

平尾誘起構造プロジェクトの研究成果

目次

1. レーザー誘起光導波路	2
2. レーザー誘起結晶成長	5
3. 光誘起による光ファイバデバイス	7
4. 希土類イオンの光誘起価数制御とメモリー応用	9
5. ファラデー効果ガラス	11
6. 輝尽発光ガラス	13
7. 長残光ガラス	15
8. 微小球ガラスレーザー	17
9. 超短パルスレーザー加工	19
10. 超高速・高効率光スイッチングガラス	21
11. 金属超微粒子分散ガラスの非線形光学応答	23
12. 光ポーリングによる非線形光学効果の発現	25
13. ガラス誘起構造の計算機シミュレーション	27

1. レーザー誘起光導波路

フェムト秒レーザーによるガラス内部への三次元光導波路書き込み

研究成果の概要

フェムト秒パルスレーザー光をガラス内部に集光照射（図1）することにより、集光部分の屈折率が永久的に増加することを初めて明らかにした（図2）。高ピークパワーによる多光子吸収などがそのメカニズムである。

更に、連続走査によって任意の位置に、任意の形状の低損失光導波路が得られることを実証した（図3，4）。

三次元光回路素子やフォトニック結晶実現への道を拓く新しい技術として期待される。

また、屈折率変化スポットを配列することにより、超高密度の三次元光メモリーを構成することも可能である。

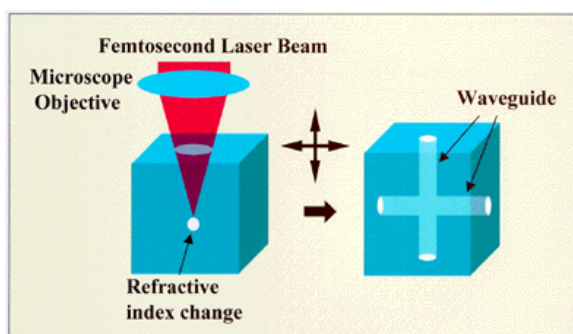


図1 光導波路書き込みの概念図

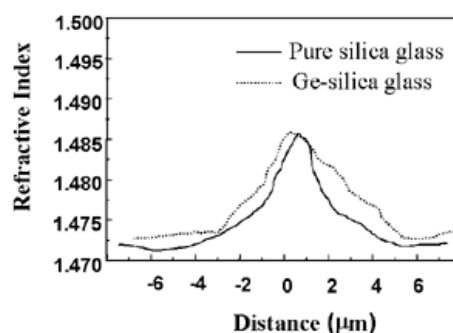


図2 導波路断面の屈折率分布

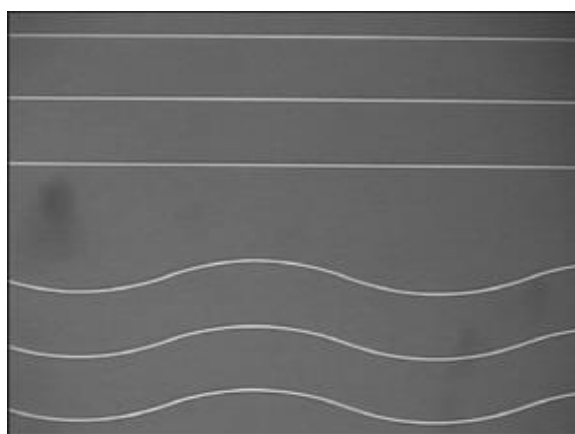


図3 直線および曲線光導波路

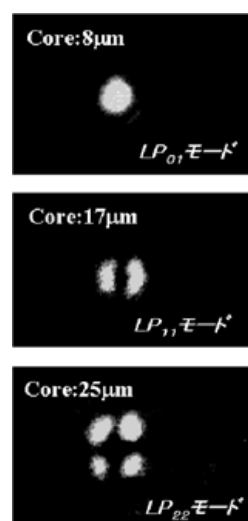


図4 コア径の異なる導波路からの出射光パターン

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 三次元光回路素子 2) フォトニック結晶 3) 超高密度三次元光メモリー

特許出願

- 1) 光導波路及びその作製方法

特 願：平 09-7533（平成 9 年 1 月 20 日、優先日：平成 8 年 3 月 18 日）

特 開：平 09-311237（平成 9 年 12 月 2 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・三浦清貴

請求の概要：ピーク強度 10^5W/cm^2 以上、繰返し周波数 10kHz 以上のパルスレーザー光をガラス試料に連続的に集光照射し、ガラス材料の内部に光導波路を形成する。

- 2) 光導波回路及び非線形光学装置

特 願：平 09-96161（平成 9 年 4 月 14 日）

特 開：平 10-288799（平成 10 年 10 月 27 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・神原裕久・三浦清貴

請求の概要：非線形光学効果を呈するガラス材料を基体とし、レーザー光の集光照射によって屈折率を変化させた部分が光導波路として基体内部に形成されていることを特徴とする。

- 3) 光導波回路及び非線形光学装置

特 願：平 09-333784（平成 9 年 12 月 4 日）

特 開：平 11-167036（平成 11 年 6 月 22 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・近藤裕己・三浦清貴・杉本直樹

請求の概要：三次非線形光学効果の大きな Bi_2O_3 含有ガラスを基体とし、レーザー光の集光照射によって屈折率を変化させた部分が光導波路として基体内部に形成されていることを特徴とする。

報告書他

- 1) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao: Writing waveguides in glass with a femtosecond laser, *Optics Letters* 21 (21), (1996) 1729-1731.
- 2) K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Hirao: Photowritten Optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser, *Applied Physics Letters* 71, (1997) 3329-3331.
- 3) K. Miura, K. Hirao: Photo-induced refractive index changes in glasses with ultra-short pulse laser, *The Review of Laser Engineering* 26 (2), (1998) 150-154.
- 4) K. Miura, H. Inouye, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao: Optical waveguides induced in inorganic glasses by a femtosecond laser, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B* 141, (1998) 726-732.

- 5) K. Hirao, K. Miura: Writing waveguides and gratings in silica and related materials by femtosecond laser, *Journal of Non-Crystalline Solids* 239, (1998) 91-95.
- 6) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao: Preparation and optical characterization of fluoride glass waveguides induced by laser pulses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 256&257, (1999) 212-219.
- 7) 三浦清貴, 平尾一之: ガラス内部のフェムト秒レーザー誘起光導波路, *NEW GLASS* 13 (1), (1998) 32-36.
- 8) 平尾一之: フェムト秒レーザーで描く三次元導波路, *応用物理* 67 (8), (1998) 950-952.
- 9) 鈴木智雄, 近藤裕己, 三浦清貴, 藤原誠司, 平尾一之: SiO₂ ガラスにおける超短パルスレーザー誘起屈折率変化に対する顕微ラマン分光, *日本物理学会 1998 年秋の分科会*, 28a-T-3.

