

### (3) サブテーマ1：無機結晶光学薄膜の育成と

#### 集積型可変波長レーザーへの応用に関する研究

研究機関：九州大学

#### ①研究概要

研究は(1)チタンサファイヤレーザー結晶の薄膜作製装置の開発、(2)薄膜の作製および作製条件の最適化、(3)作製した薄膜の評価および薄膜の特性改善という流れで、九州大学岡田達雄教授・中田芳樹助手を中心に行われた。

この結果、パルスレーザーデポジション(PLD)という手法で初めてチタンサファイヤレーザーの結晶性薄膜を作製することに成功した。

しかしながら、薄膜の光学損失が大きいこと、単結晶ではなくポリクリスタル構造であることなどから、フェーズⅡにおいて即レーザーとして開発していくのは時間的に困難な状況であったため、フェーズⅠのみの研究となった。

#### ②フェーズⅠに於ける取り組み(H9年12月～H12年3月)

##### ②-1 目的および目標

レーザー用結晶や非線形光学結晶などの無機光機能性材料には複合酸化物が多い。本研究では、複合酸化物材料の薄膜化に適した方法として知られているパルスレーザー堆積法(PLD:Pulsed-Laser Deposition法)を用いてレーザー無機結晶薄膜の育成およびこれを用いた導波型のレーザーの開発を目標とした。ターゲットの材料として、代表的な固体レーザー結晶であるチタンサファイヤ結晶を選んだ。PLD法では結晶を基板上に堆積させるため、膜の構成元素・特性などを自在に制御することが期待できる。このテーマでは作製したチタンサファイヤ薄膜結晶よりレーザー結晶としての特性が得られることを目標とした。

##### ②-2 研究方法

図3-1に成膜装置の構成を示す。製膜装置はレーザーアブレーション用のKrFエキシマーレーザー、製膜用の真空容器より構成されている。作製したい薄膜と同一の組成を持つターゲット材料を真空容器内に設置し、ArFまたはKrFエキシマーレーザー光を集光照射する。照射レーザーフルエンスは、 $1.0 \sim 4.0 \text{ J/cm}^2$ である。このとき、ターゲットの同一個所にレーザーが照射されてターゲットが損耗するのを防ぐため、ターゲットは一定

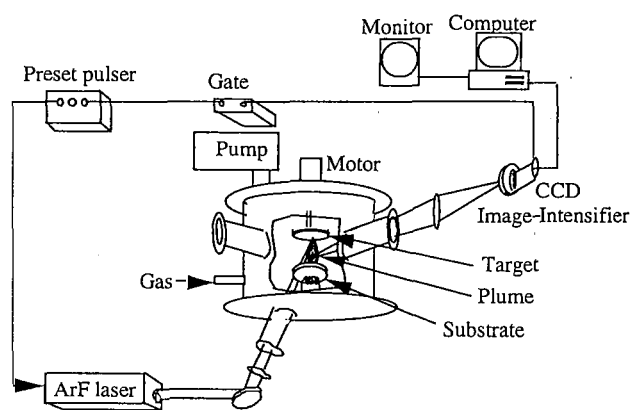


図3-1 レーザーアブレーション

による薄膜作製装置

のスピードで回転している。薄膜は、ターゲットと対向する位置に置いた基板の上に堆積する。基板は、SiC ヒーターにより最高 900℃まで加熱可能である。ターゲットと基板間の距離は、20～40mm の範囲で可変とした。

本研究では、薄膜材料として波長可変レーザー材料であるチタンサファイア結晶薄膜の作製を主に行った。また、平行して非線形光学材料である LiNbO<sub>3</sub>、ファラデー素子用 Ce:YIG,新しい紫外レーザー材料として期待されている ZnO 薄膜の作製も行った。

チタンサファイア結晶薄膜の作製では、基板には SiO<sub>2</sub> ガラス、z-カット水晶、z-カットサファイアを用いた。SiO<sub>2</sub> およびサファイア基板は SiC ヒーター上に直接設置し、水晶基板は熱歪によると思われる破損を避けるため SiC ヒーター上のガラスホルダーに設置する間接加熱とした。

作製した薄膜は、光透過特性、XRD による結晶性評価、SEM による表面形状の評価、m-ライン法による導波路モードの評価、プリズムフィルムカップリング法による導波路伝搬損失の評価を行った。

