

光学材料接合界面の非線形分光計測による 次世代マイクロチップレーザーデバイスの高度化

自然科学研究機構 分子科学研究所
准教授 杉本 敏樹

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021212-B2)

キーワード：表面界面，非線形分光，アモルファス層解析

1. 研究の目的と背景

近年の固体マイクロチップレーザー技術の飛躍的な進歩により、クリーンルーム内や堅牢な光学定盤（除振台）上といった限定された場所でしかオペレーションができなかった従来型のパルスレーザーシステムは手のひらサイズにまでの小型化が実現してきた。YAG レーザーにおいては、パルスエネルギーが数 10mJ(尖頭値：数 10 MW) オーダーの小型レーザーの実用化が進みつつあり、産業ロボットアーム等に搭載して様々な姿勢においてレーザー発振させることが可能になってきた。マイクロチップレーザーの更なる高出力化を図り、より高い安定性と耐久性（長寿命）での運用を実現することができれば、レーザー加工の新たな産業応用や生産技術の創出の動きが今後飛躍的に加速することが期待される。

一方、小型レーザーの更なる高出力化に向けて、レーザー発振や波長変換の鍵を握るレーザーデバイス（媒質）の高性能化・高機能化は重要な開発技術要素である。例えば、Cr:YAG と Nd:YAG により 1 μ m のパルスレーザー光を発振する受動 Q スイッチマイクロチップレーザーにおいては、数 mJ(尖頭値：数 MW) の出力強度が実現されてきた。しかし、入射励起光の強度を更に上昇させると過熱によりレーザー媒質の破壊や性能低下が発生するという問題があり、それ以上の高強度化が困難であった。一方、分子科学研究所・理化学研究所の平等グループディレクターが率いる研究グループにより、熱伝導率が 35 W/m \cdot K 超と極めて高い Al₂O₃（サファイア）を SiO₂（クォーツ）や Nd:YAG に接合させて排熱を促進させることで（図 1）、過熱抑制によりレーザー媒質の破壊や性能低下が防がれ、数 10mJ(尖頭値：数 10MW) までのレーザー強度の向上が近年報告されている¹⁾。従来の限界を超えた高強度のポンプ光の入射でレーザー発振させる可能性が拓けてきており（図 1）、高出力発振に向けて接合界面の強度やレーザー耐性について更なる改善や検討ができることが望ましい²⁾。

サファイア基板と SiO₂(クォーツ)、Nd:YAG のような異種の高融点絶縁体物質の接合は一般に極めて困難であるが、表面に存在する不活性層を Ar \cdot Ar⁺ビーム照射によるスパッタリングで除去することにより、それらの接合が可

能となる（図 2）。この技術は、サファイア基板と Nd:YAG の多段の面接合の実現（図 1）に大きく貢献したが、接合強度・レーザー耐性の観点で課題が残っていることは上述の通りである。実験事実としては、表面活性化処理後にアモルファス層（活性層）が形成され、この活性層の表面のダングリングボンド同士が接合（結合形成）過程に参与している事が現象論的に示唆されているが、接合過程においてアモルファス層が果たす役割も含め界面結合形成の微視的メカニズムは未解明である。既存の限界を突破する高出力マイクロチップレーザーの実現に向けて、原子レベルで高強度な接合を実現するための微視的メカニズムを解明し、その学理に基づいて界面接合プロセスの高度化指針を的確に見出すことが本質的に重要である。

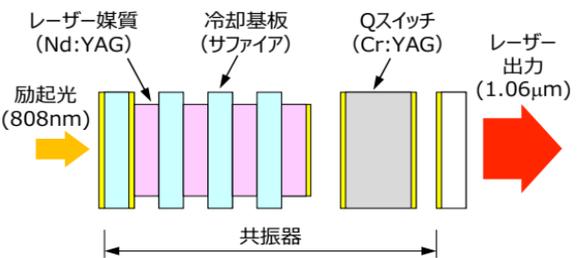


図 1. 熱伝導率が高いサファイアとの面接合により高出力発振が期待される Nd:YAG 次世代マイクロチップレーザー媒質の模式図¹⁾。

著者らは、これまで二次非線形光学効果に立脚した和周波発生(SFG)分光などの非線形分光法を駆使した分子計測により、固体表面に吸着した水分子系（固気界面の水分子）の物性や化学的機能を明らかにする研究に注力してきた^{3,4)}。しかし、そうした研究経験を、固体と固体の埋没界面接合系にそのまま転用することは困難であった。SFG 過程においては固体フォノン・格子振動の運動励起に赤外光やテラヘルツ光が必要となるが、一般に、振動共鳴するそれらの光は固体のバルクに吸収され透過できないという問題が立ちはだかる。そのため、『固体間の界面接合（図 1）』の観測に SFG 分光法を適用することは極めて限定的であった。

