

# 超短パルスレーザーを用いた $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子の ガラス中への析出

\*社団法人ニューガラスフォーラム  
ナノガラス技術プロジェクト つくば研究室  
\*\*京都大学 工学研究科材料化学専攻

武島 延仁\*・黒岩 裕\*・平尾 一之\*,\*\*

## Photoinduced Formation of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Particles by Femtosecond Laser Pulses in Glass

Nobuhito Takeshima\*, Yutaka Kuroiwa\*, Kazuyuki Hirao\*,\*\*

*\*New Glass Forum  
Nanotechnology Glass Project, Tsukuba Research Laboratory  
\*\*Department of Material Chemistry, Kyoto University*

### 1. はじめに

近年、通信容量の増大、記憶媒体の光化にと  
もない光機能素子の高機能化および三次元集積  
化が求められている。この要求を満たすための  
技術の一つとして、フォトリソグラフィ（PhC）  
が現在盛んに研究されている。PhC は  
フォトリソバンドギャップ（PBG）と呼ば  
れる光の禁制帯を有することから、通常生じう  
る現象とはまったく異なった現象を生じること  
となる<sup>1)</sup>。

このような PhC は半導体分野での研究が盛  
んであり、我々はこの技術をガラスに応用する  
研究を進めている。ガラスは、元素周期律表中  
の様々な物質を溶かし込むことが可能であるた  
め、多彩で高機能な光機能を付与することがで

きる。このような優位点を生かして高機能三次  
元光回路の実現を目的として研究を遂行してい  
る。

目的実現の一つの手段として、我々は超短パ  
ルスレーザーによるガラスの内部改質に着目し  
た。超短のパルスレーザーによるガラスの内部  
改質は、1994 年から実施された「平尾誘起構  
造プロジェクト」によって様々な現象が発見さ  
れた<sup>2)</sup>。近年では、様々な研究グループによ  
って応用研究が進められている。

超短パルスレーザーは集光することにより非  
常に大きなピークパワー密度（数百  $\text{TW}/\text{cm}^2$ ）  
を得ることができる。非線形相互作用の閾値は  
 $10^{10} \text{TW}/\text{cm}^2$  であるため、多光子吸収のよう  
な非線形過程を誘起することができる。そのた  
め、透明媒質内部において内部改質が可能とな  
る<sup>1)</sup>。

今回我々は、フェムト秒レーザーを用いて、  
ガラス内部の任意の位置に  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微粒子  
を析出させることを試みた。 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微粒子

〒300-2635 つくば市東光台 5-9-9  
筑波研究コンソーシアム第2 サテライト棟  
TEL 029-848-1880  
FAX 029-848-1882  
E-mail: takesima@mgp.trc-met.co.jp

は屈折率が 2.5 とガラスに比べて大きな屈折率を持ち、また半導体物質であるために吸収、発光または非線形性など多彩な光機能を兼ね備えた物質である。そのため  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微粒子を任意位置に析出させることを試みた。

## 2. $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子の析出

ガラス中に半導体微粒子を生成させる方法として、現在は熱処理法が採用されている。 $\text{Cd}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$  成分を溶かし込んだガラスを熱処理することによって  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子が析出する。このガラスはシャープカットフィルターとして利用されている。微粒子は熱処理温度や熱処理時間を制御することによって、粒径や組成比を変化させることが可能である<sup>3)</sup>。しかしながらこの方法では任意の位置に微粒子を析出させることは困難である。そこで我々は、フェムト秒レーザーをガラス内部に集光照射することによって、任意位置に  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微粒子を析出させることを試みた。

