

# フェムト秒レーザー照射による セラミックスの構造制御

(課題番号 13450356)

平成13年度～14年度科学研究費補助金  
基盤(B)(2)研究成果報告書

京都大学図書



9810058073

附属図書館

平成15年4月

研究代表者 平尾一之

(京都大学 工学研究科 教授)

# 平成13年度～14年度科学研究費補助金

## 基盤(B)(2)研究成果報告書

本報告は京都大学大学院工学研究科材料化学専攻において行われた、「コヒーレントコントロール」による相変態の可能性に関する研究のうち、特に平成13年度～14年度科学研究費補助金基盤(B)(2)による研究成果を報告する。

課題番号 13450356

研究課題 フェムト秒レーザー照射によるセラミックスの構造制御

### 研究組織

研究代表者 平尾 一之  
(京都大学工学研究科教授)

研究分担者 藤田 晃司  
(京都大学工学研究科助手)

### 研究経費

平成13年度	7,200千円
平成14年度	900千円
計	8,100千円

## 研究発表

### [1] 学会誌等

1. J. Sasai, K. Tanaka, K. Hirao. Structure and second-order nonlinear optical properties of CuCl nanocrystal-doped thin films prepared by rf sputtering. Proceedings of SPIE 2001. Vol.4282; Rare-Earth-Doped Materials and Devices V, pp.40-49
2. K. Fujita, M. Nishi, K. Hirao. Room-temperature photochemical holeburning of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped glasses. Proceedings of SPIE 2001. Vol.4282; Rare-Earth-Doped Materials and Devices V, pp.40-49
3. A. Naraszaki, K. Tanaka, K. Hirao, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya. IR and XPS studies on the surface structure of poled ZnO- $\text{TeO}_2$  glasses with second-order nonlinearity. Journal of American Ceramic Society. Vol.84, No.1 (2001) pp.214-21
4. K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita, K. Hirao. Preparation and Faraday effect of EuS microcrystal-embedded oxide thin films. Journal of Applied Physics. Vol.89, No.4 (2001) pp.2213-221
5. K. Fujita, K. Hirao. Photoinduced valence changes of samarium ions inside a silica-based glass with near-infrared femtosecond-laser pulses: materials for three-dimensional optical memory. Japanese Journal of Applied Physics. Vol.40 (2001) pp.1651-1652
6. J. Sasai, K. Hirao. Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles. Journal of Applied Physics. Vol.89, No.8 (2001) pp.4548-4553
7. K. Fujita, C. Yasumoto, K. Hirao. Photochemical Hole Burning of  $\text{Sm}^{2+}$  in Sodium Borate Glasses Induced by Near-Infrared Femtosecond-Laser Irradiation. Journal of Ceramic Society in Japan. Vol.109, No.6 (2001) pp.484-488
8. K. Tanaka, N. Tatehata, K. Fujita, J. Sasai, K. Hirao, T. Wakasugi, R. Ota. Preparation and Large Faraday Effect of EuS Microcrystal-Embedded  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Thin Films. Materials Science for the 21st Century. Vol.B (2001) pp.134-137
9. J. Sasai, K. Tanaka, K. Hirao. Preparation and second-order nonlinear optical properties of CuCl nanocrystal-doped glass films. Scripta Materialia. Vol.44 (2001) pp.1225-1228
10. K. Hirao. Recent developments in nonlinear optical glasses. Proceeding of International Congress on Glass. Vol.1 (2001) pp.28-29
11. K. Fujita, M. Nishi, K. Tanaka, K. Hirao. Room-temperature photochemical holeburning of  $\text{Eu}^{3+}$  in sodium borate glasses. Journal of Physics: Condensed Matter. Vol.13 (2001) pp.6411-641
12. J. Sasai, K. Hirao. Crystallization effect on non-linear optical response of silicate glass and glass-ceramics containing gold nanoparticles. Journal of Non-crystalline Solids. Vol.290 (2001) pp.49-56
13. A. Naraszaki, K. Tanaka, K. Hirao. Optical second-order nonlinearity of poled tellurite glasses. Recent. Res. Devel. Mat. Sci. Vol.2 (2001) pp.355-370
14. K. Fujita, M. Nishi, K. Hirao. Ultrashort-laser-pulse-induced persistent spectral hole burning of  $\text{Eu}^{3+}$  in sodium borate glasses. Optics Letters. Vol.26, No. 21 (2001) pp.1681-1683

