

希土類イオン含有ガラスとナノテクノロジー —フェムト秒レーザーによるナノ改質—

1) 京都大学工学研究科

2) 科学技術振興事業団 ERATO 平尾誘起構造プロジェクト

平尾 一之¹⁾・邱 建榮^{2)*}

Glasses containing rare-earth ions and Nano-technology —Nano-modification using a femtosecond pulse laser—

Kazuyuki HIRAO¹⁾, Jianrong QIU²⁾¹⁾Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University²⁾ERATO, Hirao Project, Japan Science and Technology Corporation

Abstract

Femtosecond laser-induced structures in rare-earth-ion-doped glasses were described. Applications of induced structures in optical memory with ultrahigh storage density, optical waveguide for light amplification and 3-dimensional micro-machining have been introduced. Some phenomena observed recently in rare-earth-doped glasses using nanotechnology have also been reviewed.

1. はじめに

希土類元素とは周期表の中のスカンジウム (Sc), イットリウム (Y), ランタン (La) にセリウム (Ce) からルテチウム (Lu) の14のランタノイド元素を加えた計17元素の総称である。一般的にランタノイド元素のことを指す。希土類が材料の機能発現において果たす役割はおおざっぱに二つに分けられる。一つは希土類の電荷, イオン半径, 周辺の第一配位層との化学結合状態など構造化学的なものに起因する。例えば Ln-Ba-Cu-O (Ln=Y, ランタノイ

ド)系超伝導体の場合がそうである。その場合, Lnは他のイオン半径の近いものに置き換えることが可能であり, 最高の Tc(164 K)を示す Hg-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体の発見はその典型と考えてよからう。もう一つは希土類元素独特な 4f 電子のスピン配列と 4f 軌道内の電子遷移を利用したものである。原子番号 57 の La から 71 の Lu までのランタノイドはその3価イオンの外側の電子配置が $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n=0\sim 14$) となっている。4f 殻の電子は $5s^2 5p^6$ の8個の電子に遮蔽され, 第一配位圏の配位子場など外部のポテンシャルの影響を受けにくい。La と Lu 以外の希土類イオンは 4f 殻の電子充填が不完全で, 電荷移動吸収帯, f-d 遷移による吸収帯以外に紫外から赤外域まで希土類イオン固有の幅の狭い f-f 遷移による吸収帯を示す。希土類元素の準安定励起状態は寿命が長く, 発光効

¹⁾連絡先: 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

京都大学工学研究科 材料化学専攻

TEL 075-753-5521

FAX 075-751-6640

E-mail: hirao@bisco1.kuic.kyoto-u.ac.jp

*)現在, 科学技術振興事業団国際共同プロジェクトグループリーダー

率が高いので、蛍光体、レーザー媒質、光増幅素子などに幅広く応用されている。

一般的に希土類元素はマトリックスに溶け込むことによってはじめて光関連機能が発現する。マトリックスの組成、微細構造、組織及び形態は希土類を均一に分散させるかどうかを決定する。またマトリックス自体のフォノンエネルギー分布と屈折率分散なども、材料の特性に影響を及ぼす。ガラスはその組成、微細構造(均質性、加工性、溶媒性など)、組織及び形態の選択が限りなく広く、機能性発現のための格好のマトリックスである。又、その非平衡構造のため外場の影響を受けやすく、新たな構造を誘起しやすい。我々は、1994.10~1999.9まで科学技術振興事業団、創造科学事業(ERATO)平尾誘起構造プロジェクトでガラスの外場による内部改質を行ってきた。本稿では外場の中でも特に、フェムト秒レーザーを用い、また、希土類元素を導入したガラスにのみ焦点を絞り、その内部改質を行った結果について述べることにする。

