

時空間レーザー結晶化法による ガラスの異相構造形成とナノ・フォトニクス回路

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻* (株)豊田中央研究所

藤原 巧, 水野 真太郎*

Fabrication of Glass-Metal Nano-Structures by Laser-Induced Crystallization and their Application to Nano-Photonic Integrated Circuits

Takumi FUJIWARA, Shintaro MIZUNO*

Graduate School of Engineering, Department of Applied Physics, Tohoku University

*Toyota Central R&D Labs., Inc.

1. はじめに

新材料開発の要諦は、その基盤となる物質の構造制御に対する挑戦であるといつて過言ではないであろう。我々は、その構造制御の中でもナノスケールの構造規則性と不規則性に着目し、両者の利点（機能性）を併せ持つ全く新しいナノ構造を有する材料創製とその応用展開を目指している。本稿においては、ベース材料であるガラスに対して、ガラスの結晶化挙動にレーザーを用いた空間的かつ時間的な制御を加えることで実現する、従来の熱处理的な結晶化とは全く異なる異相構造の形成と、そのガラス-金属ナノ結晶から成る新規なナノ・フォトニクス回路への展開を述べる¹⁾。

2. 最大の2次光非線形性を有する材料 (テルル結晶)

光を自在に操る特性として、結晶材料に固有の2次光非線形性をガラスに付与する試みがこれまでに連綿と続けられてきた。ガラスが原理的に有する反転対称性を破壊するポーリングによる手法や2次光非線形性を有する結晶相を含有する結晶化ガラスの作製など、様々なプロセスや新材料が開発されている。しかし、これまでに報告されている範囲では、長期信頼性や非線形性の大きさなど実用ステージの要求を鑑みた場合、典型的な非線形結晶材料であるニオブ酸リチウム (LiNbO_3 :LN) を総合特性として凌駕するガラスベース材料はいまだ出現していないといえる。特にその機能性に注目すると、現在までもっとも大きな場合でもLNと同程度の2次光非線形性が得られているに過ぎず、これだけでは結晶材料の置き換えやLNの代用という用途に発展することも困難であると考えられる。ただし、ガラス特有の大きな特徴であ

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL 022-795-7964

FAX 022-795-7964

E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

る形態制御を機能性発現と同時に活かす方向として、ファイバ型光波制御デバイス開発は現時点における唯一の有望な展開分野であるが、線路内の全光化を基本とする次世代システムにおいては、現用のLN結晶材料を遥かに凌駕する超機能性を有する新フォトニック・ガラスを創製しない限り、2次光非線形性を有するガラス材料に今後大きく発展する未来はないであろう。

幾つかの物質について、図1に2次光非線形性に起因する性能指数 M を示す。ここで、 $M = d^2/n^3$ (d : 2次光非線形定数, n : 屈折率) であり、 M は d および n の波長依存性を規格化する定義により与えられている。図中のドットが主たる測定波長であり、横棒の長さは、その物質が呈するおおよその光透過波長領域を表している。LN単結晶を超える性能指数を示す結晶材料の中で、テルル (Te) 結晶はもっとも大きな性能指数を示している。これは、有機系材料の中でも大きな非線形性を示すMNAに匹敵する値であり、無機系の結晶材料中ではおそらく最大の性能指数を有し、その値はLN結晶の約1000倍にも到達する。テルル結晶は三方晶系に属し、単位格子、すなわち分極単位が小さく、従って高密度な基本分極の集合体であり、そのことが巨視的スケールで大きな2次光非線形性を示す要因であると考えられる。しかしながら、図1から明らかのように、光透過波長域に着目すると、テルル結晶は可視や近赤外には透過性を示さず、シリカの透過波長域を利用した光ファイバを用いる現行の光情報通信には、実際には全く顧みられることのない材料である。

我々は、この最大の2次光非線形性を有するテルル結晶を、2次光非線形性による光波制御機能を有する光回路として用いるために、レーザー誘起結晶化によりガラス上における形態制御や配列構造の形成を目指した研究を進めている。

