GeO_2-SiO_2系非晶質薄膜の光化学反応におけるZn^{2+}イオン添加効果

環境無機化学講座 12-139 吉田 能弘

【緒言】

光通信ネットワークにおいて、信号処理の多くを電気信号で行っている現状では、近い将来に見込まれる伝送情報量の飛躍的増大に対応することが難しい。そこで、近年光通信の全光化を達成するために、光信号を光のまま処理する機能を持つ光変調器や光スイッチ等の研究開発が盛んに行われている。光信号(光波)を光により制御することにより「オール光ネットワーク」を実現させるためには、2 次光非線形材料が必要不可欠である。しかし、2 次光非線形特性は従来単結晶材料に固有のものとされてきた。結晶デバイスは、製造コストの高さとガラス材料である光ファイバーケーブルとの接合親和性の悪さが問題となり、部分的な応用にとどまっているのが現状である。

種々のフォトニクス材料の中で、ガラス材料、特に光ファイバー網の普及が物語るように、シリカ系ガラス・薄膜は、その高い透明度や広い透過波長域、さらにはいかなる形にも加工成形できる性質(賦形性)などによりフォトニクス時代を支える基幹材料の一つであることは間違いない。このシリカ系材料へ光アクティブな機能を付与することができれば、その用途は格段に広がると考えられる。しかし非晶質であるガラス材料は、本来光学的に等方的で反転対称性を持つため 2 次光非線形性は発現しないはずである。しかし近年、Ge 添加 SiO_2ガラス・薄膜に高電場印加と同時に紫外光照射を施す紫外光ポーリング (UV-Poling)法により、$LiNbO_3$ 単結晶と比肩し得る 2 次光非線形性が発現することが報告された[1]。

シリカ系ガラスに UV-Poling を施して発現する 2 次光非線形性の主な起源は、(1)式に示した光化学反応により生成する欠陥により空間電場が誘起され、3 次光非線形性を通じて実効的な 2 次光非線形性が誘起される、と考えられている[2]。

$$\equiv Ge\text{-}Ge\equiv \rightleftharpoons \equiv GeE' + Ge^{+}\equiv + e^{-} \quad (1)$$

シリカガラス・薄膜を非線形光学材料として利用するためには、その特性を十分な期間にわたって維持する必要があるが、現状では実用レベルの寿命は得られていない。UV-Poling による非線形特性は 1 年で半減してしまうと報告されている[3]。特性が失われる要因としては、光化学反応(1)式の逆反応によるものだと考えられている[4]。

本研究では、その逆反応の進行を阻止する不純物を薄膜中に導入することで、光化学反応の制御を試み、長寿命な 2 次光非線形性を有するシリカ系薄膜を作製することを目指している。

ZnO 含有ガラスのフォトクロミズムに関する研究により[5,6]、Zn^{2+}が電子捕獲センターとして働くことが判明している。これより(2)式のようにZn^{2+}イオンが電子をトラップすることにより光化学反応の逆反応の進行を抑制できるのではないかと考えた。

$$Zn^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Zn^{+} \quad (2)$$

そこで微量の Zn^{2+}を含有する GeO_2-SiO_2 非晶質薄膜を作製し、その光化学反応の解析を行った。また ESR 測定を行い、Zn の存在状態について詳細な検討を行った。

【実験方法】

成膜には高周波マグネトロンスパッタリング装置(神港精機(株)SOK-3302)を用いた。SiO_2ターゲット上に GeO_2 又は GeO_2+ZnO チップを配置し、アルゴンと酸素の混合ガス(分圧比 Ar/O_2=4/1)雰囲気下でシリカ(EDH)基板上に成

膜した。作製条件として、基板温度は室温、全圧を 9.3×10^{-1}Pa に保持し、RF 出力は 80W とした。混合膜の化学組成は、$xGeO_2$・$(100-x)SiO_2$ (+ ~2mol%ZnO) ($5\leq x\leq 65$)である。比較のため Vapor axial deposition(VAD)法で作製された Ge 濃度 15.5mol%の GeO_2ドープ SiO_2ガラス(信越化学工業(株)製)を使用した。バルクガラスおよび上記の薄膜に紫外光照射処理を施した。その後、電気炉を用いて光化学反応の緩和実験を200℃で行った。紫外光照射には、キセノンランプ(可視吸収紫外透過フィルターにより透過波長域 220nm～410nm に制限)と、エキシマレーザー(ArF;193nm)を用いた。キセノンランプ照射は最大 150 時間、またエキシマレーザー照射は約 16 分間行った。また、紫外光照射前後での光吸収スペクトル測定とESR 測定を行った。なお ESR 測定は 300K で行った。

