

ナノガラス技術の進展

武島 延仁・成田 善廣・田中 修平

Development of Nanotechnology Glasses

Nobuhito TAKESHIMA, Yoshihiro NARITA and Shuhei TANAKA

The glass has many advantages of transparency, thermal and chemical stability, and high formability. Therefore, glasses are used in various fields such as optical communication, electronic equipment, building materials, medical equipment and so on. However, a large number of glass products have been occupied by low-price products such as the window. Consequently, it is expected that intensive research and developments improve the value of glass material and products. We have been investigated “nanotechnology glass,” that is nanotechnology applied glass to realize new functionality. The nanotechnology glass is created by dispersion control of ion state or precipitated particle size, heterogeneous formation after ultrafast laser pulses irradiation and submicron fabrication. In this paper, we report the development of nanotechnology glass including our results, which is about the processing of glasses by ultrafast laser pulses.

Key words: nanotechnology glass, ultrafast laser pulses, glass processing, optical elements

ガラスは紫外から近赤外領域までの広い範囲において高い透過率を示すため、広い分野において欠くことのできない材料である。また、ガラスは非常にすぐれた成形性を有しており、形状を利用することで機能性を付与することが可能である。その代表的なものが、光通信や情報家電において欠くことのできない「光ファイバー」や「レンズ」である。近年においては、ガラスの加工方法も多岐にわたっており、ミクロンレベルでのガラスの微細加工技術も確立されている。また、ガラスはさまざまな元素を溶かし込むことが可能であり、元素の特徴を生かした発光や吸収などの機能性を付与することも可能である。中世の時代から使用されているステンドグラスは、ガラス中に金属コロイドを析出させ色を発色させた可視光吸収ガラスである。このほかにも、希土類元素を添加した光ファイバーを用いた光増幅器や遷移金属元素を添加した着色ガラス、発光性イオンを添加した発光ガラスなど、添加する元素の特徴を生かしたさまざまなガラスが創製されている。さらに、ガラスを結晶化することにより機械的強度の向上や高機能化を目

指した結晶化ガラスや、すぐれた非線形性、発光など光機能性を付与することが可能な半導体微粒子分散ガラスなどがさまざまな分野において利用されている。

これまでのガラス材料は、おもにレンズや窓ガラス、光ファイバーなど受動的な材料として利用されてきた。近年、ガラス材料の付加価値を高めるために、ガラス中にイオンの状態や微粒子径などを制御して分散させる、超短パルスレーザーを照射することによりガラス中に物性の異なる領域を形成する、ナノレベルでの超微細加工を施すといったナノテクノロジーをガラスに適用した、「ナノガラス技術」の研究が進められている¹⁾。筆者らは、平成13年度より5か年の計画で、NEDO「ナノガラス技術」プロジェクト²⁾において三次元光集積回路の開発を行っている。プロジェクトの中では、ガラスの高次構造化技術の開発³⁾、微粒子分散技術の開発⁴⁾、超低損失光導波路用ガラス材料の開発⁵⁾、三次元光回路用ガラス材料の開発などをおもなテーマとして研究を進めている。また、光メモリーディスク用集光機能ナノガラスの開発も行われたが、この

研究は実用化に向けてフォーカス 21「デバイス用高機能化ナノガラスプロジェクト」として開発が進んでいる。

高次構造化技術の開発においては、ガラス表面および内部に、光学的あるいは機械的特性の異なる相を高精度に周期的に形成する技術の開発を行っている²⁾。この成果として、格子周期が光の波長と同程度で高アスペクト比である埋め込み型深溝回折格子を用いた小型の導波路型分波素子の開発に成功している³⁾。また、超短パルスレーザーによりガラス内部に異質相を形成し、ガラス表面から進展するクラックを制御することにより、ガラスが高強度化する技術の開発を行っている⁶⁾。照射するレーザーの照射条件等を検討することにより、母材の強度に比較して1.5倍以上の破壊強度が得られる可能性が明らかとなっている。この手法では、他の強化法と比較して高温を必要とせず、室温で処理することが可能である。そのほか、種々のガラス組成に対応できることや、レーザーを用いているため部分的、位置選択的な高強度化が可能となり、従来法では困難な薄板にも対応できるのではないかと期待できる⁷⁾。