### ②-3 結果および考察

図 3-2 に基板間距離と成膜速度の関係を示す。基板-ターゲット間距離 60 mm および 45 mm の場合、成膜速度は、それぞれ 2.5 pm/shot および 3.6 pm/shot であった。チタンサファイア薄膜導波路の作製に必要な膜厚を導波路モードの計算より評価した。結果を図 3-3 に示す。サファイア基板上的チタンサファイア膜は、膜と基板の屈折率差が小さいため導波路とするには数 μm の膜厚が必要と推定される。現在の成膜速度では、導波路構造を得るには、20 時間以上の成

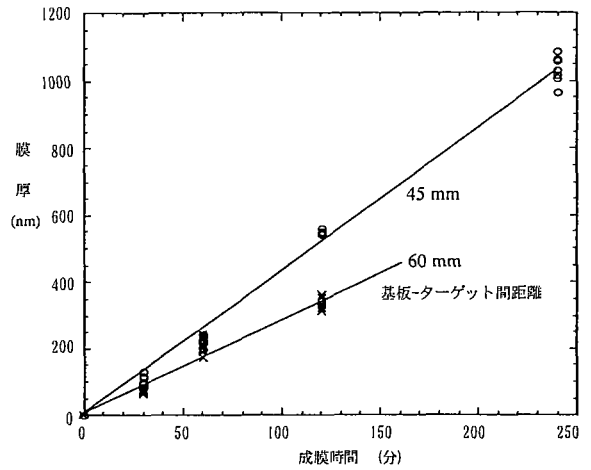


図 3-2 チタンサファイア薄膜の製膜速度

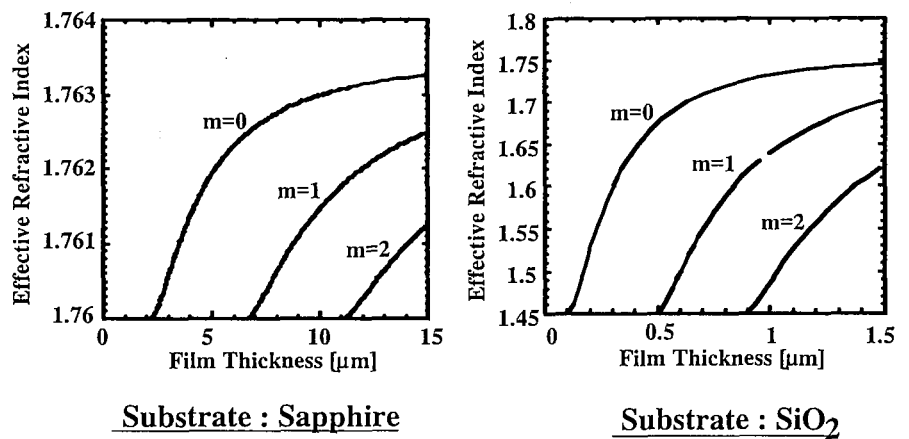


図 3-3 チタンサファイア薄膜の導波モード計算結果

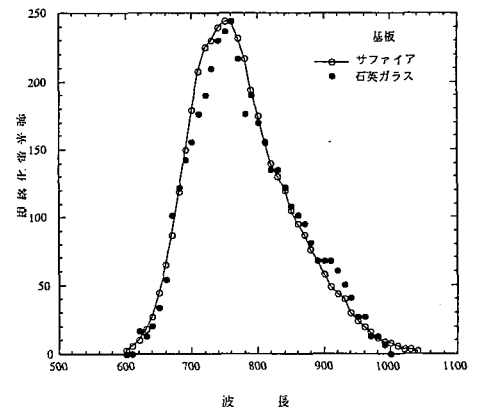


図 3-4 作製したチタンサファイア薄膜の蛍光スペクトル(基板がサファイアと石英の場合)

