Ca₂Al₂SiO₇ の表面結晶化ガラスの光導波路特性

姫井裕助・丁 勇・池邊 勝・三浦嘉也

岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Ca₂Al₂SiO₇ Crystalline Slab Waveguides from Surface Crystallized Glass

Yusuke HIMEI, Yong DING, Masaru IKEBE and Yoshinari MIURA

Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

Crystalline slab optical waveguides of a calcium aluminosilicate (Ca₂Al₂SiO₇) were prepared by surface crystallization of a glass with close composition, upon heat treatment after an ultrasonic surface treatment (UST). Singlemode and multimode waveguides were obtained, by controlling the depth of the waveguides with both varying heat treatment temperature and time. The refractive index and optical propagation loss of the slab waveguides was also characterized. [Received December 4, 2000; Accepted January 24, 2001]

Key-words: Slab optical waveguide, Ultrasonic surface treatment, Surface crystallized glass

1. 緒 言

最近高効率レーザーや光増幅デバイスへの応用として新規の光導波路の作製に大きな関心が寄せられている^{1)~3)}。結晶導波路は、ガラス導波路と比べて高い非線形光学係数を示し、また希土類イオンを添加した場合、高い光増幅係数と低フォノン緩和を示すなど、興味深い特性を示す^{4),5)}ものの、一般的に作製が困難でありかつ高いコストを必要とする。一方で近年、著者らはガラスを熱処理することにより透明なc軸配向のリチウムダイシリケート (Li₂Si₂O₅) 多結晶薄膜をガラス表面に作製し、この表面結晶化ガラスの光導波特性を初めて確認した^{6),7)}。この結晶導波路の作製技術は簡便であり、熱処理条件を変えることによって最適条件などの制御が可能である。更に、この方法によってガラスの利点 (例えば、成形容易性、低コスト) と結晶の利点 (例えば、優れた光学非線形、レーザー特性、電気光学特性) を結び付けることができる。

一方、Er³⁺ と Yb³⁺ をドープした Ca₂Al₂SiO₇ 単結晶が光通信に重要な 1.55 μm 付近の光を増幅することが報告された^{8),9)}。この結晶組成はガラス化が可能であり、同組成のガラスは機械的・化学的耐久性に優れている安価な材料である。本系ガラスの表面結晶化により屈折率の大きな結晶膜を形成し、入射光を表面結晶層に閉じこめ導波させることができれば、光導波路型の光増幅器への応用が期待できる。しかしながら通常の熱処理によるガラスの表面結晶化によって緻密に結晶を析出させることは一般的に困難である。当研究室ではこれまでに、超音波表面処理 (ultrasonic surface treatment: UST) が表面結晶化ガラスの作製に有効であることを報告した¹⁰⁾。本研究では UST を用いて Er³⁺ と Yb³⁺ をドープした Ca₂Al₂SiO₇ ガラスを透明表面結晶化させることにより光増幅機能を有する光導波路を作製する基礎段階として、まず希土類イオンを含まないガラスに対して UST の効果を検討し、その光学特性の評価を行うとともに、光導波路への応用について検討を加えた。

2. 実験方法

出発原料として特級試薬の CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂ を用いた。またガラスの熔融温度を低下させる目的で B₂O₃ を添加し、47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) の組成になるように原料を秤量混合した。混合試薬をふた付き白金のつぼを

用いて 1100°C で 1 h 仮焼した後、1600°C で 1 h 熔融を行い、融液をステンレス板上でプレス急冷することにより板状ガラス試料を得た。その後、ガラス転移温度付近 (700°C) で 1 h 徐冷を行った。約 2 mm の厚さに鏡面研磨したガラス試料を Ca₂Al₂SiO₇ 結晶粉末が約 1 mass% 分散した懸濁水溶液中に浸漬し、超音波洗浄器 (100 W, 28 kHz) を用いて UST を 30 min 施した後、種々の温度・時間で熱処理を行うことで結晶化ガラスを作製した。UST に用いた Ca₂Al₂SiO₇ 結晶粉末は化学量論比の混合原料を 1400°C で固相反応させることにより作製し、析出結晶相は粉末 X 線回折 (Cu Kα 線) により単相の Ca₂Al₂SiO₇ 結晶であることを確認した。光導波特性と光損失特性は、TE 偏光したそれぞれ 632.8, 830, 1300, 1550 nm の波長を使ったプリズム結合法¹¹⁾ 及びプリズム結合法に散乱検出法を併用した方法で評価した (Metricon Corporation 製, Model 2010 Prism Coupler)。また走査型電子顕微鏡 (SEM) により結晶相の析出状態を観察した。