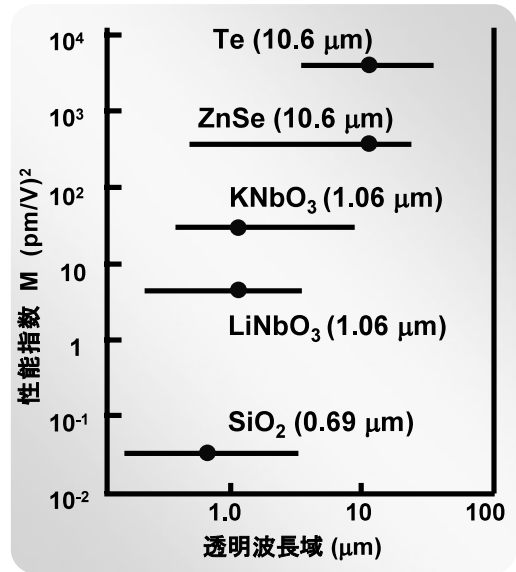


図1 結晶材料の性能指数と透明波長域
物質名 (測定波長) を示す

3. 時空間レーザー結晶化制御による異相構造形成

長岡技術科学大学・小松グループと我々の研究グループは、連続発振 YAG レーザーや紫外パルスレーザーを用いて、ガラス基板上に光非線形単結晶ラインやナノ結晶粒子の空間選択的なパターンニングを実現することに世界で初めて成功を収めてきた²⁻⁴⁾。

このレーザー結晶化について、ガラスの結晶化の時間的な制御も同時に行うことを目的とし、現在さらに先端的なナノスケールの規則化構造制御を進めている。図2にその原理的なコンセプトを示す。定常加熱や連続発振レーザー照射においては、ガラスの温度上昇は間断なく生じ、結晶化過程における核形成と結晶成長はほぼ連続して起こる。従って、核の数密度の増減や結晶サイズの制御、さらには核種の選択などは通常連続的な手法では極めて困難である(図2上)。この結晶化制御の自由度を増大させる手法として、連続照射の代わりに適当なパルス幅を持つパルスレーザー照射を用いることで、短時間スケールにおける断続的な加熱・急

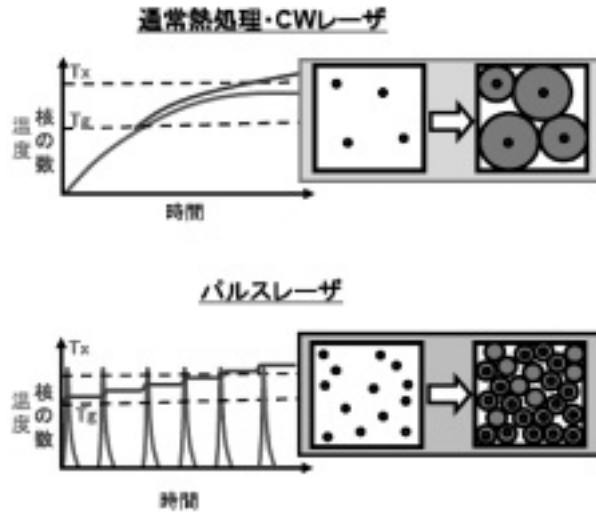


図2 連続的および断続的な加熱と結晶化の時間制御

冷による核形成の選択的な生成や、それと同時にレーザーの光子エネルギーによる原子・分子結合切断を生じさせ、通常の熱処理では生成し得ない異なる核種の結晶化が可能となる（図2下）。これは、ガラスの結晶化におけるエントロピー変化にいわば時間的な制御を加えることに相当し、例えば、ナノサイズの結晶粒子を緻密かつ均質に形成し得る好適な方法の一つであると考えられる。さらに、結晶化時間の凍結によって、ごく初期に生じ、その後の主反応の進行によって通常の連続的な結晶化では観測されない特異な結晶化挙動を発現させ得る手法であることも明らかになってきている。

レーザーによる極微細加工が単なる形態や密度構造変化（切断、形孔、屈折率変化など）に止まらず、微視的ナノスケールにおける原子・分子の不規則構造から規則構造（結晶化）への機能性発現をもたらす相変化として、空間選択性に加えて結晶化挙動の動的変化、すなわち時間制御を伴いながら行うことが可能となる高度なレーザー構造制御法として、我々が開発を進めているこの「レーザーを用いた時空間結晶化制御法」は極めて先端的かつ実践的な手法である。但し、ここで留意しておきたいことは、こ