超微粒子分散技術の開発においては、光・電場・圧力あるいは熱などの外部場を作用させて、ガラス中に結晶や分相を析出・誘起させる技術を開発している。また、ガラス中に金属や半導体微粒子を分散させる技術の開発を行っている²⁾。成果の一部として、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの高圧結晶化や、組成の最適化により、アサermalガラスを形成することに成功している⁸⁾。また、CdTe ナノ微粒子を作製することにより、高効率な蛍光体を実現している。CdTe ナノ微粒子は、ガラス中に固定化することにより安定性を格段に向上させることに成功しており、蛍光灯の数倍の明るさで光る蛍光体を実現した⁴⁾。

三次元光回路用ガラス材料の開発においては、高真空CVD法、多源スパッタリング法などの成膜技術により作製した、伝送損失の小さなガラス材料を形成する技術の開発を行っている。また、ガラス中に超短パルスレーザー等により、大きな屈折率差をもつ高精度な超微細パターンを光導波路として形成する技術を開発している。さらに、異質相が周期的に配列した人工結晶の中に、光の屈曲、分岐、合流を含む三次元光回路を形成する技術を開発している²⁾。成果として、超高 Δ ・低損失導波路用ガラス薄膜の形成に成功している⁹⁾。導波路を形成するガラス材料の最適化とガラス成膜の際におけるパーティクルの混入・付着を大幅に低減する技術の開発により、 $\Delta 3.2\%$ で伝搬損失0.006 dB/cmを実現した。また、大面積にわたり高寸法精度の電子線直接描画技術と、ドライエッチング技術も開発し、上記超高 Δ ・低損失導波路用ガラス薄膜に導波路を形

成することにより $\Delta 3\%$ 、伝搬損失 <0.05 dB/cmの超低損失導波路を実現した⁹⁾。

光メモリーディスク用集光機能ナノガラスの開発においては、スパッタリング法を用いてガラス薄膜中にナノレベルの大きさの結晶を均一に析出・分散・配向させ、レーザー等を用いて、可逆的な屈折率分布を誘起する集光機能層を形成して超高密度記録を可能とする、光メモリーディスク用ガラス薄膜の開発を行った²⁾。その成果として、rfスパッタリングによって作製した平均粒径10 nmのコバルト酸化物系薄膜に405 nmおよび650 nmの半導体レーザーを照射した際、屈折率の増大が観測された。屈折率変化は照射するパルス光のパワー密度によって変化し、8.2 GW/m²において約42%の屈折率変化を確認した。赤色レーザーを照射した場合には、屈折率は約10%減少することが観測された。この屈折率変化は、レーザー光を照射することにより生じるバンドフィリング効果であるということが考察され、光ディスクへの応用を目指して精力的な研究が進められている¹⁰⁾。

本稿においては、筆者らによる、超短パルスレーザーによるガラス材料の機能化に関する結果を含めた、「ナノガラス技術」の最新動向について報告する。

1. 超短パルスレーザーとガラス

超短パルスレーザーによるガラスの加工は、平成6年度から行われたERATO「平尾誘起構造プロジェクト」において研究され脚光を浴びた。超短パルスレーザーは、GW/cm²~TW/cm²と高い電場強度を得ることが可能なパルスレーザーである。この高い電場強度と物質の相互作用によって生じる多光子吸収や多光子イオン化、高温・高密度プラズマの生成やこれに伴うX線発生などの現象が報告されている¹¹⁾。また、多光子吸収の誘起により、レーザー光がガラスに吸収されない波長領域においても、集光スポットにおいてのみ加工することが可能である。したがって、ガラスのみならず、単結晶やポリマーなどさまざまな透明媒体の内部加工が検討されている。さらに、超短パルスレーザー特にフェムト秒レーザーにおいては、パルス幅がfsと短いため、熱的影響を排除することが可能である。このために、Si結晶や金属、セラミックスなどレーザー光を吸収する材料においても精度の高い加工を行うことが可能であり、精力的な研究が行われている¹²⁾。