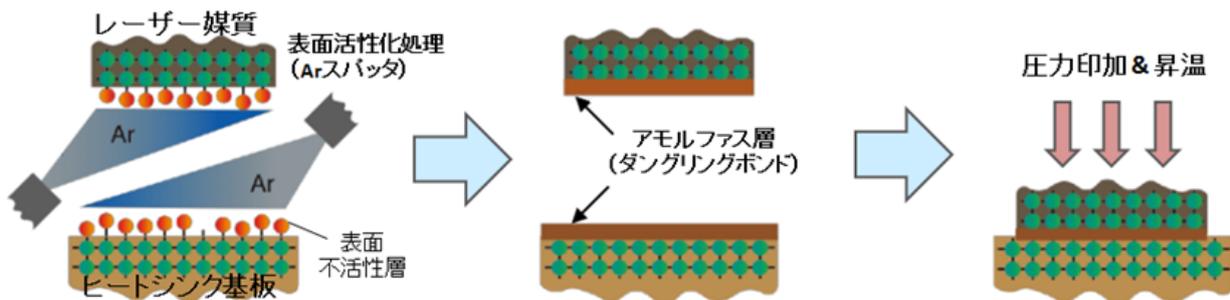


図2. レーザ媒質とヒートシンク基板の表面活性化接合に関する現象論的描像²⁾.

そこで本研究では、バルクによる吸収ロスが避けられない『赤外・テラヘルツ光による格子運動の1光子直接励起』に立脚した従来の SFG 分光の計測方法論を見直し、吸収ロスなくバルクを透過できる2種の可視・近赤外領域の光 (ω_1 光, ω_2 光)の多光子過程を用いて、表面界面系の格子振動 (Ω_{vib})を共鳴励起する分光方法論の開発に取り組んだ。

2. 実験方法・結果

幅広い帯域の格子振動を励起するために、一般的には広帯域 (スーパーコンティニューム) 近赤外レーザー光を構築することが望ましい。しかし、本研究の対象は、透明基板 (絶縁材料)である Al_2O_3 (サファイア) 及び SiO_2 , Nd:YAG であるため、金属の表面上での振動分光の際に顕著に発現するような局所光電場の顕著な増強効果を得ることができない。一般に、絶縁基板は反射率も低く、表面界面分光には不利な物質系となる。スーパーコンティニューム光は幅広い振動数領域を対象とした振動分光を一度に行う際には有利であるが、特定の振動モードのコヒーレントラマン励起 (図3) に直接関与する波長領域の光成分の実効的なパルス強度が nJ オーダーと低くなる欠点がある。そこで本研究では、「スーパーコンティニューム光よりも3桁程度強い μJ オーダーで特定の表面界面振動モードの強ラマン励起が可能」な近赤外波長可変光学系 (近赤外オプティカルパラメトリック増幅系) の構築を行った。

本研究では、この光源を ω_2 光として用い、透明絶縁材料群に対しても高感度な表面界面振動分光を展開可能とする非線形コヒーレントラマン分光法の開発を行った。特に、表面・界面観測を可能にする高次非線形ラマン分光計測法の開発・高度化のために、従来型のコヒーレントラマン分光の計測スキームである2パルス法を見直し、3パルス法を採用した新たな時間遅延非線形ラマン計測スキームに着目した (図3)。このスキームにより、周波数領域分光法と時間領域分光法の両スキームを融合させた非線形ラマン分光スキームを確立することに成功し、表面界面以外のバルク領域から生じるバックグラウンド信号を4桁以上低減させることが可能となった (図4(a))。さらに、強度を適度に調整したバックグラウンド信号と表面界面由来の信号のヘテロダイン干渉を利用することで、表面界面由来の振動応答信号が増感されることを確認した (図4

(b))。

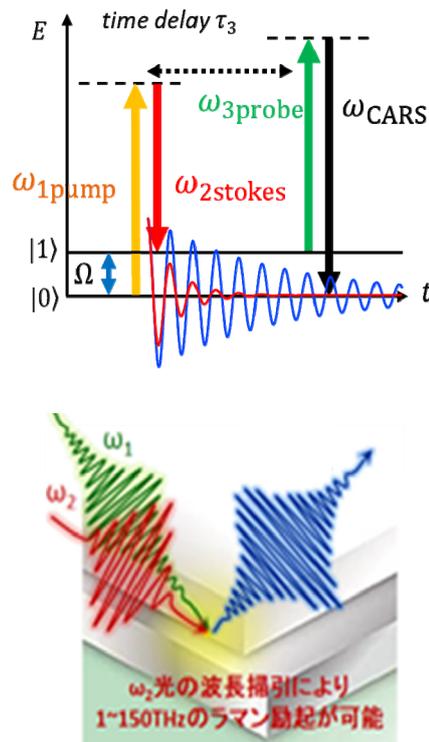


図3. (上) コヒーレント非線形ラマン分光のエネルギーダイアグラムと計測の概念図. 同時照射される ω_1 光と ω_2 光の差周波 ($\omega_1 - \omega_2$) がフォノン振動数 Ω と共鳴した際に、フォノン励起される。(下) 本研究で目指す、コヒーレント非線形ラマン分光の表面界面計測への応用展開の模式図。

