研究最先端

ナノ結晶化ガラスを用いた新規光学デバイスへの展開

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻光物性学分野

正井　博和, 藤原　巧

Application of the novel optical devices using nano-crystallized glasses

Hirokazu MASAI and Takumi FUJIWARA

Optical Materials and Sciences Lab., Department of Applied Physics, Tohoku University

1．はじめに

近年，ガラスに構造変化を誘起させることにより，従来のパッシブな応用だけではない，新たなアクティブな光学材料としての応用が試みられている。電気炉中での加熱あるいはレーザ照射により誘起されるガラスの構造変化としては，屈折率変化，結晶化，ボイド形成や金属微粒子の析出，あるいはアブレーションなどが挙げられる。本来これらは，等方的なガラスには存在しない規則構造，あるいは特殊（異方的）な構造であり，これらをガラス表面あるいは内部に意図的に作製することにより機能性を有する透明光学材料として応用することが可能となる。

これまで波長変換や光変調といった光波制御性を有するアクティブな光デバイスは結晶材料がその唯一の選択肢と考えられてきたが，通信用のファイバとの接合の問題が依然として存在するために，ガラスネットワークへの導入は遅々として進まない状況にあった。これを賦形性やファイバとの接合性，あるいはコスト面において優れるガラス材料で置き換えることができれば，結晶機能を有するガラス材料を用いた新規光学デバイスとして，光通信の次世代光化が一気に加速することは想像に難くない。このためには，波長変換に必要な非線形光学特性や電気光学特性をガラスに賦与することが求められるが，これらの特性は反転対称性を持たない構造に起因するため，等方的なガラス中に外的な刺激を加えることにより，分極を有する構造を誘起させることが必須となる。ガラス中に分極を発現させる手法としては，代表的な例として，ガラスに外場を印加して分極を発現させる手法（ポーリング）[1-4]，ガラス中に結晶を分散させる方法[5]，および，ガラス中に分極構造を有する結晶を析出させる方法（結晶化）[6-28]を挙げることができる。しかしながら，ポーリングの手法を用いて誘起された分極はその構造が室温においても熱緩和する，つまり経時変化による機能性の劣化が報告されており[3]，実用材料として使用できうる数十年程度の期間にわたって分極構造を保持することはほぼ不可能に近い。また，結晶を分散させる方法では，結晶サイズの問題があり，ナノオーダーの結晶を均一にガラス中に分散させることは非常に困難である。これに対して，結晶化の手法は，結晶に由来する分極が結晶の溶融温度以下においては凍

〒980-8579　仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05
TEL　022-795-7964
FAX　022-795-7964
Email : fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

結されるため，分極構造およびそれによってもたらされる非線形光学効果を半永久的にガラスに賦与することができる。さらに，析出結晶サイズなどの結晶化挙動を制御することで，多様な展開が期待できる。これらの利点が，我々のグループで実用光学デバイスへ結晶化ガラスを応用しようとするモチベーションとなっている。現在までに Li_2O–Al_2O_3–SiO_2（LAS）系に代表される低熱膨張結晶化ガラス[29]や人工骨[30]などが工業的に実用化されてきたが，残念ながら，光非線形性を有する結晶が析出した結晶化ガラスを実際の新規光学材料として用いた例は，ほとんど存在しない。この原因のひとつとしては，結晶化による結晶とガラスの界面の散乱による透明性の減少を挙げることができる。しかし，近年報告されている透明ナノ結晶化ガラスは，析出結晶サイズの制御をおこなうことで光学材料として利用できる程度の透明性が保持されており，光学デバイスへの応用が現実的に可能であることを示している。さらに，後述するが，レーザ照射による位置選択的な結晶化の報告もなされており，今後，新規光学材料として結晶化ガラスが用いられる可能性は充分にあるといえる。本稿では，ナノ結晶化ガラスを用いた新規光学デバイスへの応用に関する研究と今後の展望について紹介する。

