

# ゾルゲルガラスを用いた低空間コヒーレンス近-中赤外レーザー光源の開発

北海学園大学 工学部電子情報工学科 藤原英樹

Development of Low Spatial Coherence Near- to Mid-Infrared Laser Source  
Using Sol-Gel Glasses

Hideki Fujiwara

Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

本研究では、赤外域で発振するランダムレーザーの作製を目的とし、散乱体を混入したゾルゲルガラス作製法とレーザー誘起周期表面構造作製法の2つの方法について検討を行った。ゾルゲルガラス作製法については、これまでの薄膜作製の経験を基に、散乱体を混入した厚膜ガラスの作製を試みたが、厚膜化による亀裂や散乱体の混入によるガラスの焦げが顕著に現れ、微弱な発光しか確認できなかった。一方、レーザー誘起周期表面構造作製法を用いた方法では、ガラス基板上への擬似周期構造作製の原理検証実験として、GaAs基板表面へのランダムレーザー作製を試みた。その結果、波長532 nmの高強度パルスレーザー照射により、基板表面に凹凸構造が形成され、870 nm付近の波長域でランダムレーザーが誘起されることを確認し、ガラス材料を含む様々な材料への応用が可能であることを示した。

In this study, we investigated two methods for fabricating infrared random lasers: a sol-gel glass fabrication method incorporating scatterers and a laser-induced periodic surface structure fabrication method. In the sol-gel glass fabrication method, although we attempted to fabricate a thick film glass with scatterers based on our experience in thin film fabrication, only weak luminescence could be observed due to cracks caused by the thick film and burnt deposits of the glass caused by the scatterers. Instead of this method, we focused on the laser-induced periodic surface structure fabrication method, which will be able to directly fabricate random lasers on the surface of Er-ion-doped glass substrate. To verify the principle of this method, we attempted to fabricate random lasers on the surface of GaAs substrates. As a result, we confirmed that a roughness structure was formed on the substrate surface by high-intensity 532-nm pulsed laser irradiation and a random laser could be induced at the wavelength of 870 nm. Our obtained results suggested that this method would be applicable to a variety of materials including glass materials.

## 1. はじめに

近年の生物・医療分野におけるイメージング技術の急速な進展に伴い、高速かつ高精度なイメージングのため、従来のランプ等の熱光源ではなく、高輝度のレーザーやスーパーluminescentダイオード(SLD)を光源としたイメージングが中心となってきている。し

かし、レーザーやSLDは時間・空間コヒーレンスに優れるという利点を持つが、このために、生細胞等の全視野イメージングに利用した場合には散乱に起因した空間的な強度ムラ(スペックル)の発生がイメージング画像の品質を落とす原因となっている。この問題に対し、不規則な屈折率分布を持つランダム構造の光多重散乱によるフィードバックに基づくレーザー発振(ランダムレーザー)が注目を集めている。このレーザーは、光多重散乱によるフィードバックにより熱光源のような低空間コヒーレンスとレーザー光源の様な高輝度を同時に実現できるため、スペックルを抑制した全視野イメージング用光源として期待されている<sup>[1]</sup>。しかし、その実験では、光学励起した散乱体分散色素溶液からのランダムレーザー光を実験に使用している。実際に顕微鏡等への実装を考えると、色素の退色の問題だけでなく、発振モード制御による低しきい値化や、固体化、電流駆動化が必要となる。また、発振波長に関しても、市販の半導体粒子や色素溶液を用いた紫外-可視域での報告が数多く存在するが、指紋領域等の分光情報の取得や生物試料等の散乱の影響を抑えられる近-中赤外域での高輝度ランダムレーザー光源の開発は応用上意義がある。しかし、ファイバ内の弱散乱を利用したランダム分布帰還ファイバレーザーの報告はあるものの、全視野イメージングに適した赤外領域のランダムレーザー発振の報告は無い。