〔研究者名〕 三浦 清貴、Kenneth M. Davis、鈴木 智雄

2. レーザー誘起結晶成長

フェムト秒レーザーによる光誘起三次元結晶成長技術

研究成果の概要

Agを含む感光性ガラスの内部にフェムト秒レーザー光を集光照射した後、熱処理を行うことにより、集光点付近に NaF の微結晶を析出させることができた (図1)。

また、バリウムと硼素を含む酸化物ガラス中にフェムト秒パルスレーザー光を集光照射しつつ、適切な速度で焦点位置を移動させることにより、非線形光学材料として有用な硼酸バリウム (BaB_2O_4) のファイバ状単結晶を成長させることに成功した (図2)。析出結晶からの二次高調波発生も確認した (図3)。

これらは、ガラス内部の任意の位置に機能性結晶材料を形成できる極めてユニークな技術であり、様々な光機能素子等への応用展開が期待される。

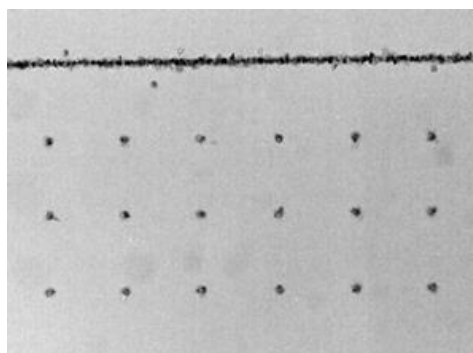


図1 感光性ガラス内部に析出した微結晶

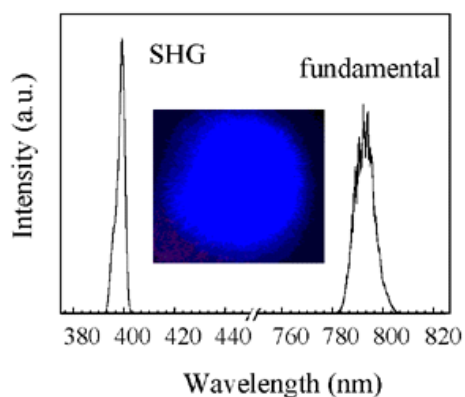


図3 BaB_2O_4 結晶からの二次高調波発生

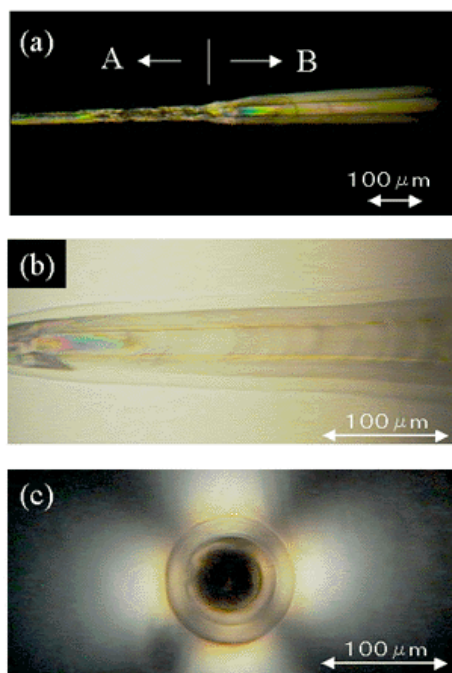


図2 レーザー誘起による BaB_2O_4 結晶

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 三次元光誘起微結晶析出技術
- 2) 三次元光機能素子

特許出願

1) 微結晶分散ガラス及びその製造方法

特 願：平 09-229183（平成 9 年 8 月 26 日）

特 開：平 11-071139（平成 11 年 3 月 16 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・近藤裕己・三浦清貴

請求の概要：パルスレーザー光の集光照射により金属イオンを光還元して変質域を生成させ、変質域を核とする微結晶を熱処理によってガラス材料の内部に選択的に成長させる。

報告書他

- 1) Y. Kondo, T. Suzuki, H. Inouye, K. Miura, T. Mitsuyu, K. Hirao: Three-dimensional microscopic crystallization in photosensitive glass by femtosecond laser pulses at nonresonant wavelength, Japanese Journal of Applied Physics 37, (1998) L94-96.
- 2) Y. Kondo, T. Suzuki, H. Inouye, K. Miura, T. Mitsuyu, K. Hirao: Three-dimensional crystallization control in photosensitive glass by femtosecond laser irradiation, Proceedings of XVIII International Congress on Glass (The American Ceramic Society, San Francisco, California, 1998) C11, 36-41.
- 3) Y. Kondo, K. Miura, T. Suzuki, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Hirao: Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using nonresonant femtosecond pulses, Journal of Non-Crystalline Solids 253 (1999) 143-156.
- 4) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao: Growing frequency conversion crystals in glass with ultrashort laser pulses, Optics Letters (submitted).
- 5) 近藤裕己, 三浦清貴, 邱建榮, 三露常男, 平尾一之：フェムト秒レーザーによるガラス内部の 3 次元微細構造の創製, レーザー学会 第 248 回研究会資料 (1998).

〔研究者名〕 三浦 清貴、近藤 裕己

3. 光誘起による光ファイバデバイス

ガラスファイバにおける室温ホールバーニング及びフェムト秒レーザー誘起グレーティング

研究成果の概要

Sm²⁺イオン添加ガラスファイバにおいて、永続的ホールバーニング記録の実験を行い、室温で安定であることを確認した（図1）。ファイバ型波長多重記録素子や、波長選択フィルタとして応用可能と期待される。

また、石英系光ファイバにフェムト秒レーザー光を集光照射することにより、周期的な屈折率変化を与え、長周期のファイバグレーティングを作製した。得られた波長選択特性（図2）は、ガラス転移点以下の熱処理に対して極めて安定であった（図3）。これは、従来の紫外線照射法によるファイバグレーティングに比べて大きな特徴であり、波長多重光通信システム等への応用が期待される。

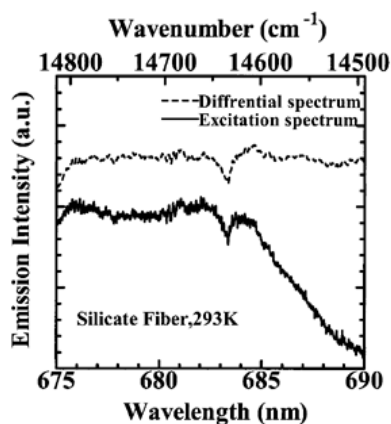


図1 Sm²⁺添加ファイバの
室温ホールバーニング特性

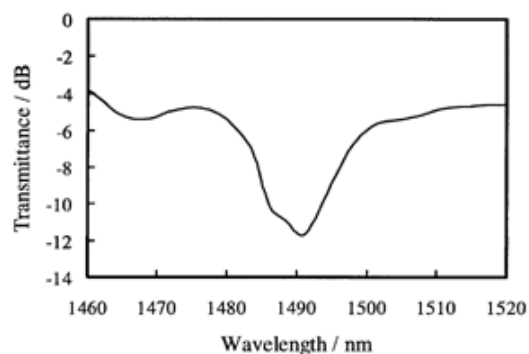


図2 光ファイバグレーティングの
透過特性

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ファイバー型波長多重メモリー
- 2) 波長選択フィルタ
- 3) 波長多重光通信システム

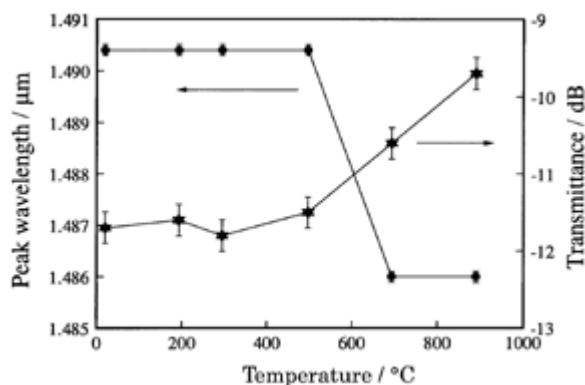


図3 光ファイバグレーティングの
温度安定性

特許出願

- 1) 光ファイバ用ガラス及びその製造方法

特 願：平 10-218880（平成 10 年 8 月 3 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・野内健太郎

請求の概要：2 価の希土類元素イオン及び Al を含有する光ファイバ、並びにその製造方法。

2) グレーティング付き光ファイバーの製造方法

特 願：平 10-332193（平成 10 年 11 月 24 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・近藤裕己・野内健太郎

請求の概要：光ファイバの内部に集光点を調節し、光ファイバの吸収係数が 5cm^{-1} 以下の波長領域のパルスレーザー光を集光照射し、集光点における屈折率を選択的に増加させる。

報告書他

- 1) K. Nouchi, M. Watanabe, K. Muta, T. Mitsuyu, K. Hirao: Room-temperature persistent spectral hole burning of Sm^{2+} in silica-based fibers, Optics Communications 168 (1999) 233-236.
- 2) Y. Kondo, K. Nouchi, M. Watanabe, P. G. Kazansky, T. Mitsuyu, K. Hirao: Fabrication of long-period fiber gratings by focused-irradiation of infrared femtosecond laser pulses. Optics Letters 24 (10), (1999) 646-648.
- 3) 野内健太郎, 三露常男, 平尾一之, 渡辺秀, 牟田健一： Sm^{2+} ドープ光ファイバの室温ホールバーニング, 電子情報通信学会 1998 年エレクトロニクスソサイエティ大会.
- 4) 近藤裕己, 野内健太郎, 三露常男, 渡辺秀, P.G.Kazansky, 平尾一之：フェムト秒レーザーによる長周期ファイバークレーティング, 1999 年春季応用物理学会.