15. T. Matsubara, K. Hirao. Density functional study on the  $f\sigma$  and  $f\pi$  bond activation at the Pd=X (X=Sn, Si, C) bond of the  $(H_2PC_2H_2PH_2)Pd=XH_2$  complexes. Is the bond cleavage hemolytic or heterolytic? . Journal of the American Chemical Society, Vol.124, No.4 (2002) pp.679-689
16. A. Narasaki, K. Tanaka, K. Hirao. Surface structure and second-order nonlinear optical properties of thermally poled  $WO_3$ - $TeO_2$  glasses doped with  $Na^+$ . Journal of Optical Society of America. ol.19, No.1 (2002) pp.54-62
17. T. Matsubara, K. Hirao Density functional study on the  $f\pi$  bond activation at the Pd=Sn bond of the  $(H_2PC_2H_4PH_2)Pd=SnH_2$  complexes. Why do the  $(H_2PC_2H_4PH_2)Pd$  and  $SnH_2$  counterparts mutually rotate?. Organometallics. Vol.21, No.8 (2002) pp.1697-1706
18. T. Matsubara, K. Hirao Importance of the Apical Site of the  $(H_2PC_2H_4PH_2)Pd$  Complex on the Elementary Reactions. A Density Functional Study. Organometallics. Vol.21, No.13 (2002) pp.2662-2673
19. K. Fujita, K. tanaka, T. Ishihara, K. Hirao. Triboluminescence, applications in sensors. Encyclopedia of Smart Materials. Vol.2 (2002) pp.1054-1066
20. K. Fujita, K. Hirao. Temperature dependence of homogeneous line width of  $Eu^{3+}$  in sodium aluminosilicate glasses. Journal of Luminescence. Vol.98 (2002) pp.295-300
21. K. Fujita, C. Yasumoto, K. Hirao Photochemical reactions of samarium ions in sodium borate glasses irradiated with near-infrared femtosecond laser pulses. Journal of Luminescence. Vol.98 (2002) pp.317-323
22. Y. Yonesaki, K. Tanaka, A. Narasaki, J. Si, K. Hirao. Relaxation phenomena in second-order nonlinearity of thermally and optically poled  $Nb_2O_5$ - $TeO_2$  glasses. Journal of Physics D : Applied Physics. Vol.35 (2002) pp.2026-2031

[2] 口頭発表

1. K. Hirao, K. Miura ; International modification of transparent materials by femtosecond laser irradiation: New application techniques for making multilayered optical memory. ICOSN 2001 Satellite Meeting (2001年6月・奈良)
2. K. Hirao ; . Recent developments in nonlinear effect in glasses using a femtosecond laser. XIX International Congress on Glass (2001年7月・英国エジンバラ)
3. K. Fujita, M. Nishi, K. Hirao ; Room-temperature persistent spectral hole burning of  $Eu^{3+}$ -doped glasses. XIX International Congress on Glass (2001年7月・英国エジンバラ)
4. 村井俊介、藤田晃司、平尾一之 ;  $EuRiO_3$ の磁気及び誘電特性. 第101回セラミック材料部門委員会 (2001年7月・岡山)
5. 平尾一之 ; フォトニクス用セラミックス. 新化学発展協会 新素材技術部会 インテリジェント新素材分科会 (2001年8月・東京)
6. 米崎功記、田中勝久、司 金海、平尾一之 ; ポーリングしたテルライトガラスの二次非線形光学特性. 第45回日本学術会議 材料研究連合 (2001年9月・東京)
7. 平尾一之 ; フォトニクスガラスの新展開. 日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム戦略フォーラム (2001年9月・東京)

