有機・無機ハイブリッド低融点ガラス材料を用いた新規光機能性デバイスに関する研究 (0221011)

Novel photonic devices based on organic-inorganic hybrid low-melting glasses

研究代表者 島田 良子 京都大学化学研究所

Ryoko SHIMADA, Institute for Chemical Research Kyoto University

研究分担者 高橋 雅英

Masahide TAKAHASHI

京都大学化学研究所

Institute for Chemical Research Kyoto University

研究期間 平成 14 年度~平成 15 年度(平成 15 年 9 月途中辞退)

研究費総額 14,676,616 円(間接経費、消費税を含む)

概要

光通信技術の発展に伴って優れた光機能性を有する光機能デバイスの研究開発は必要不可欠となっている。 このような研究背景を受けて、本研究では光機能性(特に非線形光学効果)を持つ有機分子を化学的耐久性 に優れた無機系ガラスに導入した低融点ガラス材料の開発と、この光機能性ガラスを用いたデバイスに関す る研究開発を行ったものである。

本研究では、無水酸塩基反応法を用いて希土類イオンをドープした低融点ガラスを作製し、光学的物 性および希土類イオンの熱源としての効果を評価した。また、低パワーCW レーザをサンプル内部に照射 することにより屈折率変化の誘起を行い、その評価および過程についての検討を行った。また、これらを応 用することにより各種デバイスの作製や電圧印加による異方性の誘起について検討した。

(研究代表者退職のため、本研究を継続することが不可能となり平成15年9月をもって研究助成を辞退した。)

Abstract

A new family of low-melting glasses has recently been reported by the present authors. The organic-inorganic hybrid low-melting glass of $\text{SnO-Me}_2\text{SiO}_{2/2}\text{-}\text{P}_2\text{O}_5$ system can be prepared through the non-aqueous acid-base reaction, in which the glass network linkages are produced by acid-base reaction between H₃PO₄, or H₃PO₃ as acid and Si(CH₃)₂Cl₂, SnCl₂ or other metal chloride as base. The obtained glasses showed an excellent transparency and high solubility of organic dyes and optically active ions. In the present study, we report the micro laser modification of the rare earth-doped low-melting glasses by a low-power density cw Ar⁺ lasers.

1. 研究目標

本研究は、優れた光機能性を持った有機・無機ハイブリッド低融点ガラス材料の開発とこの光機能性ガラ スを用いた光デバイスに関する基礎的な研究を行うことを目的とした。以下に具体的な目標を示す。

平成14年度:

主に有機・無機ハイブリッド低融点ガラス材料の作製方法の確立を中心に行うことを目標とした。具体的 にはどのような光機能性を材料に特化するのかの検討を行い、適切な有機分子の選定、特に光非線形光学効 果の高い有機分子、その有機分子の溶解性向上及び機能性トリミングのための官能基付与などを行うことを 目標とした。また、選定した有機分子を含有したハイブリッドガラス低融点ガラス材料作製方法の確立を目 指した。目標論文掲載数1件、目標研究発表数1件。

平成15年度:

平成14年度に開発した有機・無機ハイブリッドガラス材料を用いた平面導波路構造の作製およびその光 学特性評価を行うことを目標とした。外場による有機分子の配向性の制御やレーザー光照射によるホストガ ラスの屈折率制御などの可能性を探ることとした。目標論文掲載数2件、目標研究発表数2件、目標特許出 願数1件、目標報道発表数1件。