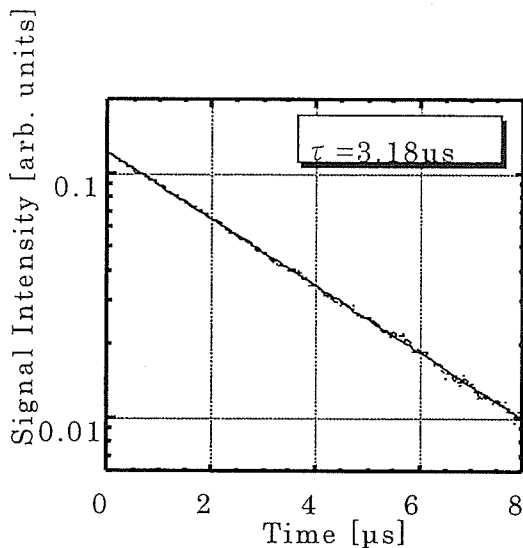


図 3-5 チタンサファイア薄膜の蛍光減衰特性

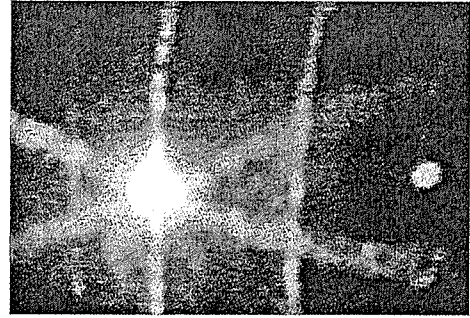


図 3-6 mラインパターン

膜時間が必要であり現実的でない。サファイア基板上の導波路チタンサファイア膜の作製では、成膜速度を一層高める必要がある。現状では、ArF

レーザーの動作ガスを変更して、より高出力が得られる KrF レーザーとして動作させることが有効と考えられる。これについては、今後検討の必要がある。

一方、SiO<sub>2</sub> 上で チタンサファイア導波路を実現するには、膜厚は 200nm 程度で十分であり、現実的な成膜時間で導波路を実現できる。

図 3-4 は、サファイア基板および SiO<sub>2</sub> 基板状のチタンサファイア薄膜の蛍光スペクトルである。励起光源には、Q-スイッチ Nd:YAG レーザーの第二高調波を用いた。

図では蛍光検出系の感度の波長依存性は校正していない。いずれの基板の場合も波長 750 nm 付近に最大値を持つ、バルク結晶と同様の蛍光スペクトルが得られた。また、蛍光の時間減衰波形より蛍光寿命を求めた。

サファイア基板上に作製した薄膜の蛍光寿命は、図 3-5 に示すように 3.18 μs であった。一方、SiO<sub>2</sub> 基板状の薄膜では 3.5 μs であった。蛍光寿命についてもほぼバルク結晶の値 3.2 μs と同程度の蛍光寿命が得られた。X 線回折による測定では、SiO<sub>2</sub> 上の薄膜はわずかに結晶構造が認められるものの、アモルファス状の膜と考えられる。SiO<sub>2</sub> 基板の場合もバルクチタンサファイア薄膜と同様の蛍光スペクトルが得られたことは大変興味深い。

膜厚約 1 μm の SiO<sub>2</sub> 基板上的チタンサファイア薄膜について m-ライン法により導波モードを調べた。カップリング用のプリズムにはルチル結晶 (TiO<sub>2</sub>) を用いた。図 3-6 に m-ラインの回折パターンの例を示す。TE および TM モードについて 2~3 本の導波モードの存在が確認された。また、導波モードの結合角度よりもとめた薄膜の屈折率は

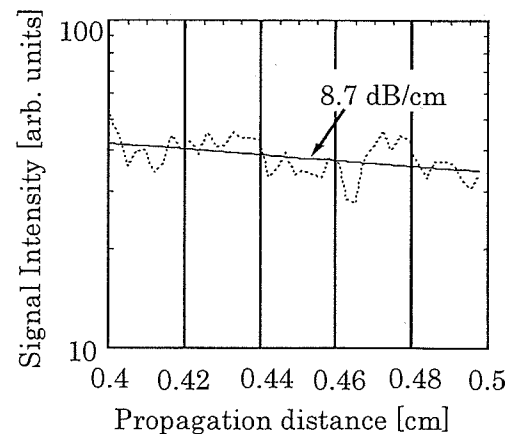


図 3-7 伝搬損失の測定結果

1.74 であった。この値は  $\text{SiO}_2$  基板上的のアモルファス膜としてはかなり高い値であり、緻密な薄膜が形成されていることが分かった。

次にプリズムフィルムカップリング法により、膜厚約  $1 \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  基板上的のチタンサファイア薄膜について導波路伝搬損失を評価した。測定結果を図 3-7 示す。これから推定された導波路伝搬損失は  $632 \text{ nm}$  (He-Ne レーザー波長) で  $8.7 \text{ dB/cm}$  であった。