筆者らは、フェムト秒レーザーによる加工において、非線形効果による加工と熱的效果による加工の両面のアプローチから検討を行っている。両者の影響の大きさを決める主要因は、パルスレーザーの繰り返し周波数である。図1

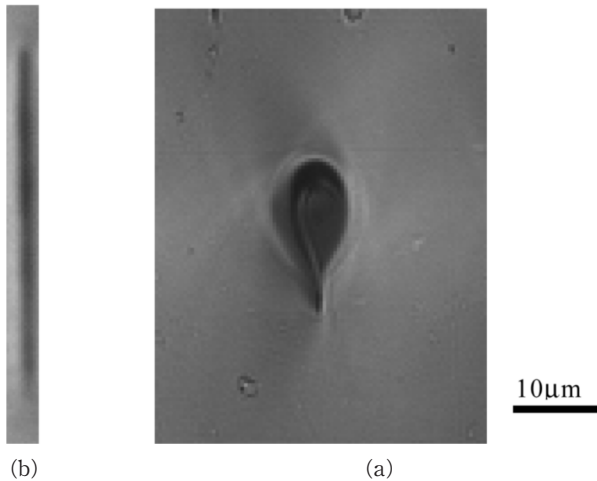


図1 異なる繰り返し周波数においてテルライトガラス中に作製したライン断面の光学顕微鏡像。(a) 1 kHz レーザー、(b) 250 kHz レーザー。

に、異なる繰り返し周波数で加工したテルライトガラスの光学顕微鏡像を示す。このライン断面形状の比較により、低繰り返しレーザーによる加工 (a) においては熱的効果が小さく、高繰り返しレーザーによる加工 (b) では熱的効果が大きいということがわかる。超短パルスレーザー照射による加工のメカニズムは、以下のように考察される。レーザーパルスをガラス内部に集光すると、非線形効果による自己収束が誘起され多光子イオン化が生じる。その後、アバランシオン化を生じプラズマが形成する。その際、ガラスの格子が振動し、熱的効果が生じるものと考えられる。この熱的効果は数マイクロ秒程度続くものと考えられ、したがって高繰り返しレーザーによる加工では熱的効果が継続している最中に次のパルスが照射されるため、熱的効果が増幅されるものと推察される。一方、低繰り返しレーザーによる加工においては、熱的効果が消失したあとに次のパルスが照射されるため、熱的効果が小さくなるものと考えられる。この推論は、銀イオンを添加したガラスにおいて、低繰り返しレーザーパルスを照射したときはカラーセンター ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Ag}^{2+}$) をおもに生じるのに対して、高繰り返しレーザーパルスを照射したときはカラーセンターと銀微粒子 ($n\text{Ag}^0$) を形成することからも支持される。また、低繰り返しレーザーにおいては、熱的効果が小さいため自己収束と自己発散がつりあい、形成したフィラメントが加工の主要素となる。そのため、一定の直径を保ってビームが伝搬し、図1 (a) のようなアスペクト比の大きな加工領域が形成されている。