の手法の原理から、結晶核（幼核）が形成されるに必要な時間は最低限確保されねばならないということであり、後に記載する熱伝導解析から、このプロセスに好適なパルスレーザーとして、おおよそナノ秒程度以上のパルス幅が少なくとも必須であろう。

この時空間レーザー結晶化制御法の適用例として、テルライト（ TeO_2 ）系ガラスを用いて、ガラス表面上にテルルのナノ結晶粒子形成に成功した実験例を示す（詳細については参考文献⁵⁾を参照）。図3に透過型電子顕微鏡観察によって得られたガラス表面から深さ方向に向かって、パルスレーザー加熱によって析出したテルル（Te）結晶粒子の析出形態を示す。深さ方向に対して、表面の密から疎に変化する直径数十nmの粒子（暗点）がテルル結晶粒子である。これらがテルル結晶であることは、最表面に形成されたナノ粒子の電子線回折パターンによって確認されている。同じガラス系において、単純な熱処理による結晶化処理ではテルル結晶の選択的な析出はこれまでに観測されていない。

この極めて特異なレーザー誘起結晶化によるテルル結晶析出のメカニズムは、光子エネルギーによる光化学反応（原子・分子結合の切

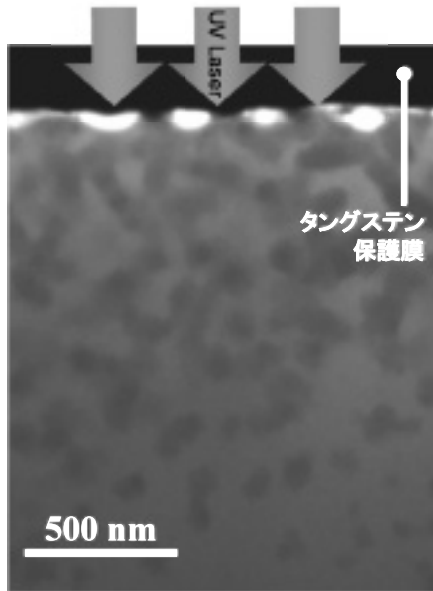


図3 紫外パルスレーザー照射により形成されたテルル・ナノ結晶粒子 (TEM イメージ)

断)と短時間間隔(この場合 20-200 nsec 程度)の加熱・急冷による熱力学的変化の同時進行にあると予想された。我々は、この機構解明に取り組む、考察の基盤となる吸収端近傍の光吸収スペクトルとその温度依存性を測定し、アーバック則による解析からレーザー照射に直接関係する吸収係数の大きさを定量的に求めた。この結果を用いて試料の深さ方向に対する熱伝導解析を行い、パルス加熱により生じる試料内部の温度についてその動的変化を明らかにした。以

上の結果に加えて、レーザー光の進入深さおよび実際のナノ粒子の密度分布の三者を比較検討し、このパルスレーザー照射によるナノ結晶粒子形成の主たる起因として、レーザーによるパルス加熱の効果が、光子による効果に比していっそう支配的である可能性が高いことを指摘した。この結果は、連続的な加熱に対して、ごく短時間の加熱・急冷による結晶化挙動の凍結により通常では観測されない結晶相の生成が可能であることを示唆している。ガラスの結晶化のダイナミクスにおける未踏領域として興味深い。

パルスレーザーによる結晶化制御のもう一つの効果として、結晶粒子径の均一化、すなわち結晶粒子の緻密化が達成された実験結果の一端を示す⁶⁾。図4(a)は、通常の熱処理によってナノ結晶化を呈する表面形状を示している。一方、図4(b)は、加熱補助を伴うパルスレーザー加熱によって得られたナノ結晶化ガラスの表面形状を示す。図4(b)ではガラス表面上に均一な粒子径(数100 nm)を有するナノ結晶粒子が隙間なく生成されている形状が明瞭に示されている。この結果は、微小時間間隔で急加熱・冷却を繰り返すパルス加熱と定常的な補助加熱の組合せによって、核形成の数密度増大とナノスケールに制御された結晶粒子成長の双方を独立に制御するプロセス技術が実現されていることを示している。これは、ガラスの結晶化

