の向上について述べる。

2. 非線形応答

金属微粒子分散材料の非線形応答は ps オーダーと云われてきた⁴⁾が、実際の値は不明であった。そこで、名古屋大学理工科学総合研究センター・中村新男教授との共同研究により、fs 過渡吸収法を用いて Cu 微粒子分散ガラスの非線形応答を実測した⁵⁾。ポンプ光の入射により表面プラズモン吸収ピークの幅が広くなり (幅広化)、ピーク位置の近傍では吸収が減少し、吸収ピークの周辺側では逆に吸収が増加した。この幅広化は、光励起により金属微粒子中に発生した熱電子により電子-電子散乱が増大し、表面プラズモン共鳴が攪乱されたことに起因すると考えられる。熱電子は電子-格子相互作用により格子にエネルギーを転移して消失する。従って、このエネルギー転移に依存して、表面プラズモン共鳴は回復すると推定される。

図 1 に、吸収ピーク位置における光学濃度 (OD) の時間変化から求めた非線形応答時間 (τ) を示す。●プロットは τ の実測値、実線

〒196-8510 東京都昭島市武蔵野 3-3-1
3-3-1, Musashino, Akishima-shi, Tokyo, 196-8510 Japan
TEL 042-546-2744
FAX 042-546-2742
E-mail: omi@rdc.hoya.co.jp

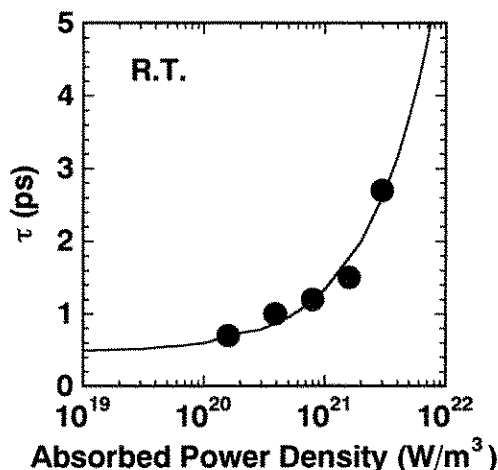


図1 fs 過渡吸収法を用いて測定した Cu 微粒子分散ガラス

(組成: 50BaO·50P₂O₅+6SnO·6CuO mol%, 分散 Cu 微粒子の平均半径: 4.0 nm, 体積分率: 1.4×10⁻³) の非線形応答時間 (τ)

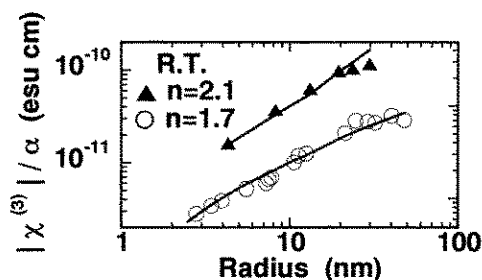
は電子-格子相互作用に基づいた計算結果である。なお、横軸の吸収光強度 (Absorbed Power Density) は微粒子 1 ケが吸収する光強度である。この結果から、非線形応答は電子-格子相互作用に従い、吸収光強度の減少にともない τ が短縮することがわかった。今回の実測値は τ=0.7 ps であったが、実用レベル (半導体レーザー光強度) では τ=0.5 ps が期待できる。

3. 非線形効率 ($|\chi^{(3)}|/\alpha$) の向上

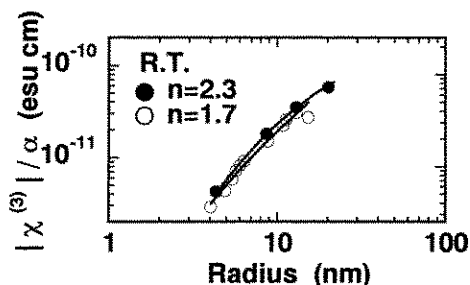
金属微粒子分散材料では、金属微粒子は異なった誘電率を有するマトリックスに囲まれている。従って、誘電的な閉じ込めにより金属微粒子の電場 (局所電場) は増大する⁴⁾。この局所電場集中効果により、表面プラズモン共鳴における非線形効率 ($|\chi^{(3)}|/\alpha$) は式(1)で表されることが考えられる。

$$|\chi^{(3)}|/\alpha = 9c \cdot n^5 \cdot \omega_s^{-1} \cdot |\epsilon_m''|^{-3} \cdot |\chi_m^{(3)}| \quad (1)$$

