

平成21年5月29日現在

研究種目：特別研究促進費  
 研究期間：2008  
 課題番号：20900116  
 研究課題名（和文） 希土類原子加熱法によるパノスコピック形態制御光学機能ガラスの創製と光波制御  
 研究課題名（英文） Fabrication and light control of optical functional glass with panoscopic morphology by rare-earth atom heat processing  
 研究代表者  
 小松 高行 (KOMATSU TAKAYUKI)  
 長岡技術科学大学・工学部・教授  
 研究者番号：60143822

研究成果の概要：本研究は、 $Gd_2(MoO_4)_3$ 、 $LiNbO_3$ 結晶等の光非線形性を示す単結晶ラインをガラス表面に希土類/遷移金属原子加熱法で書き込み、形態、配向、光機能（伝搬特性等）を明らかにすると共に次世代光波制御デバイスへと展開することを目的とする。本研究を通して物質、デバイス創製における希土類イオンの全く新しい展開を図る。希土類原子加熱法におけるガラスの結晶化機構、強弾性体/強誘電体 $\beta'$ - $Sm_xGd_{2-x}(MoO_4)_3$ 結晶ラインにおける周期的な屈折率変化現象の発見とその発見機構を解明し、さらに、パターンニングされた高配向を示す $LiNbO_3$ 結晶ラインは光導波路として機能することを実証した。また、レーザー照射と簡便な化学エッチングの組合せによる精密なガラスの微細加工法を提案した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	0	0	0
2005年度	0	0	0
2006年度	0	0	0
2007年度	0	0	0
2008年度	6,300,000	0	6,300,000
総計	6,300,000	0	6,300,000

研究分野：機能ガラス工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：希土類原子加熱法、ガラス、機能性結晶、レーザー照射、結晶パターンニング

## 1. 研究開始当初の背景

21世紀は光の時代であり、ナノ結晶からバルク単結晶に至るパノスコピック形態における希土類イオンの多彩な光機能発現は次世代デバイス創製に必須である。ガラスは光ファイバーに代表されるように光機能/制御デバイス創製の中心的役割を担う物質、材料としてますますその重要性が増しており、すでに希土類イオンを用いた光増幅ファイバーはブロードバンド光通信において不可欠のデバイ

スになっている。一方、ガラスにレーザー光を照射して局所的あるいは周期的に構造変化を起こさせ、自在に形態変化、形態制御を行う研究が大きなトピックスになっている。我々は、ガラスの形態制御を可能にする希土類/遷移金属原子加熱法という新技術を開発した。この手法はパノスコピック形態制御における希土類イオンの新たな可能性を示すものであり、希土類イオンそのものを利用する画期的な技術である。

## 2. 研究の目的

本研究は、希土類  $\text{Bi}_{1-x}\text{BO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $(\text{Sm}, \text{Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  結晶等の光非線形性を示す単結晶ラインをガラス表面に希土類/遷移金属原子加熱法で書き込み、形態、配向、光機能(伝搬特性等)を明らかにすると共に次世代光波制御デバイスへと展開することを目的とする。本研究を通して物質、デバイス創製における希土類イオンの全く新しい展開を図る。

## 3. 研究の方法

レーザー照射用の前駆体ガラスは白金るつぽを用いた通常の熔融急冷法で作製した。得られた板状の急冷試料は除歪した後鏡面研磨を施した。連続発振型のレーザー(例:  $\text{Yb:YVO}_4$  レーザー(波長:  $\lambda=1080$  nm))を対物レンズを用いてガラス表面に集光、照射、さらに走査を行い、ガラス表面上に結晶ラインを形成させた。結晶ラインの形態観察は偏光光学顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡を用いた。結晶ラインにおける結晶相および配向性は偏光ラマン散乱スペクトル測定(東京インストルメント: ナノファインダー: 励起光源  $\text{Ar}^+$  488nm レーザー)と第二高調波強度のメーカーフリッジ測定により行った。また、結晶中に固溶した希土類イオンの配位状態や発光をマイクロ蛍光スペクトル測定により調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 強誘電体 $\text{LiNbO}_3$ 結晶ラインの書き込みと結晶配向:

前駆体ガラスの組成は、均質な結晶ラインの書き込みに対し非常に重要である。種々のガラスを検討した結果、 $0.5\text{CuO}-40\text{Li}_2\text{O}-32\text{Nb}_2\text{O}_5-28\text{SiO}_2$  (mol%)組成のガラスで高配向な  $\text{LiNbO}_3$  結晶から成るラインパターンニング形成に成功した。このガラスは、ガラス転移温度  $T_g=554^\circ\text{C}$ 、結晶化温度  $T_x=692^\circ\text{C}$  であり、通常の電気炉での熱処理により、c軸配向した表面結晶化挙動を示す。図1にレーザー照射( $\text{Yb:YVO}_4$  レーザー; 波長  $\lambda=1080$  nm、パワー:  $P=1.3\text{W}$ 、走査速度:  $S=7$   $\mu\text{m/s}$ )によって作製された結晶ラインの偏光顕微鏡写真を示す。幅5 $\mu\text{m}$ の均一なラインが形成されている。このラインに対する偏光顕微鏡ラマン散乱スペクトルを図2に示す。方位は、図2の矢印で示した配置で、レーザー光の走査方向をZとした。ラマンピーク的位置は、市販のYカット  $\text{LiNbO}_3$  単結晶のピーク位置と良い一致が見られ、得られた結晶化パターンには  $\text{LiNbO}_3$  結晶が形成している。結晶ラインのラマンバンドの偏光依存性は単結晶の偏光依存性と同じであることから、レーザー照射によって作製された結晶化パターンはレーザー走査方向に沿ってc軸成長していると考え

られる。結晶ラインのラマンバンドの半値幅は  $632\text{ cm}^{-1}$  付近のピークで  $44\text{ cm}^{-1}$  であり、この値は単結晶の  $23\text{ cm}^{-1}$  に比べてかなりブロードである。 $\text{LiNbO}_3$  結晶におけるラマンバンドの半値幅は、結晶組成に相関があり、結晶の  $\text{Li/Nb}$  比の増大に伴って半値幅がブロード化することが報告されている。今回検討したガラス組成は、 $\text{Li/Nb}$  比が  $40/32$  であることから、ラマンバンドのブロード化が起こったものと考えられる。結晶化パターンからの第二高調波発生(Second Harmonic Generation: SHG)はSHG顕微鏡(光源: Q-スイッチNd:YAGレーザー:  $\lambda=1064$  nm)で明瞭に観測され、さらに、メーカーフリッジパターン(SHGの方位依存性)は  $\text{LiNbO}_3$  結晶がc軸成長を仮定した予測と良い一致を示した。 $\text{LiNbO}_3$  結晶の配向パターン化の成功は、単結晶を用いない簡便な光スイッチデバイス創製に繋がるものと期待できる。なお、前駆体ガラスに  $\text{Er}^{3+}$  を添加することにより、結晶ラインから  $\text{Er}^{3+}$  イオンに起因する蛍光が観測されることから、 $\text{LiNbO}_3$  結晶に  $\text{Er}^{3+}$  が固溶するものと考えられる。