そこで本研究では、近赤外ランダムレーザーを作製する新規手法の開発を目的とし、下記に説明する2種類の方法で近赤外ランダムレーザーの作製を試みた。一つ目は散乱体を混入したエルビウムイオンドープゾルゲルガラス<sup>[2]</sup>を利用した近赤外ランダムレーザーで、2つ目はレーザー誘起周期表面構造作製法<sup>[3-5]</sup>を用いた基板上への周期構造作製による近赤外ランダムレーザー作製である。これらの手法を用いて赤外域の低しきい値ランダムレーザーを実現するための新規手法の開発を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 ゾルゲル法を用いたランダムレーザー作製

薄膜ガラス作製時に使用した手順で散乱体を含有する厚膜の希土類イオンドープガラスの作製を試みた。ゾルゲルガラスの作製は、エルビウムドープガラス薄膜層を作製した先行研究<sup>[2]</sup>の作製法を流用し、この中に酸化チタン粒子(平均粒径 600 nm)散乱体として混入した。エタノール(EtOH)、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラエトキシシラン(TEOS)、塩酸(HCl)の混合溶液を準備し、0℃で1時間攪拌した。攪拌後、同じ温度で、EtOH中に溶解させた塩化アルミニウム( $\text{AlCl}_3$ )を追加し、1時間攪拌した後、塩化エルビウム( $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を溶解したEtOHを追加し、さらに1時間攪拌した。攪拌後、蒸留水を約15分かけて一滴ずつ慎重に追加し、室温でさらに17時間攪拌した。さらにPイオンをドープするため、このゾルに燐酸トリエチル( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ )を加え、12時間攪拌した。この手順により、微小球レーザー発振の実績のある $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 膜を作製するためのゾルを準備した。この時の組成はモル比で、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Er}_2\text{O}_3 = 1 : 0.12 : 0.05 : 0.01$ とした。このゾルに散乱体として $\text{TiO}_2$ 粒子を0~10wt%となるように混入した。このゾルを石英基板上に塗布(厚み 100  $\mu\text{m}$ 程度)し、一晚乾燥後、電気炉で900℃、4時間加熱した。

$\text{TiO}_2$ ナノ粒子を混入しない場合、厚膜化に伴うひび割れや白濁化が起こるものの、その小片はUV励起によりErイオンに特有の緑色発光を示すことを確認した。しかし、 $\text{TiO}_2$ 粒子を混入した試料の焼成を行うと、試料全体が黒ずみ発光を示さなかった(Fig. 1)。

様々な粒子数密度の試料の作製を試みたが、いずれの場合も焦げや割れなどの現象が起き、作製手法の見直しが必要となると考えた。しかし、直ぐには原因を特定し、新たなレシピを準備できないと判断し、ガラス中への散乱体の混入の必要のない、レーザー誘起表面周期構造作製法(2.2の手法)を用いた赤外ランダムレーザーの実現に注力した。

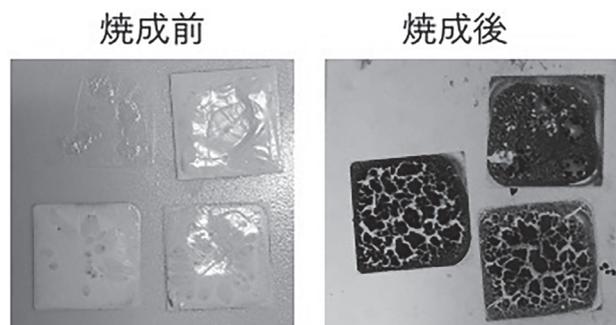


Fig. 1 Images of sol-gel glasses mixed with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (10 wt%) before and after sintering.

## 2.2 レーザー誘起周期表面構造を用いたランダムレーザー作製

本研究室内で並行して実施していたレーザー誘起周期表面構造作製法<sup>[3-6]</sup>を利用した赤外ランダムレーザーの作製を試みた。この作製法は直線偏光のパルスレーザーを基板表面に集光照射すると、表面のアブレーション・再結晶化と光の干渉効果により、直線偏光とは垂直な向きに表面に擬似的な周期構造を簡単に作製できる手法である(Fig. 2)。ガラス/セラミック基板上への周期表面構造作製に関しては既に先行研究が存在し、近赤外のフェムト秒パルスレーザーを用いて回折格子を作製した報告例が存在する<sup>[4]</sup>。しかし、当研究室には残念ながらガラス基板への表面凹凸形成用に最適な波長のパルスレーザーが無いため、赤外発光材料である GaAs 半導体基板を用いた近赤外波長域の周期表面構造ランダムレーザーの作製手法の原理検証実験を行なった。

