

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5 月 28日現在

機関番号：13102
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22760511
 研究課題名（和文） 透明非晶質薄膜へのレーザー誘起結晶化パターン形成と集積型光変調素子の創製
 研究課題名（英文） Laser-induced crystallization of transparent amorphous thin-film and the fabrication of intergraded optical modulator
 研究代表者
 本間 剛 (HONMA TSUYOSHI)
 長岡技術科学大学 工学部・助教
 研究者番号：70447647

研究成果の概要（和文）：

非晶質膜へのレーザー誘起単結晶パターンニングによる結晶化挙動の解明と電気光学デバイスの創製を目的に、ゾルゲル法により $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ 系および、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ 系にて非晶質膜の結晶化挙動に付いて検討を行った。その結果いずれの系においても安定で平滑な非晶質膜が得られ、結晶化挙動の解明とレーザー誘起結晶化に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study we examined the fabrication of laser-induced crystallized patterns, in which consisted from LiNbO_3 and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ from sol-gel derived $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ amorphous film. Transparent and crack-free amorphous gel films were obtained from both $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ precursor solution. Furthermore laser-induced crystallization of LiNbO_3 and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ was successfully performed on the amorphous thin film surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：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：機能性ガラス、結晶化ガラス、レーザー誘起結晶化、ゾルゲル法

1. 研究開始当初の背景

ガラス材料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機能性物質、材料としてますますその重要性が増している。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次世代の光制御デバイス創製に必須の技術として期待されている。刀

当研究グループでは、ガラス基板上の任意の部位に単結晶パターンニングを実現することに初めて成功しており、本手法を“レーザー誘起希土類・遷移金属原子加熱法”と呼んでいる。このレーザー原子加熱法においては、レーザー励起された希土類 (Sm^{3+} , Dy^{3+})・遷移金属イオン (V^{4+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) が熱源となり、原子・分子移動によるガラス構造の規則化再構築、すなわち機能性を有する結晶化

をガラスの局所に効率的に生じさせることが出来る。さらに、レーザー走査によって、ガラス上の単結晶成長（ラインパターニング）も可能であることがすでに確認・実証されている。本手法による応用例として、ガラス本来の優れた特性（高い透明性・賦形性）と半永久的で高い光非線形性を有する、レーザーにより空間選択的に構造制御された、全く新規な光スイッチング・変調素子の開発が挙げられる。ガラス基板上にレーザーパターニングにより干渉計構造を作製した単結晶パターンを導波路に用いて、光ファイバーからの入力光に外部変調信号を印加することにより出力光を高速にスイッチングできる素子である。外部変調型の光デバイスの研究開発はこれまでも LiNbO_3 を基材とする結晶材料で活発に行われている。

しかしながら結晶材料と光ファイバーとの接合にはきわめて大きな技術的な困難が伴うことから信頼性・コストの観点から多くの問題を抱えている。我々が提案するデバイスはガラスベースであることから、従来の LiNbO_3 変調器の発展では達成困難な光ファイバー（ガラス）との安定な接合性の問題を解決でき、しかも簡便、安価な作製・集積化が容易であるという特徴からも社会に対する波及効果は大きいものと考えられる。これまでの研究を通じて、光変調特性を有する結晶化ガラスの創製とレーザー照射による分岐型光導波路の作製に成功している。電気光学効果に基づく光変調性能は材料の持つ光非線形性の大きさに依存するため、導波路に好適な結晶材料は LiNbO_3 のような電気光学定数の大きな材料が有望とされる。近年、我々はこの材料に注目し、レーザー照射による LiNbO_3 結晶の単結晶パターン化にも成功している。

2. 研究の目的

前記の通り、独自に開発した「レーザー誘起希土類・遷移金属原子加熱法」を適用することでガラス表面近傍に局所加熱を誘起し、局所的なゾーンメルティングによる単結晶パターンを自在に形成することが可能である。一方で、ゾル-ゲル法に代表される溶液プロセスによる薄膜合成技術は簡便で均質な非晶質膜の形成に優れた手法であることが知られている。本研究ではこれらの手法に着目し、非晶質ゲル膜へのレーザー誘起単結晶パターンニングによる結晶化挙動の解明と電気光学デバイスの創製を目的とする。

3. 研究の方法

レーザー誘起結晶化のために2種類の系に注目した。1つは LiNbO_3 が形成する $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系、2つ目は $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ が形成する $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系である。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