2. 研究内容

ガラスは優れた光学的特性を持ち、結晶材料とは異なり組成を広い範囲で連続的に変化させることで要求 に応じた物性の制御が可能であるために様々な分野での応用がはかられている。近年、注目を集め始めた材 料に低融点ガラスがある。これは、文字通り低温で溶融することが可能なガラス材料であり、通常 600℃以 下のガラス転移点(Tg)を持つガラスを指している。よく知られている低融点ガラスにはZnO-PbO-B2O3 や PbO-SiO2-B2O3 があり、現在でもはんだガラスやエレクトロニクス製品の被覆材として用いられている。 1982 年、Tickらは新たな低融点ガラスとしてPbF2-SnF2-SnO-P2O5 を報告した¹。Tickガラスと呼ばれるこ の系のガラスは85℃から400℃というそれまで考えられなかった低温での溶融が可能であり、また優れ た化学的耐久性を持つ。それに類似したSnF2-SnO-P2O5やSnCl2-SnO-P2O5、PbCl2-SnCl2-SnO-P2O5な どの組成についても多くの人々により報告されている²³⁴。これらガラスのTgは、多くの有機分子が分解する 温度よりも低温であるために機能性有機分子をドープするホスト材料として用いることが可能であり、フォ トニクス材料としての応用が期待されている。例えば、レーザ用の有機色素のホストとしたならば、ガラス の高い透過性と耐久性を活かすことが出来るであろう。また、低融点ガラスはこのような実用上の理由だけ でなく、高温溶融ガラスに比べその成形加工に要するエネルギーひいてはコストを抑えられるため、省エネ に対する昨今の社会的要請とも合致するものである。しかしながら、これらの低融点ガラスはいずれも鉛原 子やハロゲン原子といった環境有害物質を含んでおり、今後継続して使用する材料として好ましくない。そ こで、鉛freeの代替材料の開発が急務となっている。2001 年、新居田らは新たなまたユニークな低融点ガラ スの作製法として無水酸塩基反応法(non-aqueous acid base reaction)を発表した⁵⁶⁷。これは一例を示すと、

$\text{P-OH} + \text{Si-Cl} \rightarrow \text{P- O- Si} + \text{HCl}$

$P\text{-}OH + Sn\text{-}Cl \rightarrow P\text{-}O\text{-}Sn + HCl$

といったリン酸(phosphoric acid)などの酸と金属及び有機ケイ素の塩化物等の塩基が酸塩基反応によりメタ ロキサン結合を形成する。ここで生成されたHClは気体となり系外に放出されるために、反応は進み三次元 ガラスネットワークを形成する。この方法を用いることにより、Tgが 100℃以下の無色透明、無配向性の有 機無機ハイブリッド低融点ガラス(organic-inorganic hybrid low-melting glass)を得ることが可能である。こ のガラスは、現在耐久性の面から考えると実用化には至っていない。しかしながら、この作製法は多数の興 味深い可能性を秘めている。例えば、有機基を他の官能基に置換することにより、ガラス転移点の制御が可 能である。また、溶媒を用いることなく作製するために、溶媒の蒸発に伴う変形を防ぐことが可能である。 あるいはポリマーなどと異なり熱的に極めて安定である。さらに、オプティクス材料としての観点から見た 場合、低温で溶融するためにRhodamine6Gやフタロシアニンといったレーザ用有機色素のドープが可能であ る。あるいはLED用蛍光体として有望な希土類イオンを塩化物としてこの反応に参加させれば、きわめて容 易にドープ及び制御することが可能である。実際、新居田らは原料に還元性のホスホン酸(phosphonic acid) を用いることにより、大気中では3価で安定に存在するEu(Europium)を2価で安定にドープすることに成 功している8。

現在、光学材料への応用に欠かすことが出来ない技術がレーザ加工である。レーザ加工は、レーザ照射に より原子、分子の熱振動、あるいは電子励起を促すことで、融解や構造変化を誘起し、材料を改質する方法 として理解されている。レンズ等を用いることで、レーザ光を光の回折限界近くまで集光することが可能で あるために、微細加工や高精度加工が可能である。そのために、小型化や集積化が要求される現在のデバイ スにおいて必要不可欠な技術となっている。また、ガラス等の透明材料への屈折率変化の誘起に関しても、 Ge(Germanium)ドープSiO₂ガラスへの紫外光レーザの照射⁹や近年ではフェムト秒レーザの照射¹⁰などによ り可能であることが分かってきた。しかしながら、それらの用途が限定されていることやフェムト秒レーザ 等の超短パルスレーザは高価であることが障害となっており、汎用的な技術、材料の開発が望まれている。