実験では、市販の GaAs 基板を試料として使い、当研究室既存の波長 532 nm のサブナノ秒パルスレーザー(532 nm, 1 kHz, 700 ps)を用いて基板表面に構造を作製した後、レーザー発振の誘起を試みた。まずは直線偏光の高強度パルスレーザー( $\sim\text{GW}/\text{cm}^2$ )を顕微鏡に導入し、10倍対物レンズで顕微鏡ステージ上の試料に集光照射(スポット径 $\sim 30\ \mu\text{m}$ )することで構造を作製した。その後、強度を下げた同じパルスレーザーで試料を励起し、発光スペクトルの励起光強度依存性の確認を行なった。構造作製では、照射強度や時間、波長の影響について検討を行い、低しきい値化を達成する最適な照射条件の探索を行なった。



Fig. 2 Schematic of the laser-induced periodic surface structure fabrication method.

## 3. 結果と考察

基板上に高強度の直線偏光緑色パルスレーザーを集光照射(照射パワー 10 mW、照射時間 6 s)すると、平坦な表面上に微細な構造が作製され、Fig. 3 (a)下段のような黒い部分が出来ることが確認できた。この部分からの発光スペクトルを測定し、励起強度を徐々に上げて行くと、波長 870 nm 付近にシャープな発光ピークが現れ、発光強度が増大する様子を確認し

た(Fig. 3 (b)下段)。一方、レーザー照射前の基板で同様に測定を行ってもシャープな離散ピークは現れず、しきい値の存在も確認できなかった(Fig. 3 (b)上段)。これらの結果から、GaAs平面基板上に高強度のパルスレーザー照射を行った事により、基板表面に凹凸構造が形成され、ランダムレーザー発振が誘起されるものと考えられる。

この構造の最適化を行うため、構造作製時の照射パワー(6~20 mW)と照射時間(0.1~100 s)を変化させながら構造を作製し、そのしきい値とランダムレーザー発振を起こす確率(発振確率)を調べた。Fig. 4は、各条件において10個の構造を作製し、照射時間や照射パワーに対するレーザー発振しきい値をプロットした結果である。結果を見ると、照射パワーが大きくなるに従い、構造作製に必要な照射時間が短くなり、逆に、照射パワーが小さくなるに従い、構造を作製するのに必要な照射時間が長くなる傾向が確認出来る。また、照射パワーや照射時間が不十分だと、構造が形成されないためにレーザー発振が誘起されず、照射パワーに対して照射時間が長過ぎても、形成された継続した作製用レーザー照射によって構造が乱されるため、しきい値が増大する、あるいはレーザー発振が誘起されなくなる(Fig. 5)。本実験条件では、照射パワー8~12 mW, 照射時間 300 ms~10 sの領域でしきい値が最小となっており、この領域付近に最適な条件が存在すると考えられる。

この作製条件における発光スペクトルの励起光強度依存性の結果を Fig. 6 に示す。再現性を確認するため、励起パワーをまずは低パワーから高パワーへと変化させながら測定を行い、次に高パワーから低パワーへ、最後に再び低パワーから高パワーへと変化させて測定を行なった(Fig. 6 (a)下段の矢印)。各条件の結果を見比べると、発光ピークの増大、及びしきい値の存在が確認出来る。