系はバルクガラスでの LiNbO_3 結晶化を確認しており、 $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系は熔融急冷法ではガラスにならないことが分かっている。いずれもゾルゲル法により作製を行った。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 薄膜は硝酸リチウム、塩化ニオブ、オルトケイ酸テトラエチルを原料、エタノールを溶媒としてアルゴン雰囲気グローブボックス中で秤量、混合した後に攪拌し24時間静置することで透明な溶液が得られた。薄膜作製は基板に石英ガラスを用い、スピコート法により成膜し200°Cで乾燥後、400°Cで仮焼を行い、その後450~700°Cの温度範囲で90分熱処理を行った。

$\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 薄膜の作製には硝酸ガドリニウム $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ とヘキサモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とし、 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ と同組成となるように調合し蒸留水に溶解し、これにクエン酸水溶液、5%ポリビニルアルコール水溶液を加えてpHおよび粘度を調整し、前駆体溶液とした。前駆体溶液を石英ガラス基板にスピコート

(4000rpm, 30s) し、乾燥、焼成を施すことで薄膜を得た。

4. 研究成果

(1) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 膜の結晶化挙動

作製したゾル溶液は淡黄色透明で密閉容器中にて3ヶ月間保存しても沈殿物は確認されなかった。図1には40 $\text{Li}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{SiO}_2$ 乾燥ゲルのTG-DTA曲線を示す。図2には450~800°Cの温度範囲にて90分熱処理した薄膜のXRDパターンを示す。700°C以下で熱処理した透明であり、クラックは確認されなかった。550°C以上で LiNbO_3 に帰属される回折のみが確認されることから389および497°Cに現れる発熱ピークは有機残渣の燃焼であると考えられる。

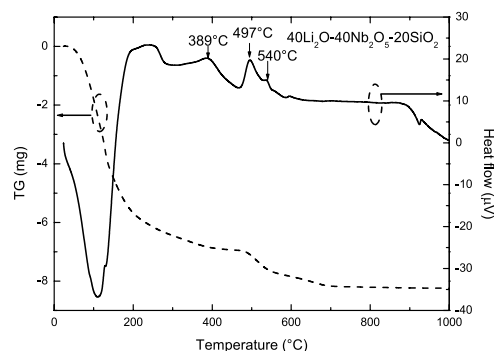


図1. 40 $\text{Li}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{SiO}_2$ 乾燥ゲルのTG-DTA曲線

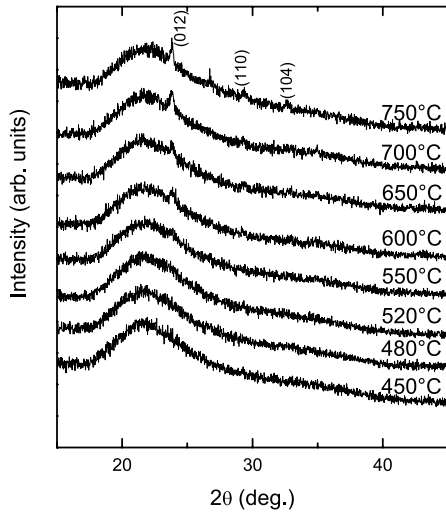


図2 種々の温度にて熱処理を施した40Li₂O-40Nb₂O₅-20SiO₂ 薄膜のXRDパターン

(2) Gd₂(MoO₄)₃ 非晶質薄膜の作製と結晶化挙動

モリブデン酸ガドリニウム Gd₂(MoO₄)₃ はα-, β-, β'-等の構造多系を有する結晶で、種々の希土類イオンを置換することが可能で、このうちβ'相は強誘電・強弾性特性を有する光学結晶として知られる。当研究グループでは熔融法で作製したGd₂O₃-MoO₃-B₂O₃系ガラスの結晶化によりβ'相の単相形成に成功している。また希土類サイトをSm³⁺で部分置換したガラスへ赤外レーザー照射を施すことで位置選択的結晶パターンを形成し、特異な結晶成長を示すことが明らかとなっている。以上の結果はいずれもバルク状態のガラスにおける結晶化挙動であるが、光導波路・光スイッチ等への応用を考慮すると薄膜における結晶化パターンニングが集積化や深さ方向の位置選択性の観点から好ましい。本研究ではゾルゲル法でGd₂(MoO₄)₃非晶質薄膜を作製しその結晶化挙動を調査した。