2．ガラスの結晶化

ガラスの結晶化は結晶核生成と結晶核成長の2段階の過程を経て進行する。そして，そのガラスの結晶化の安定性は，示差熱分析（DTA）から求めた結晶化開始温度 T_x とガラス転移温度 T_g の差 ΔT により評価することができる。通常，ガラス組成と対応する結晶の化学量論組成が近い場合は，ΔT が小さい。比較的 ΔT が小さいガラスにおいては，通常の熱処理によりバルクガラス全体から均一に結晶核の生成が起こり，均一に結晶核が分散したバルク（体積）結晶化となる。一方，バルク試料で測定した ΔT と粉末試料における ΔT の差が大きなガラスにおいては，熱処理において表面に結晶核が析出しやすく不均一な表面結晶化の傾向がある。特に，結晶成長速度が大きな結晶が表面付近に析出した場合，内部方向への結晶成長により，特定の優先方位を有する表面結晶化が進行することが明らかになっている[31]。これまでに，表面結晶化において結晶の成長方向は特定の結晶方位を取るように成長している場合が多く，熱力学的な結晶成長メカニズムと結晶配向の関係は非常に興味深いテーマであるといえる。ここで，結晶がガラスから析出してくる過程を考慮すると，構成する元素の種類が等しい場合，特に結晶の組成とガラスの化学量論組成が等しい場合は，それらの構造には類似性が見られる[32,33]ことから，ガラスの結晶化というアプローチからガラスの構造を議論できるのではないかと考えている。

3．レーザによるガラスの結晶化

概してガラスから結晶化を誘起するには，ガラス試料を結晶化温度以上に加熱すればよい。通常の電気炉中での加熱においては，試料全体にわたり熱が加わるため，試料全体から程度や配向性の差はあるにせよ，結晶が析出する。これに対して，レーザの照射による加熱では，照射部のみを加熱することになるので，位置選択的に構造変化を誘起することができる。この位置選択的な構造変化の誘起により，単一材料を用いた複合的な機能を有する光デバイス材料への応用が可能となる。照射用のレーザの種類としては，超短パルス（フェムト秒）レーザやナノ秒のパルスレーザ，あるいはCWレーザを照射する試みが報告されている。フェムト秒レーザは非常に高い尖頭値を有するため，使用するレーザ波長域に吸収がない透明ガラス材料においても，また試料内部においても加工することが可能であるという点が特徴である。これまでにフェムト秒レーザを用いた結晶化の報告はあるが[34]，焦点付近で多光子吸収を含めた複雑な現象が同時に観察されることを考慮する

と，現在のところ結晶化挙動の制御には至っていないと著者らは認識している。フェムト秒レーザ照射では，理想的には熱の効果を排除してガラスを加工・機能化するのに対し，ナノ秒パルスレーザあるいはCWレーザでは，むしろ光吸収による熱の効果を積極的に用い，構造の再構築すなわち結晶化・形態制御を試料表面付近でおこなう点が大きく異なっている。デバイス作製手段として，レーザ照射によるガラスの結晶化を用いる場合には熱力学的な制御が必須であり，その点においてフェムト秒レーザよりもナノ秒のパルスレーザ，あるいはCWレーザが好適な光源であると考えられる。

最近，本間らによって赤外領域に吸収を有するSmやDyといった希土類元素，あるいは遷移金属をガラス中に導入して，CW赤外レーザを照射し表面に結晶化を誘起する報告がなされている。[18-23] レーザ照射部では，位置選択的に温度が上昇し，例えばレーザをある試料点に集光照射することで結晶ドットが，さらに集光点をスキャンさせることにより任意の形状の結晶ラインパターンを作製することが可能である。通常の直線の結晶化ラインだけでなく，屈曲したラインやY字分岐パターンについても作製の報告がなされている。この赤外CWレーザを用いた結晶ラインのパターニングは，ガラスの単一材料を用いて位置選択的に結晶部を作製できることを示しており，結晶化ガラスの平面型光導波路への展開に大きく寄与する画期的な研究であるといえる。また，この手法は，空間選択的に種々の機能性を有する結晶の特性を賦与した新しいガラスベースのデバイスの創製を強く感じさせる。

著者らのグループでは，レーザ照射時における試料の到達温度と保持時間によって試料および結晶化形態が変化することに注目している。例えば，ガラス転移温度，軟化温度，および結晶化温度で観察される現象として，屈折率変化，体積膨張，そして結晶化が挙げられるが，これらを制御することは，空間的かつ時間的な