〔研究者名〕 近藤 裕己、野内 健太郎

4. 希土類イオンの光誘起価数制御とメモリー応用

フェムト秒レーザーによる Sm イオンの光還元と超高密度 4 次元メモリー応用

研究成果の概要

Sm³⁺イオン含有ガラスを近赤外フェムト秒レーザー光で集光照射することにより、集光点近傍の Sm³⁺イオンが Sm²⁺に変化することを見出した（図 1）。多光子励起による光還元と考えられる。

集光点を三次元配列することにより高密度光メモリーが実現可能である（吸収／発光スペクトル変化を利用）。

各集光点で Sm²⁺イオンのホールバーニング現象（図 2）を利用することにより、「4 次元」超高密度光メモリー（図 3）も実現可能で、その際の記録密度は 10TB/cm³ に及び、1cm³ 当たり DVD 光ディスク 2000 枚に相当する。

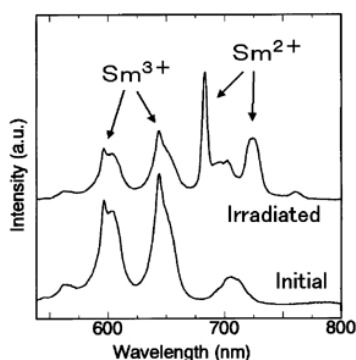


図 1 光照射前後の
発光スペクトル変化

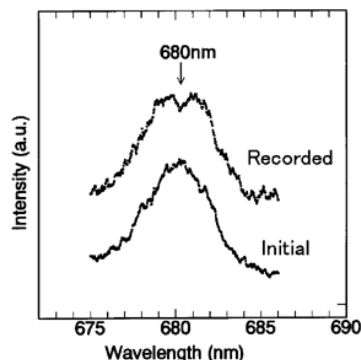


図 2 ホールバーニング
記録特性

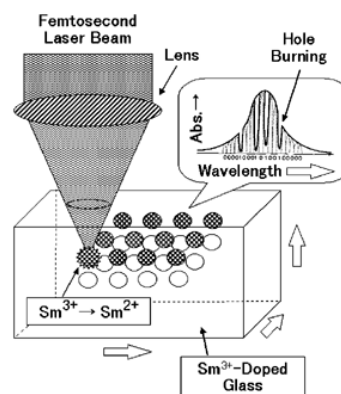


図 3 超高密度 4 次元
光メモリーの概念図

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) イオン価数の光制御技術
- 2) 超高密度 4 次元光メモリー

特許出願

- 1) 無機材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された無機材料

特 願：平 10-004416（平成 10 年 1 月 13 日）

特 開：平 11-197498（平成 11 年 7 月 27 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・三浦清貴・邱建栄・近藤裕己

請求の概要：希土類イオン又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に、集光点を調節したパルスレーザー光を集光照射し、所定パターンのイオン価数変化領域を形成する。

2) 固体材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された固体材料

特 願：平 10-203311（平成 10 年 7 月 17 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・三浦清貴・邱建栄・近藤裕己

請求の概要：希土類イオン又は遷移金属イオンを含み、屈折率が互いに異なる複数の領域を内部に有する固体材料に、特定領域に集光点を調節してパルスレーザーを集光照射して前期イオンの価数を選択的に変化させる。

報告書他

- 1) J. Qiu, K. Miura, K. Hirao: Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multi-phonon absorption process, Japanese Journal of Applied Physics 37, (1998) 2263-2266.
- 2) J. Qiu, K. Miura, T. Suzuki, T. Mitsuyu, K. Hirao: Permanent photoreduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser, Applied Physics Letters 74 (1), (1999) 10-12.
- 3) J. Qiu, K. Kojima, K. Miura, T. Mitsuyu, K. Hirao: Infrared femtosecond laser pulse-induced permanent photoreduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in a fluorozirconate glass, Optics Letters 24 (11), (1999) 786-788.
- 4) 邱建栄, 三浦清貴, 野内健太郎, 鈴木智雄, 三露常男, 平尾一之: フェムト秒レーザーにより光還元された Sm イオン含有ガラスの PHB, 日本セラミックス協会 1999 年年会予稿集.

〔研究者名〕 邱 建栄、三浦 清貴、近藤 裕己

5. ファラデー効果ガラス

ガラスによる高性能ファラデー効果材料の追求

研究成果の概要

磁性体中を進む光の偏光方向が回転する現象をファラデー効果と呼び、戻り光抑制のための光アイソレーターなどに応用されている。

通常は磁性体単結晶が用いられるが、ここでは量産性・加工性に優れたガラス材料のファラデー効果について系統的な研究を行い、優れた特性を得るための指針を明らかにした。

具体的には、カルコゲナイドガラス（図1）、反磁性酸化物ガラス（図2）、常磁性希土類イオン含有ガラス（図3）について、ファラデー効果の組成依存性などを明らかにした。

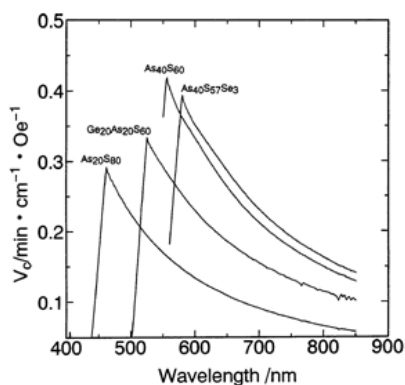


図1 各種カルコゲナイドガラスのベルデ定数スペクトル

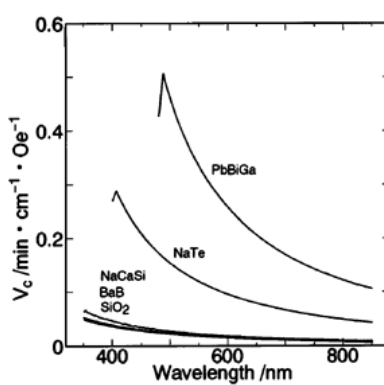


図2 各種反磁性酸化物ガラスのベルデ定数スペクトル

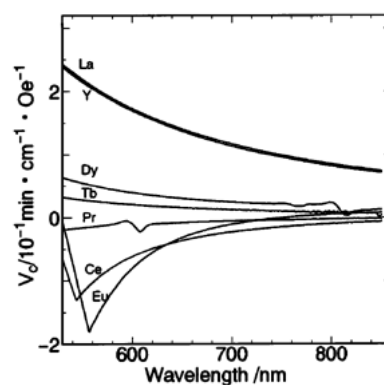


図3 各種の常磁性希土類イオンを含む硫化物ガラスのベルデ定数スペクトル

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 光アイソレータ・サーキュレータ
- 2) 各種レーザー応用機器・通信システム

特許出願

なし

報告書他

- 1) J. Qiu, J. B. Qiu, H. Higuchi, Y. Kawamoto, K. Hirao: Faraday effect of $\text{GaS}_{3/2}\text{-GeS}_2\text{-LaS}_{3/2}$ based glasses containing various rare-earth ions, Journal of Applied Physics 80 (9), (1996) 5297-5300.
- 2) J. Qiu, K. Hirao: Large Faraday effect in Bi_2O_3 -based glasses, Japanese Journal of Applied Physics 35, (1996) L1677-L1679.
- 3) J. Qiu, Y. Kawamoto and K. Hirao: Faraday effect of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ based glasses ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Tb and Dy}$), Japanese Journal of Applied Physics 36, (1997) 1091-1093.