8. 平尾一之; 無機材料のナノテクノロジー. 第2回産学交流フォーラム Material 21 (2001年9月・大阪)
9. 平尾一之; 21世紀の材料研究を展望して. 独立行政法人 物質・材料研究機構 創立記念講演会 (2001年10月・つくば)
10. 米崎功記、田中勝久、司 金海、平尾一之; ポーリングを施したテルライトガラスの二次非線形光学特性. 第42回ガラス及びフォトニクス材料討論会 (2001年11月・愛媛)
11. 平尾一之; 材料化学とナノテクノロジー. 2001年度日本化学会近畿支部「北陸地区講演会と研究発表会」 (2001年11月・石川)
12. 平尾一之; 光情報材料としての新しいセラミックスの創製. 日本ファインセラミックス協会 JFCAテクノフェスタ (2002年1月・東京)
13. 平尾一之; ナノテクノロジーによる新機能材料創成. KRII15周年記念クライアントコンファレンス&ワークショップ '02 (2002年6月・京都)
14. 平尾一之; フェムト秒レーザーによる導波路書き込みとデバイス化. 精密工学会 超精密加工専門委員会 第47回研究会 (2002年7月・大阪)
15. 大橋良太、藤田晃司、平尾一之;  $\text{Sm}^{2+}$ をドープしたガラス微粉末に基づく多重散乱媒質における光化学反応 日本セラミックス協会 第15回秋季シンポジウム (2002年9月・秋田)
16. 中嶋聖介、藤田晃司、村井俊介、平尾一之; Zn-Fe-O系の酸化物薄膜における磁気的特性及びその光照射効果. 日本セラミックス協会 第15回秋季シンポジウム (2002年9月・秋田)
17. 西 正之、田部勢津久、藤田晃司、平尾一之;  $\text{Er}^{3+}$ ドープ酸化物ナノ結晶化ガラスの通信帯発光特性. 第46回日本学術会議材料研究連合講演会 (2002年9月・京都)
18. 平尾一之; フェムト秒レーザー集光照射によるナノ組織体創成. 日本化学会秋季年会 (2002年9月・大阪)
19. 平尾一之; ベンチャー2002 KANSAI (2002年9月・大阪)
20. 平尾一之; フェムト秒レーザーを用いた透明材料内部への回折格子形成. 日本分析器工業会 JAIMAコンファレンス (2002年9月・千葉)
21. K. Hirao; Recent developments in nonlinear effect in glasses using a femtosecond laser. JAERI Symposium of Lasers for Strong Field Phenomena (2002年9月・京都)
22. 大西昌文;  $\text{Er}^{3+}$ ドープアンチモンケイ酸塩ガラスの局所構造と通信帯発光特性. 第43回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002年11月・横浜市)
23. 平尾一之; フェムト秒レーザー集光照射によるナノコンポジットの創成. 化学工学会セミナー「ナノコンポジット材料作製プロセスと課題」 (2002年11月・大阪)
24. 平尾一之; ナノガラスの中に作る3次元のデバイス. 富士フィルム(株)学術研究会 (2002年11月・小田原)
25. 平尾一之; フェムト秒レーザーによる透明材料内部への3次元超微細加工. 日本光学会 第86回 微小光学研究会 (2002年11月・東京)

26. 平尾一之；科学技術への新しい発想について. テクノ未来塾学術研究会 (2002年12月・東京)
27. 平尾一之；フェムト秒レーザーによるナノ加工. (財) 京都高度技術研究所クラスターフォーラム (2002年12月・京都)
28. 平尾一之；フェムト秒レーザーによるガラスの内部加工. 理化学研究所理研シンポジウム第5回「コヒーレント科学」 (平成15年1月・埼玉)
29. 平尾一之；ナノマテリアル最前線. (財) 大阪科学技術センター、科学技術振興事業団 RSPシーズフォーラム 2003 in 大阪 (平成15年2月)
30. K. Hirao ; Nanotechnology on glass materials applied for photonic devices. 4<sup>th</sup> Japan-French Workshop on Nanomaterials (2002年3月・つくば)
31. 米崎功記、田中勝久、司 金海、平尾一之；ピコ秒パルスレーザーを用いたガラスへの2次非線形光学特性付加. 日本セラミックス協会2003年年会 (平成15年3月・東京)
32. 大橋良太、藤田晃司、平尾一之；Sm<sup>2+</sup>をドーブしたガラス微粉末における光多重散乱に基づくホールバーニング効果. 日本セラミックス協会2003年年会 (平成15年3月・東京)