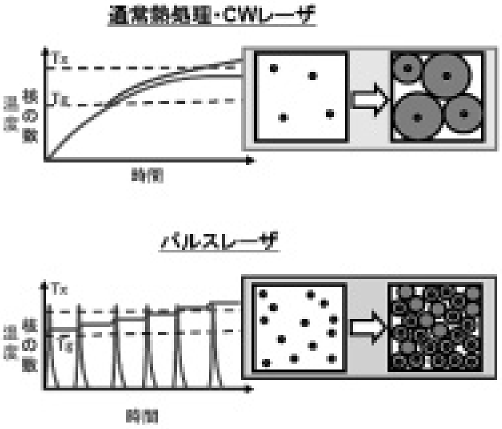

図1　CWレーザとパルスレーザの核生成過程における模式図。CWレーザ照射によって均一核生成および核の数密度の制御が期待できる

結晶化の制御をおこなうことになり，結晶化ガラスの応用の幅がさらに拡がる手段であると考えている。図1は，CWレーザ照射とパルスレーザ照射時における試料表面温度と結晶核生成数を照射時間に対して模式的に示したものである。CWレーザにおいては，連続的にエネルギーが与えられ，吸収による熱が連続的に与えられることにより蓄積され，ある一定時間を経てガラス転移温度を超える。ガラス転移温度を越えた後，試料中から結晶核が生成し，これらが成長してゆく。実際に上述のCWレーザ誘起結晶化ラインパターニングにおいても，レーザ照射時よりある一定時間を置き結晶核が生成した後にライン走査がおこなわれている。これに対して，ナノ秒のパルスレーザは，CWレーザに比べると高いエネルギーを瞬時に与えることができるため，レーザ光の吸収による温度上昇は急激におこりその後急冷がおこる。これらは，CD，DVDなどの光記録媒体として利用されている非晶質カルコゲナイドへのレーザ照射と原理的には同様のものであり表面近傍の加工により，新たな光学材料としての展開を探ろうとするものである。この時，通常のリジッドなSiO_2ガラスなどにおいては構造の緩和あるいは再配列が起こりにくいが，フラジャイルなガラス転

移温度の低いガラス(Bi_2O_3, TeO_2)においては，ガラス転移温度以上のわずかな時間に原子の再配列が起こり，構造変化を誘起することが可能となると考えられる。ただし，その高温に保持されている時間は非常に短いため，通常の結晶成長に十分な時間ではなく，成長はおこりにくい。結果として，このパルスによるレーザ照射は，ガラスに対して断続的に熱エネルギーを供給し結晶核（あるいは結晶核になる前の結晶の萌芽）を均一に形成させせることになる。均一かつ緻密な結晶核生成はナノ結晶化を達成する上で重要な要素であり，レーザ照射によりガラスの局所構造を変化させ結晶化挙動を制御することは非常に興味深い。

4．結晶化ガラスのデバイスへの展開

以下に，我々のグループで光デバイスへの応用を検討している酸化物ガラスについて，材料ごとにその応用分野を含めて紹介する。

4－1．テルライトナノ結晶化ガラス

テルライトガラスは，屈折率や誘電率が高く可視光から赤外領域に亘り透明性を有する材料であるため，次世代光増幅ファイバのホスト材料として期待されている。さらに，ガラス転移温度が低く成形加工が容易であるため，種々の光学材料への展開が検討されている酸化物である。小松らは，TeO_2 を主成分とする 15 K_2O–15 Nb_2O_5–70 TeO_2 酸化物ガラスを熱処理することにより得られる TeO_2 透明ナノ結晶化ガラスについて報告している[6]。この透明ナノ結晶化ガラスは，析出結晶径が数十 nm の光機能性結晶が特定の配向性をもたずバルク全体に析出しているため十分な透明性を有し，かつ，明瞭な第二次高調波発生（SHG）を示す[7]。近年，同じ組成を有するガラスをファイバ形状にし(図 2)，結晶化を施すことによって得られたナノ結晶化ガラスファイバからも，同様に光非線形性が確認されており[24]，新規ファイバ型デバイスとして注目を集めている。我々のグループでは，この TeO_2 ナノ結晶化ガラスファイバに