- 4) J. Qiu, Y. Kawamoto, K. Hirao: Dependence between Faraday effect of $\text{AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2$ glasses and species of rare earth ion, *Physics and Chemistry of Glasses* 38 (5), (1997) 248-250.
- 5) J. Qiu, K. Tanaka, N. Sugimoto, K. Hirao: Faraday effect of Tb^{3+} -containing borate fluoride and fluorophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 213 & 214, (1997) 193-198.
- 6) J. Qiu, K. Tanaka, K. Hirao: Preparation and Faraday effect of fluoroaluminate glasses containing divalent europium ions, *Journal of American Ceramics Society* 80 (10), (1997) 2696-2698.
- 7) J. Qiu, H. Kanbara, H. Nasu, K. Hirao: Wavelength dispersions of the Faraday effect in chalcogenide glasses, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 106 (2), (1998) 228-230.
- 8) 邱建栄, 田中勝久, 杉本直樹, 平尾一之: 希土類イオン含有のガラスのファラデー効果を決定する要因の検討, 第 35 回セラミックス基礎科学討論会 (1997) .
- 9) 邱建栄, 神原浩久, 那須弘行, 平尾一之: カルコゲンガラスのファラデー効果, 日本化学会第 72 回春季年会 (1997) .
- 10) 邱建栄, 平尾一之: 反磁性酸化物ガラスのファラデー効果, 日本セラミックス協会 1997 年年会.

〔研究者名〕 邱 建栄、神原 浩久

6. 輝尽発光ガラス

低原子価イオン添加ガラスにおける輝尽発光特性の発現とメカニズム解明

研究成果の概要

ガラス中の Ce^{4+} や Eu^{3+} イオンを低原子価の Ce^{3+} や Eu^{2+} イオンに還元すると、輝尽発光特性すなわち X 線誘起による蛍光現象が生じることを初めて見出すと共に (図 1)、その特性がガラス中のアルカリ金属に大きく依存することを明らかにした (図 2)。さらに、X 線吸収スペクトル変化などの詳細な検討を行い、そのメカニズムを明らかにした (図 3)。

従来のセラミックス材料を用いた輝尽発光体に比べ、解像度向上や大面積化が容易であり、X 線イメージング・プレートとして、より有用であると考えられる。

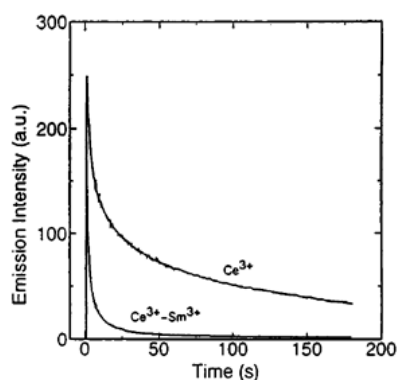


図 1 輝尽発光の減衰特性

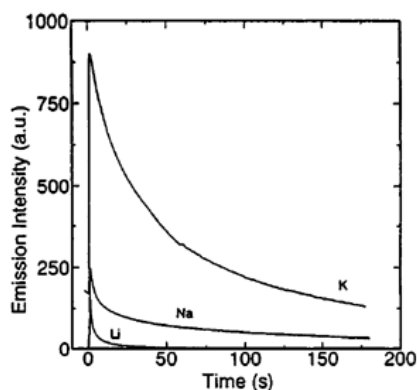


図 2 Ce^{3+} イオン添加ガラスの輝尽発光減衰特性 (アルカリ金属依存性)

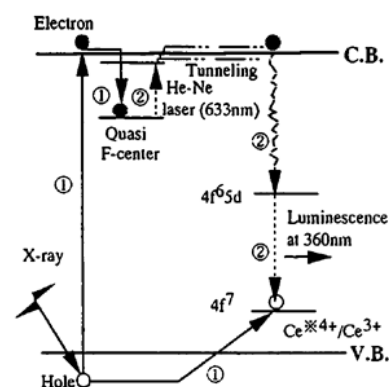


図 3 Ce^{3+} 添加ガラスにおける輝尽発光のメカニズム

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) X 線イメージング
- 2) 光メモリー

特許出願

- 1) 輝尽発光ガラス組成物

特 願：平 8-296379 (平成 8 年 11 月 8 日、優先日：平成 7 年 12 月 14 日)

特 開：平 9-221336 (平成 9 年 8 月 26 日)

出 願 人：科学技術振興事業団・邱建栄

請求の概要：活性陽イオンとして Ce^{3+} 及び Eu^{2+} の少なくとも 1 種を含む輝尽発光ガラス組成物

報告書他

- 1) J. Qiu, N. Sugimoto, Y. Iwabuchi, K. Hirao: Photostimulated luminescence of Ce^{3+} -doped silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 209, (1997) 200-203.

- 2) J. Qiu, Y. Iwabuchi, K. Hirao: Photostimulated luminescence phenomenon of borate glasses containing divalent europium ions, *Physics and Chemistry of Glasses* 38 (2), (1997) 66-68.
- 3) J. Qiu, Y. Shimizukawa, Y. Iwabuchi, K. Hirao: Photostimulated luminescence of Ce^{3+} -doped alkali borate glasses, *Applied Physics Letters* 71, (1997) 43-46.
- 4) J. Qiu, Y. Shimizukawa, Y. Iwabuchi, K. Hirao: Photostimulated luminescence in Eu^{2+} -doped fluoroaluminate glasses, *Applied Physics Letters* 71, (1997) 759-761.
- 5) J. Qiu, Y. Shimizukawa, N. Sugimoto, K. Hirao: Photostimulated luminescence in borate glasses doped with Eu^{2+} and Sm^{3+} Ions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 222, (1997) 290-295.
- 6) Y. Shimizukawa, J. Qiu, K. Hirao: Local structure around reduced rare earth ions doped in borate glasses by XAFS, *Journal of Non-Crystalline Solids* 222, (1997) 310-315.
- 7) 邱建栄, 平尾一之: 放射線に感応する輝尽発光ガラス, *Isotope News* 505, (1996) 7-8.
- 8) 邱建栄, 平尾一之: 輝尽発光ガラスの研究の現状と光エレクトロニクスへの応用, *O plus E* 203, (1996) 118-125.
- 9) 邱建栄, 平尾一之: 低原子価希土類イオン含有ガラスの輝尽発光現象, *放射線* 23 (2), (1997) 23-30.
- 10) 邱建栄, 平尾一之: 輝尽発光ガラス材料, *光学* 26 (1997) 375-377.