2001年、KomatsuらはSm(Samarium)³⁺をドープしたテルライトガラスに1064nmのCW YAGレーザを照 射することにより、照射部分においてガラスを結晶化させることに成功した¹¹。彼らは、レーザ照射時のフ オノン散乱熱がガラスを結晶化させたと考えている。希土類イオンは4f軌道が価電子軌道であるために非常 に密集した準位を持つ。このような場合に、基底準位からフォトン光により励起された電子は発光による緩 和(蛍光)だけでなく、一部のエネルギーは格子振動(フォノン)として緩和する。この時、格子振動により効率 よく熱が発生する。そこで、我々はTgが100℃以下の低融点ガラスに希土類イオンをドープしたならば、極 めて低パワーのレーザを用いることで材料の溶融が可能ではないかと考えた。無水酸塩基反応法により作製 した低融点ガラスならば、十分な量の希土類イオンをドープすることが可能である。ガラスは熱履歴により、 屈折率や密度などの性質が異なってくる材料である。すなわち、より速く冷却するほどガラス化温度(仮想温 度(fictive temperature))が高くなるために、多くのガラスでは同じ温度では密度が低くなる(注:但し、例外は SiO₂ガラスである。)。無水酸塩基反応法により作製したガラスも明確なガラス転移挙動を示し、同組成のガ ラスでも冷却速度が異なるガラスでは密度などが異なることが期待出来る。そこで、レーザ照射によりガラ ス内の一部分を局所溶融し、その後レーザ照射を止めた時に急冷されることで密度が低くなる領域つまり屈 折率が低い領域が誘起出来るのではないかと考えた。すなわち、レーザ照射により低融点ガラスの局所改質 が行えるのではないかと考えた。

本研究では、無水酸塩基反応法を用いて希土類イオンをドープした低融点ガラスを作製し、光学的物性お よび希土類イオンの熱源としての効果を評価した。また、低パワーCW レーザをサンプル内部に照射するこ とにより屈折率変化の誘起を行い、その評価および過程についての検討を行った。また、これらを応用する ことにより各種デバイスの作製や電圧印加による異方性の誘起について検討した。

3. 研究結果

3.1.サンプル作製

希土類としてNd(Neodymium)イオンをドープした。これは、後で説明するレーザの波長に一致する吸収帯 を持つためである。出発原料として、Me₂Cl₂Si(信越化学)、H₃PO₃(Aldrich)、SnCl₂(和研、特級)、NdCl₃・ 6H₂O(Aldrich)を 0.75:1:1:0.02 のモル比で秤量し、Fig.1 のスキームに示す通りに反応を進めた。反応容器は セパラブルフラスコ内のガラスカップ(50ml)を用いた。反応中は窒素ガスを流し、反応により生成した塩化 水素ガスは窒素ガスと共に系外に放出されるようにした。また、反応中は常にスターラーにより撹拌を行っ た。温度は、温度調節器及びマントルヒーターを用いて制御した。作製したサンプルはDSCによりTgを測定 したところ 26℃であった。

この系のガラスは化学的耐久性が悪く、大気中に放置すると水と反応し約1時間ほどで失透する。(ただし、 現在安定な組成を開発中であり大気中で用いるならば問題がない材料も開発されている。期待したい。) そ こで、サンプルはPyrex®のセル(Eiko Co.)に封入した。セルの大きさは5mm×10mm×45mmであり、底面以 外の四面が光学研磨されているものを用いた。研磨面の厚さはそれぞれ1mmであった。また、オプティクス として用いることが可能なサンプルを作製するために、160℃で3時間脱泡し、その後脈理を取るために2時 間かけて徐冷を行った。これを、光学測定用のサンプルとした。

3.2. レーザ照射

書き込みに用いるレーザは、低出力で安定して供給可能な連続光(CW)レーザが適当であると考えた。そこ で、CW Ar⁺ laser(Spectra Physics Co.)の 514.5nm線を用いた。熱源としてドープする希土類としてこの波 長に対して吸収帯を持つNd³⁺ (Neodymium)を用いた。514nm光で励起した時の蛍光スペクトルより、Nd³⁺中 の電子は、514nm光にて⁴I_{11/2}から⁴G_{11/2}まで励起され、²G_{7/2}まで無輻射緩和した後に、537nmを中心とした ピークの蛍光として基底状態である4I_{9/2}まで緩和すると考えた。この波長差が格子振動(フォノン)として熱を 発する(フォノン散乱)と考えた。