このように、フェムト秒レーザーによるガラスの加工では、非線形効果による加工と熱効果による加工の両方を得

ることも可能であり、照射条件を制御することによってガラス内部にさまざまな機能性物質を形成することが可能である。

2. 超短パルスレーザーによるガラス内部への機能性領域の形成技術

現在、ガラスに機能性領域を形成する手段として、おもに熱処理法が利用されている。熱処理によりガラス中に結晶を析出させた結晶化ガラスは、高強度、高耐熱性などの機能性を付加した機能性ガラスである。結晶化ガラスは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 系結晶化ガラスの開発以来さまざまな研究者により開発が進められ、多くの結晶化ガラスが開発されている¹³⁾。しかしながら、熱処理法による結晶析出は結晶の析出位置を制御することは困難である。もし析出位置を制御することができれば、さらに付加価値を高めることが可能となる。このため、多くの研究者によって、超短パルスレーザーによるガラス内部の改質が研究されている。析出対象はおもに非線形物質であり、ガラスの内部に、これら機能性領域をレーザー照射により位置選択的に形成している。三浦らは、フェムト秒レーザーによりガラスの内部に屈折率変化を誘起し、光導波路を形成した¹⁴⁾。このような屈折率変化に関する研究は、多くの研究者により検討され、Y分岐導波路やブラッググレーティングなどさまざまな光回路が作製されている¹⁵⁾。Qiuらは、ガラス中の Eu^{3+} イオンをフェムト秒レーザー照射により Eu^{2+} へ還元させることに成功している¹⁶⁾。また、渡辺らは、 Ag^+ をドーブしたリン酸塩ガラスにフェムト秒レーザーを集光照射することにより、カラーセンターを形成できることを報告している¹⁷⁾。筆者らは、この Ag のカラーセンターを形成させる過程において高繰り返しレーザーを使用することにより、 Ag 微粒子を形成可能であることを報告した¹⁸⁾。機能性結晶を形成する技術においては、三浦らは β -BBO 結晶のような強誘電結晶をガラス内部に析出することに成功し¹⁹⁾、米崎らは BaTiO_3 および $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶をガラス内部に析出することに成功している²⁰⁾。ここで、筆者らの検討した微粒子析出についての実験結果について紹介したい。ZnS もしくは PbS を添加したシリケートガラスにフェムト秒レーザーを集光照射することにより、図2に示すような屈折率が大きく変化した領域を形成した。この領域を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、図3に示すように大きさ約 60 nm の Pb 粒子が形成していることが明らかとなった。この Pb 粒子の形成により、図2に示すような屈折率の 10% 以上変化した領域が生じているものと考えられる²¹⁾。また、

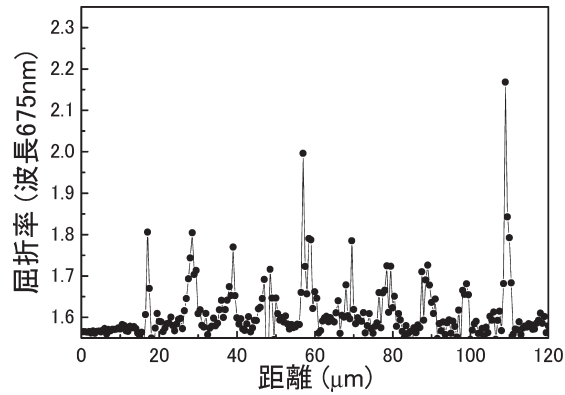
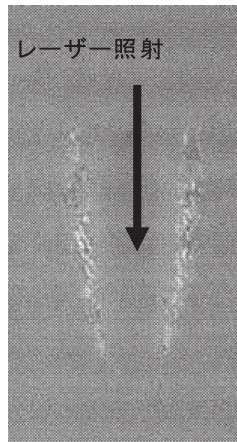


