

「第33回ガラスおよびフォトニクス材料討論会」参加報告

京都大学工学部 田中 勝久



第33回ガラスおよびフォトニクス材料討論会は日本板硝子のお世話により、1992年10月20日、21日の2日間、東京大学山上会館において開催された。今回の発表件数は59件であり、そのうち口頭発表が47件、残りの12件はポスターセッションの形式で行われた。2日目には2会場で並行して口頭発表が行われた。本討論会で2会場が設けられたのはおそらく初めてのことであろう。それだけ発表件数が増加したということであり、最近のガラスの科学および技術分野の研究の活発さがうかがえる。以下では、今回最も発表件数の多かったフォトニクス材料に関連する研究を中心に紹介する。本報告が筆者の独断と偏見に基づく一部の講演のみの紹介になることをご容赦願いたい。

フォトニクス材料の分野では、希土類イオンをドープしたガラスの光学的性質に関する研究が多く見られた。HOYAのグループからは種々の希土類イオンを含有するガラスの蛍光特性に関して複数の報告があった。たとえば、泉谷らは、フォノンエネルギーの小さい AlF_3 - ZrF_4 系のガラス(AZFガラス)にドープされた Tm^{3+} の 1.88μ の発光強度がYSGG結晶のそれを上回ることを見いだした。発光強度は増感剤として Yb^{3+} を添加することでさらに増加した。同じフッ化物ガラスに Tm^{3+} と Ho^{3+} を共ドープした系で、 Ho^{3+} からの 2.0μ の発光強度が、やはりYSGG結晶より大きくなることを見いだされた。これらのガラスは高出力レーザーへの道を開くものと思われる。また、敷田らは Ho^{3+} と Yb^{3+} をドープしたフッ化物ガラスにおける Ho^{3+} のアップコンバージョン蛍光について報告した。 Yb^{3+} は増感剤として用いられ

た。前述のAZFガラスおよびZBLAN系のガラスにおいてアップコンバージョン蛍光を測定した結果、AZFガラスの方がフォノンエネルギーが大きいにもかかわらず、 Ho^{3+} からの緑色発光(541nm)の強度はAZFガラスにおいて大きいことが示された。 Yb^{3+} から Ho^{3+} へのエネルギー伝達がフォノンの援助を伴って起こるため、AZFガラスにおいてより効果的にエネルギー移動が起こり、発光強度が大きくなるという機構が示された。

アップコンバージョンの関連では、井上ら(無機材研・東大)がZBLANガラスにおける Er^{3+} の発光に及ぼす Yb^{3+} の添加効果について報告した。 Er^{3+} のアップコンバージョン発光強度(550nm)は Yb^{3+} の少ない領域では Yb^{3+} の増加にともなって増加するが、高濃度になると逆に減少した。これは Yb^{3+} の高濃度領域では Yb^{3+} 同士のエネルギー移動が支配的になるためであることが、寿命測定より明らかにされた。このほか、小倉ら(神大)は ZrF_4 系ガラスの組成と Er^{3+} のアップコンバージョン蛍光強度について、高原ら(神大・京大)はフッ化物ガラス中の Er^{3+} のアップコンバージョン蛍光強度とJudd-Ofeltパラメータとの関係について報告した。

一方、非線形光学材料に関しても多くの発表が行われた。半導体あるいは金属微粒子ドープの系では様々な作製方法と非線形特性が報告された。作製方法の点から分類すると、ゾルーゲル法(阪府大 峠ら、愛工大 李ら、三重大・大工試 松岡ら)、ガラスの熱処理(HOYA 内田ら)、スバッタ法(旭硝子 近藤ら)、レーザ蒸発互堆積法(日本板硝子 大塚ら)、多孔質ガラス含浸法(三重大・大工試 岡本ら)、イオン注入(名工大・名



写真 ポスターセッションでの討論風景

大 細野ら、大工試 福味ら)である。これらの中で、イオン注入で作製されたアモルファスリン微粒子含有シリカガラスの非線形光学効果(名工大・名大 細野ら)は、アモルファス半導体微粒子で初めて大きな3次の非線形感受率を観察したものとして注目すべき報告であった。また、この研究では、イオン注入後600℃で加熱された試料において P_2 分子が検出された。この分子はきわめて不安定であり、試料が室温まで冷却されると重合してより安定な種に変化することが見いだされた。微粒子ドーブ系以外では、非線形光学特性に優れた結晶を含有する透明結晶化ガラスについて報告があった。塩屋ら(長岡技科大)は KNbO_3 を含むテルライトガラスに関して、Ding Yongら(岡山大)は $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ を含むホウ酸塩ガラスに関して、それぞれ報告した。

希土類ドーブ蛍光(レーザー)材料、非線形光学材料以外にも興味深い研究が見られた。たとえば、土谷ら(東京理科大)はゾルーゲル法によるBi, Al置換YIG薄膜の作製と磁氣的、磁気光学的性質について報告した。硝酸塩を原料とした溶液をGGGの単結晶にコーティングすることにより、配向性に優れた膜が得られた。無限の広さを持つ平面では磁化容易軸が面内にあることが知られているが、このYIG薄膜では結晶の配向が勝っているため、面に垂直な方向の磁化が面に平行な磁化に比べて3倍から4倍程度大きくなる。この結果、ファラデー回転角もLPE法で作製される単結晶薄膜に匹敵する値を示した。磁気光学材料に関する発表はこの一件のみであったが、きわめ

て興味深い内容であった。また、北村ら(大工試・大阪電通大)はフッ化物ガラスの紫外吸収端について報告した。 $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ 系にアルカリハライドを添加したガラスにおいて、LiFとKFは吸収端を短波長側に移動させ、NaFは逆に長波長側に移動させる、という実験事実が示された。アルカリハライド結晶における励起子吸収の挙動に同様の現象が見られることから、それらの関連性が議論された。ガラス構造との関連からも関心が持たれる結果であった。粟津ら(電総研)

は最近脚光を浴びているシリコン超微粒子の可視発光について報告した。近年、フッ酸水溶液中の電気化学処理で得られたポーラスシリコンや気相合成で作製されたシリカガラス中のシリコン微粒子が、紫外光あるいはArイオンレーザー照射により室温でも可視発光を示し、「光るシリコン」として注目されている。彼らは SiH_4 ガスを原料として熱CVD法により還元条件下でシリカガラス薄膜を作成し、それを水素ガス中でアニールすることによりシリコン微粒子を析出させた。この物質は740 nm付近に発光を示す。今後、シリコン微粒子の生成の制御が課題である。

以上、フォトニクス材料に偏った報告になってしまったが、フォトニクス関連以外では、ゾルおよびゲルの構造解析、ガラスと融液の構造解析、ガラスの結晶化、電気伝導、ガラスの溶融技術などに関する報告が行われ、多くの有益な示唆がなされた。

[筆者紹介]

田中 勝久 (たなか かつひさ)
1984年3月 京都大学工学部工業化学科卒業
1986年3月 同大学院修士課程修了
同年4月 三重大学工学部助手
1989年4月 京都大学工学部助手、現在に至る。
工学博士

[連絡先]

〒606-01 京都市左京区吉田本町
京都大学工学部工業化学教室
TEL 075-753-5541