

CdTe 超微粒子分散ガラスの作製とその光学特性

日本板硝子株式会社
技術研究所関西研究センター
*技術研究所筑波研究センター

小山 正・常友 啓司*・今西 秀樹*

Fabrication of CdTe doped glass and their NLO properties

Tadashi Koyama, Keiji Tsunetomo, Hideki Imanishi

Technical Research Laboratory, Kansai Research Center

*Tsukuba Research Center, Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

1. はじめに

半導体、金属の超微粒子などの材料をガラス中に分散させ、高い非線形感受率を示す材料を得ることを目指し、工業技術院産業科学技術研究開発制度のもとで「非線形光電子材料の研究開発」を行ってきた。ここでは特に CdTe 超微粒子分散ガラスの作製方法、光学特性を中心に研究成果を紹介する。

2. レーザ蒸発法による超微粒子分散ガラスの作製と非線形光学特性

CdTe はバルク単結晶で 800 nm 付近にバンドギャップを持ち、非線形性の高い波長が半導体レーザの波長と一致する可能性が高く、将来的な応用における光源との相性という観点よりこの材料を中心研究を進めた。材料化にあたっては、量論比を保ったまま微結晶化することが重要である。我々は、材料を瞬間的に蒸発・凝

固させ、量論比を保ったまま微結晶化させることを念頭に置き、パルス YAG レーザ（波長 = 532 nm）蒸発を利用した。CdTe 材料の超微粒子作製を試みたところ、数 nm から 10 数 nm の粒径の単結晶粒子が得られた。粒径は雰囲気ガスの圧力、レーザエネルギーによりコントロールできることがわかった¹⁾。

レーザ蒸発用のチャンバー内で得られた超微粒子を、ガラスマトリクスに埋め込むことを検討した。その方法は、図 1 に示すように、超微粒子をガラス基板上に付着させ、その後、ガラス材料の堆積を行い、操作を繰り返すことにより有効な厚さの分散材料を得るというものである。ガラスのマトリクスの作製方法として、TEOS-CVD 法を用いた。我々は、この手法を交互堆積法と呼んできたが、この手法によって得られた微粒子分散薄膜断面の透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。直径 3 nm 程度の超微粒子が層状にガラスマトリクス中に形成されていることがわかる^{2),3)}。

一方、チャンバー内での微粒子の捕集位置によって、平均粒径、粒径分布が違うことを見いだした。これは一種の分級効果であり、非線形性の向上に結びつけられる。

〒664-8520 兵庫県伊丹市鴻池字街道下 1 番
日本板硝子株式会社 技術研究所 関西研究センター
TEL 0727-81-0081
FAX 0727-79-6906
E-mail: nsg10588@taxp2.co.jp