Ar⁺ laserは、強度 40mWでレーザスポット 1.4mmである。これを、20 倍対物レンズ(f=9mm、 NA=0.3)(Suruga Seiki Co.)を用いて集光し、サンプル内部に照射した。サンプル台はパーソナルコンピュー ターを用いて制御し、自由に動かせるようにした。

3.3. Mach-Zehnder 干涉計

誘起屈折率変化及びNd³⁺の熱源としての効果を見積もるために、Mach-Zehnder干渉計を用いて測定した。 Mach-Zehnder干渉計は、二光束干渉計のひとつでビームスプリッターにより分波した参照光とサンプルの 透過光を、再びビームスプリッターにより合波し、その干渉光から位相の違いを求める方法である。本実験 では、自由度を高くするために2組の独立なミラーで調整できるようにした。ここで、位相の変化、すなわ ち屈折率の変化は干渉縞の空間的な位置として反映される(Appendix)。光源は、He-Neレーザ(Melles Griot Co.)(632.8nm)を用いた。干渉光のビームを凹レンズ(f=-24)にて拡張した。そして、レンズから 200mm離れ た場所に直径 150µm×150µmの角穴を置き、そこを通り抜けた光をフォトマルチプライヤー(Photomultiplier, Hamamatsu Photonics Co.)を用いて明るさをモニターすることで、干渉縞の移動量を調べた。

Nd³⁺の熱源としての効果を見積もる実験において、Ar⁺ laserをMach-Zehnder干渉計の光軸に対して垂直 な方向から照射した。この時のレーザの照射パワーは、誘起屈折率変化が起こらない程度の強度である。こ こで、Ar⁺ laserが照射されると、生じた熱により屈折率が変化する。これは、熱光学効果(thermo-optic effect) と呼ばれ、次式で表される。

$$\delta n = \frac{\partial n}{\partial T} \cdot \Delta T$$

ここで、 $\frac{\partial n}{\partial T}$ は熱光学係数(thermo-optic coefficient)と呼ばれ、温度に依存する係数である。しかし、本実験 における温度域はせいぜい 100[°]C程度であり、温度依存性はないと考えた。すなわち屈折率変化量 δ n は、温 度変化量 Δ T の上昇を線形で表していると考えた。

誘起屈折率変化を見積もる実験において、サンプルに入射する光を凸レンズ(f=50mm)を用いて集光し変化 部に照射した。このレンズにより、ビーム径は40µm 程度まで絞られているので、この誘起屈折率変化を評 価するのに適当であると考えた。この透過光を、再び同じレンズを用いて平行光に戻した。ここで、干渉縞 は同心円状となった。焦点を屈折率変化部近辺に合わしておき、サンプルを光軸に対して垂直に7µm/sのス ピードでスキャンした時の干渉縞の変化を観察した。

3.4. 体膨張率測定

体膨張率の測定には、TMA(Thermomechanical Analyzer, Rigaku Co., TMA8310)に、液体窒素を用いて 低温から測定可能な液体窒素測定ユニットを付けて・50℃から測定した。この時、アルミパンを用いてサンプ ルを挟み、一度温度を上げてサンプルとアルミパンの接触面を平滑にしてから測定した。昇温速度は3℃/min で測定した。TMA は加重をかけて測定するために軟化温度(Ts)付近以上では測定出来ない。そこで、より高 温における融液の体膨張率を測定するために、ホールピペットを加工することにより作製した器具を用いて、 電気炉の中で180℃から40℃まで温度を変化させた時の膨張の割合を測定した。

3.5 結果及び考察

3.5.1. 屈折率変化の誘起及びその過程の検討

まず、Nd³⁺のフォノン散乱による発熱の様子をMach-Zehnder干渉計を用いて検討した。10mWの強度の Ar+レーザを照射し続けた時の位相変化量をFig.2 に示す。ただし、10mWでは材料は改質せず、位相変化量 はすべて温度上昇による屈折率変化であると考えた。ここで、この曲線は、 $A \times e^{\left(\frac{t}{B}\right)^{C}}$ の形の拡張型指数関 数でフィッティングすることが可能であった。この場合の係数は、それぞれA=30、B=50、C=0.60 であった。 通常、拡張型指数関数は、

$$A \times e^{\left(\frac{t}{B}\right)^{c}} \cong A \times \sum e^{\left(\frac{t}{B_{n}}\right)}$$