〔研究者名〕 邱 建栄、清水川 豊

7. 長残光ガラス

希土類イオン含有ガラスにおける長残光機能の発現と機構解明

研究成果の概要

Eu²⁺、Tb³⁺などの希土類イオンを添加したガラスが、紫外線照射後、24 時間にも及ぶ長時間にわたって蛍光を出し続ける長残光現象を観測した（図1）。また、ESR スペクトルやX線吸収スペクトルの検討により、欠陥に基づく長残光現象のメカニズムを明らかにした。さらに、赤外フェムト秒レーザー光の集光照射によって、多光子励起を通じて同様の長残光を発生する領域を、ガラスの内部に形成出来ることを見出した。図2は、Pr³⁺、Tb³⁺、Eu²⁺イオンを含む ZBLAN ガラスにおいてフェムト秒レーザー誘起された長残光の写真で、それぞれ、赤、緑、青に発色している。昼光励起を利用した無電源の夜間標識等の他、三次元ディスプレイや光メモリーへの応用展開が期待される。

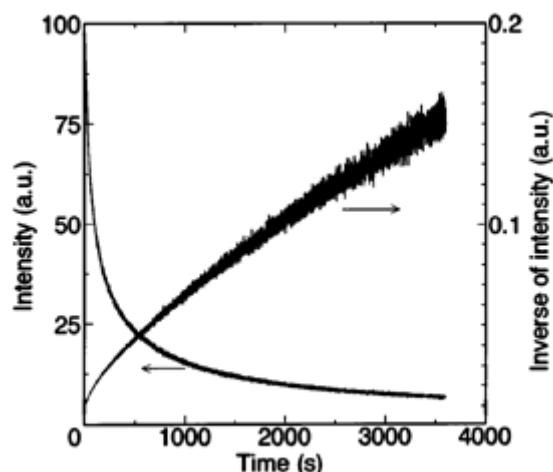


図1 Tb³⁺添加ガラスの長残光減衰曲線（波長 645nm）

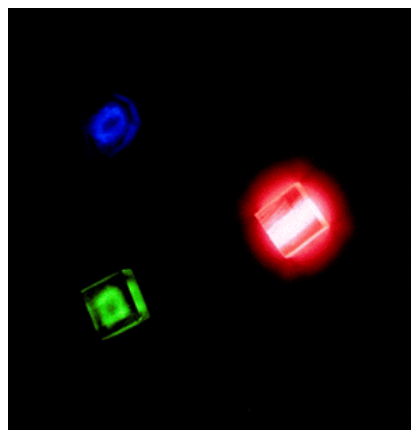


図2 Pr³⁺（赤）、Tb³⁺（緑）、Eu²⁺（青）を添加した ZBLAN ガラスのフェムト秒レーザー誘起長残光

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 夜間標識 2) 三次元ディスプレイ 3) 高密度光メモリー

特許出願

- 1) ガラス内部に選択的に長残光を発生させる方法

特 願：平 10-110435（平成 10 年 4 月 21 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・邱建栄・三浦清貴

請求の概要：希土類イオン及び遷移金属イオンの少なくとも 1 種を含むガラスの内部に、ガラスが吸収をもたない波長のパルスレーザー光を集光照射し、集光点近傍のみ室温で準安定な電子及び正孔がトラップされる欠陥を誘起して長残光発生領域を形成する。

報告書他

- 1) J. Qiu, K. Hirao: Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped calcium aluminoborate glasses, Solid State Communications 106 (12), (1998) 795-798.
- 2) J. Qiu, Y. Kawasaki, K. Tanaka, Y. Shimizukawa, K. Hirao: Phenomenon and mechanism of long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped alminosilicate glasses, Journal of Physics and Chemistry of Solids 59 (2), (1998) 1521-1525.
- 3) J. Qiu, K. Miura, H. Inouye, Y. Kondo, T. Mitsuyu, K. Hirao: Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions, Applied Physics Letters 73 (13), (1998) 1763-1765.
- 4) J. Qiu, Y. Kondo, K. Miura, T. Mitsuyu, K. Hirao: Infrared femtosecond laser induced visible long-lasting phosphorescence in Mn^{2+} -doped sodium borate glasses, Japanese Journal of Applied Physics 38 (6A/B), (1999) L649-L651.
- 5) J. Qiu, K. Tanaka, Y. Shimizukawa, K. Kojima, T. Mitsuyu, K. Hirao: Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped strontium aluminosilicate glasses, Journal of Materials Research (submitted).
- 6) 邱建栄, 平尾一之: 長残光性を持つ Eu^{2+} 含有 $\text{SrO-Al}_2\text{SiO}_2$ 系ガラス, 1998 年春季応用物理学会.
- 7) 邱建栄, 平尾一之: 希土類イオン含有ガラスの新しい光機能性—輝尽発光と長残光性について, 第 1 回機能材料研究会 (1998) .
- 8) 邱建栄, 三浦清貴, 井上英幸, 近藤裕己, 三露常男, 平尾一之: ガラス中に 3 次元的な長残光を発生する画像の形成とメカニズム, 日本セラミックス協会第 11 回秋季シンポジウム (1998) .
- 9) 邱建栄, 三浦清貴, 三露常男, 小玉展宏, 山家光男, 平尾一之: 超短パルスレーザーにより誘起された Ce^{3+} ドープ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 単結晶からの 3 次元的な長残光, 日本セラミックス協会 1999 年 年会.

〔研究者名〕 邱 建栄、三浦 清貴

8. 微小球ガラスレーザー

Nd イオン添加フッ化物ガラス微小球による単一波長レーザー発振

研究成果の概要

活性種として Nd³⁺ イオンを添加したフッ化物ガラス微小球（直径 150 μm）を作製し、レーザー誘起による微小球レーザー発振を実現した。

図 1 に作製した微小球の走査型電子顕微鏡写真を示す。

発振波長は図 2 に示すように 1059nm (⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2} 遷移)および 1353nm (⁴F_{3/2}-⁴I_{13/2} 遷移)であり、励起パワーによらず単一波長での発振を確認した。

この発振法は共振ミラーを必要としないのが特徴であり、耐久性に優れたガラス材料での発振はこれが初めてである。(図 3)

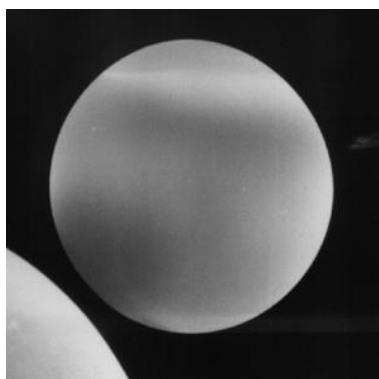


図 1 フッ化物ガラス微小球の走査型電子顕微鏡写真

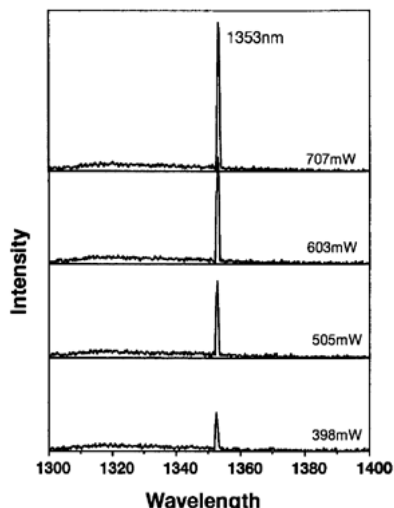


図 2 微小球レーザーの発振スペクトル (⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2} 遷移)

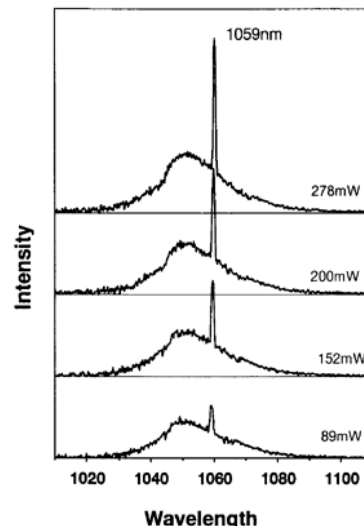


図 3 微小球レーザーの発振スペクトル (⁴F_{3/2}-⁴I_{13/2} 遷移)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 超小型レーザー素子
- 2) 光通信システム

特許出願

- 1) レーザー用中空微小球ガラス

特 願：平 08-19388（平成 8 年 1 月 10 日）

特 開：平 09-188541（平成 9 年 7 月 22 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・杉本直樹・三浦清貴

請求の概要：希土類元素イオンを含み、外径 20 μm 以上、シェル厚み 0.3 μm 以上の中空微小球である。希土類元素イオンとしては、エルビウム、ホロミウム、プラセ

オジウム, イッテルビウム, ツリウム, ネオジウム及びセリウムから選ばれた 1 種又は 2 種以上があり、ホストガラスに 0.005~10 重量%の割合で配合される。

報告書他

- 1) K. Miura, K. Tanaka, K. Hirao: Laser oscillation of a Nd³⁺-doped fluoride glass microsphere, Journal of Materials Science Letters 15, (1996) 1854-1857.
- 2) K. Miura, K. Tanaka, K. Hirao: CW laser oscillation on both the ⁴F_{3/2}-⁴I_{11/2} and ⁴F_{3/2}-⁴I_{13/2} transitions of Nd³⁺ ions using a fluoride glass microsphere, Journal of Non-Crystalline Solids 213 & 214, (1997) 276-280.
- 3) 三浦清貴, 平尾一之: 微小球レーザー, 機能材料 16 (3), (1996) 5-11.
- 4) 三浦清貴, 平尾一之: ガラス微小球のレーザー発振, OPTRONICS (5), (1996) 157-163.