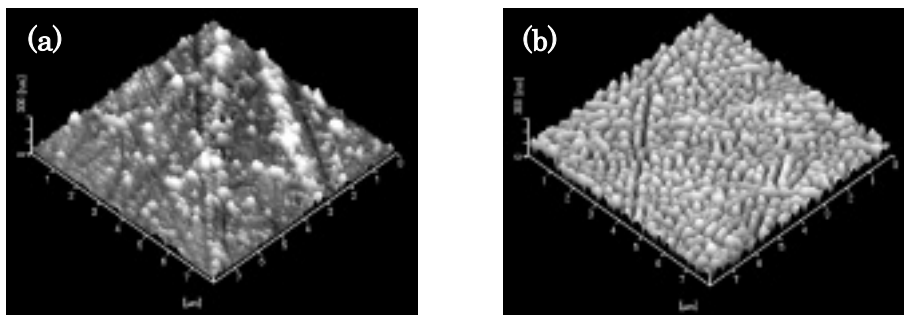


図4 ナノ結晶粒子径の均一化および結晶粒子の緻密化構造形成 (AFM イメージ)

- (a) 通常の熱処理によるナノ結晶化表面構造,
- (b) パルスレーザー照射+加熱補助による結晶化ガラスの表面構造

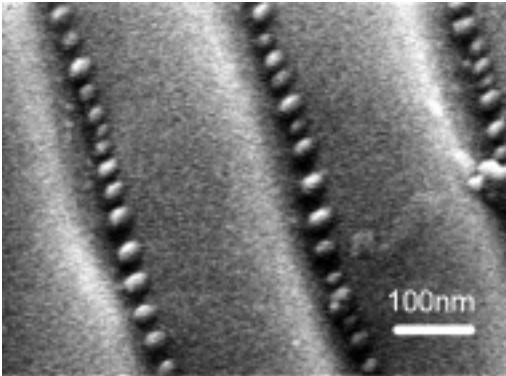


図5 位相マスクを用いた紫外パルスレーザー照射によるテルル・ナノ結晶粒子の規則配列構造

過程における核形成と結晶成長の速度論的制御が人工的に可能となったことを示唆している。すなわち、この全く新しい革新的な手法は、通常の熱処理によってはナノ結晶化を呈さないガラス系においても、人工的なナノ結晶化（つまり透明結晶化）ガラスの創製を可能とすると考えられる。

光ファイバにブラッグ回折格子を形成する手法として良く知られている位相マスクを用いて、レーザー光の干渉照射を行い形成したテルル・ナノ結晶の規則配列構造を示す（図5）⁷⁾。これはガラスと金属ナノ結晶という周期性を伴った異相構造であり、次に述べるように表面プラズモン共鳴による局所電場増強を利用したプラズモニクスや近接場光によるナノ・フォトニクスに直結し、大変興味深い展開が期待される。

4. ガラス—テルル・ナノ結晶粒子による異相構造を用いたナノ光回路

ナノ・テクノロジーがあらゆる分野において標榜されて久しいが、光集積回路においても例外ではない。従来、LN基板を用いて種々の光導波路や光ICが提案・開発されてきているが、今日に至るも光集積回路として積極的に用いられる例は少ない。電子集積回路と比較し光回路は巨大であり、解決すべき点としてそのサイズ不整合が取り上げられることが多い。光回

路の開発初期の用途としては、電子集積回路内の配線および光信号処理のために用いられることが想定されており、そのためには、従来のcm程度の大きさからいっそうの小型化が急務の課題である。最近では、シリコン基板とナノテクにより実現した光ICによって100 μm 程度まで小型化が進んできたが⁸⁾、このシリコン光ICにおいても、依然として光の波としての性質が基本となっており、さらなる小型化のためには光の回折限界を打破するブレークスルーが必須である。

ナノ光回路を実現する新方式の一つとして、誘電体と金属の複合構造を用いて、誘電率の符号が異なる媒質の境界で発生する表面プラズモンを利用する研究開発が盛んである。その開発の主眼は表面プラズモンを出来るだけ減衰させにくい構造の探索と、表面プラズモン同士を結合させ、エバネッセント波を伝搬させるナノ光回路構造の創製におかれている⁹⁾。ここでは、このプラズモン回路とは異なり、スイッチング等の光波制御を可能とするテルル・ナノ結晶粒子を用いる、我々が開発を進めているさらに進んだナノ・フォトニック回路について紹介する。