【光化学反応設計】

式(1)および(2)という 2 つの光化学反応が本系ガラス薄膜中で共存できるかどうかが、本研究の成功の鍵であると言える。まず、(1)式は酸素欠乏型欠陥(≡Ge−Ge≡; 以下 NOMV と略す)が紫外光励起によりダングリングボンドを 1 つ持つ E´センター(GeE´)等になる光化学反応である。また(2)式は Zn^{2+}イオンが電子をトラップし、電子センターとして働くものでフォトクロミズム現象の一因とされている反応である。

【結果と考察】

Fig.1 は 2 成分系(Zn フリー)のバルクガラスと薄膜、および 3 成分系薄膜の光吸収スペクトル測定結果である。5eV 付近の吸収ピークは NOMV 欠陥による吸収ピークで 6.3eV 付近の大きな吸収は GeE´によるものである。バルクガラスに比べ両薄膜には NOMV 欠陥が大変少ないことが分かる。

次にこの 2 つの欠陥の紫外光照射前後での量的変化について検討した。Fig.2 はバルクガラスの紫外光照射前後の光吸収スペクトルである。紫外光照射により NOMV 欠陥(5eV)は減少し GeE´(6.3eV)は増加していることが分かる。

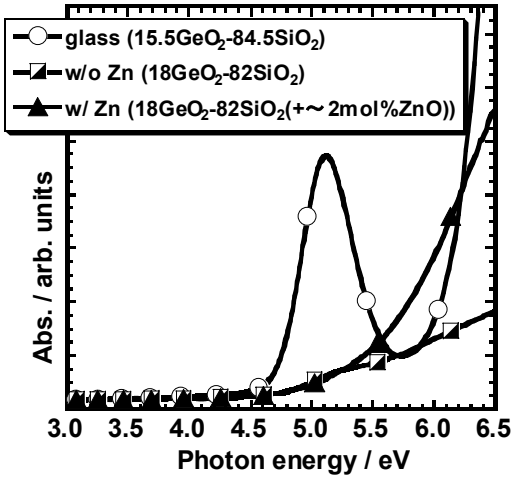

Fig.1 Absorption spectra before UV irradiation for a bulk glass and thin films with or without Zn^{2+} ions at room temperature.

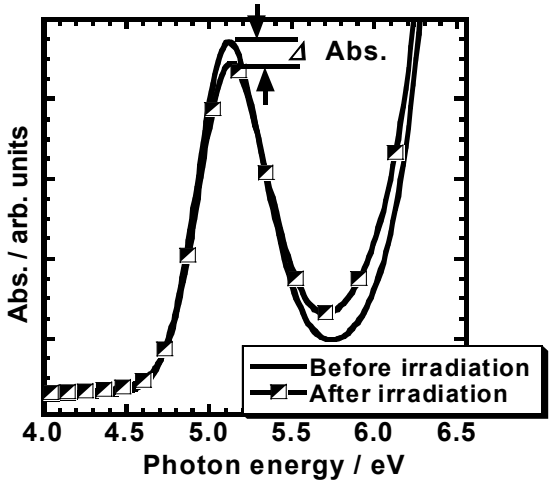

Fig.2 Absorption spectra before and after UV irradiation for a bulk glass.

Fig.3 はバルクガラスの紫外光照射後各時間における吸光度差(⊿Abs.)を表したグラフである。紫外光照射時間の増加に伴い、5eV 付近の吸光度は減少していき、6.3eV 付近は増加していく。このことから、光化学反応(1)式が進行したことが分かる。

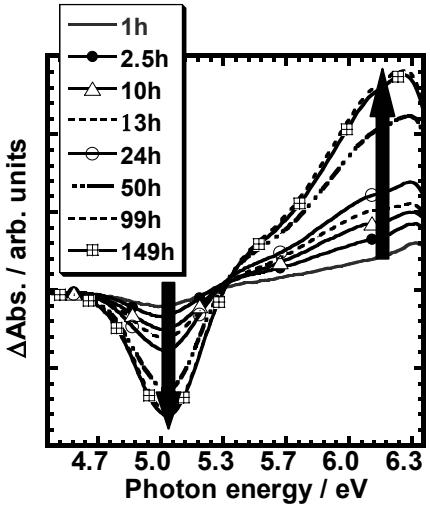

Fig.3 Difference in absorbance for a bulk glass due to the 1 photon excitation.