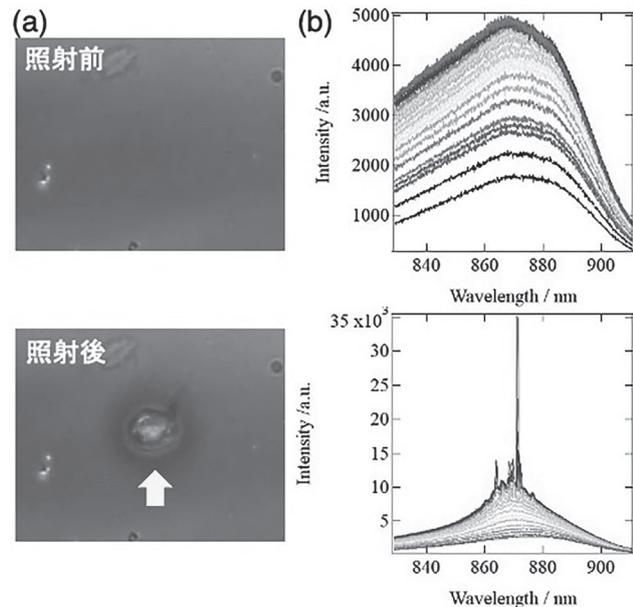


Fig. 3 (a) Microscopic images of a GaAs substrate surface before and after laser irradiation. Arrow indicates the irradiation area. (b) Excitation intensity dependence of the emission spectrum.

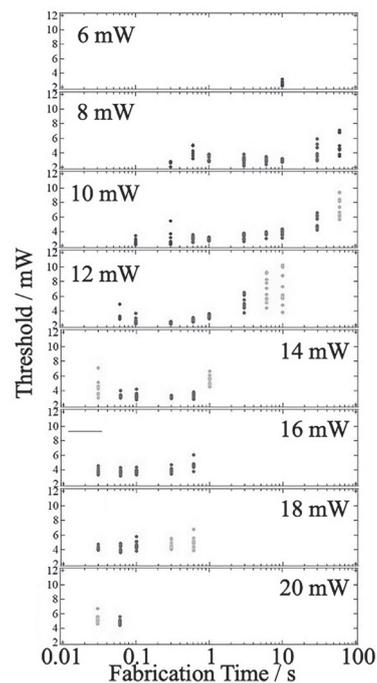


Fig. 4 Dependence of thresholds on fabrication conditions. Unmarked areas indicate the conditions where no laser oscillation cannot be confirmed.

しかし、照射パワー8~12 mW、照射時間0.6~10 sの条件で作製した構造では、励起光の複数回の励起パワー変化に対して発光ピーク強度やスペクトル形状が変化しないのに対し、作製パワー16 mW、照射時間60 msの高強度・短時間照射の場合、大きく変化していることが分かる。これは、高強度・短時間のレーザー照射で構造を作製したため、十分に安定な擬似周期構造や結晶構造が形成されておらず、発光測定用の低励起レーザー照射により構造が変化し、不安定な動作となっていると考えられる。また、各条件での安定に発振する確率についても検討したと

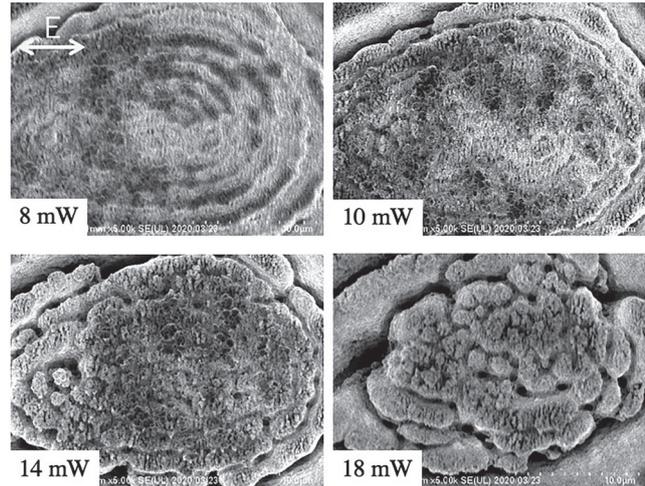


Fig. 5 SEM images of GaAs substrate surface with different irradiation power. Irradiation time was fixed at 10 seconds. Arrow indicate the polarization direction of the irradiated laser light.