〔研究者名〕 三浦 清貴、田中 耕一郎

9. 超短パルスレーザー加工

フェムト秒超短パルスレーザーによるフォトマスクの高精度欠陥修正加工

研究成果の概要

フェムト秒超短パルスレーザーを用いて、半導体製造プロセスに用いられるフォトマスク（石英ガラス基板上の Cr 薄膜）の欠陥修正加工を試みた。

実験は図1に示すシステムにより、パルスエネルギー、ショット数、パルス幅、波長などを変化させて行い、詳細な検討を行った。

図2に、パルス幅を変えた場合の矩形加工パターンの AFM 像を示す。パルス幅が 3ps 以下の場合には、シャープなエッジが得られ、高精度の加工が可能であるのに対し、パルス幅が長い場合は、熱効果によると考えられる損傷が発生していることが分かる。

従来のナノ秒パルス YAG レーザーや紫外線エキシマレーザーに比べ、高精度で基板損傷のない優れた加工が可能と考えられる。

また、ポリイミド・シートやセラミックス・グリーンシートなどの孔開け加工についても検討を行った。

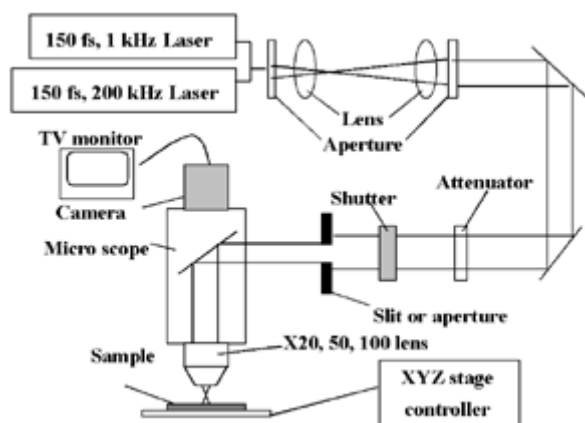


図1 レーザー加工実験システム

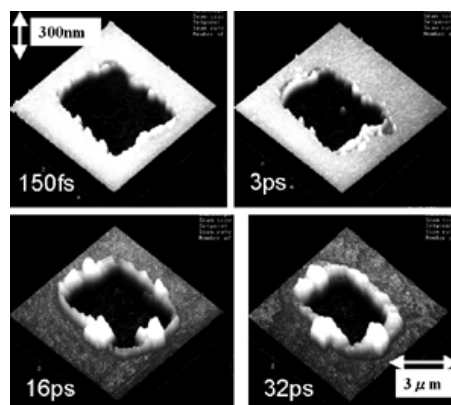


図2 フォトマスク加工表面の原子間力顕微鏡（AFM）像。波長 800nm、繰り返し周波数 1kHz、パルスエネルギー $1.4\text{J}/\text{cm}^2$ 、パルス幅 150fs-32ps。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) フォトマスクの欠陥修正加工
- 2) 各種材料の微細加工

特許出願

- 1) フォトマスクの修正方法

特 願：平 10-331631（平成 10 年 11 月 20 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・古宇田光・近藤裕己

請求の概要：基板上に設けられた金属薄膜からなるフォトマスクをレーザー光で加工する際、パルス幅 3～16ps のレーザー光を照射して金属薄膜を選択的に加工し、フォトマスクの黒欠陥を除去する。

報告書他

- 1) H. Kouta, Y. Kondo, K. Akagawa, K. Hirao: Laser ablation of Cr-thin-film on fused silica in image patterning by femtosecond -picosecond pulses, Optics Letters (submitted).
- 2) 古宇田光, 近藤裕己, 赤川和幸, 平尾一之: 超短パルスレーザーによるクロムフォトマスクの修正, レーザー学会 第 19 回年次大会 (1999) .
- 3) 古宇田光, 近藤裕己, 赤川和幸, 平尾一之: 超短パルスレーザによる高集積化用基板材料のアブレーション加工, レーザー学会研究会報告・レーザ加工, No.RTM-99-18 (1999) 27-32.
- 4) 古宇田光, 近藤裕己, 赤川和幸, 平尾一之: 超短パルスレーザによるクロム薄膜のアブレーション加工, 1999 年春季応用物理学会.

〔研究者名〕 古宇田 光、近藤 裕己

10. 超高速・高効率光スイッチングガラス

酸化ビスマス系ガラスの 3 次非線形光学特性評価と超高速光スイッチ応用

研究成果の概要

電子分極率の大きい Bi_2O_3 を高濃度に含む酸化ガラスが、非共鳴（無吸収）条件でこれまでにない高い 3 次非線形光学効果を示すことを見出した。図 1 に 3 次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の Bi_2O_3 濃度依存性を示す。

さらに、この材料が超高速の非線形光学応答を示すことを明らかにした。図 2 に、本材料で構成した光カーシャッター型スイッチの応答特性を示す。パルス幅 150fs、繰り返し周波数 1.6THz の超短パルス・高繰り返し光誘起光スイッチ動作を確認した。

本材料はファイバー化することも可能であり、将来の Tbit/s 級超高速光通信システムにおけるキーデバイスとして期待される。

この他、AsSSe、GeAsS などのカルコゲナイドガラスについても、非共鳴領域における超高速・高効率の 3 次非線形光学応答を確認している。

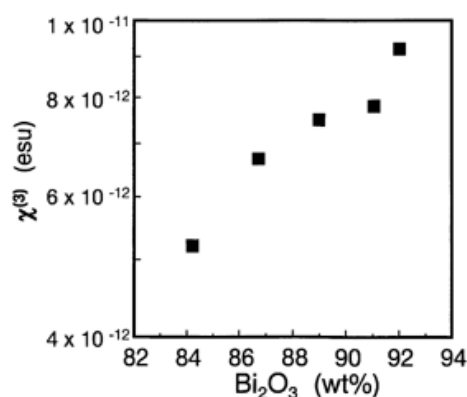


図 1 3 次非線形感受率の Bi_2O_3 濃度依存性

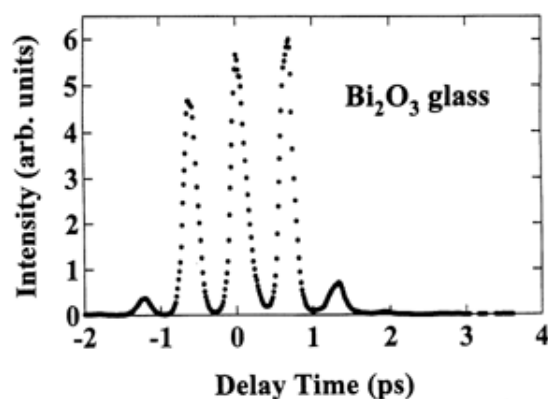


図 2 光スイッチの応答特性

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 超高速光スイッチ素子 2) 超高速光変調素子 3) 次世代光通信・情報処理システム