また、位相情報に着目したヘテロダイン干渉の解析法を構築することで、図4(b)のように得られた干渉信号から界面分子由来のラマン信号 ($\text{Im}\chi^{(3)}$ スペクトル) を抽出する解析ノウハウを新たに構築した。我々は、極薄表面界面検出感度の有無を検証するためのモデル系として 0.5nm オーダーの厚さのベンゼンメタンチオール自己組織化単分子膜に着目し、本分光手法と解析法を適用したところ、サブナノメートルの界面分子層由来の $\text{Im}\chi^{(3)}$ 非線形ラマンスペクトルを世界初で取得することに成功した (図5)。ま

た、同手法を用いることで SiO₂ 基板の裏面に吸着させた自己組織化分子膜の観測も可能であることを確認し、埋没界面観測のための手法の開発・高度化を達成することに成功した。

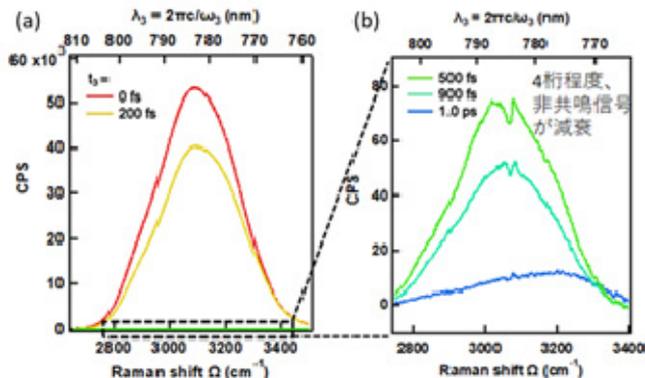


図4. 3パルス法を用いた時間遅延非線形ラマン計測スキームによるサブナノメートル厚さのモデル界面分子系(ベンゼンメタンチオール自己組織化単分子膜)の計測例。(a)時間遅延をほとんどかけていない場合のバックグラウンドスペクトル、(b)500 fs程度の適切な遅延時間により強度低下させたバックグラウンド信号と界面分子系の振動応答信号の干渉パターン。

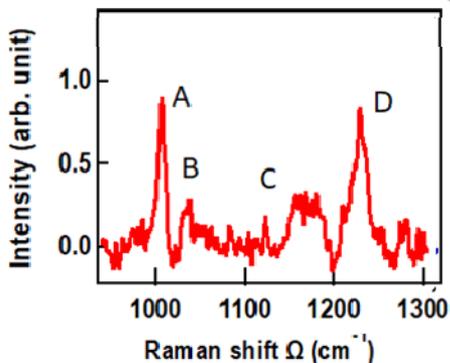


図5. サブナノメートル界面分子系 Imx⁽³⁾ スペクトル。

量子ビーム照射による表面活性化界面接合法(図2)では、表面アモルファス層の存在が界面接合の形成において本質的に重要であり、そのアモルファス層の結晶化が高強度・高耐久界面の実現の鍵となる。そこで我々は、表面活性化プロセスの違いによる表面アモルファス層の微視的構造・状態の差異を捉え、その結晶化(相転移)を追跡可能とする分光計測ノウハウの構築にも取り組んだ。具体的には、3パルス時間遅延非線形ラマン分光スキームに立脚し、アモルファス SiO₂ の不均一構造特徴量である多員環構造(中距離構造秩序)の定量評価法を開発した。図7に示すように、プローブパルスの遅延時間 0 fs においてはブロードな非線形ラマンスペクトルが観測されている。し

かし、プローブパルスの遅延時間の増加と共に、減衰が顕著に観測される成分と減衰がほとんど無視できる成分が存在することが明らかになった。これは、多員環構造の違いに起因して振動コヒーレンス寿命の違いがフェムト・ピコ秒時間領域において顕著に表れることに起因する。この現象を踏まえて、適切な時間遅延を設定することで、不均一アモルファス構造に起因したブロードなスペクトルを員環構造別にスペクトル分割することが可能となった(図6)。現在我々は、真空環境下で表面活性化処理された結晶 SiO₂ 試料(クォーツ)に対する 10 nm 程度の厚さのアモルファス層のスペクトル測定にも成功するに至った。