と緩和時間の異なる指数関数の重ね合わせで解釈される。本研究において、熱の拡散部分は円筒状になり、 物体光が通過する領域は断面の屈折率変化量の積分により表される。すなわち、このグラフはそれぞれの緩 和時間について発生する熱の効果を表していると考えた。Fig.3 にNd³⁺をドープしたサンプル及びドープし ていないサンプルの位相変化のグラフを示す。すると、Nd³⁺をドープしていないサンプルはほとんど熱が発 生していないことが分かった。すなわち、Nd³⁺は、非常に有効な熱源であると考えられる。次に、Nd³⁺をド ープしたサンプルに照射するAr⁺レーザの強度を変えた時の位相変化のグラフをFig.4 に示す。強度に比例し てNd³⁺の発する熱は上がっていた。ここで、照射 50 秒後の位相変化量を対数-対数プロットしたグラフを Fig.5 に示す。このグラフの傾きは 0.96 とほぼ 1 であった。これは、熱の発生過程が多光子過程(非線形過程) ではなく、一光子過程(線形過程)によるものであることを示している。すなわち、本研究のコンセプトにおい て考えた格子振動(フォノン)による熱の発生のモデルが正しいことを示唆している。そこで、温度が上昇した 時のサンプルの状態を調べた。TMAの傾きから求められる過冷却液体の体膨張率は 4×10⁻⁴(/K)、ガラスの体 膨張率は 2×10⁻⁵(/K)程度であることが分かった。

Ar+laser をガラス内部に集光して照射することにより屈折率変化を誘起することが可能であることが分 かった。誘起した屈折率変化の顕微鏡写真をレーザの照射時間とともにFig.6 に示す。この時の照射パワーは 40mWであった。写真から分かるように、照射時間が5分以上の場合において明確な屈折率変化が誘起可能 であった。誘起した屈折率変化は照射した軸の奥行き方向に長さを持っていた。これは、線形吸収による屈 折率変化であるという考えとも一致している。誘起した屈折率変化の大きさは70µm程度と、計算から求め た対物レンズの焦点における最小直径の5~10µm程度に較べるとかなり大きなサイズであった。ただし、焦 点の直径を求める近似式は多数提案されているが、本研究では次の式を用いた¹²。

$$2W_0 \cong \frac{4}{\pi}\lambda \frac{f}{D}$$

Waは焦点付近の半径、Aはレーザの波長、fはレンズの焦点距離、Dはビーム径である。

この局所誘起屈折率変化をMach-Zehnder干渉計により評価した。Fig.7にMach-Zehnder干渉計の結果を 示す。この測定により、誘起出来た屈折率変化は最大で約-2.5×10³程度であることが分かった。誘起屈折率 変化の正負については干渉縞の移動方向から判断した。ただしここで、Mach-Zehnder干渉計の透過した物 体光の位相変化は屈折率変化量とその変化部を通過した距離の積算である。つまり、屈折率変化量*An*の積分 として表される。しかし、屈折率変化部の形は顕微鏡写真から等方的な円筒であると考えられる。つまり、 円の中央部は直径に等しい距離を通過しているのに対して、円の端部はそれよりも短い距離を通過している ことになる。すなわち、このFig.7が屈折率変化量の断面のプロファイルを示していることにはならない。ま た、屈折率変化量の分解能及び空間分解能に関して限界は超えているものの、屈折率が誘起出来た領域の周 りに屈折率が上昇しているのではないかと思われる領域が存在した。

当初、レーザの照射を止めた時に冷却速度が異なり仮想温度に違いがでる領域があるためにこの屈折率変 化が誘起出来ると考えた。しかし、この屈折率の誘起に関して、仮想温度の違いに原因を求めるだけでは説 明がつかない。まず、レーザによる照射領域の温度上昇が飽和を迎えるのが数十秒程度であるのに対し、Fig.6 に示すように照射時間が5分の時より60分の時の方が誘起出来る屈折率変化量は大きくなっている。また、 仮想温度が上がることにより密度は負の変化をしているはずだが、減少した体積分がどこで補填されている のか不明である。そこで、この屈折率変化には、温度上昇による体積膨張も関係していると考えた。レーザ 照射によりサンプルは局所的に温度が上がるが、周辺の加熱されていない領域は固体のままであるのですぐ には膨張出来ない。しかし、これはいわば局所的に高圧状態になっており、しばらくすると加熱されていな い周囲に対して押し出すように膨張していく。その後、レーザ照射を止めて熱の供給が止まると一気に急冷 されて、屈折率が異なる領域が誘起されると考えた。すなわち、レーザ照射を用いて、融液の高い体膨張率 により密度の揺らぎを作り出せると考えた。