2. レーザーによる空間選択的な希土類イオンの価数マニピュレーションと応用

近年、超短パルスレーザーの発展はめざましく、レーザーを扱った経験のない人でもフェムト秒レーザーが比較的簡単に扱えるようになってきている。その短いパルス幅を利用して様々な超高速物理や化学過程の解明に用いられている¹⁾。一方、フェムト秒レーザーの時間と空間領域のエネルギーの高度集中により引き起こされる多光子励起過程などを利用した材料のプロセッシングへの応用という観点から、我々はフェムト秒レーザー光による誘起構造の形成と機能発現、及びその応用について研究を進めてきた^{2)~11)}。

実験に用いたフェムト秒レーザーシステムを図1に示す。繰り返し周波数が1 kHz、パル

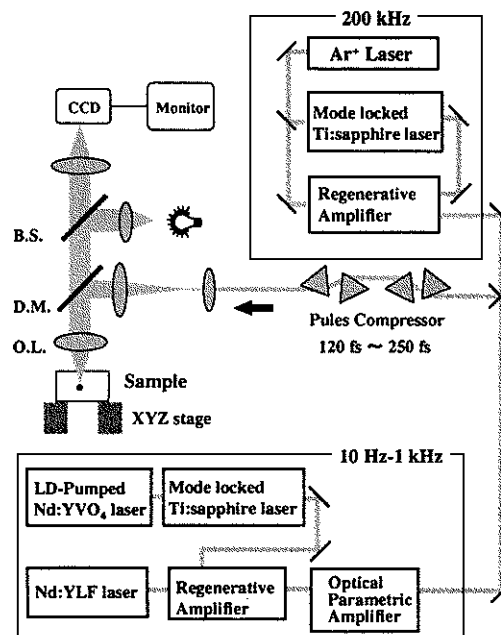


図1 マイクロプロセッシングに用いられた光学系

スエネルギーが1 mJ、あるいは繰り返し周波数が200 kHz、パルスエネルギーが5 μ Jの2種類のレーザー光を顕微鏡に導入し、対物レンズで集光することにより試料内部に照射を行った。試料ステージはコンピューター制御で3軸微動可能となっている。(現在、開発されたばかりのナノステージを用いると数10ナノメートルの精度で位置制御が可能である。)両者のレーザーともモードロックTi:Sapphireレーザー、再生増幅器、OPA (Optical Parametric Amplifier) から成っている。ここで紹介するものは、主として200 kHzのシステムを用い、波長800 nmの再生増幅器の出力を使用した。

実験に用いたガラス試料は波長800 nmの光に対して1光子過程の吸収を示さないが、集光点近傍ではパワー密度が極めて高く(最大で 10^{15} W/cm²) なるため、瞬時に大きなエネルギーが局所的に注入され、レーザーと物質のさまざまな非線形相互作用、例えば多光子吸収やレーザーの自己位相変調によるスーパーコン

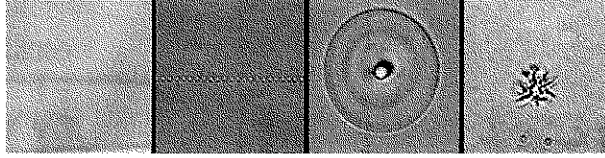


図2 フェムト秒レーザー照射により誘起された様々な微細構造

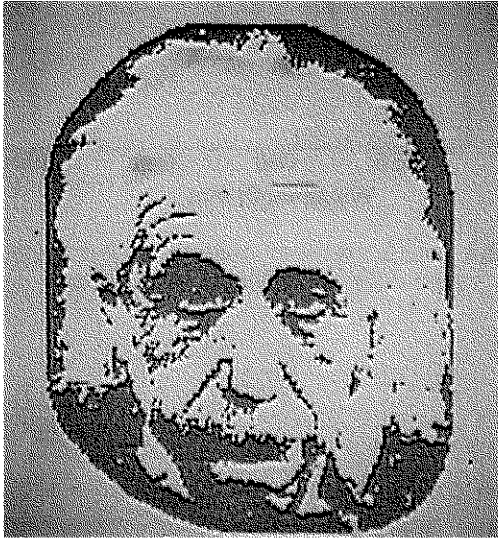


図3 レーザー誘起マイクロクラックの配列によるガラス中に書き込まれたアインシュタイン像

ティニウム¹の1光子または多光子吸収が生じて、微視的構造変化が誘起されることになる。レーザーのパワー密度によって誘起された構造は図2に示すように4種類に分類される。