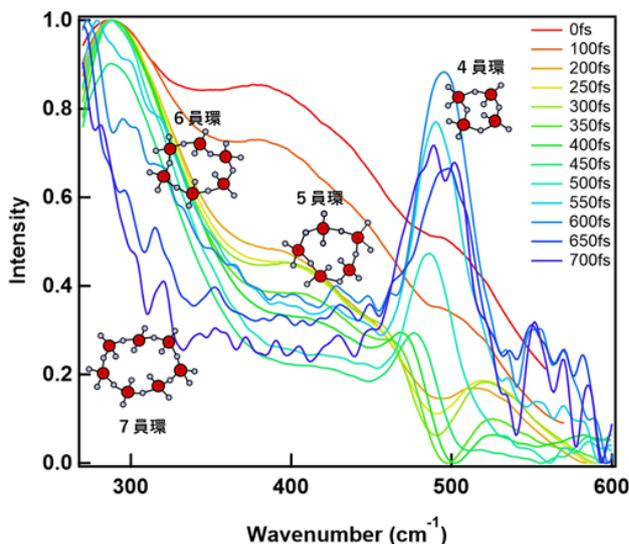


図6. 3パルス非線形ラマン分光法による、アモルファス SiO₂ ネットワークにおける多員環構造不均一性のスペクトル解析結果。

これらの分光計測法の高度化に成功すると共に、量子ビーム照射による表面活性化過程及び接合過程の in-situ 界面観測に特化した計測システムの構築にも取り組んできている。その際に、接合用試料の調整及びセッティング時に大気中の塵の付着を防ぐクリーンな環境の整備が必要不可欠であるため、試料調整スペースと接合チャンバー・分光システムを覆うクリーンブースの導入を行った。また、真空中の試料に対する分光用のレーザーパルスの誘導及び分光信号の補足をスムーズに行うために、真空中で駆動可能な電動ステージを導入した。これにより、軸外し放物面鏡の精密な位置調整をチャンバー外からリモート操作で可能な状況を整えることができた。

その上で、表面アモルファス層の形成過程及び結晶化過程の観測により適した計測配置を見出すために、光学材料の屈折率に応じて光パルスの入射角を系統的に変化させた計測を実施した。その結果、ブリュースター角近傍の入射角 θ の条件では、バルク由来の非共鳴信号が最も小さくなりナノスケール界面由来の振動共鳴ピークが克明に観

測可能であることが判明した。それに対し、ブリュースター角から大きく外れた光入射角 θ においてはバルク由来の非共鳴信号が一桁程度増加し、ナノスケール界面由来の振動共鳴ピークがバルク由来の信号に埋没する傾向にあることが判明した。従来の二次非線形光学効果に立脚した非線形分光分野では、光パルス入射角 θ に S/N 比はそれほど大きく依存しないが、三次非線形光学効果に立脚した界面計測法を高感度化・洗練化させる際には、バルク由来のバックグラウンド信号の低減のために入射角 θ を適切に設定することが極めて重要であることが明らかになった。

更にもう一つの光の入射角度として、面内方位角 φ を系統的に変調させた際の信号変化も調べた。その結果、面外方位角 θ の場合と同様に、 φ 入射角に敏感に応じてバルクの非共鳴バックグラウンド信号が増減する様子を捉え、ナノスケール界面由来の振動共鳴ピークも φ 入射角に敏感に応じて顕著に増減することも明らかになった。以上の結果から、試料の高感度界面計測を実現するための最適な入射角 θ, φ の存在が判明した。

3. 結び

上記のように、本研究ではバルクによる吸収ロスが避けられない『赤外・テラヘルツ光による格子運動の1光子直接励起』に立脚した従来の SFG 分光の計測方法論を脱却し、吸収ロスなくバルクを透過できる2種の可視・近赤外領域の光(ω_1 光, ω_2 光)の多光子過程を用いて、表面界面系の格子振動(Ω_{vib})を共鳴励起する界面分光方法論の開発に成功した。引き続き、界面分光計測法の方法論を真空チャンバー内での表面活性化接合の観測に展開し、次世代マイクロチップレーザーデバイスの高度化を目指し研究を推進していく。

謝 辞

本研究の推進支援を頂いた天田財団、著者の研究室メンバー、及びレーザーデバイス材料や表面活性化接合技術でご協力下さった共同研究者の平等拓範先生及び平等研究室のメンバーの方々にこの場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献

- 1) L. Zheng et al., *Opt.Mat.Exp.* **7**, 3214 (2017).
- 2) L. Zheng et al., *Opt.Exp.* **27**, 30217 (2019).
- 3) T.Sugimoto et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 16453 (2020).
- 4) T. Sugimoto et al., *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016).