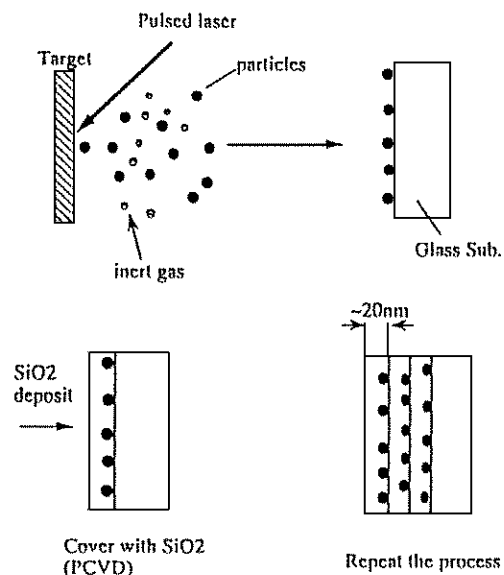


図1 微粒子分散ガラス作製方法概念図

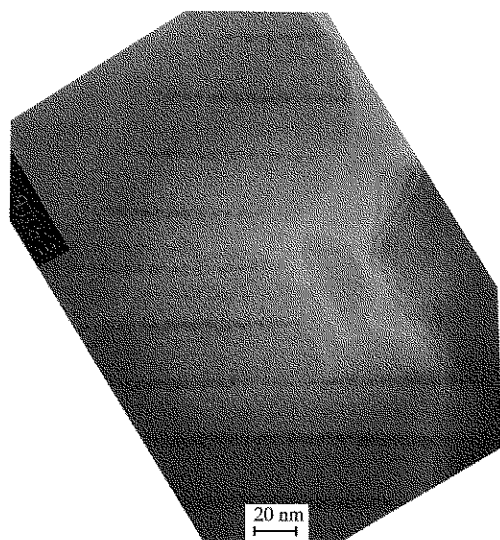


図2 CdTe 微粒子分散薄膜の電子顕微鏡像

図3中に示した位置で、CdTe 超微粒子を捕集し、電子顕微鏡で粒径、粒径分布を測定した (Ar 圧力0.4 Torr の条件下で、レーザ照射回数は50ショットとした)。捕集位置Bで粒径分布の幅が広く (平均粒径4.56 nm, 分散1.42 nm), Cでは分布の幅が小さくなり、平均粒径

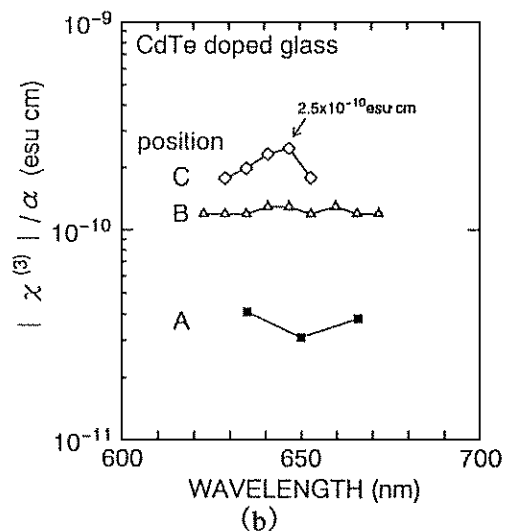
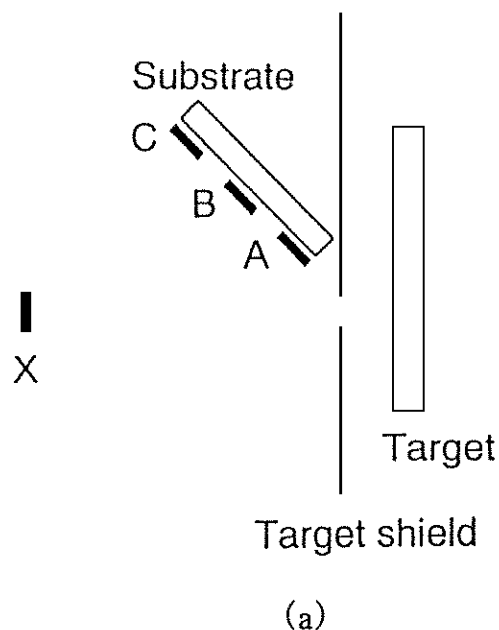


図3 レーザ蒸発での微粒子捕集位置(a)と非線形光学特性の関係(b)

も小さくなっている (平均粒径3.56 nm, 分散0.81 nm)。正面では、粒度分布が広くなり、粒径も若干大きい (平均粒径4.01 nm, 分散1.01 nm)。これらの結果は、一種の分級が行われていることを示している。

前方2光線DFWM法により、620~670

nm の範囲で非線形光学特性を測定した。使用したレーザのパルス幅は約 5 ps, 繰返し周波数は 4 MHz である。

各成膜位置における, 性能指数の波長依存性を図 4 に示す。性能指数の最高値は

$$|\chi^{(3)}|/\alpha = 2.5 \times 10^{-10}$$

$$(\alpha = 811 \text{ cm}^{-1}, \chi^{(3)} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ esu})$$