特許出願

1) 光機能性ガラス

特 願：平 07-196883（平成 7 年 8 月 1 日）

特 開：平 09-048634（平成 9 年 2 月 18 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・杉本直樹

請求の概要：ガラス組成が次のいずれかの組合わせを有し、光誘起屈折率効果、電気光学効果、第二高調波発生効果を示す。（1） Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , PbO , Bi_2O_5 の少なくとも 1 種と、 SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 の少なくとも 1 種のガラス形成成分（2） B_2O_3 およ

び TeO_2 (3) ZnO , SnO の少くとも 1 種と、 TeO_2 , P_2O_5 の少くとも 1 種のガラス形成成分。

2) 超高速光誘起スイッチ

特 願：平 08-145133 (平成 8 年 5 月 14 日)

特 開：平 09-304799 (平成 9 年 11 月 28 日)

出 願 人：科学技術振興事業団・杉本直樹・神原浩久

請求の概要：信号光及び制御光が入射される Bi_2O_3 含有ガラスからなるスイッチ材料を備え、制御光による信号光の方向制御、位相変調又は偏光回転によりスイッチ動作を行わせる。

報告書他

- 1) N. Sugimoto, H. Kanbara, S. Fujiwara, K. Tanaka, K. Hirao: Ultrafast response of third-order optical nonlinearity in glasses containing Bi_2O_3 , Optics Letters 21 (20), (1996) 1637-1639.
- 2) H. Kanbara, S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Nasu, K. Hirao: Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses, Applied Physics Letters 70, (1997) 925-927.
- 3) H. Kanbara, N. Sugimoto, S. Fujiwara, K. Hirao: Wavelength dispersion of third-order nonlinearities in organic and glass materials, Optics Communications 148, (1998) 101-104.
- 4) N. Sugimoto, S. Ito, S. Fujiwara, T. Suzuki, H. Kanbara, K. Hirao: Femtosecond and terahertz optical Kerr shutter switching in glass containing high concentration of Bi_2O_3 , Optics Communications 161 (1999) 47-50.
- 5) N. Sugimoto, S. Fujiwara, H. Kanbara, Y. Shimizugawa, K. Tanaka, K. Hirao: Third-order optical nonlinearities and their ultrafast response in Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glasses, Journal of Optical Society of America B (submitted).
- 6) 杉本直樹, 平尾一之: 光で光を超高速にスイッチするー高濃度酸化ビスマス系ガラスの超高速非線形応答ー, 化学と工業 50 (12), (1997) 1774-1776.

〔研究者名〕 杉本 直樹、神原 浩久、藤原 誠司

11. 金属微粒子分散ガラスの非線形光学応答

フェムト秒分光による非線形光学応答機構の解明と光スイッチ応用

研究成果の概要

Au, Ag, Cu などの金属微粒子を分散させたガラス（図1）は、表面プラズモン吸収波長付近で極めて大きな3次非線形光学効果を示すことが知られている。これらのガラスについて、フェムト秒パルスレーザーを用いた白色光ポンプ・プローブ分光法により、非線形光学応答機構の解明を行った（図2）。

主たる機構が電子温度の上昇によるものであることを明らかにするとともに、電子-格子相互作用の寄与などを定量評価し、応答速度向上のための指針を与えた。

更に、本材料を用いた光カーシッター型光スイッチを構成し、繰り返し周波数 2.5THz の超高速光スイッチングが可能であることを実証した。（図3）

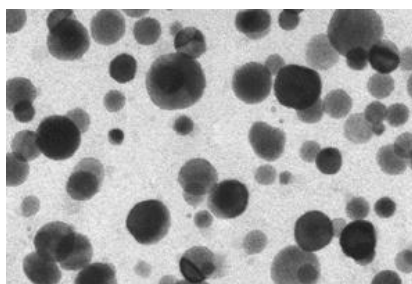


図1 金微粒子分散ガラス薄膜の透過電子顕微鏡写真（平均粒径 8nm）

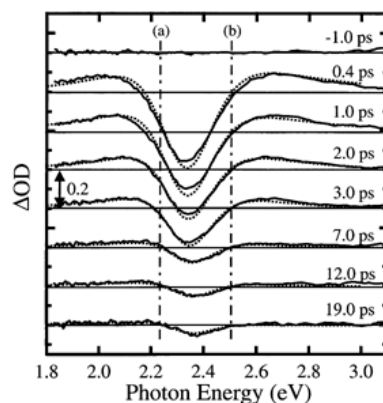


図2 過渡差吸収スペクトル

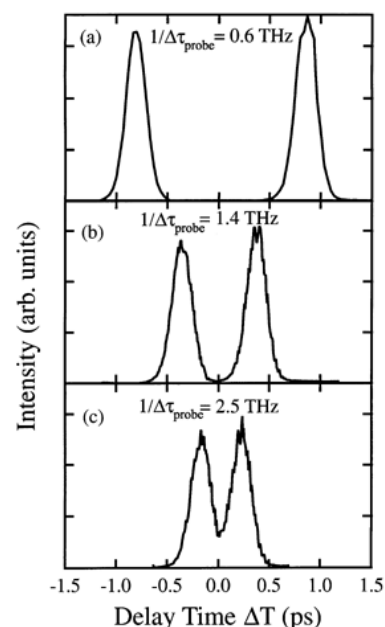


図3 光スイッチ応答特性

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 白色光ポンプ・プローブ分光技術
- 2) 超高速光スイッチ・変調素子

特許出願

なし

報告書他

- 1) H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, K. Hirao: Femtosecond optical Kerr effect in the gold nanoparticle system, Japanese Journal of Applied Physics 37 (12B), (1998) L1520-L1522.
- 2) H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, K. Hirao: Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in gold nanoparticle system, Physical Review B57 (18), (1998) 11334.

- 3) H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, K. Hirao: Mechanism of the terahertz optical Kerr shutter with the gold nanoparticle system, Journal of Physical Society of Japan (submitted).
- 4) 井上英幸, 田中耕一郎, 棚橋一郎, 平尾一之: フェムト秒ポンプ・プローブによる金属微粒子の超高速分光, 1996 年春季日本物理学会.
- 5) 井上英幸, 田中耕一郎, 棚橋一郎, 平尾一之: フェムト秒ポンプ・プローブ法による金属微粒子の超高速分光 II, 日本物理学会 1996 年秋の分科会.
- 6) 井上英幸, 田中耕一郎, 棚橋一郎, 平尾一之: フェムト秒ポンププローブによる金属微粒子の超高速分光 III, 第 52 回日本物理学会 1997 年年会.
- 7) 井上英幸, 田中耕一郎, 棚橋一郎, 平尾一之: フェムト秒ポンププローブによる金属微粒子の超高速分光 IV, 日本物理学会 1997 年秋の分科会.
- 8) 井上英幸, 田中耕一郎, 棚橋一郎, 平尾一之: フェムト秒光 Kerr シャッターによる金属微粒子の超高速応答, 日本物理学会 1998 年秋の分科会.
- 9) 井上英幸, 田中耕一郎, 棚橋一郎, 平尾一之: 金属超微粒子のフェムト秒吸収分光, 第 1 回フェムト秒ホトニクス研究会 (1998) .