3. 結果及び考察

47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) のガラス試料に種々の温度・時間で熱処理を行った試料表面の Cu Kα 線による X 線回折パターンを図 1 に示す。UST を施した場合は施していない場合と比べて、より低温の熱処理で目的の Ca₂Al₂SiO₇ 結晶がほぼ単相で析出し、すべての試料において優先的な c 軸方向への結晶成長が認められた。しかし、熱処理時間の増加又は/及び熱処理温度の上昇に伴って配向性が低下した。又、肉眼ではすべての試料は透明であることが確認された。UST を施さない場合には、高温又は長時間で熱処理を行うと Ca₂Al₂SiO₇ 結晶が析出するものの、熱による試料の変形が著しく、平板が得られなかったのでプリズム結合法による評価が困難であった。平面光導波路の作製を目的とする場合、材料の変形を防ぐことは重要であり、結晶化開始温度を低下させることができる UST は有効な手段であると言える。

熱処理により得られた Ca₂Al₂SiO₇ 表面結晶化ガラスについてプリズム結合法による光導波特性を評価したところ、結晶析出試料のほとんどで光導波性が確認できた。図 2 に代表的な測定結果として 830°C, 8 h 熱処理した場合の結果を示す。UST を施した後に熱処理を行った試料は、各波長において光導波

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for 47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) glass samples prepared by each heat treatment after ultrasonic surface treatment (UST) for 30 min.

Fig. 2. Optical waveguiding character at each wavelength for the surface crystallized 47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) glass samples prepared by the heat treatment at 830°C for 8 h after ultrasonic surface treatment (UST) for 30 min.

モード（シングル及びマルチモードで図中の谷型ピークに相当する）が確認された。このことはガラス表面に析出している結晶膜がほぼ一定の厚みを有し、かつ屈折率が母ガラスよりも大きいために結晶膜内に光が閉じこめられ、光が導波していることを意味する。一方、USTを施さなかった試料ではモードが確認できなかった。したがって、USTを施すことで結晶が試料表面に緻密に析出し、光を導波できるような結晶層が生成していることが示唆される。

表1に種々の熱処理条件で得られた試料の光導波特性を示す。ここで、膜厚はマルチモードの場合の計算式から求めた値である¹²⁾。熱処理時間の増加又は/及び熱処理温度の上昇に伴ってモードがシングルからマルチに移行しているが、これは結晶膜厚が増加するのに伴い、光の導波条件である位相整合を満たす導波角度の数が増加したことによる。

表2にプリズム結合法により測定した母ガラスの屈折率と光

Table 1. Thickness for Surface Crystalline Layer of Ca₂Al₂SiO₇ and Types of Mode at Each Wavelength for 47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) Glass Samples Prepared by Each Heat Treatment after an Ultrasonic Surface Treatment (UST) for 30 min

Heat treatment	Thickness / μm	Wavelength / nm			
		633	830	1300	1550
850°C, 2h	---	s	s	-	-
830°C, 8h	2.22	m	m	s	s
850°C, 8h	5.65	m	m	m	m
810°C, 24h	---	s	s	s	-
830°C, 24h	4.05	m	m	m	m

s: singlemode m: multimode

Table 2. Refractive Indices for 47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) Glass and Surface Crystalline Layer of Ca₂Al₂SiO₇ Characterized by the Prism Coupler Method

Wavelength / nm	633	830	1300	1550
Glass	1.630	1.623	1.616	1.613
Crystallized layer	1.669	1.661	1.653	1.650

導波測定から見積もられた結晶化ガラスの結晶膜部分の屈折率を比較した。この結晶化ガラスは UST 後 830°C で 8 h 熱処理したものである。結晶膜部分の屈折率は母ガラスよりも約 0.04 大きく、この屈折率差により、導波光を結晶膜に閉じこめることができたと言える。