図 3-8 は、平行平面共振器モデルに付いて計算したチタンサファイアレーザーのしきい値特性の伝搬損失依存性を示している。現在のように導波路損失が  $8 \text{ dB/cm}$  程度ある場合、しきい値を最小にする最適な導波路長は  $1 \sim 2$  程度であると予想された。

導波路伝搬損失の原因の一つとしてはターゲットから直接放出される、大きさがマイクロメートル程度のドロレットと呼ばれる微粒子の存在が挙げられる。ドロレットの除去法については次に述べる。これまでの我々の研究から、アブレーションの際にターゲットから直接発生する微粒子は飛行速度が  $10$  から  $50 \text{ m/s}$  程度であることが分っている。

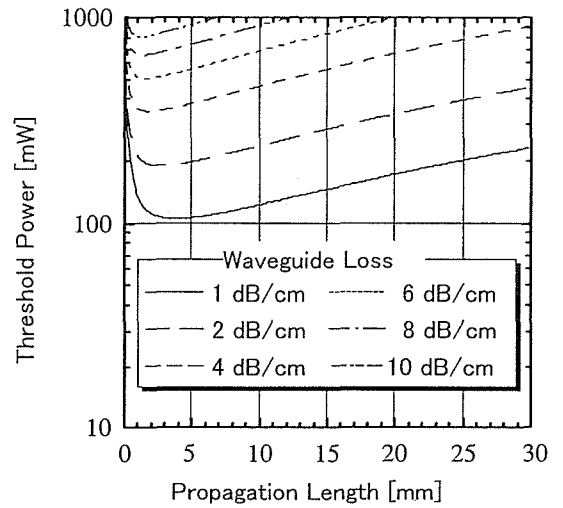


図 3-8 チタンサファイアレーザー発振しきい値の導波路損失依存性

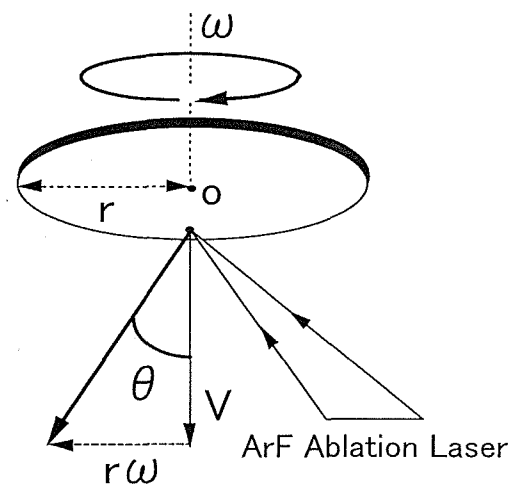


図 3-9 高速回転ターゲットによるドロレット低減

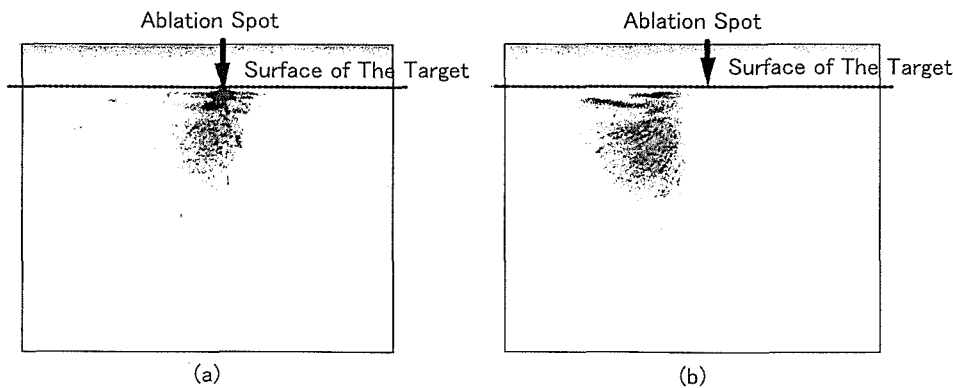


図 3-10 高速回転ターゲットから放出されるドロレットの可視化像  
(a) は通常 (約 10 数回転/分) のターゲット  
(b) は  $8000$  回転/分の高速回転ターゲット