図2 レーザー照射領域断面の反射顕微鏡像と10 μm 周期ラインアレイ断面の屈折率プロフィール。

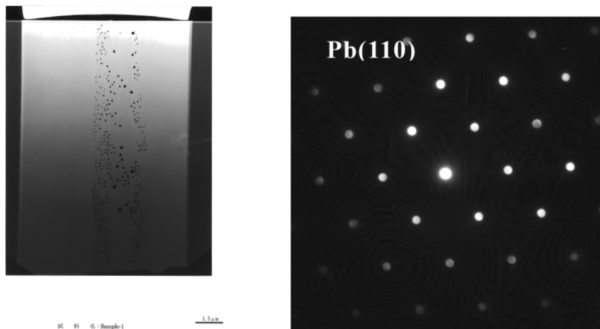


図3 レーザー照射領域の TEM 像と電子線回折像。

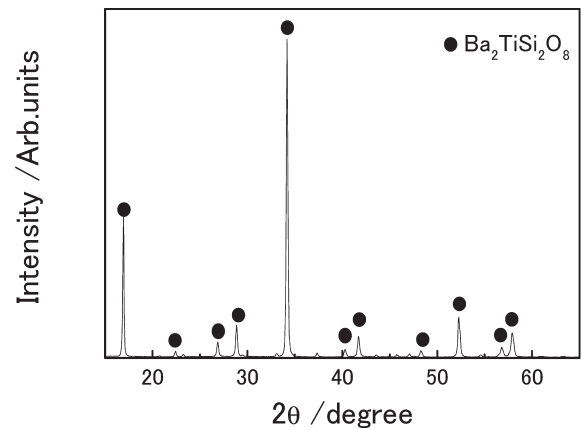


図5 作製した結晶ラインの XRD パターン。

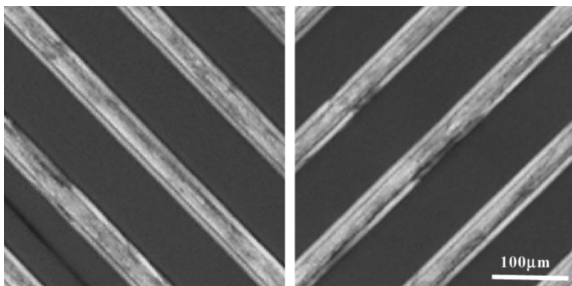


図4 BTS ガラス内部に形成した $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶ラインの偏光顕微鏡像。

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラス (BTS ガラス) に超短パルスレーザーを集光照射し、レーザー光を走査することにより100~500 nm の大きさの $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶を析出させることに成功した。作製した結晶ラインの偏光顕微鏡写真を図4に示し、結晶ラインの XRD パターンを図5に示す。BTS ガラスは最適な組成に設計することにより、きわめて高密度の結晶化を実現することが可能であり、作製された結晶化ガラスは高い非線形特性を有していることが報告されている²²⁾。筆者らは、析出結晶をコントロールする技術についても検討しており、結晶の成長方向をコン

ロールできる可能性が示唆されている。これらの技術を用いることにより、近い将来、より高機能なガラスを提供できるものと考えられる。

3. 超短パルスレーザーによる光機能性素子の形成

家電製品や通信機器は、半導体技術の進展により、面内への素子の集積化が可能となり飛躍的に発展した。現在は、光通信網の整備が急速に進み光通信が主体となっており、光学素子の飛躍的発展が期待されている。その期待のひとつが光回路の集積化であり、光回路集積化のポテンシャルを有しているのが、超短パルスレーザーによるガラス内部への三次元加工である。光導波路の三次元化により素子を超小型化することが可能となり、三次元光メモリーは記憶容量を飛躍的に増大させることが可能となる。

これらの実現に向けて、前述した機能性領域の形成などの基盤技術が検討され、それらをもとにして、光機能性素子が形成されている。山田らは、石英ガラス中にフェムト秒レーザーによるフィラメント形成技術を用いて、フレネ