散乱検出法（光導波測定において各モードが出現する導波角度で固定して測定）によって評価した光損失値は、ばらつきが大きかったが大略 2~7 dB/cm であった。実用的に平面光導波路として用いる場合の光損失は、1 dB/cm 以下であることが望まれている。本研究で作製した試料の光損失は、各モード（各導波角度）により値にばらつきがあるものの現状では非常に大きい。

光導波測定においてシングルモードであったために膜厚が算出できなかった試料（UST 後 850°C, 2 h 熱処理した場合）の表面と破断面の SEM 像を図 3 に示す。UST を施していない試料では結晶膜は観測できなかったが、UST と熱処理を併用することで約 1 μm の結晶層が表面にほぼ均一に析出していることが確認できた。しかし、破断面の結晶-ガラス界面は滑らかではなく、又表面には結晶粒子間にガラス相や空洞が残存しているのが観察されることから、光損失の主な原因は結晶膜中の散乱によるもの以外に、結晶粒子間及び結晶-ガラス界面の光散乱も大きく影響していると考えられる。今後、光損失を低減させる方法について検討を加えるとともに、希土類イオン (Er³⁺ と Yb³⁺) をドーピングして光増幅の可能性を検討したい。

4. 結 論

UST と熱処理を併用することで光導波性を有する Ca₂Al₂SiO₇ 表面結晶化ガラスを作製した。UST を施すことで結晶化開始温度が低下するため熱処理による試料の変形を防ぐことができた。又、UST と熱処理を併用することにより作製した試料では、母ガラスより屈折率の高い結晶膜が試料表面に均一に析出するため、その結晶膜部分に光が閉じこめられ、光が導波することが分かった。更に、熱処理条件を変化させることでモードの異なる平面透明結晶化光導波路を作製することができた。

文 献

- 1) Veasey, L., Funk, D. S., Peters, P. M., Sanford, N. A., Obariski, G. E., Fontaine, N., Young, M., Peskin, A. P., Liu, W. C., Houde-Walter, S. N. and Hayden, J. S., *J. Non-Cryst. Solids*, 263 & 264, 369-81 (2000).
- 2) Boudrioua, A., Moretti, P., Aka, G. and Loulergue, J. C., *Opt. Lett.*, 23, 1680-82 (1998).
- 3) Mwarania, E. K., Reekie, L., Wang, J. and Wilkinson, J. S., *Electronics Lett.*, 26, 1317-18 (1990).
- 4) Rameix, A., Borel, C., Chambaz, B., Ferrand, B., Shepherd, D. P., Warburton, T. J., Hanna, D. C. and Tropper, A. C., *Opt. Commun.*, 142, 239-43 (1997).
- 5) Jones, J. K., de Sandro, J. P., Hempstead, M., Sheperd, D. P.,

Fig. 3. SEM images for the surface and the fractured cross section of the surface crystallized 47.5CaO·23.75Al₂O₃·23.75SiO₂·5B₂O₃ (mol%) glass samples prepared by the heat treatment at 850°C for 2 h after ultrasonic surface treatment (UST) for 30 min.

- Large, A. C., Tropper, A. C. and Wilkinson, J. S., *Opt. Lett.*, 20, 1477-79 (1995).
- 6) Ding, Y., Jiang, S. B., Luo, T., Hu, Y. D., Miura, Y. and Peyghambarian, N., *Electronics Lett.*, 35, 504-05 (1999).
- 7) Ding, Y., Miura, Y. and Yamaji, Y., *Phys. Chem. Glasses*, 39, 338-43 (1998).
- 8) Simondi-Teisseire, B., Viana, B., Vivien, D. and Lejus, A. M., *Opt. Mater.*, 6, 267-74 (1996).
- 9) Simondi-Teisseire, B., Viana, B., Lejus, A. M. and Vivien, D., *Physica Status Solidi. (a)*, 155, 249-62 (1996).
- 10) Ding, Y., Osaka, A. and Miura, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 749-52 (1994).
- 11) Nishihara, H., Haruna, M. and Narahara, T., "Hikari-Shuseki-Kairo," Ohmsha (1993) pp. 249-55 [in Japanese].
- 12) Nishihara, H., Haruna, M. and Narahara, T., "Hikari-Shuseki-Kairo," Ohmsha (1993) pp. 263-65 [in Japanese].