であった。C の試料では, 吸収スペクトルの肩がはっきり見えており, その部分の超微粒子のサイズ分布の幅が小さく, そのため, 性能指数が向上したと考えられる。

次に, 応答速度を測定した (図 4)。フェムト秒パルスを用いて 3 光線縮退 4 光波混合の測定を行なった。遅延時間が 0 の位置にコヒーレントスパイクが見られ, それに続く非常に速い緩和が観測されている。片対数プロットの傾斜から緩和時間を求めると, $\tau \approx 1.1 \text{ ps}$ となり, 非常に速い時間でエネルギー緩和が起きていることがわかる^{4),7)}。

以上のように, 比較的大きな光非線形性と早い緩和速度を得る材料が得られたが, 実際の応用に際しては, さらにその性能を向上させる必要がある。次に, それを補うために, フォトニッククリスタルの利用を検討したので紹介する。

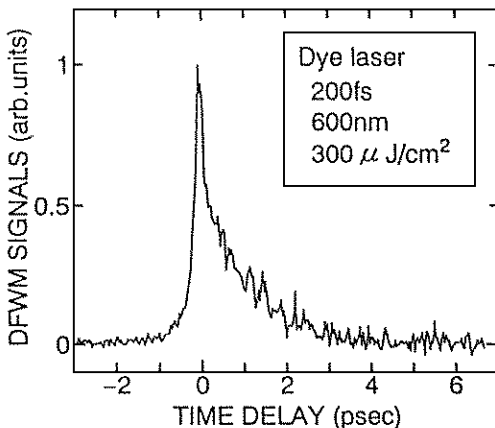


図 4 CdTe 分散ガラスの応答速度

3. 1次元フォトニッククリスタル中の光非線形媒質の性質

最近, フォトニッククリスタルに関する研究がいくつか報告されている。フォトニッククリスタルは, 「誘電率の異なる材料を周期的に並べた構造を有するもの」として定義される。

フォトニッククリスタル中に欠陥 (すなわち非周期的な構造) を導入すると, いわゆる欠陥準位が形成されるが, このような条件下では電磁波は欠陥部分に強く閉じこめられる (局在する)。非線形光学効果は, 電場振幅の高次の項に比例するので, フォトニッククリスタル中の欠陥部分に光非線形性を有する材料を導入しておく, 電磁波の閉じこめ効果により非常に大きな光非線形性が期待できる。この考え方のもと, 半導体超微粒子分散ガラスを欠陥部分として含む一次元フォトニッククリスタルを作製し, その非線形光学効果がどれくらい増大するかを測定した。このような構造は, デバイス応用において, 重要なことと考える。

一次元フォトニッククリスタルは, その定義から明らかなように, 誘電体ミラーとして一般に使用されている誘電体多層膜と同じものである。欠陥は, たとえば図 5 に示すように中央の一層を取り除くことで導入される。図 5 では, 光学膜厚 $\lambda/2$ の層を 2 つのミラーで挟んだ構成になっており, これは光共振器 (ファブリペローエタロン) にほかならない。図 5 のような構成を以下の手順により作製した。まず, BK7 基板上に, 電子ビーム蒸着で TiO_2 ($n=2.35$), SiO_2 ($n=1.45$) それぞれの光学膜厚を $\lambda/4$ とする誘電体多層膜を作製した。(ただし, $\lambda=600 \text{ nm}$) 次に, CdTe 超微粒子分散ガラス交互堆積法により光学膜厚 $\lambda/2$ だけ堆積させた。超微粒子分散ガラスの上にさらに第一の誘電体多層膜と同様なものを堆積させることで, 図 5 のような試料が作製される。断面の透過型電子顕微鏡写真より, はば設計通りに材料が作製できることがわかった。

