

表面結晶化ガラスの作製とその光導波特性

環境無機化学研究室 11-413 古溝 恭子

【緒言】

希土類イオンをドープした単結晶はレーザー発振、光増幅効果などの様々な特性を示し、これらを生かした光学材料の開発が精力的に進められている。単結晶は優れた特性を有する反面、作製が困難で高コストであり形状付与性が乏しいのに対し、ガラスは透明性、成形性に優れた安価な材料である。ガラスの表面を熱処理によって緻密に結晶化させることで結晶の機能を併せ持たせることが可能であり、表面の結晶層中に希土類イオンをドープし光を閉じ込め導波させることができれば導波路型の光増幅器への応用が期待できる。本研究室では、超音波表面処理(Ultrasonic Surface Treatment:UST)が表面結晶化に有効であることを報告してきた¹⁾。USTとは析出させたい結晶粉末を溶液中に懸濁させ、その中にガラス試料を浸漬し、超音波を照射することで結晶粉末をガラス表面に打ちつける方法であり、打ち込み効果などにより結晶化開始温度の低下、析出結晶種や配向性の制御などの効果を持つ。それ故 UST は平面型導波路の作製に有効であると思われる。近年、Er³⁺、Yb³⁺ドープ Ca₂Al₂SiO₇ 単結晶が光通信に重要な 1.55 μm 付近の光を増幅可能であることが報告された²⁾。本研究では、光導波路への応用を目的として Er³⁺をドープした Ca₂Al₂SiO₇ 表面結晶化ガラスを作製し、UST の効果と最適熱処理条件の検討を行った。

【実験・評価】

出発原料には CaCO₃、Al₂O₃、SiO₂、Er₂O₃ を用いた。また熔融温度を下げる目的で結晶組成に対し 5mol%B₂O₃ を添加した。目的組成になるように秤量・混合した後アルミナ蓋を被せた白金坩堝を用いて 1100 で 1 時間仮焼した後、1650 で 1 時間熔融し、融液をステンレス板上でプレス急冷することで均質な板状ガラスを得た。得られたガラスは直ちにガラス転移点(700)付近で 1 時間徐冷を行った。その後、厚さを約 2mm に鏡面研磨したガラス試料を、Ca₂Al₂SiO₇ 結晶粉末(以下 CAS 結晶粉末)を約 1wt%分散させた懸濁溶液中に浸漬し、超音波洗浄器を用いて UST(100W、28kHz)を 30 分間施した。その後、種々の温度・時間で熱処理を行い表面結晶化ガラスを作製した。CAS 多結晶粉末は 1100 で仮焼後、1400 で 3 時間固相反応させた焼結体を粉砕したものをを用いた。析出結晶相の同定は X 線回折法(XRD)により行い、光導波特性はプリズム結合法(Fig.1)で評価した。また走査型電子顕微鏡(SEM)により表面結晶層の状態を観察した。

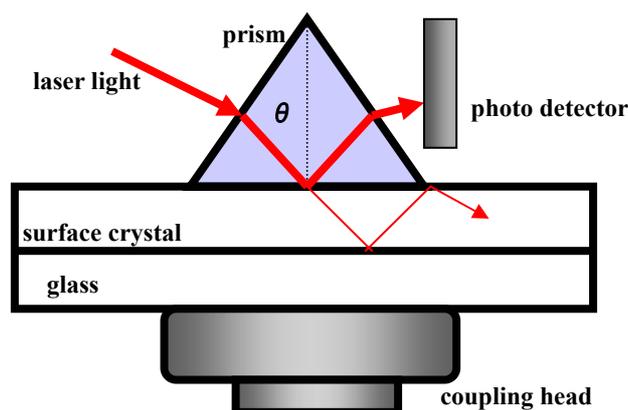


Fig.1 プリズム結合法概略図

【結果・考察】

Fig.2 に作製した結晶化ガラスの XRD 回折パターンを示す。B₂O₃ を添加しなかった場合 CAS 結晶以外に未知相の回折ピークも確認された。このことから B₂O₃ を添加したほうが CAS 結晶が析出しやすいことがわかる。UST を施さずに熱処理(840 ,4h)した試料はアモルファス特有のハローパターンがほとんどを占めているのに対し、UST を施した場合は CAS 結晶に帰属できる回折ピークが確認できた。これより、UST により結晶化開始温度が低下したことがわかる。また、UST を施さずに高温で熱処理を施しても CAS 結晶は析出するものの、試料の失透や凹凸、変形が激しく平面導波路には適さない。また UST を施さない場合は c 軸が優先的に成長する傾向があり、UST を施すと c 軸の成長が目立たなくなり、配向性に違いが現れた。