カラーセンターの形成と活性イオン（希土類、遷移金属、Au, Agなどの重金属）の酸化還元による着色、欠陥の生成と緻密化による屈折率変化、熔融とレーザー衝撃波によるボイド形成及びブレイクダウンによるマイクロクラック生成である。このような誘起構造は集光されたところの近傍のみ誘発される。マイクロクラックが発生するまでパワー密度を上げた際のわかりやすい応用として図3に示すように、マイクロクラックを3次元的に配列させた工芸品としての利用があげられる。また活性イオンの光酸化還元、欠陥の種類と濃度制御によ

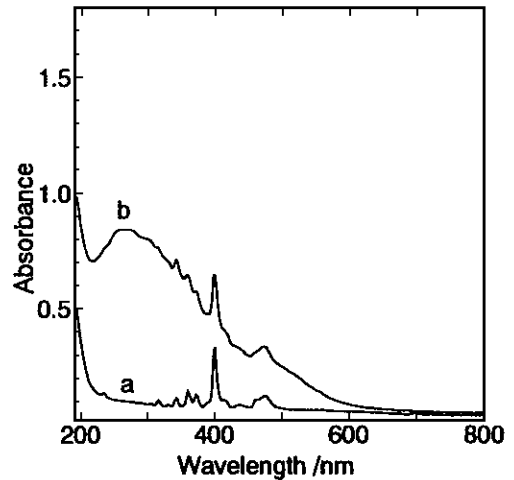


図4 Sm^{3+} ドープ AlF_3 系ガラスのフェムト秒レーザー照射前後の吸収スペクトル
a: 照射前 b: 照射後

り、レーザー照射後、暗室で照射されたところだけから3次元的に長残光を発生させたり⁷⁾、紫外線の励起でフェムト秒レーザーをしたところだけからいろいろな光を安定に発光することも可能である。微細なボイドの場合は、ボイド部とガラス部の屈折率差を利用し、ガラス中に周期的にボイドを書き込むことによって、3次元のフォトニッククリスタルへの応用が期待されている。

一方、SmやEuなどの希土類イオンを含有するガラスの内部にフェムト秒レーザー光を集光照射することにより、照射部のイオン価数を変化させることもできる^{8)~10)}。図4は Sm^{3+} ドープ AlF_3 系ガラスのフェムト秒レーザー照射前後の吸収スペクトルである。フェムト秒レーザー照射後にみられる280 nm付近にピーク