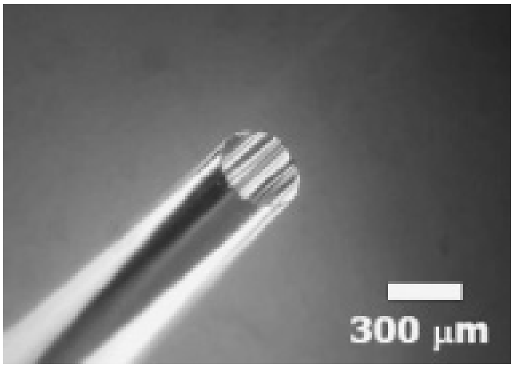

図 2　15 K_2O–15 Nb_2O_5–70 TeO_2 ガラスファイバ

注目し，その結晶化挙動を制御することによって伝播損失を低減し，結晶の配向がランダムな結晶化ガラスファイバとして応用することを試みている。

ナノ秒の XeCl エキシマレーザ($\lambda = 308$ nm)の照射により 15 K_2O–15 Nb_2O_5–70 TeO_2 ガラス試料表面に形成されたナノ粒子構造（図 3）からは結晶に由来する電子線回折パターンが確認され，結晶化が達成されていることが確認されている[25]。このことは，レーザ照射によりナノ秒程度の時間スケールで温度が結晶化温度を越え，原子の再配列がおこったことを明らかに示している。この結晶化温度に保持された時間を延長するため，加熱補助装置を用いて同様にレーザ照射をおこなったところ，形成粒子の均質性，および結晶性が向上することが明らかと

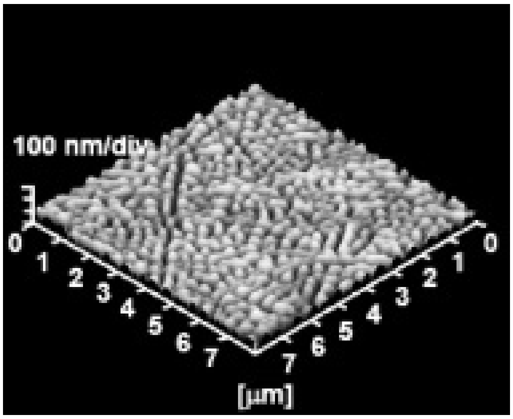

図 3　XeCl レーザを照射した15K_2O–15Nb_2O_5–70 TeO_2 ガラス表面の AFM 像

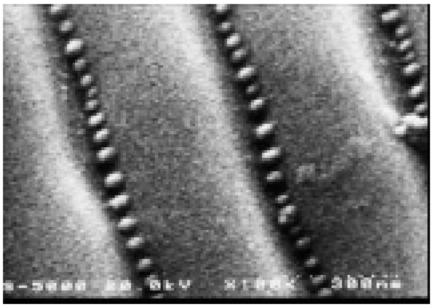

図 4　XeCl レーザを照射した $15K_2O$–$15Nb_2O_5$–70 TeO_2 ガラス表面の SEM 像

なった。一方，この TeO_2 ガラスに位相マスクを介して，より大きなフルエンスを有するエキシマレーザを照射することにより，ガラス表面にサイズ 50〜80 nm のナノ結晶が規則的に配列した構造が報告されている（図 4）[26]。　ガラス表面にナノ結晶子からなる光伝播回路を近接場が発生可能なサイズで作製することができれば，近接場光の伝播による光回路が可能になるのではないかと考えられる。さらに，電気光学効果を用いてナノ結晶子の屈折率を変えることができれば，光スイッチへの応用も将来的には可能になるかもしれない。今後更なる機構解明をおこない，実用に供しうる手法への展開を図る予定である。

4－2．BaO–TiO_2–GeO_2 結晶化ガラス

これまでに，BaO–TiO_2–GeO_2 ガラスを熱処理することにより非線形光学特性を有する $Ba_2TiGe_2O_8$ 結晶が析出することが報告されており[14–17]，特に 30 BaO–15 TiO_2–55 GeO_2（BTG 55）透明結晶化ガラスにおいては，$Ba_2TiGe_2O_8$ 結晶が分極方向である c 軸に配向した均一な $Ba_2TiGe_2O_8$ 表面結晶層が試料表面から内部方向に形成される。この *c* 軸配向した構造は幾何学的選別によって優先的に形成され[14,31]，これに由来する大きな二次光非線形性が発現することが見出されている。[15,16]著者らのグループでは，この高い光非線形性に注目し，ファイバ型，あるいは薄膜型デバイスとして応用展開する試みをおこなっている。