### [3] 出版物 (総説論文)

1. 平尾一之；超短パルスレーザーによる光導波路描画. まてりあ. Vol.40, No.4, 2001, pp.376-382
2. 藤田晃司、平尾一之；次世代のフォトニックガラス材料の開発. 機能材料. Vol.21, No.8, 2001, pp.22-29
3. 平尾一之、藤田晃司；光機能性を有する希土類イオン含有ガラス. 未来材料. Vol.1, No.12, 2001, pp.20-25
4. 平尾一之、細野秀雄、川崎雅司；化学・物理・電子工学が融合する21世紀の物質科学. 現代化学. 2002年1月号, pp.53-60
5. 平尾一之、田中勝久、藤田晃司；ナノテクノロジーによるものづくり. 現代化学. 2002年3月号, pp.45-50
6. 平尾一之；光情報材料としての新しいセラミックスの創製 -ナノテクノロジーを駆使して-. FC Report. Vol.20, No.3, 2002, pp.54-58
7. 平尾一之 (分担執筆)；1.3.1 光エレクトロニクス機能材料. 『材料と評価の最前線』培風館. 2001, pp.51-56
8. 平尾一之 (分担執筆)；第8章 フォトニクス材料. ナノマテリアルの最新技術. 『ナノマテリアルの最新技術』(株)シーエムシー. 2001, pp.318-321
9. K. Hirao, K. Fujita (分担執筆)；Structuring of glass with the femtosecond pulse laser. "Proceedings of the International Scientific Colloquium on the Occasion of Otto Schott's 150th Birthday" SCHOTT. 2001, pp.39-99

## 研究成果

本研究では、フェムト秒レーザーによって誘起される多光子過程などの非線形光学効果を通じて、光物理反応や光化学反応に基づくガラス内部の改質とその三次元集積化を最終目標に、そのための基礎研究を展開した。特に、波長変換素子に有用なガラス材料を創製するための実験を行った。以下に、本研究によって得られた成果の概要を述べる。

$\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系ガラスに200kHzの繰り返し周波数のフェムト秒レーザーパルスを集光照射すると、レーザー光照射時間が長くなるにつれて、試料内部の照射領域の屈折率が変化し、数分間の照射で中心に析出物が現れた。これに対して1kHzの繰り返し周波数のレーザー光照射では、1時間以上の照射にもかかわらず、クラックのみが形成された。繰り返し周波数200kHzのレーザー光照射の結果現れた析出物を同定するため、表面付近の数多くのスポットにレーザーを照射した試料に対して、XRD測定を行った結果、 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系ガラスにフェムト秒レーザーを集光照射することで析出した物質は非線形光学結晶である $\text{LiNbO}_3$ であることがわかった。また、レーザー照射中、ガラス内部から結晶が析出したと思われる瞬間に、結晶が散乱中心となり青色の発光が見られるようになる。この発光のスペクトルを測定すると、800nmの波長を持つ入射光に対して、半分の波長である400nmの第二高調波の発生が確認され、レーザー光照射領域に大きな非線形光学係数を持つ非線形光学結晶が析出することが明らかになった。本研究の結果は、超短パルスレーザーを用いてガラス内部に空間選択的に非線形光学結晶を析出させることが可能であることを示しており、フェムト秒レーザーの照射条件を最適化することにより配向した結晶を析出させ、さらにこれを導波路とすることで、波長変換素子への応用が期待される。