ルレンズ (FZP) の形成を行っている²³⁾。ステージによりレーザー集光位置を変化させることにより、マルチレベルのFZPの形成に成功し、50%を超える回折効率を実証している。下間らは、シングルビームを石英ガラス中に集光照射し、集光点において酸素濃度が異なる周期的な構造が形成されていることを観測した²⁴⁾。周期は100 nm程度であり、ナノグレーティングとして応用が考えられる。また、河村らは、レーザー光の干渉によりガラス内部にグレーティングを形成することに成功している。約1 mJのパルスエネルギーをもつレーザー光を干渉させることにより、シングルショットで加工できることも実証している²⁵⁾。この技術により、LiF結晶中にDFBレーザーを形成できることも実証した²⁶⁾。筆者らは、先に述べたZnSやPbSを含有したガラスにおいて、近赤外領域における透過回折効率が90%を超える透過グレーティングを形成した²⁷⁾。作製した透過グレーティングの分光特性を図6に示す。平行光における測定では、近赤外領域に90%を超える透過光の減衰を観測したが、積分球を用いた全光透過スペクトル測定においてはこの減衰は観測されていない。

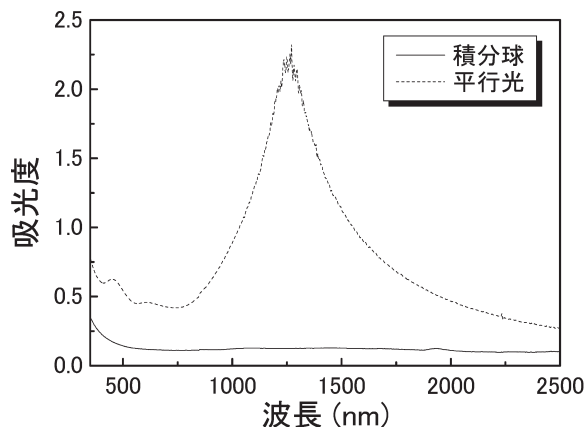


図6 作製した透過グレーティングの吸収スペクトル。

したがって、この減衰は回折によるものであると結論づけられる。この高い回折効率は、図2に示した10%を超える屈折率変化が要因となっているものと考えられる。

また、筆者らは、ZnSを添加したガラスにおいて、サブミクロンの周期を有する三次元周期構造の形成も行っている²⁸⁾。作製した構造はウッドパイル構造である。設計のX-Y周期 δ は0.6~0.8 μm 、Z周期 δZ は1.0 μm である。図7に、作製したウッドパイル構造の光学顕微鏡写真を示す。周期600 nm間での構造においては明瞭なライン&スペースが観測されているが、500 nm以下の周期構造体では、ラインとラインの重なりにより明瞭な構造を観測することができなかった。また、加工領域のZ軸方向(レーザー光の進行方向)における伸びの観察を行った結果、自己収束効果(レンズ効果)によりX-Y軸と比較して伸びが観察された。フェムト秒レーザーは非線形過程による加工法であるため、この伸びを光学的に抑制することは難しく、そのためZ軸方向の伸びに関する知見を得ることは重要である。今回は、同一パルスエネルギー下において