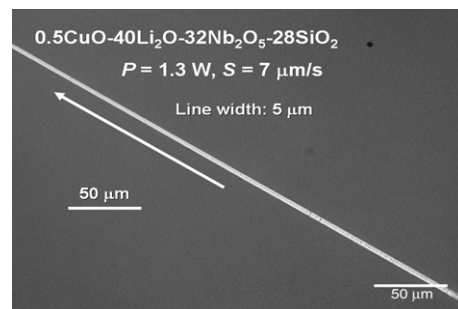


図1 ガラス表面にレーザー照射でパターンニングされた  $\text{LiNbO}_3$  結晶ラインの偏光顕微鏡写真

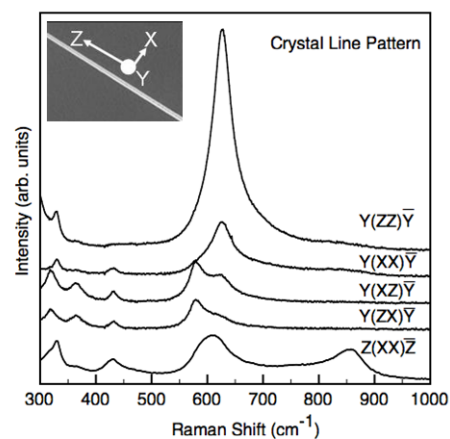


図2 ガラス表面にレーザー照射でパターンニングされた  $\text{LiNbO}_3$  結晶ラインの偏光マイクロラマン散乱スペクトル

(2) 強弾性 $\beta'$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶の特異な結晶形態:

図 3 に、 $3\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}18.25\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}63.75\text{MoO}_3\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$  (SGMB) 組成(mol%)のガラス( $T_g=530^\circ\text{C}$ ,  $T_p=580^\circ\text{C}$ )に連続発振型のYb:YVO<sub>4</sub>ファイバーレーザー ( $\lambda=1080$  nm) を $P=1.2$  W、 $S=5$   $\mu\text{m/s}$  で照射して得られた試料の偏光顕微鏡写真を示す。構造変化が誘起されていると同時に、明るさの濃淡が周期的に形成されている。この周期性は、走査速度に大きく依存しており、走査速度を速くすると、周期は長くなる。このような結晶ラインにおける形態は、他の光非線形性結晶ラインでは観測されず、極めて特異である。図 4 に、結晶ラインの暗い部分のマイクロラマン散乱スペクトル ( $\lambda=488$  nm) を示す。すべてのピークは $\beta'$ - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶に帰属でき、通常の電気炉での結晶化と同様に、強弾性体結晶が単相で生成している。結晶ラインの明るい部分のマイクロラマン散乱スペクトルも同様に、 $\beta'$ - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶の生成を示している。ただし、いくつかのピーク (386, 746, 851  $\text{cm}^{-1}$ ) の強度は明暗部分で異なっており、明暗部分で構造が変化していることが推察される。図 4 で示されるラマンピークはいずれも  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  四面体に関連している。 $\beta'$ - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶 (斜方晶: *Pba2*) (RE: 希土類) では、3 種類の  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  四面体 (異なる Mo-O 結合距離) が存在しており、これらの  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  四面体は *c*-軸に沿ってお互いに離れている。ラマン散乱スペクトルは、3 種類の  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  四面体の配列状態 (向き) が結晶ラインの成長方向に沿って周期的に変化していることを示唆している。

図 5 に、結晶ラインからのSHG (入射光  $\lambda=1064$  nm、第二高調波光  $\lambda=532$  nm) に対する顕微鏡写真 (第二高調波強度の二次元分布) を示す。図に見られるように、偏光光学顕微鏡写真での暗い部分からはSHGは観測されず、明るい部分から強い第二高調波が発生している。さらに、明るい部分を詳しく見ると、中央部分からは、SHGは観測されない。図 5 は第二高調波強度も結晶ラインでは周期的に変化していることを示している。図 6 に、結晶ラインに対する第二高調波強度のレーザー光 (直線偏光) 入射角度と結晶ラインとの角度依存性 (Azimuthal) を示す。結晶ラインからのSHGには明らかに角度依存性が存在しており、 $\beta'$ - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶はレーザー走査方向、すなわち、結晶成長方向に沿って配向していることがわかる。