溶液の乾燥・焼成により、薄褐色透明な非晶質薄膜を得た。DTA測定により得られた結晶化温度(625°C)にて熱処理した薄膜試料のXRD測定結果を図3に示す。結晶化温度にて1時間熱処理を行った試料から、目的相であるβ'-Gd₂(MoO₄)₃が単相で析出した。一方で、結晶化温度にて9時間熱処理を行った試料からは、α-Gd₂(MoO₄)₃が析出することが顕微ラマンスペクトル測定によって確認された。また、高温(900°C)の熱処理を行った試料からは、α相とβ'相が混相で析出した。低温かつ短時間熱処理によりβ'相が単相形成することを明らかにした。

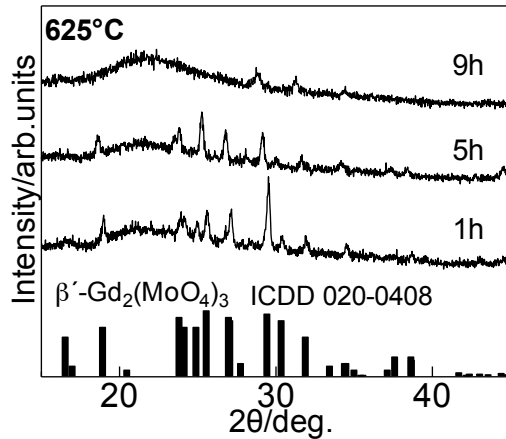


図3 625°Cで種々の熱処理時間で加熱したGd₂(MoO₄)₃非晶質薄膜のXRDパターン

(3) 薄膜上への結晶パターンニング

前述のLiNbO₃, Gd₂(MoO₄)₃の形成が確認されたこれらの非晶質膜にレーザー誘起結晶化による結晶パターン化を実施した。これまでに開発を進めてきたレーザー誘起結晶化装置を基本に、吸収の高い波長(808nm)と高出力(~5W)のレーザーを搭載しCu²⁺などの吸収イオンが効率的に加熱できるように装置を構築した。Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂膜へのLiNbO₃パターンニングでは基板上にまず発熱層としてCuO-SiO₂膜を形成し、その上に目的層であるLi₂O-Nb₂O₅-SiO₂膜を形成した。600°Cにて熱処理を施す事で発熱層および目的層どちらも非晶質状態の2層膜の作製に成功した。得られた2層膜にレーザーを集光照射したところ集光部の構造変化を確認し、偏光顕微ラマン分光によりLiNbO₃結晶に変化している事を確認した。目的層の膜厚を1μmに固定し発熱層の厚さを変えてレーザー照射による結晶化挙動を比較したところ、膜厚が薄いとも何も変化が起こらず、厚くなると瞬間的に剥離してしまう結果が得られ、図4に示すように結晶化のためには発熱層の膜厚に最適値がある事を見出した。

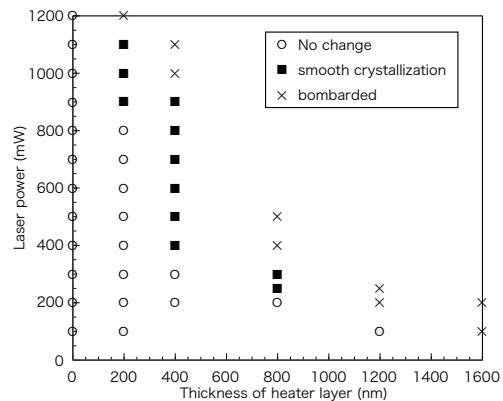


図4 レーザー誘起結晶化で得られるLiNbO₃パターンの形態

また、 Gd_2O_3 - MoO_3 系にて非晶質膜へのレーザーパターンニングでは、 CuO - SiO_2 発熱層へ Gd_2O_3 - MoO_3 薄膜を製膜すると発熱層の還元が生じるため、目的層1層のみとし、レーザー光の吸収イオンとして Sm^{3+} イオンを Gd^{3+} と置換し非晶質膜を作製した。レーザー照射により α 型の $Gd_2(MoO_4)_3$ が形成したことから、 β 層が準安定で存在できる温度領域よりもかなり高温に達していると考えた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) Keitaro Kioka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Formation and laser patterning of perovskite-type $KNbO_3$ crystals in aluminoborate glasses, *Optical Materials*, 33, 267-274, (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.08.028>
- (2) Takayuki Komatsu, Keiko Koshiba, Tsuyoshi Honma, Preferential growth orientation of laser-patterned $LiNbO_3$ crystals in lithium niobium silicate glass, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 411-418 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.12.016>
- (3) Futoshi Suzuki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Laser patterning and morphology of two-dimensional planar ferroelastic rare-earth molybdate crystals on the glass surface, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 377-381 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.054>
- (4) Keitaro Kioka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Fabrication of (K, Na) NbO_3 glass-ceramics and crystal line patterning on glass surface, *Optical Materials*, 33, 1203-1209 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2011.02.011>
- (5) Futoshi Suzuki, Kazuki Ogawa, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Laser patterning and preferential orientation of two-dimensional planar β - BaB_2O_4 crystals on the glass surface, *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 130-135 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.005>