実験に用いたレーザーシステムを図 1 に示す。

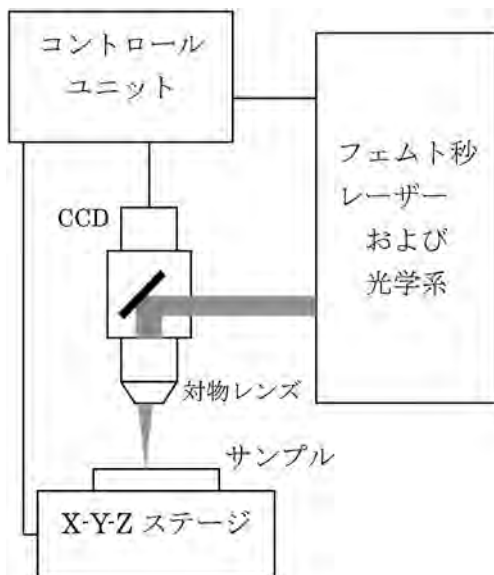


図 1 レーザーシステムの概図

レーザーは再生増幅した Ti: Sapphire レーザー光を用いた。波長 800 nm, パルス幅 150 fs, 繰返し周波数 250 kHz である。レーザーパワーは光学系内に設置したアッテネーターおよび ND フィルターにより調整した。また、全ての動作はコントロールユニット内のコンピュータにより制御した。集光照射は、NA0.55, 0.9 および 1.4 の対物レンズを用い、X-Y-Z ステージを光軸と垂直に動作させることにより集光スポットを移動させた。

## 3. 結果および考察

フェムト秒レーザー照射後の顕微鏡像を図 2 に示す。フェムト秒レーザー照射部は褐色に着色した。この着色は、ガラス転移温度である  $530^\circ\text{C}$  以上の温度で熱処理することによっても消えることは無かった。

この領域の分光透過率を測定した。分光透過率の未照射部との差スペクトルを図 3 に示す。比較のため  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理したサンプルについても示してある。熱処理したサンプルに見られる  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子の吸収バンド<sup>3)</sup>と類似した領域に吸収バンドが生じていることが明らかとなった。この吸収による透過率の減少は、照射する超短パルスレーザーのパルスエネルギーによって変化した。

図 4 に超短パルスレーザー照射領域の  $\mu\text{-PL}$

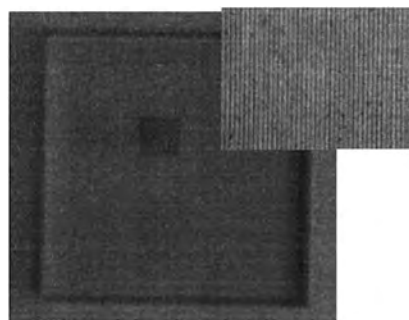


図 2 フェムト秒レーザー照射後の顕微鏡写真 (ライン & スペース,  $10\ \mu\text{m}$  ピッチ)

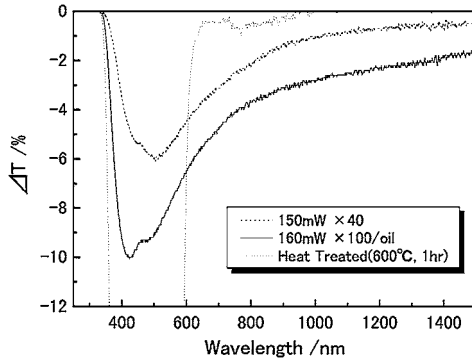


図3 フェムト秒レーザー照射後の分光透過率の差スペクトル

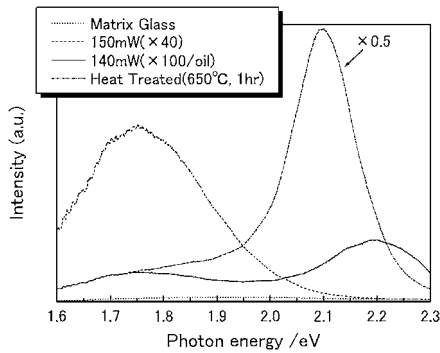
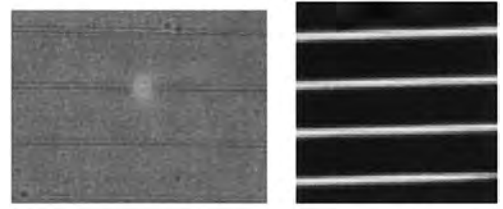