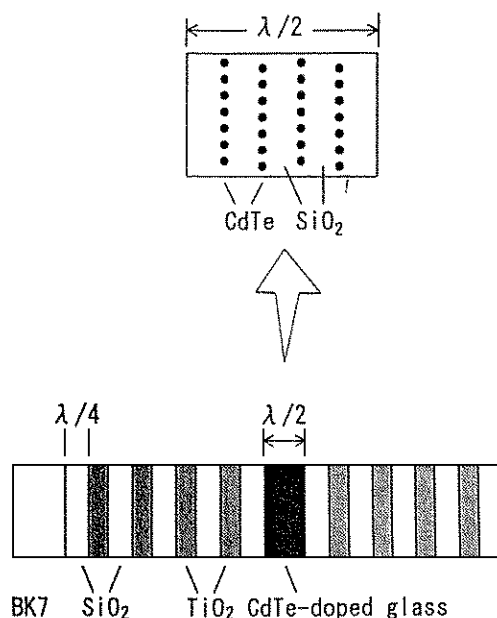


図5 フォトニッククリスタルの構造

作製した試料の光非線形性を、縮退4光波混合 (DFWM) 特性を測定することにより評価した。図6はDFWMの測定結果である。横軸は測定点の透過率、縦軸はポンプ光強度で規格化した回折効率である。測定した試料では、欠陥単位での透過率の最大値は約0.4であり、このときにもっとも大きな非線形信号光強度が得られている。その大きさは、フォトニッククリスタル中に入っていない超微粒子分散ガラスの信号光強度に比べて約1桁大きくなっている^{8)~10)}。図中の実線は、それぞれの透過率のときの光閉じ込めの強さから計算される信号光強度の大きさであり、ほぼ予想通りの変化を示していることがわかる。このような構成は、非線形光学特性の効率的応用とともに、デバイスの基礎型として今後重要になると考えている。

4. おわりに

レーザー蒸発を用いた、微粒子分散ガラス作製

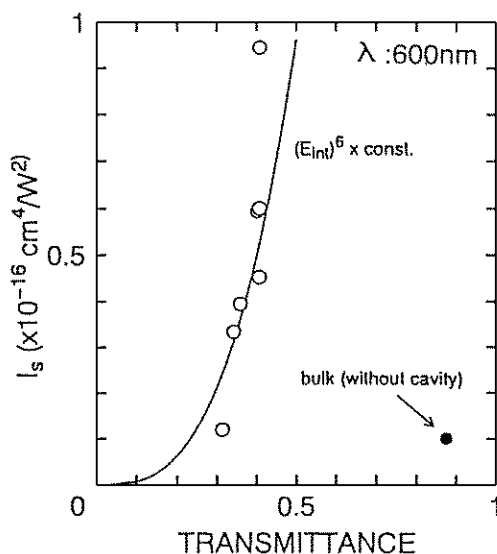


図6 ホトニッククリスタル中のCdTe超微粒子分散層の非線形光学特性

方法を新たに開発した。この手法の特徴は、材料特性をコントロールしやすいことに加え、材料種を選ばなくても微粒子分散材料が得られることである。他の分野への波及効果が大きいと考えている。また、得られた材料の高速応答性は、従来のものをしのぐと考えている。一方、フォトニッククリスタルを利用した非線形光学特性は基礎的な検討を行った。このような研究は、今後ますます重要になる分野であると考えている。

参考文献

- 1) T. Koyama, et al., Journal of Crystal Growth 117 (1992) 156.
- 2) S. Ohtsuka, et al., Proceedings of International Conference on Laser Advanced Materials Processing (LAMP '92) 7-12 June, 1992 p. 917.
- 3) S. Ohtsuka, et al., Applied Physics Letters 61 (1992) 2953.
- 4) K. Tsunetomo, et al., OPTICAL MATERIALS 6 (1996) 233.
- 5) K. Tsunetomo, et al., NONLINEAR OPTICS 13 (1995) 109.

- 6) S. Ohtsuka, et al., Optical materials 2 (1993) 209.
- 7) S.Ohtsuka, et al., NONLINEAR OPTICS 13 (1995) 101.
- 8) T. Koyama. et al., Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics '95, Technical Digest FA1, pp 164.
- 9) K. Tsunetomo, et al., OSA Annual Meeting.
- 10) K. Tsunetomo, et al., International workshop on "advanced materials for multifunctional waveguides", Proc. pp 60-63.