ころ、100%のレーザー発振が誘起され、安定かつ低しきい値な構造を作るための条件は、作製用レーザーの照射パワー8~12 mWに対し、照射時間0.6~10 s付近であることがわかり、これらの条件が本実験条件においては最適な構造作製条件であると考えられる。

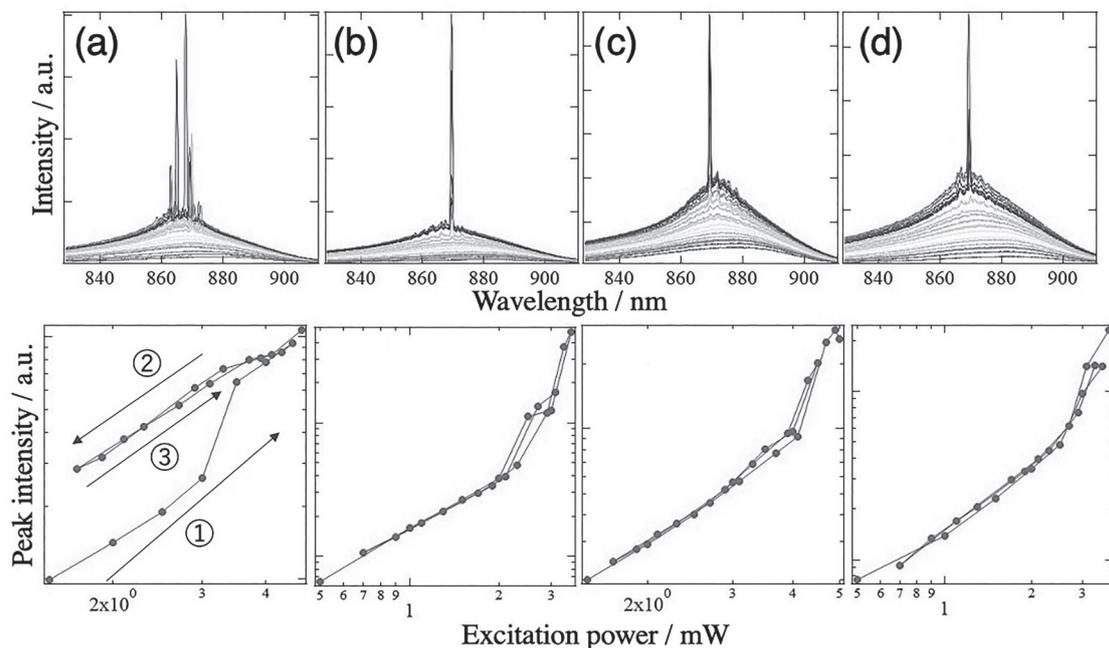


Fig. 6 Excitation power dependence of emission spectra and emission peak intensities for structures fabricated under different laser irradiation conditions ((a) 16 mW, 60 ms, (b) 12 mW, 600 ms, (c) 10 mW, 3 s, (d) 8 mW, 10 s).

#### 4. 結論

本研究では、ガラス材料を用いた近赤外ランダムレーザーの実現を目指した研究を進めてきた。残念ながら当初予定のゾルゲルガラス中に散乱体を混入したランダムレーザー発

振の実現には至らなかったが、ガラス基板表面に直接描画可能なランダムレーザー作製法としてレーザー誘起周期表面構造作製法に注目し、その検証実験として GaAs 基板上に作製した表面凹凸構造において近赤外ランダムレーザー発振の観測に初めて成功した。また、照射パワーや照射時間の構造作製条件を最適化することにより、安定な構造の作製、低しきい値化を達成する条件を明らかにした。これらの結果から、レーザー誘起周期表面構造作製法を用いた新規な近赤外ランダムレーザー作製法を確立出来たと考えている。この結果から、レーザー誘起周期表面構造作製法を用い、GaAs 基板上に近赤外ランダムレーザーを直接作製することに成功した。また、本手法を GaN 基板のみならず GaAs 基板にも適用出来たことから、今後はガラス材料を含む様々な材料への応用が可能であると期待出来る。

## 5. 謝辞

本研究は、日本板硝子材料工学助成会の平成 30 年度(第 40 回)研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) B. Redding *et al.*, Nat. Photon. **6**, 355 (2012).
- 2) H. Takashima, H. Fujiwara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 071115 (2008).
- 3) L. Wang *et al.*, Optica **4**, 637 (2017).
- 4) L. Xu *et al.*, Opt. Lett. **42**, 3303 (2017).
- 5) H. Fujiwara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 171606 (2018).
- 6) H. Fujiwara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 131108 (2018).