光分配機能を有する1×2の光スイッチを図6に示す。これは、テルル・ナノ結晶粒子により構成されており、全長が数100 nm以下の超小型光回路である。ナノ粒子は屈折率の小さいガラス表面上にパターン化され形成されており、屈折率の大きなテルル・ナノ粒子に局在する近接場光が光情報伝達の担い手となる。さらに、分岐部分において、プローブにより特定粒子に印加された電圧によって、2次光非線形性（電気光学効果）を介して、テルル・ナノ粒子の屈折率変化が生じる。この屈折率変化は、電圧無しの場合に達成されていた上下の粒子間の等方的な屈折率分布に意図的な異方性を与え、結果としてより大きな平均屈折率を有する方向へ近接場光（の伝搬分）は進行する。つまり、外部プローブの電圧印加によって、上下の出力

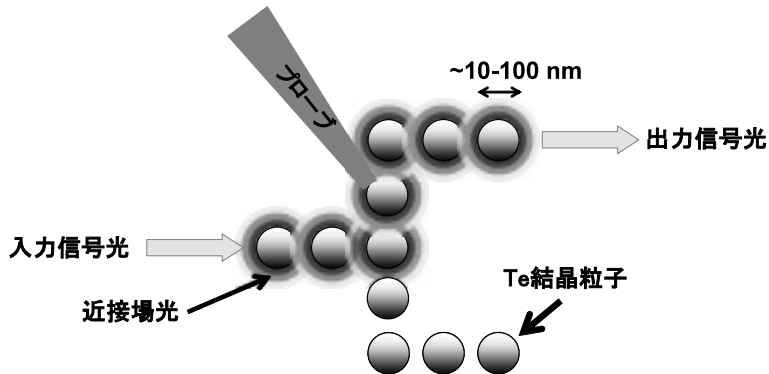


図6 テルル・ナノ結晶粒子によるナノ・フォトニック回路と光波制御動作

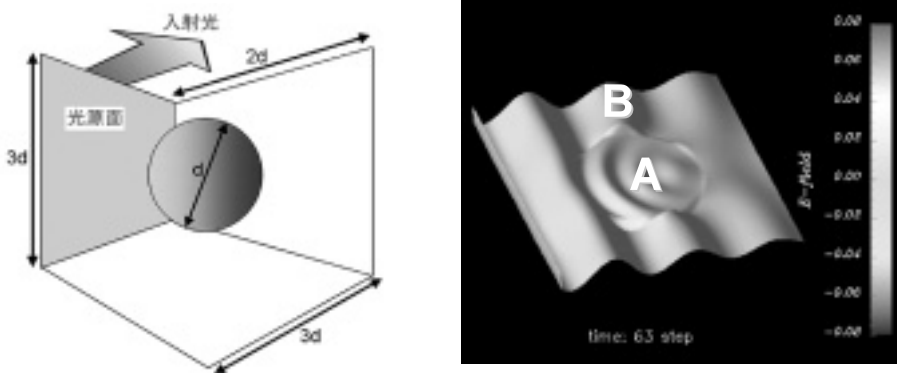


図7 FDTD法による単一テルル結晶粒子の光伝搬解析
規格化電場 = A点 (粒子内部) における電場 / B点 (外部) における電場

ポートのいずれかを選択することが出来る。
このナノ・フォトニック回路は、その極微サイズと2次光非線形性によるアクティブな光波制御が最大の特徴であるが、これはテルル・ナノ結晶粒子の適用が前提となる。その理由は次の通りである。

- (1) 光との相互作用長もまたごく微小であることから、可能な限り大きな光波制御機能性(2次光非線形性)が必要
- (2) 光の伝搬長が長い場合でも μm 程度以下であり、通常は透過性を示さない波長域においてもテルル結晶の使用が可能

従来の代表的な非線形材料であるLN単結晶のおよそ1000倍の性能指数を持ちながら、そ

の光透過特性から可視や近赤外波長域での適用は不可能と考えられていたテルル結晶を、ガラス表面上のナノ粒子として形成する意図はここにある。

上の(2)で示した伝搬損失に対する期待が果たして現実的であるかどうかについて、FDTD(時間領域差分)法による光波シミュレーションにより定量的な解析を行った。図7は、テルル金属からなる単一粒子に対して、粒子内部を伝搬する光波のシミュレーション結果を示す。図7(右)により、外部の波長に対して、テルルの屈折率に対応して短い波長の光がナノ粒子内部に励振され減衰・伝搬して行く様子が観察される。この内部光の強度を入射光強度に対して規格化し、ナノ粒子の直径を変化させ、規格化電場を入射光の波長に対してプロットした

