ランダムレーザで良好な発振を実現
—球状のサブマイクロ粒子が成功のカギ

製作が簡便で広い応用の可能性を秘めるランダムレーザ。液中レーザ溶融法という新たな手法による機能性サブマイクロ粒子の存在が、低しきい値で良好なレーザ発振を可能にした。

ランダムレーザの特徴は明確な共振器構造をもたないことである。通常のレーザは2枚の向かい合わせたミラーを共振器としてレーザ発振を起こすが、ランダムレーザでは微粒子による多重散乱の干渉効果を利用する。作製は固体や液体中へ微粒子を分散、または散乱体を分散させた溶液を塗布および乾燥させるといった方法もあり、低コストでの製造が見込まれる。得られる発光は全方向に出る、複数波長の発振が起こるがピークそれぞれはコヒーレント、形状やサイズが自由といった特徴がある。発振ピークのS/N比が小さい、発振しきい値が大きいといった課題はあるものの、「フォトニック結晶等の精密に設計・作製される共振器構造が必要ない分野（面発光デバイスや光電反応、触媒反応、IDタグ等）では、ランダム構造を基としたデバイスに置き換わる余地があると考えている」（北海道大学 電子科学研究所 光システム物理研究分野 准教授の藤原英樹氏）。

ランダムレーザの発見

ランダムレーザの発見は、米ブラウン大学のNabil M. Lawandy氏によるNatureでの1994年の報告が発端であった。同氏らが色素溶液中にナノ粒子を分散させてレーザを照射した結果、自然放出スペクトルの狭線化と、励起光強度に対する発光強度の非線形な振る舞いを観測している。その後、さまざまな媒質、散乱体、利得を用いたランダムレーザが報告されている。

液中レーザ溶融法を開発

藤原氏は塗布式で作製したランダムレーザの発振に成功した[1]が、それに欠かせなかったのが、サブマイクロサイズの球状ZnO微粒子である。数値計算を基に実証実験を行いたいと考えたが、その当時、粒子の揃ったサブマイクロ領域の高屈折率球状粒子の入手が困難であった。そこで北海道大学大学院工学研究院 量子理工学部門プラズマ理工学分野プラズマ物理工学研究室 教授の越崎直人氏の開発した手法を用いて、共同研究者の九州大学先導物質科学研究所 融合材料部門 助教の辻剛志氏がZnO球状粒子の作製を行い、これを用いることで初めて実証が可能になった。

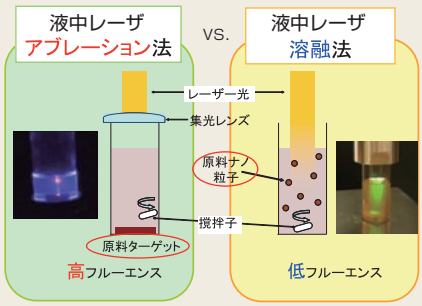


図1 液中レーザアブレーション法と液中レーザ溶融法の違い

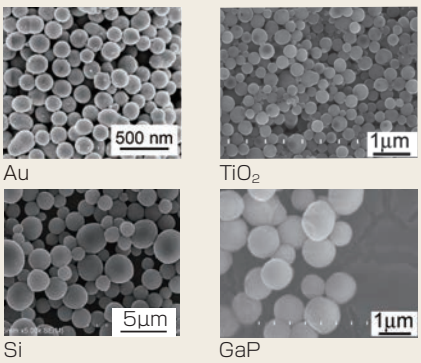


図2 液中レーザ溶融法によって作製した様々な粒子。左上から順に金、酸化チタン、シリコン、ガリウムリン

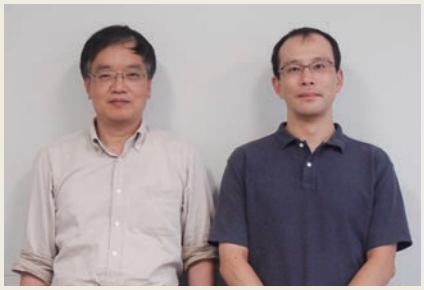
越崎氏がサブマイクロ粒子の作製法を開発したきっかけは、液中レーザアブレーションの実験だ。媒質中に材料を分散させ、集光したレーザを照射してホウ素のナノ粒子を作る研究をしていたところ、酸化物が生成したのだという。エネルギーが高すぎるのが原因かもしれないと考え、レーザのエネルギーを少し下げていった。すると高温高圧下でしかできないはずの炭化ホウ素粒子がきれいな球状で生成したという[2]。さらに集光もやめたところ多量の粒子が発生し、新しい手法すなわち液中レーザ溶融法として確立された（**図1**）。「室温、大気圧下において液体中でレーザ光を当てるだけで高温度炭化反応が起こるということは画期的でした」と越崎氏は当時の驚きを語る。

球状のサブナノ粒子を生成

しかも同手法で得られる粒径はちょうどナノ粒子の分野においてエアポケットでもあった。通常量産されている機能性のナノ粒子はもう一桁以上小さい。その上これらの粒子は球形ではなく凝集しやすいことが問題だった。一方、越崎氏