[学会発表] (計 18 件)

- (1) Takayuki Komatsu, Tsuyoshi Honma, Morphology and Optical Properties of Laser-Patterned Crystals in Glasses (Invited), 2010 Glass & Optical Materials Division Spring Meeting, 2010/5/17, Corning, NY, Radisson Hotel Corning
- (2) 小松高行, 鈴木太志, 本間剛, レーザー誘起結晶化による酸化物ガラス表面への二次元結晶パターンニング, 無機マテリアル学会 第120回学術講演会, 2010/6/4, 上智大学四谷キャンパス 中央図書館9F
- (3) Takayuki Komatsu, Futoshi Suzuki, Tsuyoshi Honma, Laser patterning of two-dimensional optical crystals in glass, The 17th International symposium on non-oxide and new optical glasses (ISNOG 2010), 2010/5/15, Ningbo Marriott Hotel, Ningbo, China
- (4) Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Writing of lithium niobate patterns on sol-gel derived Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2 film surface by laser irradiation, XXII International Congress on Glass, 2010/9/21, Pestana Hotels & Resorts, Bahia, Brazil
- (5) Futoshi Suzuki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Peculiar crystal growth and morphology of ferroelectric crystals in rare earth molybdate glasses, XXII International Congress on Glass, 2010/9/24, Pestana Hotels & Resorts, Bahia, Brazil
- (6) Keitaro Kioka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Design of Nonlinear optical $KNbO_3$ based crystallized glasses and crystal line patterning, XXII International Congress on Glass, 2010/9/21, Pestana Hotels & Resorts, Bahia, Brazil
- (7) 松田朋子, 本間剛, 小松高行, Gd_2O_3 - MoO_3 系非晶質薄膜の作製と結晶化挙動, 平成22年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2010/10/28, 東北大学・片平さくらホール
- (8) Takashi Karasawa, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Laser-Induced Structure Change of CuO -Doped Silicate Glass in Reducing Atmosphere, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010/11/16, Osaka International Convention Center (Grand Cube Osaka)
- (9) Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Fabrication of Lithium Niobate Patterns on Li_2O - Nb_2O_5 - SiO_2 Glassy Surface by Laser Irradiation, 3rd

- International Congress on Ceramics (ICC3), 2010/11/16, Osaka International Convention Center (Grand Cube Osaka)
- (10) 本間剛, 小松高行, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系薄膜の作製とレーザーパターンニング, 第 51 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2010/12/16, 東京大学駒場リサーチキャンパス
- (11) 松田朋子, 本間剛, 小松高行, $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系非晶質薄膜の作製と結晶化挙動, 日本セラミックス協会 2011 年会, 2011/3/16, 静岡大学浜松キャンパス
- (12) 松田朋子, 本間剛, 小松高行, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 非晶質薄膜の作製と結晶化挙動, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/25, 神奈川工科大学
- (13) 松田朋子, 本間剛, 小松高行, $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系薄膜の結晶化挙動および結晶パターンニング, 日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 2011/9/7, 北海道大学札幌キャンパス
- (14) 鈴木太志, 本間剛, 小松高行, レーザー誘起結晶化法による二次元結晶パターンニング, 平成 23 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2011/11/19, 金沢歌劇座, 石川県金沢市
- (15) 鈴木太志, 本間剛, 小松高行, レーザー照射による二次元およびガラス内部への結晶パターンニング, 第 52 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2011/11/25, イーグレひめじ, 兵庫県姫路市
- (16) 松田朋子, 本間剛, 小松高行, $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 系薄膜の作製とレーザーパターンニング, 第 52 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2011/11/24, イーグレひめじ, 兵庫県姫路市
- (17) Tsuyoshi Honma, Fabrication of crystal patterns on glass substrates by scanning laser irradiation (Invited), 36th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2012/1/23, Hilton daytona Beach resort and ocean Center daytona Beach, FL, USA
- (18) Futoshi Suzuki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, Crystal Patterning in the Inside of Oxide Glasses by Laser Irradiation, The 1st international GIGAKU conference in Nagaoka (1st IGCN), 2011/2/4, Nagaoka University of Technology

[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

本間 剛 (HONMA TSUYOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：70447647