次にFig.4は、バルクガラスの緩和実験における吸光度変化を表したグラフである。励起時とは全く逆の反応が起こっていることより、光化学逆反応が進行したことが分かる。

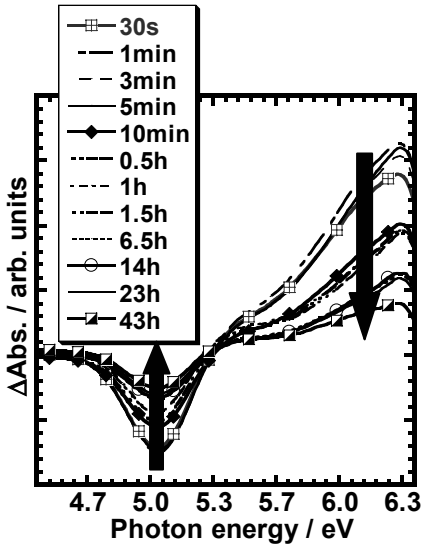

Fig.4 Difference in absorbance for a bulk glass annealed at 200℃.

バルクガラスと薄膜の緩和速度を明確にするため、NOMV 欠陥(5eV)に注目し各熱処理時間におけるピーク高さの経時変化を、ΔAbs.(0)のピーク高さ(紫外光照射最大時間)で規格化し光化学反応の緩和過程(すなわち光化学逆反応)について調べた。下に示す緩和過程を表す拡張型指数関数[7]、

$\Delta Abs.(t)/\Delta Abs.(0)=\exp[\pm(t/\tau)^{\beta}]$, $0<\beta\leqq 1$

を用いてフィッティングを行った。ここでtは熱処理時間、τ は緩和の時定数をそれぞれ意味し、β は緩和過程の分布を表す変数である。

Fig.5は1光子励起後の緩和過程を表したグラフである。緩和時間の増加に伴い Zn を含まないバルクガラスと薄膜は緩和が進行していくが、Zn^{2+}イオン 含有薄膜では、アニールしているにも係わらず本実験の時間スケールでは緩和が進行しない。というよりもむしろ 200℃では(1)式の反応が右に進む方向に熱平衡が傾いているような結果が得られた。

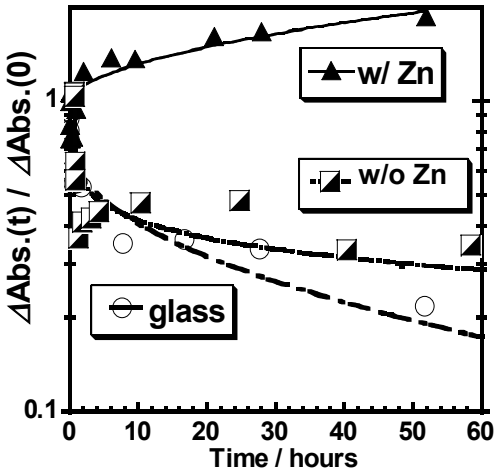

Fig.5 Decay of absorption difference at 200℃ after the 1photon excitation for a bulk glass and thin films with or without Zn^{2+} ions.

Fig.6 の 2 光子励起後の薄膜における緩和過程においては、初期段階を比べると Zn 含有薄膜の方が早く緩和しているように見えるが、緩和時間の増加に伴い光化学逆反応の速度は明らかに遅くなっている。この場合 Zn^{2+}イオンフリー薄膜よりも緩和が約数十倍遅くなることが分かった。

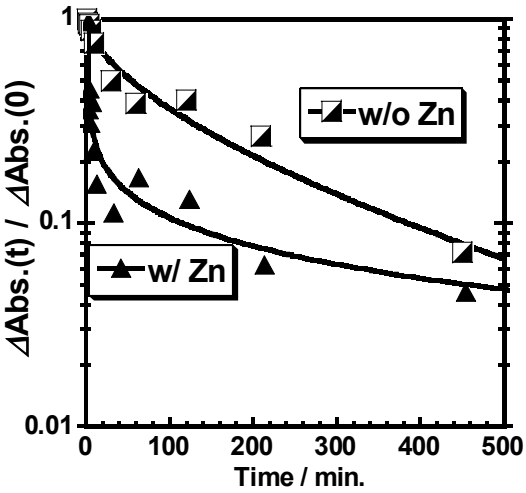

Fig.6 Decay of absorption difference at 200℃ after the 2photon excitation for the thin films with or without Zn^{2+} ions.

