



フッ化物を多量に含有する酸フッ化物ガラスの創製と 酸フッ化物単結晶パターニング

New Oxyfluoride Glass with High Fluorine Content and Laser Patterning of
Nonlinear Optical BaAlBO₃F₂ Single Crystal Line

長岡技科大 ^{○(DC)}篠崎 健二, 本間 剛, 小松 高行

Nagaoka Univ. Tech. ^{○(DC)}Kenji Shinozaki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu

E-mail: kenji_shinozaki@mst.nagaokaut.ac.jp

酸フッ化物材料は酸化物より低フォノンエネルギーであり、フッ化物に比べ熱的・化学的・機械的耐久性に優れることからレーザーホスト材料として注目されている。近年、本研究室において酸フッ化物ガラス板上に CaF₂ ナノ結晶を分散させた結晶化ラインの形成に成功した[1]。導波路レーザーなどの導波路デバイスへの発展が期待されており、特性と光導波の観点から単結晶ラインの形成が強く望まれている。本研究では、大きな光非線形性を持ち、二次・三次高調波発生が報告されている酸フッ化物結晶 BaAlBO₃F₂ に着目した。

BaAlBO₃F₂ 結晶と同組成比となる、フッ化物を多量に含有するガラス組成 50BaF₂-25Al₂O₃-25B₂O₃ (mol%) と、1Eu₂O₃ または 1ErF₃-3NiO を添加した組成となるガラスを得た。積分球を用いた蛍光測定では、Eu³⁺添加のガラスの可視域での蛍光量子効率は 88% を示した。極めて高い発光量子効率であり、蛍光材料としての応用が期待される。ガラスに熱処理を施すことで、BaAlBO₃F₂ ナノ結晶 (粒径~50-200 nm) が析出した。

また、1ErF₃-3NiO 添加のガラス上に cw レーザー ($\lambda=1080$ nm) を照射し掃引することで作製した結晶化ラインの偏光顕微鏡写真を Fig. 1 に、結晶ラインの断面の TEM 像を図内に示す。ラインに垂直に切断した試料片 (a) の TEM 観察から、深さ・幅共に~2μm の釣鐘状結晶が形成していることが分かった。また、試料片 (b) の結晶部の電子線回折パターンを Fig. 2 に示す。明確なスポットが観察され、結晶部にはガラス相や大きな面欠陥が含まれていないことが分かる。スポットの指数付けの結果、結晶ラインは c 軸に成長していることが分かった。詳細な TEM 観察の結果から結晶ラインは単結晶により構成されていることを明らかにし、導波路デバイスへの可能性を提示した。

- Ref. [1] M. Kanno, T. Honma, and T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 825-829 (2009).

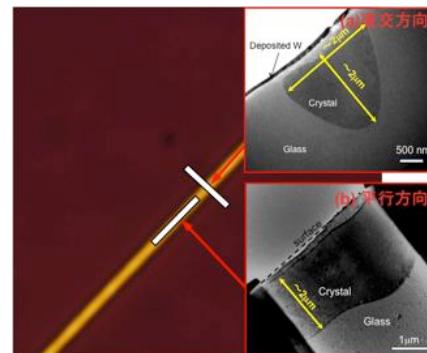


Fig. 1. Polarized microscopy and TEM images for the cross-section thin foil (a) and the parallel-section thin foil (b) prepared by a focused ion beam for the original line was patterned by laser irradiations.

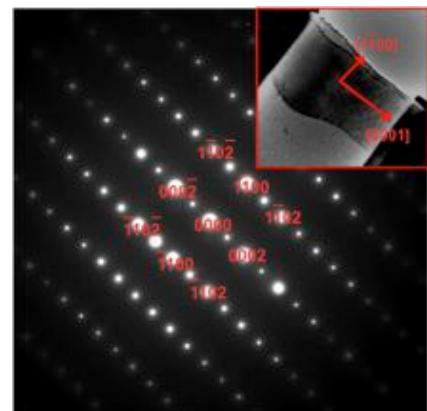


Fig. 2. Selected area electron diffraction (SAED) patterns for the parallel-section thin foil (b) in the center region of crystal (Fig. 1). The diffraction pattern was assigned to zone axis of [11-20]. Bright field image in same angle for the patterns are also included.