図 6 に見られるように、H-H 関係 (入射光と観測する第二高調波光が並行) において、第二高調波のピークは角度  $\theta_1 \sim 135^\circ$  と  $\theta_2 \sim 315^\circ$  に現れ、 $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = 180^\circ$  の関係になっている。図 3 から図 6 の結果は、結晶ラインは配向した  $\beta'$ - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶から成っていることを明確にしている。周期的な形態変化すなわち、

周期的な結晶構造の変化は、 $\beta'$ - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$  結晶が結晶内に自発ひずみを有している強弾性体であるということに関連付けざるを得ない。自己微粉化して得られた個々の結晶粒で観測される周期的構造変化と結晶ラインにおいて

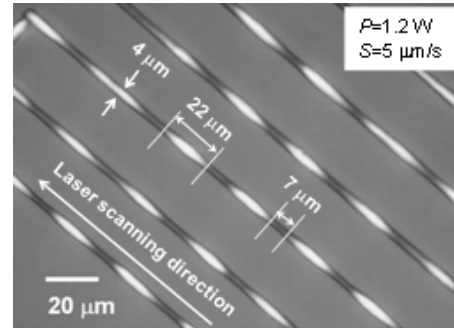


図 3 Yb:YVO<sub>4</sub> レーザー (パワー: 1.2 W、走査速度:  $S=5$   $\mu\text{m/s}$ ) 照射で得られた試料の偏光顕微鏡写真

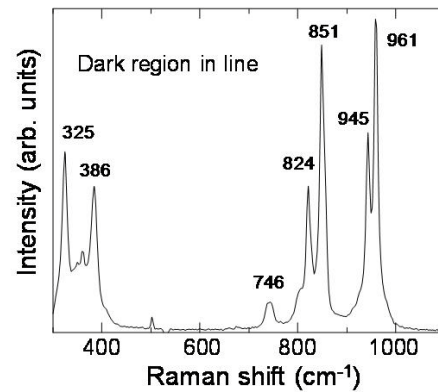


図 4 Yb:YVO<sub>4</sub> レーザー (パワー: 1.2 W、走査速度:  $S=5$   $\mu\text{m/s}$ ) 照射で得られた結晶ラインの偏光顕微鏡写真における暗部分のマイクロラマン散乱スペクトル

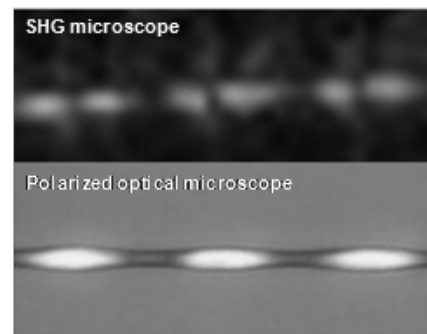


図 5 Yb:YVO<sub>4</sub> レーザー (パワー: 1.2 W、走査速度:  $S=5$   $\mu\text{m/s}$ ) 照射で得られた結晶ライン (図 3) に対する第二高調波顕微鏡写真

観測される周期的構造変化は本質的に同じであり、強弾性 $\beta'$ - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の共通の現象と結論される。これらの現象は、他の結晶では観測されない、極めて特異なものであり、ナノからマクロスケールにわたって自己組織的に形態制御が行われていることを示している。希土類系物質の形態制御の1つのモデル物質としてさらに詳しく研究する価値がある。

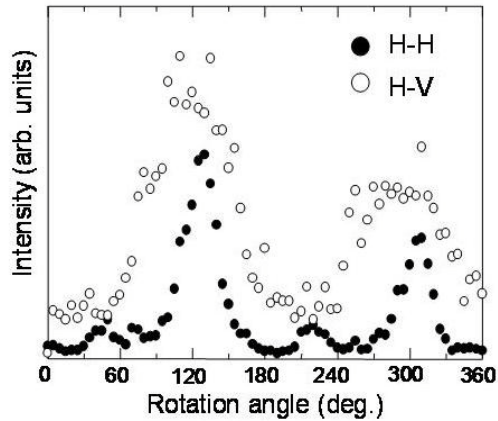


図6 Yb:YVO<sub>4</sub> レーザー (パワー: 1.2 W、走査速度:  $S=5 \mu\text{m/s}$ ) 照射で得られた結晶ライン (図3) に対する第二高調波強度の角度依存性