また、この屈折率変化は 50~60℃程度で緩和が始まった。TMA の結果より、この温度はサンプルが流動 性を示し始める領域である。この事実は、この誘起屈折率変化が密度の変化によるという考えを支持してい る。

3.5.2. 本手法の応用による光学素子の作製

3.5.2.1. ラインの作製

この手法を用いて、光学素子の作製を行った。Fig.8 にサンプルをスキャンすることにより作製したライン を示す。この時に用いた対物レンズは 20 倍(f=9、NA=0.3)、レーザの強度は 28mW、スキャンスピードは 6.8µm/s であり、4mm 描画した。

3.5.2.2. 導波路の作製

次に導波路の作製を試みた。本手法により、得られる屈折率変化は負の屈折率変化であるので直接導波路の作製などに用いることは出来ない。しかしながら、Fig.9に示したように周りを囲むことで導波路を作製することが可能である。20倍(f=9、NA=0.3)の対物レンズを用いて、レーザの強度は25mWで、上下左右100µm間隔で照射した。それぞれの照射時間は20分間である。導波路の評価には、横尾研究室のファイバ型カップリング装置を用いた。するとHe-Neレーザをカップリングさせて伝搬させることに成功した(Fig.10)。

3.5.2.3. 回折格子の作製

回折格子を作製した。Fig.11に作製した回折格子の顕微鏡写真を示す。用いた対物レンズは 20 倍(f=9、 NA=0.3)、レーザの強度は 25mWであった。長焦点の対物レンズは焦点深度が長く、本研究における屈折率 変化の誘起には線形吸収を用いているため、レーザをスキャンせずとも顕微鏡写真から確認する限り太さが ほぼ同じ領域が 500µm程度にわたって描画可能である。そこで、レーザ及びサンプルを動かさずに線を書き 込み、これを 10本 150µm間隔で並べることで回折格子とした。1本当たり 20 分間照射した。この回折格子 による回折光をFig.12 に示す。また、この回折格子を位相回折格子と近似し、回折光強度より見積もった屈 折率変化量*An*は 2×10⁻³程度であった¹³。これは、Mach-Zehnder干渉計による測定の絶対値ともよく一致し ている。

3.6.結論

本研究では、無水酸塩基反応法を用いて作製した低融点ガラスのレーザ加工について考えた。代表的な CWレーザであるAr+レーザの波長に対して吸収帯を持つNd³⁺イオンを熱源としてドープしたサンプルを作 製し、その熱源としての効果を確かめた。さらに、レーザをサンプル内部に集光して照射することにより屈 折率変化を誘起することに成功した。Mach-Zehnder干渉計による実験の結果、この誘起した屈折率変化量*An* は 2~3×10⁻³程度であった。また、この屈折率が誘起される過程に於いて、レーザ照射により温度が上昇する ことで体積が膨張する過程及びその後の急冷することにより仮想温度が異なる領域が出来る過程の二段階か らなると考えた。また、この手法を応用することで、回折格子や導波路といった光学素子の作製に成功し、 当初の目標を達成した。

4. 今後の展開と波及効果

本研究において光学デバイス用として高いポテンシャルを持った材料が開発された。今後は、実際のデバ イス開発においてのチューニングなどが必要であろう。シリカガラス系以外の透明光機能性ガラスが実現し た先にはデバイスの裾野の大きな広がりが期待できる。