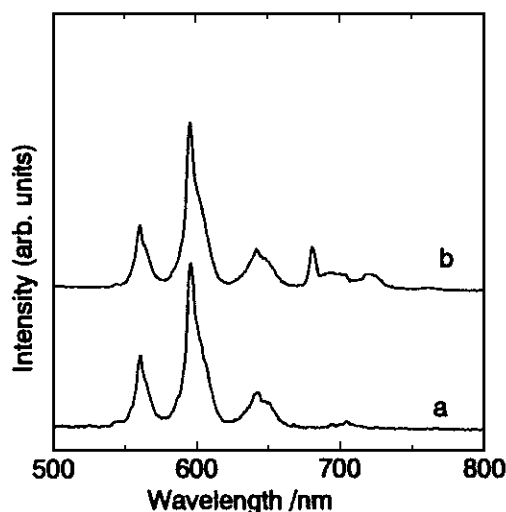


図5 Sm^{3+} ドープ AlF_3 系ガラスのフェムト秒レーザー照射前後 400 nm の光で励起したときの発光スペクトル
a: 照射前 b: 照射後

をもつ 230–650 nm のブロードな吸収は Sm^{2+} の $4f$ 遷移によるものである。集光照射されたところの Sm^{3+} の一部が Sm^{2+} に変化したことにより、ガラスは無色透明からオレンジ色に変色した。この現象を利用して、3 次元的な着色した画像をガラス中に書き込むことが可能である。図5は Sm^{3+} ドープ AlF_3 系ガラスのフェムト秒レーザー照射前後に 400 nm の光で励起したときの発光スペクトルである。560, 600, 645, 705 nm のピークは Sm^{3+} の $4f$ 遷移によるもので、フェムト秒レーザー照射後に観測される 683, 696, 724 nm の新しいピークは Sm^{2+} の $4f$ 遷移によるものである。希土類の価数変化前後の発光の違いを利用して、高い S/N 比をもつ 3 次元超高密度の光メモリの構築が可能である。また Sm^{2+} イオン含有ガラスでは、室温でのホールバーニングが報告されており、波長多重記録への応用が期待されている。そこで、上記のフェムト秒レーザー照射領域に対して、ホール形成実験を行った¹⁰⁾。波長 680 nm の CW 色素レーザー光の照射により、図6に示すように室温でのホールの形成が確認され

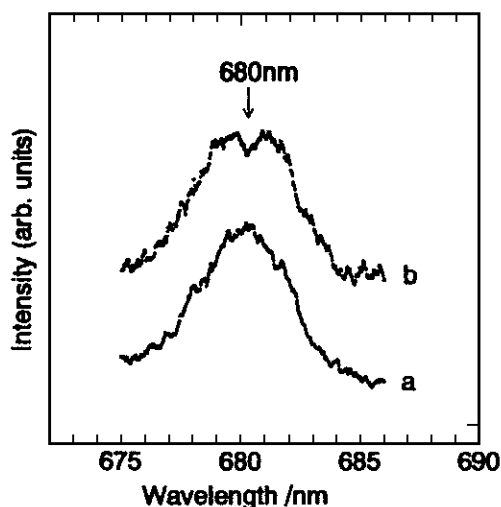


図6 フェムト秒レーザーの照射により生成された Sm^{2+} の励起スペクトル上のホールの形成

た。

フェムト秒レーザー光の集光照射によって、 Sm イオン含有の微小スポットを 3 次元的に配列し、各スポットでホールバーニング波長多重記録を行うことにより、4 次元の超高密度光メモリを実現できる可能性がある。

3. フェムト秒レーザーによる光増幅用希土類含有ガラス導波路の作製

フェムト秒レーザーを集光し、スキャンすることによりできたダメージラインの断面の屈折率分布を測定したところ、中心部分が未照射部より高く、Gaussian 分布を有することが確認されている²⁾。また、一定の照射条件のもとで作製された連続的なダメージラインが光導波路として機能することも確認された^{3)~4)}。さらに導波路のコア径、屈折率差はレーザーのパワー密度、パルス幅、スキャン回数などにより制御が可能であり、フッ化物、カルコゲンを含む様々なガラス中にシングルモードまたはマルチモードの光導波路の書き込みに成功した^{3)~4)}。

導波路に光機能を持たせるために、導波路型

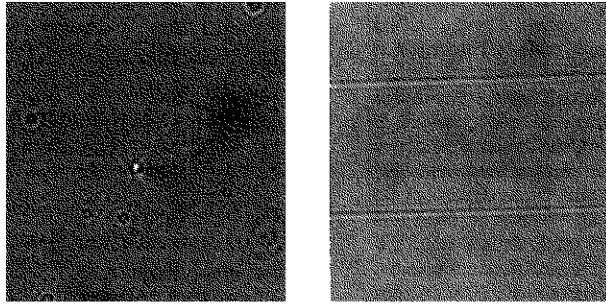


図7 Pr^{3+} ドープの ZBLAN ガラスに書き込んだダメージラインの断面(a)と側面(b)の写真

の光増幅及び導波型のレーザーの実現を目指し、 Pr^{3+} 、 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tm^{3+} ドープのガラスに導波路の書き込みを試みた。図7はフェムト秒レーザーをスキャンすることにより Pr^{3+} ドープの ZBLAN ガラスに書き込んだダメージラインの断面と側面の写真である。均一なダメージラインが書き込めていることがわかる。また図8には 800 nm のレーザー光の伝搬モードを示す。ダメージラインがシングルモードの光導波路として機能することがわかる。増幅特性については現在評価中である。