〔研究者名〕 井上 英幸、田中 耕一郎

12. 光ポーリングによる非線形光学効果の発現

有機色素分子含有ガラスの光ポーリングによる二次非線形光学効果発現と画像記録応用

研究成果の概要

アゾ色素分子を側鎖にもつポリイミド樹脂を高温下で光ポーリング（波長 λ と $\lambda/2$ のレーザー光を同時照射）することにより分子を配向させ、大きく且つ安定な二次非線形光学効果を発現させた（図1）。また、この原理を利用して、新しい画像記録システムの提案とデモンストレーションを行った（図2）。

さらに、DR1 色素分子を含むシリカガラスをゾルゲル法で形成し、熱処理過程で光ポーリングを行うことにより、同様に高安定の二次非線形光学効果を発現させた（図3）。

光ポーリング技術は、二次非線形光学効果の波長変換素子応用に重要な位相整合条件を自動的に満たすことができ、高効率波長変換素子への応用が期待される。

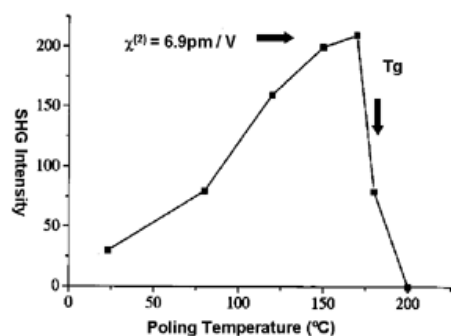


図1 アゾ色素-ポリイミド薄膜からの二次高調波発生強度のポーリング温度依存性

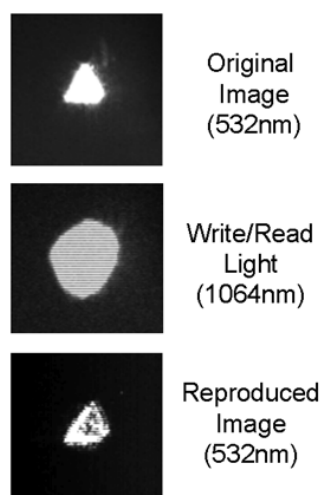


図2 光ポーリングを用いた画像記録

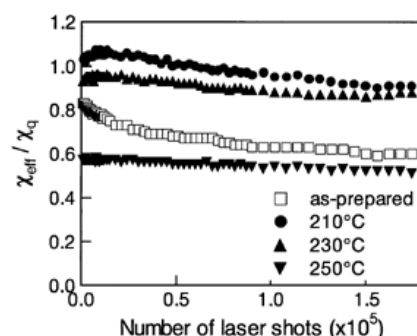


図3 光ポーリングした DR1 添加シリカガラスにおける二次非線形特性の安定度

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高効率波長変換素子
- 2) 画像メモリー

特許出願

- 1) 二次非線形光学材料及び二次非線形光学材料の製造方法

特 願：平 10-331632（平成 10 年 11 月 20 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・北岡賢治

請求の概要：二次非線形光学効果をもつ有機色素または有機色素を側鎖にもつポリマー前駆体及び金属酸化物前駆体を分散させたゾルゲル液を基板上に流延し、成膜した薄膜に二つの波長の光束を同軸で同時に照射させて光ポーリングを行う。

2) 二次非線形光学材料の製造方法

特 願：平 11-256824（平成 11 年 9 月 10 日、優先日：平成 11 年 2 月 24 日）

出 願 人：科学技術振興事業団・北岡賢治

請求の概要：二次非線形光学効果をもつ有機色素分子または該有機色素を側鎖にもつ分子を分散させた材料又は化学結合させた材料に、パルスレーザーを用いて、有機色素の吸収帯が存在しない二つの波長の光束を同軸で同時照射させて光ポーリングを行う。

報告書他

- 1) J. Si, T. Mitsuyu, P. Ye, Y. Shen, K. Hirao: Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with high glass transition temperature, *Applied Physics Letters* 72, (1998) 762-764.
- 2) J. Si, T. Mitsuyu, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, K. Hirao: Optical storage in an azobenzene-polyimide film with high glass transition temperature, *Optics Communications* 147, (1998) 313-316.
- 3) J. Si, K. Kitaoka, T. Mitsuyu, K. Hirao: Optical image storage based on all-optical poling in polymer films, *Japanese Journal of Applied Physics* 38, (1998) L390-L392.
- 4) J. Si, K. Kitaoka, T. Mitsuyu, P. Ye, K. Hirao: Thermosetting enhancement of the light-induced polar orientation stability of molecules in polymers, *Journal of Applied Physics* 85 (12), (1999) 8018-8022.
- 5) J. Si, K. Kitaoka, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao: Optically encoded SHG in germanosilicate glass by a femtosecond laser, *Optics Letters* 24 (13), (1999) 911-913.
- 6) K. Kitaoka, J. Si, T. Mitsuyu, K. Hirao, Optical-poling of an azo-dye chromophore doped silica hybrid thin films, *Journal of Ceramic Society of Japan* 107 (6), (1999) 522-526.
- 7) K. Kitaoka, J. Si, T. Mitsuyu, K. Hirao, Optical poling of azo-dye-doped thin films using an ultrashort pulse laser, *Applied Physics Letters* 75 (2), (1999) 157-159.
- 8) 北岡賢治, 平尾一之: 光電場により誘起される新しいガラス, *NEW GLASS* 14 (1), (1999) 2-6.
- 9) 北岡賢治, 司金海, 三露常男, 平尾一之: 色素分散ガラスの光ポーリングと非線形光学効果, 日本セラミックス協会 1999 年 年会.

〔研究者名〕 司 金海、北岡 賢治

13. ガラス誘起構造の計算機シミュレーション

分子動力学・分子軌道法によるガラス電子構造の計算と誘起構造解析

研究成果の概要

分子動力学計算法である MXDORTO を用いて、Si 原子 400 個、O 原子 800 からなる石英ガラスの高精度構造シミュレーションを行った (図 1)。

得られたガラス構造に基づき、高精度分子軌道計算法である DV-X_α法を用いて、石英ガラスの電子構造計算を行った。さらに、外部電場によって誘起される電子構造変化のシミュレーションを初めて可能にした (図 2)。

また、誘起された電子構造は、酸素の電子が Si の空の d 軌道へ移動することによりもたらされ、その結果屈折率変化が生じることを突き止めた。

ガラス全般における光・電場誘起構造形成メカニズムの解明や新しい誘起構造形成の指針を得るためにも極めて有用であると考えられる。

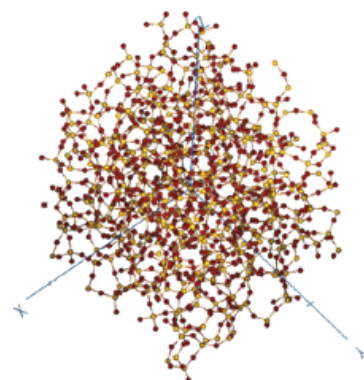


図 1 計算機シミュレーションによる石英ガラスの構造

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 非晶質材料の構造シミュレーション技術
- 2) 非晶質材料の電子構造・特性シミュレーション技術

特許出願

なし

報告書他

- 1) Y. Makino, I. Tanaka, Y. Kawamura, H. Adachi, K. Hirao: Electron structure of amorphous SiO₂ under strong electric field using DV-X_α, Journal of Non-Crystalline Solids (submitted).
- 2) Y. Makino, I. Tanaka, Y. Kawamura, H. Adachi, K. Hirao: Electric structure of silica glass under strong electric field, Supplement of Progress of Theoretical Physics (submitted).
- 3) 牧野至洋, 澤口直哉, 平尾一之: DV-X_α をもちいた電場下の石英ガラスの電子状態の変化についての考察, 1996 年春季第 70 回日本化学会.

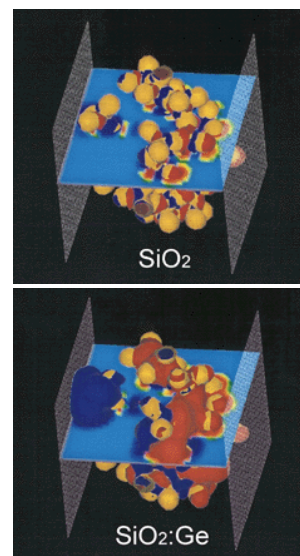


図 2 電場誘起による電子構造変化

〔研究者名〕 牧野 至洋、澤口 直哉