なお、図は見やすくするため白黒が反転しており、濃いところがドロレット

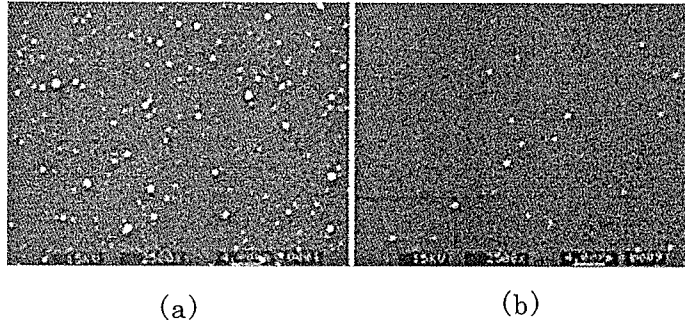


図 3-11 高速回転ターゲットによる微粒子低減効果  
 (a)は通常ターゲット回転数 (10 数回転/分) で作製した膜  
 (b)は高速回転ターゲット (8000 回転/分) で作製した膜

一方、薄膜の堆積に有用な原子などの粒子の飛行速度は  $1 \text{ km/s}$  以上に達する。そこで、ターゲットを高速回転した際の遠心力を利用して低速のドロプレットを有用な原子群から分離することを考案した。原理図を図 3-9 に示す。角速度  $\omega$  で回転しているターゲットを、回転中心より半径  $r$  の位置でアブレーションする。このときターゲットからの放出粒子は、 $r\omega$  の接線方向速度で放出される。粒子飛行速度を  $v$  とすれば、放出粒子はターゲット垂直方向から  $\tan \theta = r\omega/v$  だけ偏向する。この角度がターゲットから基板を見込む角度より大きければ、基板に付着する微粒子量を低減できる。

この効果を確認するため、放出粒子の挙動を可視化計測した。可視化結果の一例を図に示す。図 3-10 はアブレーションによりターゲットから放出されるドロプレットの飛行の様子を、高温のドロプレットが発生する熱放射をゲートイメージインテンシファイア付 CCD カメラで可視化したものである。図 3-10 (a) は通常の場合 (約 10 数回転/分) の場合、(b) は 8000 回転/分の場合である。通常は回転数が十分遅いため放出粒子はほぼターゲット表面に垂直方向に放出されることが知られている。一方、8000 回転/分で回転した場合、ドロプレットの放出方向がターゲット面垂直方向から平均で 45 度程度傾いているのが分り、ターゲットの高速回転により微粒子の放出方向が偏向しているのが確認された。図 3-10 (b) の場合、アブレーションの照射位置はターゲットの回転中心から約 30 mm の位置であるので、回転速度は約 25 m/s となる。これから推定されるドロプレットの平均放出速度は、約 25 m/s 程度と推定される。

図 3-11 に薄膜表面の SEM 像を示す。図 3-11 (a) は通常の場合 (10 数回転/分) で作製した膜、図 3-11 (b) は 8000 回転/分の高速回転ターゲットで成膜したチタンサファイヤ薄膜である。これより、高速回転により微粒子の堆積が約 1/10 程度に低減されることが確認された。残留している微粒子はもともと回転方向と反対方向に放出された微粒子があり、これらを完全に除去しきれないためと考えられる。

参考文献

- 1)  $\text{Ti}^{3+}$ :Sapphire Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition, Jpn.J.Appl.Phys., 37, pp.2530-2531, (5, 1998), H. Uetsuhara, T. Nasu, Y. Nakata, N. J. Vasa, T. Okada, M. Maeda
- 2) Fabrication of チタンサファイヤ Thin Films by Pulsed-Laser Deposition, Technical Digest Conf. Lasers and Electro-Optics (CLEO/Pacific Rim '99) , pp.979-980, (9, 1999), H. Uetsuhara, S. G. Yoshiki, Nakata, N. J. Vasa, T. Okada, M. Maeda
- 3) Pulsed-Laser Deposition of チタンサファイヤ Thin Films Using High-Speed Rotating, Proc. SPIE Int. Conf. Application of High Power Laser in Material, pp.504-511, (1, 1999), Target Y. Nakata, H. Uetsuhara, S. Goto, N. Vasa, T. Okada, M. Maeda
- 4) Fabrication of チタンサファイヤ Planar Waveguide by Pulsed-Laser Deposition, Proc. Conf. on Laser Ablation (COLA'99), pp.143, (7, 1999);, H. Uetsuhara, S. Goto, Y. Nakata, N. J. Vasa, T. Okada, M. Maeda