らの粒子は球状のため凝集が起こりにくく生体安全面でも有利である。材質については、目的の粒子サイズよりある程度小さい材料があり、光吸収があれば金属、半導体、酸化物などどんなものでも原理的には作製可能だという(**図2**)。サイズの制御もある程度できる。こういったことから光学、表面化学や医療などさまざまな分野から注目を浴びている。

粒径を揃えるためには、まず照射するレーザのエネルギーを目的サイズの粒子の溶融に必要な量に設定する。エネルギーを与える時間は10nsと短いので、比熱の大きな液体に熱が逃げる前にすべての熱が材料の加熱に使われると考えられる。次のパルスが照射されるまでには材料は冷えて固まっている。これを繰り返すと小さな粒子同士がくっついて成長していく。そしてある時点で投入されるエネルギーでは溶融が起こらなくなるというわけだ。今後、越崎氏らは同手法による大量生産のためのプロジェクトを進めていくという。



左から北海道大学の機能性サブマイクロ粒子の作製手法を開発した越崎直人氏と、サブマイクロ粒子を使って提案していたランダムレーザ発振特性の制御方法を実証した藤原英樹氏

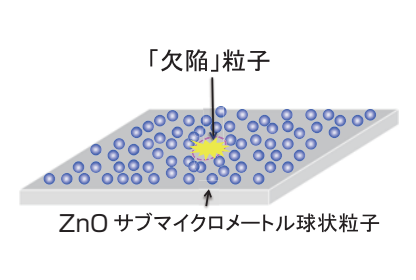


図3　欠陥を導入したランダムレーザの模式図

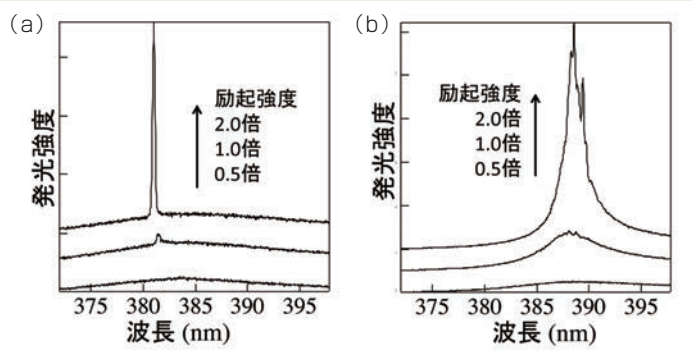


図4　サブナノ粒子と欠陥を導入したランダムレーザにおける(a)欠陥位置からの発光スペクトル、および(b)欠陥から離れた位置からの発光スペクトル。

球状粒子と欠陥導入で発光をコントロール

藤原氏はまず計算によって、ZnO の380～390nmの発光に対して光共鳴が起こる粒子径はミー散乱に基づき約200nmであると計算した。さらに藤原氏は、通常媒質全体が発光するランダムレーザにおいて、ある程度発光位置をコントロールしたいと考えていた。そこで個々のZnO粒子の共鳴波長に対応した光を意図した場所に閉じ込めるために散乱体のない場所(欠陥)を設けた(**図3**)。

ZnO粒子に欠陥としてポリスチレン粒子を加えた溶液をガラス基板に滴下して乾燥させ、厚さ約100μmの膜を作製。355nmのレーザを集光してポンピングを行ったところ、欠陥部分からは**図4**(a)のような鋭い1本の発振ピークが観測された。一方、欠陥から離れた場所では図4(b)のような発光スペクトルが得られた。この場所以外での測定も、欠陥から離れた場所だとピーク強度やピーク数が不安定で、これは従来のランダムレーザと同じ挙動だという。このことにより、欠陥を導入することによって良好なレーザ光を得られていることが分かった。

また比較のため、従来のナノ粒子に欠陥粒子を加えたランダムレーザで欠陥からの発光スペクトルを測定したところ、これも従来のランダムレーザと共通のタイプになり、良好なレーザ発振のためにナノ粒子の性質が重要な役割をはたしていることが確認できた。一方しきい値についても、欠陥を導入することにより、欠陥のない場所の約80MW/cm^{2}と比べて約6MW/cm^{2}と大幅に低減することができた。従来のランダムレーザと挙動が大きく違う原因についてはZnO球状粒子のサイズ・形状の均一化により個々の散乱体の共鳴特性が揃うことが鍵と考えられるという。

今後はZnO粒子のサイズによる波長シフトを詳細に確認し、さらにランダムレーザの発振特性の制御性の完全な実証を目指したいという。液中レーザ溶融法という加工技術との出会いによって、あらたなレーザの研究がまた一歩前進した。今後のさらなる展開に注目したい。

(加藤まどみ)

参考文献

(1) H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, Appl. Phys. Lett. 102, 061110 (2013).

(2) Y. Ishikawa, Q. Feng, and N. Koshizaki, Appl. Phys. A 99, 797 (2010).

訪問した研究室

北海道大学 大学院工学研究院 量子理工学部門 プラズマ理工学分野 プラズマ物理工学研究室・電子科学研究所 光システム物理研究分野

LFWJ