これらより、亜鉛イオンが 1 光子と 2 光子両励起過程において、本研究の目的である光化学逆反応の電子捕獲体として働くことが示唆された。

次に、Zn の存在状態を明確にするために、ESR 測定を行った。Fig.7 はそれぞれ 3 成分薄膜の紫外光照射前後での ESR 測定結果である。顕著に見られる 3 つのシグナルは GeE´によるものである。Zn^{1+}イオンの ESR シグナルは g 値 1.997 を持つと報告されている[8]。そこで、Zn^{1+}イオンの存在を確認するため、g＝2.001 のシグナル(3482G)の強度比で規格化し、紫外光照射後のスペクトルから紫外光照射前のスペクトルを差し引いたスペクトルを Fig.7 の図中に示す。また、g=1.997 周辺付近の拡大図を Fig.8 に示す。このことより、紫外光照射後 1 価の状態で存在している Zn の量が増加していることが明らかになった。

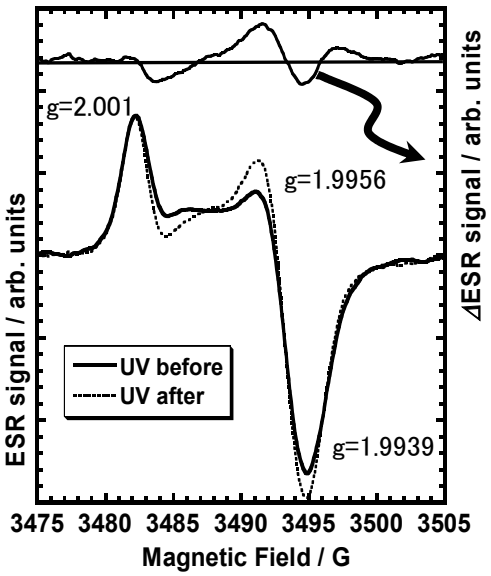

Fig.7 X-band ESR spectra at room temperature of a thin film with Zn^{2+} ions before and after UV irradiation with the Xe discharge lamp for 150h.The inset is the difference in ESR spectra before and after the UV irradiation.

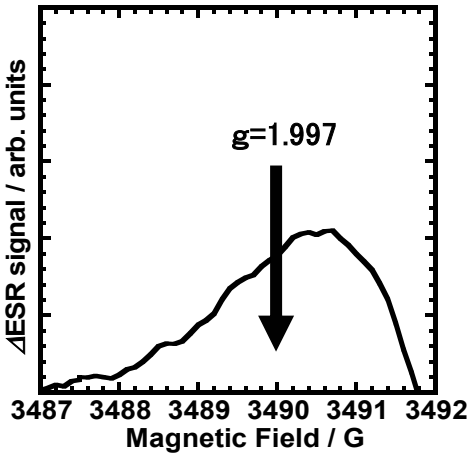

Fig.8 Difference in ESR spectra around g=1.997.

【結言】

以上のことから GeO_2−SiO_2(ZnO)系ガラス薄膜について以下の結論を得た。

・亜鉛を薄膜中にドープすることにより、光化学反応の逆反応を 1 光子,2 光子両励起過程において遅らせることに成功した。

・紫外光照射後 1 価の状態で存在している Zn イオンの量が増加していることが明らかになった。

これらのことより、亜鉛イオン含有シリカ薄膜に紫外光ポーリングを施すことで、2 次光非線形性の長寿命化(永続化)の可能性を見出した。

【謝辞】

エキシマレーザー照射実験を行うにあたり、ご協力、ご助言を頂いた豊田工業大学 生嶋 明先生ならびに斉藤 和也先生に謹んで感謝の意を表します。

【参考文献】

[1] T.Fujiwara et al., *Appl. phys. Lett.*, **71** (1997) 1032.

[2] S.Matsumoto et al., *J. Appl. phys.*, **88** (2000) 6993.

[3] T.Fujiwara et al.,*Elec.Lett.*, **33** (1997) 980.

[4] A.J.Ikushima et al.,*Nonlinear Opt.*, **21** (1999) 515.

[5] J.Fu et al., *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **41** (1992) 578.

[6] H.Kawazoe et al.,*J.Non-Cryst.Solids*, **111** (1989) 16.

[7] G.williams et al., *Trans.Faraday Soc.*, **66** (1970) 80.

[8] A.A.Bukgaraev et al.,*Inorg. Mater.,consultants Bur. Transl.*,**9** (1973) 1808.