フェムト秒レーザーによる光導波路の作製は様々な機能を持つ3次元の光集積回路を実現する新しい技術として期待される。

4. 希土類と貴金属の酸化還元を利用した感光性ガラスの3次元孔開け

1950年代にアメリカのコーニング社の研究者 Stookey 博士らは感光性ガラスを開発した。アルカリシリケートガラス中に Ce^{3+} と Ag^+ を含ませ、紫外線を照射すると、 $\text{Ce}^{3+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Ag}$ という光化学反応が起こり、Ag 原子が析出し、さらに凝集してコロイドになる。ある適度な温度で熱処理すると、Ag コロイドは結晶の核としての役割を果たし、ガラスから結晶の析出が速くなる。またガラスと結晶化した部分は希釈したフッ酸の中の溶解速度が違う。マスクを使用し、感光性ガラスを紫外線

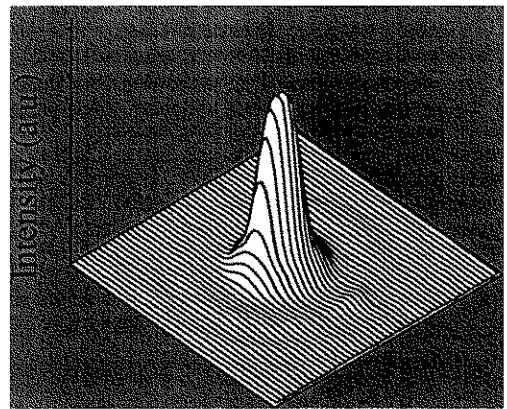


図8 ダメージラインの光伝送モードパターン

で照射し、さらに熱処理によりある特定の部分を結晶化させ、それを選択的に溶出させ、孔を開けることができる。作製したマイクロからナノレベルまでの微細な孔開けガラスは流体素子材料などに利用できると考えられる。我々はフェムト秒レーザーを利用して、 Ce^{3+} （またはマトリックスの活性サイト）と Ag^+ の酸化還元反応を空間選択的に誘起し、制御することが可能と考え、3次元的な孔開けを試みた¹¹⁾。

図9はフェムト秒レーザーを20倍の対物レンズで集光し、Y型パターンを感光性ガラス内部に書き込んだ後、580℃で2hr熱処理し、さらに5%HF溶液でエッチングした後の光学顕微鏡写真である。レーザーをスキャンしてできたY型のパターンの孔が形成されていることがわかる。普通の紫外線の照射ではできない

