

論文の内容の要旨

氏名 鈴木 太志

本研究室で見出されたレーザー誘起結晶化法は新しいガラスの結晶化手法として注目されている。これは希土類や遷移金属を含んだガラスに対してレーザー照射を行い、希土類や遷移金属の非輻射緩和による発熱を熱源としてガラスの結晶化を誘起するという手法である。このレーザー誘起結晶化法は非線形光学結晶ラインの形成が可能であるため、光スイッチや光変調器といった光波制御デバイス作製の新材料・新手法として期待されている。

本研究ではレーザー誘起結晶化法による結晶ラインパターンニングについて取り組んできた。今回は光機能性結晶として、磁気光学効果を示すことで知られる $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 結晶（以下 YIG）と強誘電-強弾性 β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶、非線形光学 β - BaB_2O_4 結晶をターゲットとし、結晶ラインのパターンニング（一次元）、薄膜状の平面結晶パターンニング（二次元）、ガラス内部への結晶パターンニング（三次元）を行った。以下に各章の目的と結果を示す。

第2章では磁気光学結晶として知られる YIG 結晶を析出する新規結晶化ガラスの開発を行った。 $23\text{Na}_2\text{O}-(12-x)\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3-25\text{Fe}_2\text{O}_3-20\text{SiO}_2-20\text{GeO}_2$ ガラスにおいて YIG 結晶、Bi 置換 YIG 結晶の析出が確認された。このガラス組成に Yb:YVO₄ ファイバーレーザーを照射することで結晶ラインの作製に取り組み、YIG 結晶の結晶ライン作製に成功した。しかし、XRD パターンや磁化率の低下から YIG 結晶にはガラス形成剤である SiO₂ や GeO₂ の置換が示唆され、結晶の特徴である磁気光学特性については調査出来なかった。

第3章では β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶ラインが形成する周期構造の形成機構について調査を行った。これまで β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶のラインパターンニングに成功しているが、結晶ラインが周期的なドメイン構造を形成し、SHG 発生も周期的に発生することが報告されている。そこで、この周期構造の形成機構と形態の制御方法について調査を行った。そして Er₂O₃ の添加により、結晶ラインが形成する周期的なドメインの長さが増加することを見いだした。さらに結晶ラインを FIB 法によって切り出し、TEM 観察を行った結果、結晶ラインが [110] 方向に結晶成長していることが明らかとなった。また、結晶ライン中で c 軸の向きが変化していることが確認された。これら一連の研究成果により、 β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶ラインが形成する周期構造の原因について、結晶ライン中で c 軸の向きが変化しながら結晶成長しているためであると結論づけることができた。

第4章と第5章では析出結晶の形態制御、またレーザー誘起結晶化法の応用範囲の拡大を目的としてガラス表面にラインではなく、平面上の二次元パターン作製を行った。 β - BaB_2O_4 結晶と β' - $(\text{Gd},\text{Sm})_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の二つについて結晶パターンニングに取り組み、いずれの結晶においても結晶ライン作製後に結晶ライン幅より狭い間隔でステージを送る操作を行い、繰り返しレーザー照射を行うことで二次元パターンの作製に成功した。SHG 強度の面内角度依存性

の調査や偏光ラマン散乱スペクトル測定の結果から、二次元パターンに結晶成長すると共に配向性がレーザー走査方向から送り方向に変化していることが明らかとなった。

第6章ではレーザー誘起結晶化法の三次元的な展開を目的としてガラス内部への結晶ライン作製を試みた。その結果、レーザー誘起結晶化法を利用して、焦点位置をガラス表面から内部に移動させることでガラス内部に β -BaB₂O₄結晶ラインを作製することに成功した。さらにガラスファイバに対してもほぼ中心付近に結晶ラインを作製することに成功した。SHG観察から、ファイバ内部の β -BaB₂O₄結晶ラインの緑色のSHG光が観察され、光非線形性を有することを明らかにした。また、SHG光強度面内角度依存性の調査とTEM観察結果から、結晶ラインはレーザー走査方向にc軸配向していることが明らかとなった。

この手法は、レーザー照射により作製した光機能性結晶をコアにすることができるため、従来のようにコアとクラッドを有する二層構造の光ファイバを作製する必要がなく、さらに結晶による光機能性を光ファイバに付与することが可能となり、今後の光デバイス開発への応用に大きな期待をもたらすと言える。

第7章では β' -Gd₂(MoO₄)₃結晶を析出させる21.25Gd₂O₃-63.75MoO₃-15B₂O₃ガラス中の希土類イオンの分布状態と磁気特性を明らかにすることを目的に調査を行った。磁化率測定と比熱測定を行った結果、磁化率はキュリー・ワイス則に従い、有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}}=7.87\mu_{\text{B}}$ で、ワイス定数は $\theta_{\text{W}}=-0.7\text{K}$ であった。また比熱の温度依存性では、温度が5K以下で温度低下とともに比熱の上昇が見られた。これらの結果は、多量にGd₂O₃を含有するガラス中でGd³⁺イオンが強い磁気相互作用を引き起こすことなく、均質に常磁性イオンとして分散していることを示している。今回の研究結果は、MoO₃-B₂O₃系ガラスが多量に希土類酸化物を含有することのできる良いホスト材料であることを示唆している。

第8章では本論文を総括した。本研究よりこれらの成果を合わせることで、ガラス内部に結晶ラインだけでなく、平面状のものや、より複雑な形状の結晶パターンニングが可能になると考えられる。さらにレーザー誘起結晶化法は光デバイス作製のプロセスを大幅に削減させることが可能であり、今後の光デバイス開発における有効な作製手法であると言える。