(3) レーザー照射と化学エッチングの組み合わせによる微細加工:

ガラス表面にレーザー照射を行うと、レーザーパワーや走査速度に依存して屈折率変化や結晶が誘起されることをこれまで明らかにしてきた。また、レーザー照射領域の化学エッチング挙動は、構造変化のタイプによって大きく異なることも明らかにした。例えば、硝酸溶液によるエッチング速度は、結晶化領域<前駆体ガラス<屈折率変化領域の順になる。従って、レーザー照射と簡便な化学エッチングを組み合わせることによって、新たな微細加工、すなわちマクロな形態制御が可能になる。

図7は  $1.0\text{CuO}-33.3\text{BaO}-16.7\text{TiO}_2-50\text{GeO}_2$  ガラスにレーザー照射と化学エッチング、さらに電気炉での結晶化によって形成したU字型溝構造を有する結晶化ガラス表面のレーザー顕微鏡写真である。表面には光非線形性を示す配向した  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  結晶が生成している。図8は、レーザー照射 ( $P=0.95\text{W}$ , 照射時間=60s) 後、1N  $\text{HNO}_3$  溶液で18分間エッチングした試料の写真である。柱状の結晶ドットがガラス表面に固定化されている。これらの構造は、マイクロチャンネルなどに応用展開が可能と期待できる。

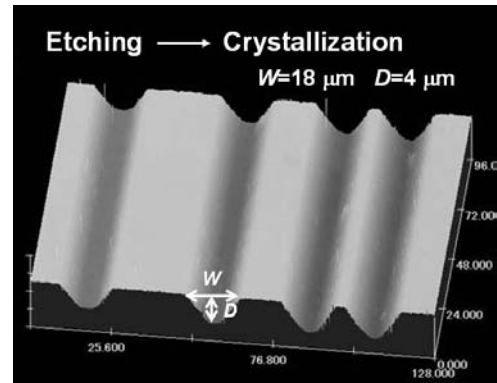


図7 レーザー照射と化学エッチングの組み合わせにより形成されたU字溝構造の共焦点レーザー顕微鏡写真

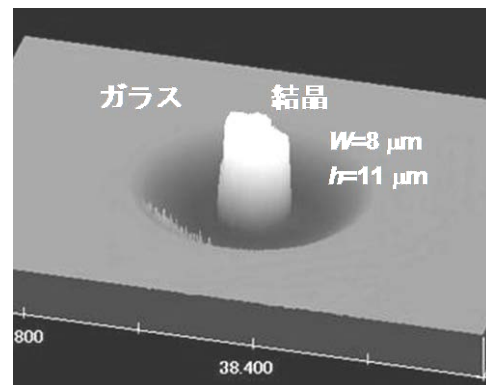


図8 レーザー照射と化学エッチングの組み合わせにより形成された結晶ドットの共焦点レーザー顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① M. Kanno, T. Honma, T. Komatsu, "Two-dimensional mapping of  $\text{Er}^{3+}$  photoluminescence in  $\text{CaF}_2$  crystal lines patterned by lasers in oxyfluoride glass", *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 825-829 (2009). 査読有
- ② Y. Tsukada, T. Honma, T. Komatsu, "Self-organized periodic domain structure for second harmonic generation in ferroelastic  $\beta'$ - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$  crystal lines on glass surfaces", *Applied Physics Letters*, 94, 059901/1~3 (2009). 査読有
- ③ N. Maruyama, T. Honma, T. Komatsu, "Enhanced quantum yield of yellow luminescence of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in nonlinear optical  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  nanocrystals formed in glass", *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 246-252 (2009). 査読有