一例として，BTG 55 薄膜について，均一な非晶質膜に結晶化ラインを作製することにより光集積回路としての応用展開が進められている。バルク形状のガラスを用いて行われるレーザ誘起結晶化パターニングでは，基板の深さ方向に対しても結晶成長のメカニズムが作用することによって結晶化部分の断面は釣鐘状になっている。従って，コアとクラッドの屈折率差に対応して形成されるべき光導波路のサイズ制御は極めて困難であり，光ファイバとの接続や電気光学動作の点からシングルモード伝播を基本とする光集積デバイスへの展開には大きな課題があった。そこで，スパッタ法を用いて厚さを制御した薄膜を作製することにより，結晶形状由来の光伝播モードの問題を解決できると考えられる。これまでに $Ba_2TiGe_2O_8$ 結晶が析出した BaO–TiO_2–GeO_2 結晶化ガラス薄膜そのものが報告されておらず，その作製法も興味の対象ではあるが，さらに最近になって，非晶質薄膜を熱処理することにより，$Ba_2TiGe_2O_8$ の結晶化および SHG の確認が報告されている[27]。均一な非晶質薄膜と大きな非線形性を有する結晶，および遷移金属を用いた結晶ラインパターニングを組み合わせることにより，結晶化ガラス薄膜を用いた光集積回路の作製が近い将来可能になるであろう。

4－3．チタニアナノ結晶化ガラスの応用

最後に，我々のグループで最近見出したチタニアが析出したナノ結晶化ガラスについて述べる[28]。光触媒等で用いられている TiO_2 が選択的にナノ結晶化した結晶化ガラスは，これまで報告例がない。TiO_2 ナノ結晶化ガラスは，通常のコーティング膜を用いた透明光触媒材料に比べ，安定性や耐久性の向上および低コスト化が期待できる新規材料と考えられる。また，ガラス中に高い屈折率を有する TiO_2 結晶が選択的に存在し，かつ透明性が保持できれば，ランダム系の強光散乱光学材料として新たな応用展開が可能となる。作製した CaO–Bi_2O_3–B_2O_3–Al_2

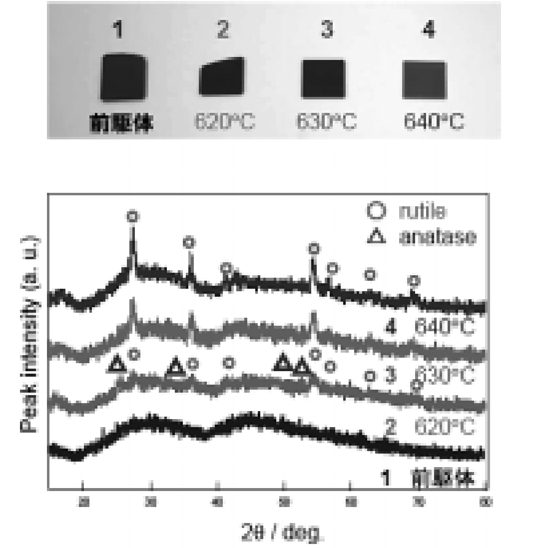

図5　種々の温度で3時熱処理して得られるTiO_2ナノ結晶化ガラスの写真と，XRD回析パターン

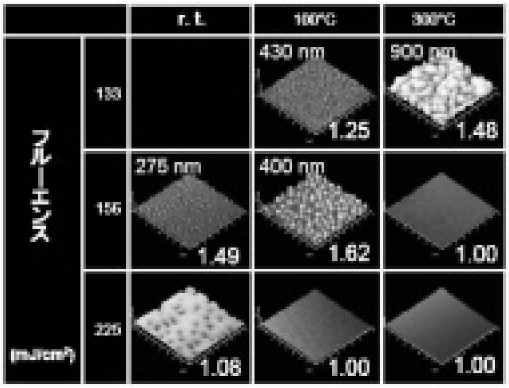

図6　XeClレーザを照射したCaBBATガラス表面のAFM像。左上と右下の数値はそれぞれ平均粒子径と比表面積を示している

O_3–TiO_2（CaBBAT）ガラスにおいては，熱処理によってルチル型あるいはアナターゼ型の酸化チタンが選択的に析出していることが明らかになった（図5）。析出したルチルの結晶径は約10 nm程度と見積もられ，バルク全体にナノ結晶化が進行したことがわかった。このガラスの外見は青色を呈しているが，波長領域によっては透過光が確認されることから，結晶化による波長選択的な散乱光の存在が示唆される。このガラスにおいては，TiO_2の選択的な析出にBi_2O_3およびAl_2O_3，さらにアルカリ土類金属酸化物が不可欠であり，結晶化前のガラス本来の構造や結晶化のメカニズムが非常に興味の持たれるところである。