Fig.1 低融点ガラス作製の反応スキーム



Fig.2 照射時間に対する位相変化 及びそのフィッティング結果



Fig.3 Nd³⁺をドープしたサンプル及びドープ していないサンプルの位相変化



Fig.4 熱発生のパワー依存性



Fig.5 照射 50 秒後の照射パ ワーと位相変化の対数・対数 プロット



Fig.6 Microscopic images of photoinduced refractive index change using 20 \times



Fig.8 サンプルをスキャンすることに より作製した屈折率変化部のライン



Fig.7 誘起屈折率変化の Mach-Zehnder 干渉計による実 験結果



Fig.9 四方を囲うことにより作製した導波路の 概念図



Fig.10 導波路伝搬光の near-field パターン



Fig. 11 作成した回折格子



Fig.12 回折格子による回折光

参考文献

- ¹ L. M. Sanford and P. A. Tick, USP no. 4,314,021(1982)
- ² W. R. Tompkin, R. W. Boyd, D. W. Hall and P. A. Tick, J. Opt. Soc. Am., B4(6)(1987)1030
- ³ C. M. Shaw and J. E. Shelby, Phys. Chem. Glasses, 29(2)(1988)49
- ⁴ X. J. Xu and D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc., 71(5)(1988)C252
- 5 新居田治樹、博士論文
- ⁶ Niida H., Takahashi M., Uchino T., Yoko T., Phys. Chem. Glasses, 43C, 416 (2002)
- ⁷ Niida H., Takahashi M., Uchino T., Yoko T., J. Mater. Res., 18, 1081(2003)
- ⁸ Takahashi M, Niida H, Tokuda Y, Yoko T, J. Non-Cryst. Solids, **326**, 524 (2003)
- ⁹ K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, and B. S. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 32, 647 (1978)
- ¹⁰ K. Miura, J. Qiu, H.Inoue, T.Mitsuyu, and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., **71**, 3329(1997)
- ¹¹ R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu, J. Non-Cryst. Solids,, 289, 228-232(2001)
- ¹² B. E., A. Saleh, M. C. Teich, "FUNDAMENTALS OF PHOTONICS", John Wiley & Sons Inc.
- ¹³ W. R. Klein and Bill D. Cook, IEEE Trans. Son. Ultra., **14**, 123-134(1967)

5. 誌上発表リスト

[1] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Structure of organic-inorganic hybrid low-melting glasses from ²⁹Si NMR and ab initio molecular orbital calculations", J. Non-Cryst. Solids, 311, 145-153 (2002), 被引用度数:3 [2] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation of organic-inorganic hybrid low melting amorphous materials through nonaqueous acid base reaction", Phys. Chem. Glasses, 43C, 416-420 (2002), 被引用度数: 3 [3] Niida, H., Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses", J. Non-Cryst. Solids, 306, 292-299 (2002)、被引用度数:3 [4] Niida, H., Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Spontaneous reduction of europium ions below 250°C in organic-inorganic hybrid low-melting phosphate glasses", J. Mater. Res., 18, 1-3 (2003), 被引用度数:1 [5] Niida, H., Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Preparation of organic-inorganic hybrid precursors O=P(OSiMe₃)_x(OH)_{3-x} for low-melting glasses", J. Ceram. Soc. Jpn., 111, 171-175 (2003), 被引用度数:0 [6] Niida, H., Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid low-melting phosphate glasses from phosphoric acid H₃PO₃", J. Mater. Res., 18, 1-3 (2003), 被引用度数: 0 [7] 高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信, "無水酸— 塩基反応を用いた有機無機ハイブリッドガラスの作 製"、NEW GLASS, 17, 8-14, (2002), 被引用度数:

不明

[8] Takahashi, M, Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, " Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", *J, Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 524-528 (2003). 被引用度数: 0

6. 口頭発表リスト

[1] Takahashi, M., Niida, H., Tokuda, Y. and Yoko,
T., "Organic-inorganic hybrid phosphate
low-melting glasses for photonics application",
XIIIth International symposium on non-oxide
glasses and new optical glasses (Pardubice,
CZECH) (2002).

[2] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、村 田靖次郎、小松紘一、"フラーレンをドープしたシ ロキサン骨格を有する低融点ガラスの作製と光物 性"、ガラスおよびフォトニクス材料討論会(横浜) (2002).

[3] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、島田良子、横
 尾俊信、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、"シロ
 キサン骨格を有する低融点ガラスにおけるフラーレンの分散特性"、日本化学会第83春季年会(東京)
 (2003).

7. 申請特許リスト なし

8. 登録特許リスト

なし

9.受賞リスト

なし

10. 報道発表リスト

なし