ここで、c は光速、n はマトリックス屈折率、 ω_s は表面プラズモン周波数、 ϵ_m'' は金属微粒子の



(1) Cu 微粒子分散ガラス



(2) Ag 微粒子分散ガラス

図2 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の微粒子半径依存性

プロット点は表面プラズモン共鳴吸収ピーク波長での $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 実測値、直線は式(1)から求めた計算値である

誘電率の虚部、 $\chi_m^{(3)}$ は金属微粒子自身の非線形感受率である。

図2に $|\chi^{(3)}|/\alpha$ と微粒子半径との関係を示す⁶⁾。プロット点は表面プラズモン共鳴吸収ピーク波長での $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の実測値、直線は式(1)から求めた計算値である。Cu 微粒子分散ガラス、Ag 微粒子分散ガラスとともに、実測値は計算値に一致した。従って、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ が局所電場集中効果に従って増大することが証明された。

図3に $|\chi^{(3)}|/\alpha$ のマトリックス屈折率依存性をまとめる。実線は式(1)から求めた計算値、プロット点は $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の実測値である。Cu 微粒子分散ガラスの場合には、屈折率の増大により $|\chi^{(3)}|/\alpha$ が増加したが、Ag 微粒子分散ガラスの場合には、屈折率による変化は認められなかった。式(1)より、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は n^5 に比例するはずである。しかし、n の増大にともな

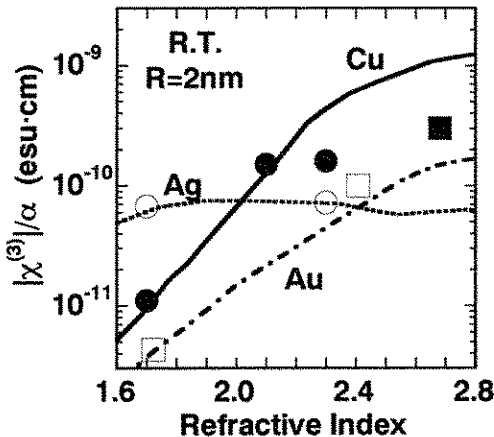


図3 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ のマトリックス屈折率依存性
プロット点は表面プラズモン共鳴吸収ピーク波長での $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 実測値、直線は式(1)から求めた計算値である

い表面プラズモン共鳴吸収ピークが長波長側にシフトする。このレッドシフトにより、Cu 微粒子の $|\epsilon_m''|$ は減少するが、Ag 微粒子の $|\epsilon_m''|$ は増大する。Ag 微粒子の場合、表面プラズモン共鳴吸収ピークのレッドシフトにより、 $|\epsilon_m''|^{-3}$ は $1/5$ となり屈折率の増大による寄与がキャンセルされた。

$n=2.3$ の Cu 微粒子分散ガラスの場合、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 実測値は計算値の $1/4$ 程度となった。この差異は、Cu 微粒子自身の非線形感受率 ($|\chi_{\text{dis}}^{(3)}|$) の低下によると考えられる。Cu 金属の場合、フェルミ準位の下方 2.15 eV 域に d バンドに起因する大きな電子の状態密度ピークが存在する。例えば、 1.98 eV エネルギーの光 (波長: 626 nm) により、d バンド電子がフェルミ準位に励起される内部バンド間遷移が実測されている⁷⁾。 $n=1.7$ および $n=2.1$ の Cu 微粒子分散ガラスの場合、プラズモン吸収ピーク位置は 1.98 eV よりも高エネルギー側であり、このエネルギーのレーザー光の照射によりバンド間遷移も起こる。一方、 $n=2.3$ の Cu 微粒子分散ガラスの場合、プラズモン吸収ピーク位置は 1.98 eV よりも低エネルギー側になり、バンド間遷移が減少すると考えられる。こ

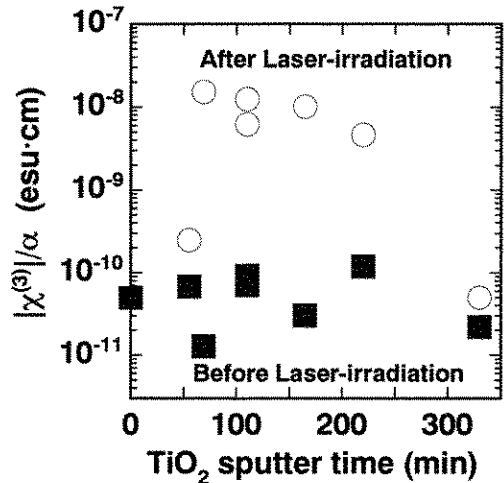


図4 ボンバードメント試料 (ナノ微粒子: Au, マトリック: TiO_2) の $|\chi^{(3)}|/\alpha$
■プロットはボンバードメント試料の $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 実測値,
○プロットはレーザー光照射 (強度: 5 MW/cm^2 , 照射時間: 15 分) 後の $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 実測値