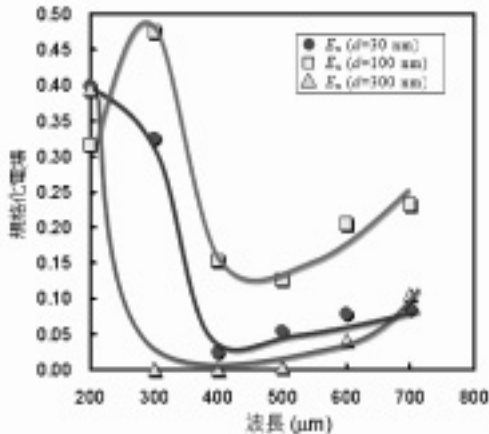


図8 規格化電場の入射光波長依存性とナノ粒子直径による変化

(図8)。

図8の結果から、可視波長域において規格化電場は波長とナノ粒子の直径に強く依存し、大きな電場、すなわち伝搬による減衰が小さい最適な粒子径の存在ことが判明した。さらにFDTD解析を進め、直径100 nmのテルル・ナノ結晶粒子を3連結した場合についてもシミュレーションを行い、入射波長200~700 nmの範囲において、ナノ粒子の内部伝搬光は最適な場合に0.008 dB/nm程度の伝搬損失を示すことが求められた。これは、10個のナノ粒子の連結構造においても、入射光強度の減衰が約6分の1に留まることを示しており、先に提示したナノ・フォトニック回路のような構造においても、実際の光伝搬の媒体としてテルル結晶によるナノ粒子が使用可能であることを示している。

5. おわりに

本稿においては、無機材料中で最大の2次光非線形性を有しながら、その光透過特性からこれまでに顧みられることのなかったテルル結晶に着目し、可視や近赤外波長域において非線形機能材料/ナノ光回路としてその使用を可能とするガラスのナノ構造探索の一端を紹介した。我々が進めているこの研究開発は、これまでに

例のない試みである。いまだ、アイデアの段階、シミュレーションによる仮想的な実証レベルに留まる点が多々あることは我々自身が良く認識していることであるが、これまでの研究において、パルス加熱による特異な結晶化挙動や、レーザー光吸収に関連するガラスのランダム構造と結晶化現象、さらにはテルル・ナノ結晶の光物性など、基礎から応用に互る多くの新しい知見や研究課題を得るに至った。今後は、光波シミュレーションにより最適化された異相構造の形成とナノ・フォトニクス回路における光波制御の実証実験に邁進したい。

共同研究者として、本学工学研究科応用物理学専攻の宮寄博司准教授、高橋儀宏助教、正井博和助教に心より感謝申し上げる。また、長岡技術科学大学物質・材料系の小松高行教授にはご指導とご助力を賜った。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) T. Fujiwara, T. Honma, S. Mizuno, N. Iwafuchi, Y. Benino, T. Komatsu: *Advanced Materials Research*, 11-12, 53 (2006).
- 2) T. Komatsu, R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, R. Sato, H. G. Kim, T. Fujiwara: *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 699 (2007).
- 3) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu: *Applied Physics Letters*, 88, 231105 (2006).
- 4) R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu: *Solid State Communication*, 136, 273 (2005).
- 5) S. Mizuno, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu: *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 6121 (2006).
- 6) S. Mizuno, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114, 293 (2006).
- 7) T. Fujiwara, R. Ogawa, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Komatsu: *Physics and Chemistry of Glasses*, 43 C, 213 (2002).
- 8) W. M. J. Green, M. J. Rooks, L. Sekaric, Y. A. Vlasov: *Optics Express*, 15, 17106 (2007).
- 9) J. R. Krenn, M. Salerno, N. Felidj, B. Lamprecht, G. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, J. C. Weeber, A. Dereux, J. P. Goudonnet: *Journal of Microscopy*, 202, 122 (2001).