- ④ T. Honma, M. Kusatsugu, T. Komatsu “Synthesis of  $\text{LaF}_3$  nanocrystals by laser-induced  $\text{Nd}^{3+}$  atom heat processing in oxyfluoride glasses”, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 124-129 (2009). 査読有
- ⑤ T. Honma, P.T. Nguyen, T. Komatsu, “Crystal growth behavior in  $\text{CuO}$ -doped lithium disilicate glasses by continuous-wave fiber laser irradiation”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116, 1314-1318 (2008). 査読有
- ⑥ T. Honma, K. Koshiba, Y. Benino, T. Komatsu, “Writing of crystal lines and its optical properties of rare earth ion ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) doped lithium niobate crystal on glass surface formed by laser irradiation”, *Optical Materials*, 31, 315-319 (2008). 査読有
- ⑦ T. Komatsu, T. Honma, “Laser-induced line patterning of nonlinear optical crystals in glass (Invited paper)”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 14, 1289-1297 (2008). 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① T. Komatsu, T. Honma, “Laser-induced growth of nonlinear optical crystals on the glass surface”, Fourth Balkan Conference on Glass Science and Technology Sep.27~Oct. 1, 2008, Varna, Bulgaria.
- ② T. Honma, Y. Tsukada, T. Oikawa, T. Komatsu, “Patterning of ferro-electroic crystals in glass”, The 6<sup>th</sup> International Conference on Borate Glass, Crystals and Melts Aug. 18~22, 2008 Himeji, Japan.
- ③ T. Komatsu, “Laser patterning of nonlinear optical crystalines in glass”, The 15<sup>th</sup> Meeting on Lightwave Synthesis, July 17~18, 2008 Chiba, Japan.
- ⑧ T. Komatsu, T. Honma, “Laser patterning of nonlinear optical single crystal lines in glasses (Invited)”, Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications July 20~25, 2008, Edmonton, Canada.
- ⑨ T. Honma, T. Komatsu, D. Zhao, H. Jain, “Writing of rare-earth ion doped lithium niobate line patterns in glass by laser irradiation”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, December 9~13, 2008, Nagoya, Japan.
- ⑩ 鈴木太志、本間 剛、石橋隆幸、小松高行、 “YIG 結晶化ガラスの創製とレーザーによる結晶パターンの形成”, 日本セラミックス協会 2009 年会, 2009 年 3 月 16 日~18 日東京理科大学 (野田キャンパス) .
- ⑪ 小松高行、丸山直樹、菅野正輝、本間

剛、” レーザー誘起結晶化ラインにおける希土類イオンの発光特性”, 第 25 回希土類討論会, 2008 年、5 月 29 日、30 日東京 (タワーホール船堀)

- ⑫ 本間 剛、小松高行、D. Zhao, H. Jain, “ガラスへのレーザー誘起  $\text{LiNbO}_3$  結晶パターンニング形成と吸収イオンの低濃度化”, 2008 年、9 月 2 日~5 日, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学.
- ⑨ 塚田雄太、本間 剛、小松高行, “希土類モリブデン系ガラスにおける特異なレーザー誘起結晶化挙動”, 第 49 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2008 年、11 月 27 日~28 日, 仙台市.

[図書] (計 1 件)

- ① □本間 剛、小松高行 (共著) ” エレクトロニクス用途におけるガラスの超精密加工 (技術全集) ” ㈱技術情報協会, 2008 年、総ページ数 552.

[その他]

ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小松 高行 (KOMATSU TAKAYUKI)  
長岡技術科学大学・物質・材料・教授  
研究者番号：60143822

### (2) 研究分担者

本間 剛 (HONMA TSUYOSHI)  
長岡技術科学大学・物質・材料・助教  
研究者番号：70447647