結晶化をおこなう前のCaBBATガラスにエキシマレーザを照射して，その表面形状変化を調べたところ，レーザフルエンスおよび照射温度に対して，その表面形状が大きく変化することがわかった。図6はレーザのフルエンスと試料温度に対してレーザを照射したCaBBATガラス表面のAFM写真である。数字は比表面積の割合と平均粒子径を示している。レーザを照射したガラス表面に非常に均一な粒子が形成されていることがわかる。また，温度の上昇に伴い，粒子が確認できない，つまり融着し溶融することによって極めて平滑な試料表面が形成されていることがわかる。また，レーザ照射周波数および照射回数を増加させると，粒子径が増加することが明らかになった。これらの結果は，TeO_2ガラスにおける照射実験の傾向と類似であり，TeO_2のようなフラジャイルなガラス以外にレーザを照射し結晶化の生成が確認された報告は過去になく，バルクガラスの結晶化のメカニズムと併せてそのガラス構造・照射による形状変化の機構解明に取り組んでいる。

5．さいごに

著者らのグループにおける最近の研究について幾つかの例を述べた。結晶化ガラスの光学デバイスへの応用は結晶化ガラス研究者が取り組むべき重要な課題のひとつである。しかしながら，機能性発現，特に新規な光制御性を結晶ガラスに求める場合には，結晶化の詳細な理解やそのメカニズム解明に基づく形態制御は必須であろう。今後，実用材料への応用展開を図ると同時に材料本来の特徴・構造・物性をより深く理解する必要があると考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究の多くは，東北大学大学院

工学研究科応用物理学専攻光物性学分野に所属するスタッフ，大学院生・学部生の協力によって得られたものである。また，長岡技術科学大学物質・材料系，小松高行教授ならびにアモルファス材料研究室の皆様には多大なるご協力とご好意を賜りました。ここに厚く御礼を申し上げます。

参考文献

1) T. Fujiwara et al., *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1032 (1997).
2) T. Fujiwara et al., *Electron. Lett.*, 31, 573 (1995).
3) T. Fujiwara et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 273, 203 (2000).
4) R. A. Myers et al., *Opt. Lett.*, 16, 1732 (1991).
5) H. G. Kim et al., *J. Non-Cryst.* Solids, 162, 201 (1993).
6) K. Shioya et al., *J. Non-Cryst.* Solids, 189, 16 (1995).
7) H. G. Kim et al., *J. Non-Cryst.* Solids, 208, 303 (1996).
8) T. Komatsu, *New Glass*, 20, 3 (2005).
9) Y. Benino et al., *New Glass*, 20, 9 (2005).
10) T. Komatsu, *New Glass*, 19, 4 (2004).
11) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86, 091110 (2005).
12) Y. Takahashi et al. J. *Appl. Phys.*, 89, 5282 (2001).
13) Y. Takahashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 88, 151903 (2005).
14) Y. Takahashi et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 316, 320 (2003).
15) Y. Takahashi et al., *J. Appl. Phys.*, 95, 3503 (2004).
16) H. Masai et al., *J. Appl. Phys.*, 100, 023526 (2006).
17) H. Masai et al., *J. Appl. Phys.*, 101, 033530 (2007).
18) R. Sato et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 289, 228 (2001).
19) T. Honma et al., *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2796 (2003).
20) T. Honma et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 989 (2005).
21) T. Honma et al., *Appl. Phys. Lett.*, 82, 892 (2003).
22) R. Ihara et al., *Opt. Mater.*, 27, 403 (2004).
23) T. Honma et al. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 231105 (2006).
24) N. Iwafuchi et al., *Adv. Mater. Res.*, 11-12, 209 (2006).
25) S. Mizuno et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 6121 (2006).
26) T. Fujiwara et al., *Phys. Chem. Glass*, 43 C, 213 (2002).
27) R. Ogawa et al., accepted to *Jpn. J. Appl.* Phys.
28) H. Masai et al., *Appl. Phys. Lett.*, 90, 081907 (2007).
29) S. D. Stookey, Glastech. Ber., 32 K (1959).
30) L. L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 2, 117 (1971).
31) A. B. Rodriguez-Naavarro, *Thin Solid Films*, 389, 288 (2001).
32) E. Muller et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 155, 56 (1993).
33) S. A. Markgraf et al., *J. Mater. Res.*, 8, 635 (1993).
34) Y. Yonesaki et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 885 (2005).