図4 超短パルスレーザー照射領域の $\mu$ -PLスペクトル

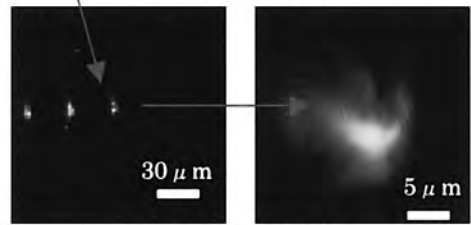
スペクトルを示す。励起エネルギーは2.54 eV (488 nm) である。600°Cで1時間熱処理したサンプルは2.1 eVに発光が観測された。この発光は、 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子からの発光であることが知られている<sup>3)</sup>。超短パルスレーザーを照射したサンプルにおいては、2.2 eV および 1.8 eV 付近に発光が観測された。2.2 eV 付近の発光は  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子からの発光であると考えられる。600°Cで1時間熱処理したサンプルより高エネルギー側に発光が観測されたのは、より小さな微粒子が析出しているものと考えられる。1.8 eV 付近の発光は  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子の欠陥準位からの発光および CdSe 半導体微粒子の発光であると考え



(a) 透過顕微鏡像 (b) 蛍光マッピング像



(a) 透過顕微鏡像



(b) 蛍光マッピング像

図5 蛍光マッピング像 (2.2 eV および 1.8 eV の発光をマッピング)

られる<sup>3)</sup>。この結果において、異なる対物レンズ (NA0.55 および NA1.4) を使用しているため、照射するパルスのエネルギー密度が異なっている。より大きなエネルギー密度によって照射することにより、欠陥の少ない  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子が得られているものと考えられる。

図5に超短パルスレーザー照射領域の蛍光マッピング像を示す。平面像および断面像どちらの結果においても超短パルスレーザーの集光点においてのみ蛍光が観測されているのがわかる。従って、 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  に起因すると考えられる 2.2 eV および 1.8 eV の発光は、超短パルスレーザー照射において生成していることが確認された。また、断面像において断面のほぼ中心付近に  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子が析出していることが観測された。

図6に超短パルスレーザー照射領域と熱処理サンプルの $\mu$ -ラマンスペクトルを示す。励起

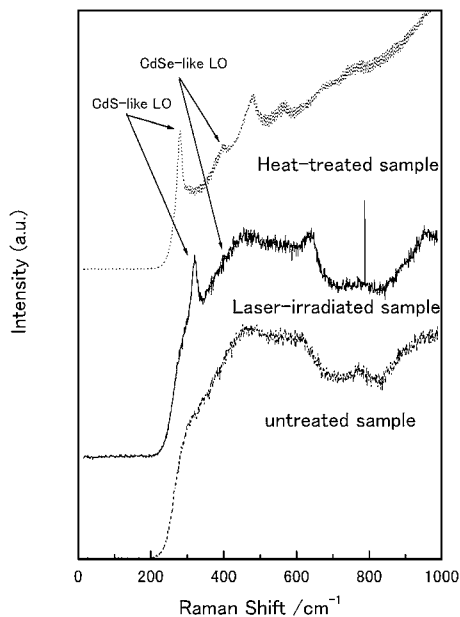


図6 フェムト秒レーザー照射領域の $\mu$ -ラマンスペクトル

エネルギーは 2.54 eV (488 nm) である。熱処理サンプルと同様に、 $300\text{ cm}^{-1}$  および  $400\text{ cm}^{-1}$  付近にラマンピークが観測された。このピークは、CdS および CdSe の LO モード (Longitudinal Optical Mode) である<sup>4)</sup>。従って、フェムト秒レーザーの集光照射によって  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微粒子が析出していることが確認された。このピーク位置は  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  の組成比によってわずかにシフトすることが知られてお

り、熱処理サンプルとレーザー照射サンプルのわずかなピーク位置の差異は、組成比の違いによるものであると考えられる。

#### 4. まとめ

これまで述べてきたように、フェムト秒レーザーの集光照射によって、位置選択的に  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  半導体微粒子を析出させることに成功した。今後は、この材料を用いてフォトニックリスタルの作製を行い、光を制御可能な材料の開発に挑戦する。

#### 謝辞

本研究は、経済産業省のプロジェクトである「材料ナノテクノロジープログラム・ナノガラス技術プロジェクト」として新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて行っているものである。

#### 参考文献

- 1) 平尾一之編, “ナノマテリアル最前線”, (化学同人), 2002.
- 2) K. Hirao, T. Mitsuyu, J. Si, J. Qiu, “Active Glass for Photonic Devices” (Springer), 2001.
- 3) N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, J. Appl. Phys. 61, 5399, 1987.
- 4) T. Miyoshi, T. Nakatsuka and N. Matsuo, Jpn. J. Appl. Phys 34, 1835, 1995.