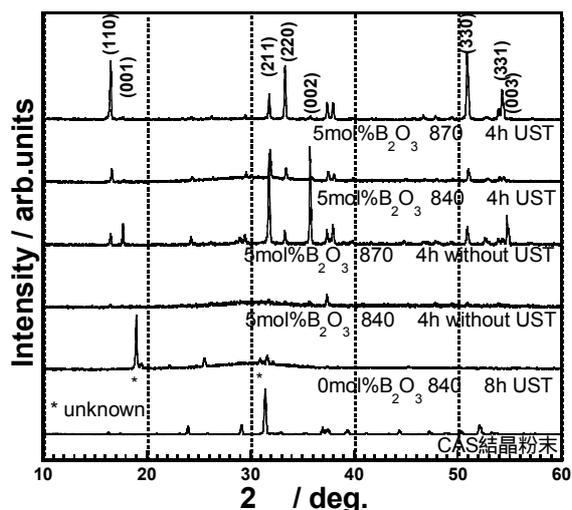


Fig.2 種々の熱処理条件での結晶化ガラスの XRD パターン

CAS 結晶のメインピーク(211)面の半価幅を用いて Scherrer の式から結晶子の大きさを計算した。Fig.3 に UST を施した試料について、結晶子サイズと熱処理時間の関係を示す。熱処理時間が 4 時間まで大きくなっていく傾向がわかる。

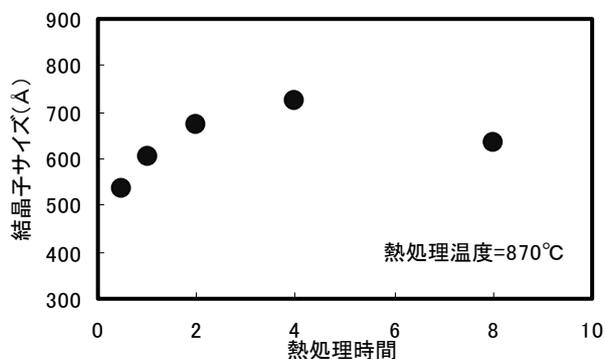


Fig. 3 熱処理時間を変化させた結晶化ガラスの結晶子サイズ

UST を施して熱処理を行った試料のプリズム結合法による光導波特性の測定結果と表面結晶薄膜の膜厚の値をそれぞれ Fig. 4 と Table 1 に示す。Fig. 4 では縦軸は試料表面から反射する光の強度、横軸は試料表面に入射する光の角度に等価であると近似できる。

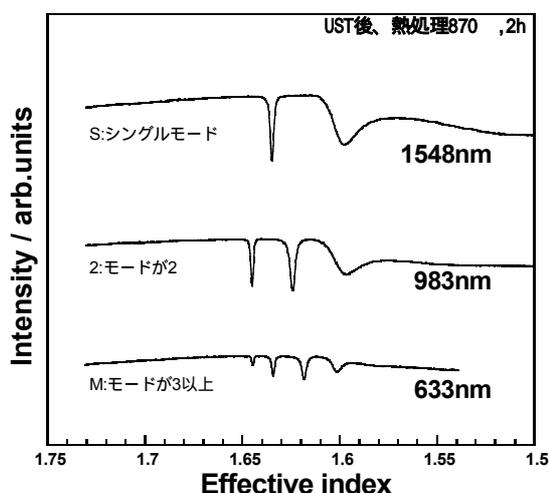


Fig. 4 プリズム結合法によるモードの一例

Table 1 熱処理条件と結晶膜厚、各波長でのモード数の関係

熱処理条件	膜厚(μm)	633nm	983nm	1548nm
820°C 4h	0.74	S	S	-
820°C 8h	-	S	S	-
840°C 4h	1.44	2	S	S
870°C 0.5h	1.56	S	S	-
870°C 1h	-	S	S	S
870°C 2h	2.52	M	2	S
870°C 4h	2.79	M	M	2
900°C 1h	3.09	M	2	S