の様に、内部バンド間遷移が $|\chi_{\text{dis}}^{(3)}|$ に強く影響することがわかった。

一方、図3中の■プロットは、交互スパッタ装置を用いて作製した Au 微粒子分散ルチル型 TiO_2 結晶薄膜材料の結果である。この試料は、 TiO_2 単結晶基板を温度 600°C に加熱しながら、 TiO_2 マトリックス層と Au 微粒子層とを交互に 11 層堆積して作製した。ケイ光 X 線分析の結果、薄膜中の Au 量はスパッタ量の $1/5$ であり、TEM 観察の結果、Au 微粒子の層構造は認められなかった。これらの結果から、Au 微粒子は、スパッター中、 TiO_2 粒子やプラズマ中の Ar イオンなどの衝撃により削り取られたと考えられる (ボンバードメント現象)。しかしながら、 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は、局所電場集中効果の予測曲線 (実線) よりも 1.5 倍ほど高い結果となった。Au 微粒子のボンバードメントが、 $|\chi_{\text{dis}}^{(3)}|$ の向上に寄与すると期待された。

図4に、ボンバードメント試料の $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を■プロットで示す。 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は、 TiO_2 マトリックス膜厚 (ボンバードメントの進行) には

依存せずほぼ一定あった⁸⁾。この結果から、Au 微粒子ボンバードメントのみでは $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 向上大が起こらないことがわかった。一方、これらの試料にレーザを光照射することにより $|\chi^{(3)}|/\alpha$ が大幅に向上することが認められた⁸⁾。5 MW/cm²強度のレーザ光を照射した後の $|\chi^{(3)}|/\alpha$ を、図4中に○プロットで示す。レーザ光照射によりボンバードメントを受けた試料の $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は2桁近く向上した。一方、ボンバードメントが少ない試料(TiO₂スパッター時間<60 min. 試料)や多い試料(TiO₂スパッター時間>300 min. 試料)では、レーザ照射による $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 向上は少ない。この様に、Au 微粒子の状態により、レーザ照射効果の発現が異なる。このレーザ光照射による非線形効率向上の原因については不明であるが、微粒子の質改善が主因と考えられる。

なお、ボンバードメント試料中のAu 微粒子はTiO₂マトリックスから露出しているため、局所電場集中効果が弱い。そこで、基板加熱なしの条件でTiO₂をスパッター成膜して、Au 微粒子をTiO₂マトリックス(屈折率=2.0)で被覆した。 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は、局所電場集中効果による予測とおりに向上し、 8×10^{-7} esu·cm となった。この試料の非線形応答時間は2 ps 程度であり、非線形応答の悪化は認められなかった。

さらに、Pt 微粒子分散TiO₂薄膜においても、レーザ照射により $|\chi^{(3)}|/\alpha$ が桁単位で向上した。光通信波長域(1.3 μ m 帯, 1.5 μ m 帯)における $|\chi^{(3)}|/\alpha$ の推定値は 10^{-8} esu·cm 以上であり、光通信システムでの応用が期待され

る。

4. おわりに

金属微粒子分散材料について、非線形応答を実測するとともに、非線形効率($|\chi^{(3)}|/\alpha$)の桁単位での向上を実現した。 $\tau=0.7$ ps, $|\chi^{(3)}|/\alpha=8 \times 10^{-7}$ esu·cm は、ともに、現状では最高レベルの特性と考えられる。加えて、デバイス動作の基礎となる屈折率の非線形高速応答を実証しており、全光情報処理の基本的な要件は確立したものとする。今後、半導体レーザ一級パワーでのTbit/s 級超高速処理への実用化が期待される。

本成果の一部は、産業科学技術研究開発制度の一環として、(財)化学技術戦略推進機構を通じて、新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) R. K. Jain et al., J. Opt. Soc. Am., 73 (1983) 647.
- 2) J. Yumoto et al., Opt. Lett., 12 (1987) 832.
- 3) G. T. Stegeman et al., J. Opt. Soc. Am., B6 (1989) 652.
- 4) F. Hache et al., J. Opt. Soc. Am. B3 (1986) 1647.
- 5) T. Tokizaki et al., Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 941.
- 6) S. Schmitt-Rink et al., Phys. Rev. B35 (1987) 8113.
- 7) K. Uchida et al., J. Opt. Soc. Am. B11 (1994) 1236.
- 8) G. L. Eesley et al., Phys. Rev. B33 (1985) 2144.
- 9) O. Maruyama et al., J. Non-Crystalline Solids へ投稿中.