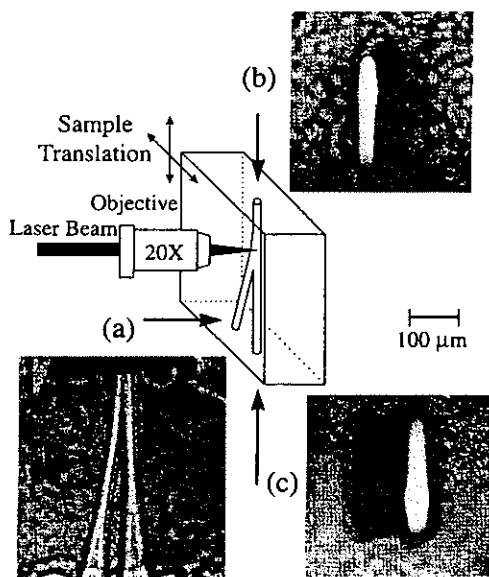


図9 感光性ガラスのフェムト秒レーザー照射，熱処理，エッチングによる3次元孔開け

3次元の孔開けが可能であることを示している。この手法はマイクロマシン，分子ふるいなど複雑な形をもつ微細な素子の構築への応用も期待できる。

5. 希土類元素を用いた透光性セラミックスの例

最近，希土類イオンドープの透明セラミックスを用いたマイクロチップレーザーが開発されている¹²⁾。一般的にセラミックスはレーザー媒体には適しいと考えられがちであるが，池末らはセラミックスが単結晶に比べて著しく特性低下をきたすのは主に残留気泡が原因であると考え，変形挙動を示すバインダーを使用し，焼結した後に気泡がない透明なNd³⁺ドープYAGセラミックスを作製した¹³⁾。結晶に比べ，セラミックス中にNd³⁺が多く，しかも均一にドープできるのは一つの特徴である。できたマイクロチップレーザーは図10に示すように，市販のNd³⁺ドープYAG単結晶よりも優れた特性を示す。これらの透明性結晶化ガラス

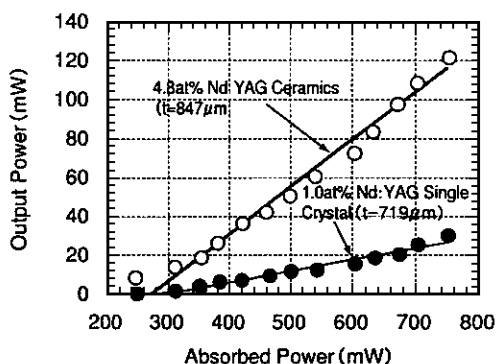


図10 セラミックスと単結晶Nd³⁺ドープYAGマイクロチップレーザー特性

に種々の雰囲気中でフェムト秒レーザー照射や他の外場印加を施すことにより，さらにナノスケールでの気泡を消す技術ができるかも知れない。今年度からニューガラスフォーラムを中心に展開されるナノガラスプロジェクトに期待したい。

6. 謝 辞

本文で紹介した内容の一部は科学技術振興事業団ERATO平尾誘起構造プロジェクト研究員の三浦清貴氏，杉本直樹氏，近藤裕己氏，司金海氏，鈴木智雄氏，井上英幸氏，藤原誠司氏，野内健太郎氏との共同研究の成果である。また本研究を行うにあたり，科学技術振興事業団平尾誘起構造プロジェクトの三露常男技術参事に御指導を，立命館大学の小島一男氏，京都大学の田部勢津久氏，藤田晃司氏にご助言とご協力を頂いたことに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) A. H. Zewail, *Ultrafast Phenomena*, Springer, Berlin, 1988, p. 500.
- 2) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto and K. Hirao, *Opt. Lett.*, 21 (1996) 1729.
- 3) K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 94.
- 4) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu and K. Hirao, *J.*

- Non-Cryst. Solids, 256 & 257 (1999) 212.
- 5) J. Qiu, K. Miura and K. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 2263.
 - 6) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu and K. Hirao, Opt. Lett., 25 (2000) 408.
 - 7) J. Qiu, K. Miura, H. Inouye, Y. Kondo, T. Mitsuyu and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 1763.
 - 8) J. Qiu, K. Miura, T. Suzuki, T. Mitsuyu and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 10.
 - 9) J. Qiu, K. Kojima, K. Miura, T. Mitsuyu and K. Hirao, Opt. Lett., 24 (1999) 86.
 - 10) J. Qiu, K. Miura, K. Nouchi, T. Suzuki, Y. Kondo, T. Mitsuyu and K. Hirao, Solid State Commun., 113 (2000) 341.
 - 11) Y. Kondo, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao and T. Yoko, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L1146.
 - 12) T. Taira, S. Kurimura, T. Saikawa, A. Ikesue and Y. Yoshida, OSA TOPS Vol. 19, Advanced Solid State Lasers (1999) 212.
 - 13) A. Ikesue, K. Yoshida, T. Yamamoto and I. Yamaga, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 1517.
 - 14) Y. Maeda, J. Appl. Phys., 72 (1992) 3835.
 - 15) K. Yamamoto, K. Ichimura and N. Gemma, Phys. Rev., A58 (1998) 2460.
 - 16) M. P. Hehlen, A. Kuditcher, S. C. Rand and S. R. Luthi, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 3050.