(S:シングルモード、2:モードが2、M:モードが3以上)

Table 1 より熱処理温度、時間の上昇に伴って表面に析出した結晶膜厚が大きくなっていく傾向がわかる。また膜厚値が大きくなるにつれて、短波長ほど導波モード (Fig. 4 中では谷型のピークに相当、光が表面層内へ入射して導波するので反射光強度が落ちる) もシングルからマルチモードへ変化している。これは膜厚が大きいためか、短波長であると光の放射モードと導波モードとの位相整合を満たす角度が増えるためである。プリズム結合法はプリズムと接する試料表面の凹凸の影響が非常に大きいことから、導波光入射には表面が滑らかであることが重要になってくる。今回作製した

結晶化ガラスでは高温、短時間熱処理の試料が光を入射・導波しやすい (導波モードが得やすい) 傾向であった。更に低温で長時間熱処理した試料でモードが得られたものもあった。モードを得るには表面の滑らかさに加え、ある程度の膜厚が必要であることから、低温、短時間熱処理では膜厚が不十分であるため導波モードが得られなかったと考えられる。また結晶子サイズとの相関は見られなかった。

Table 2 熱処理前のガラスと結晶化ガラスの各波長での屈折率

屈折率	633nm	983nm	1548nm
ガラス	1.628	1.618	1.611
結晶化ガラス 870°C2h	1.667	1.656	-
結晶化ガラス 870°C4h	1.661	1.657	1.646

UST や熱処理を施す前の母ガラスと、導波モードの観測された結晶化ガラス表面結晶膜の各屈折率を Table 2 に示す。それぞれ結晶薄膜の屈折率が母ガラスよりも 0.03 ~ 0.04 大きいことがわかる。このことから、屈折率の大きい結晶膜内に光を閉じ込めることが可能で光を導波できることを示している。Fig. 5 に結晶化ガラスの断面 SEM 写真を示す。熱処理条件は同じ (870, 2h) でも UST を施さなかった試料は不均一に結晶化が起きていることが分かる。UST を施した試料は表面の凹凸が格段に少なく、UST によって均一な表面結晶化が促されていることが分かる。しかし、結晶膜と内部ガラス相の界面は必ずしも平滑ではなく、光損失の原因となると考えられる。

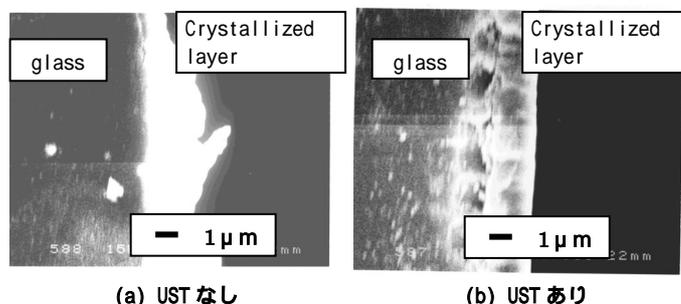


Fig. 5 870, 2h 熱処理をした結晶化ガラスの断面の SEM 写真

【総括】

CAS 結晶を選択的に析出させるには B_2O_3 の添加が効果的であることがわかった。また UST と熱処理を併用することで平滑な表面結晶化ガラスを作製することができた。しかしどの結晶化ガラスも導波モードが得られるわけではなく、それは表面状態に大きく左右される。光を導波させるために表面をより平滑に結晶化させる条件は、ある程度高温、短時間あるいは低温、長時間の熱処理が適していることがわかった。

【参考文献】

- 1) Y. Ding *et al.*, *J. Materials Research*, **11**, 495, 1996
- 2) B. Simondi-Teisseire *et al.*, *Opt. Mater.*, **6**, 267, 1996