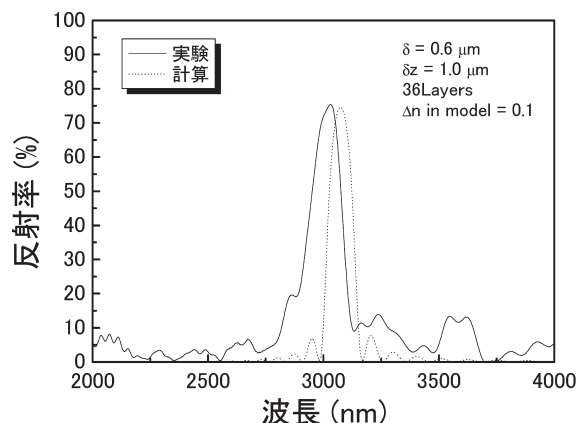


図8 ZnSドーブガラス中に作製されたウッドパイル構造の赤外領域反射スペクトル。点線はRCWA法により計算された反射スペクトル。

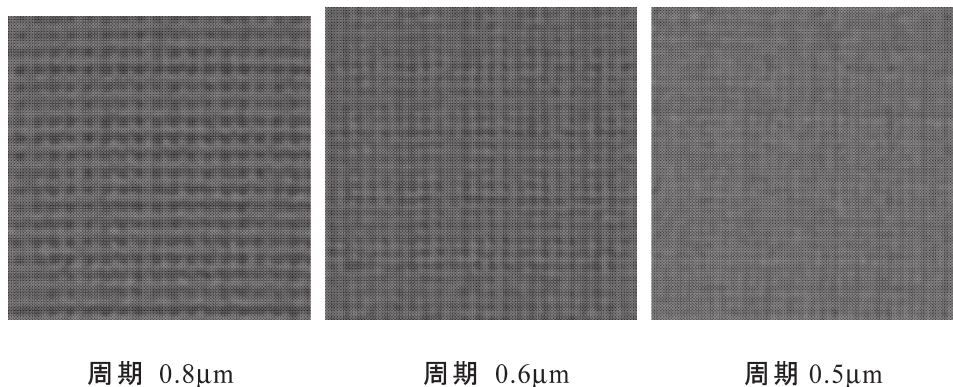


図7 400 nmのレーザー光を用いて作製したウッドパイル構造の光学顕微鏡像。

異なる深さにラインを形成し、ラインを断面方向から観察することにより、Z軸方向の伸びを考察した。加工深さが深くなると、Z軸方向の伸びも増大する傾向が観測された。さらに、Z軸方向の伸びは、X-Y方向の大きさと比較して約1.5倍程度であることが明らかとなった。このため、三次元微細周期構造を形成する際、Z軸方向の周期はX-Y方向の1.5倍程度に設計する必要があると考えられる。図8に、作製したウッドパイル構造の反射スペクトルを示す。比較のため、Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA: Diffract MOD) を用いて同条件の構造(ロッド形状, δ , δZ) を数値計算した結果も示す。波長3.0 μm に70%を超える反射バンドを観測した。実測値と計算値はよい一致を示し、三次元構造が設計通りに形成されていることを示している。また、さまざまな屈折率をもつ構造の計算結果との比較により、レーザー照射により誘起された屈折率増加は0.1であると推察された。通信波長領域において、三次元微細周期構造を応用する際にはさらなる微細化が必要であり、それに適した材料の設計および照射光学系の設計が必要不可欠である。

本稿においては、筆者らの研究結果を含めた超短パルスレーザーを用いたガラスの機能化技術、「ナノガラス技術」に関して紹介した。この技術の実用化に関しては、用途の開拓や生産性などの大きな壁を乗り越える必要がある。しかしながら、サブミクロンでのガラスの加工やイオンの制御、任意位置への結晶析出、また光機能性素子の形成など大きなメリットを有していることも事実である。今後、さらなる「ナノガラス技術」の発展により、ガラス産業界の活性化の一翼を担っていきたいと考えている。

本研究を行うにあたり、多大なご協力をいただいた京都大学平尾一之教授に感謝申し上げます。また、ガラスサンプルの提供や測定において協力いただいた岡本硝子株式会社に感謝いたします。本研究は、ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)「ナノガラス技術」の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託を受けて行われた。

文 献

- 1) 平尾一之：“ナノガラスシンポジウムに向けて”，*New Glass*, **19**, No. 3 (2004) 53-55.
- 2) 柳澤 修：“国家プロジェクト「ナノガラス技術プロジェクト」の紹介”，*New Glass*, **16**, No. 4 (2001) 27-32.
- 3) T. Nakazawa, S. Kittaka, K. Tsunetomo, K. Kintaka, J. Nishii and K. Hirao: “Compact and monolithic CWDM demultiplexer using high-spatial-frequency transmission grating buried in slab waveguide,” *Opt. Lett.*, **29** (2004)

- 1188-1190.
- 4) C. Li, M. Ando and N. Murase: “Preparation and characterization of glass embedding photoluminescent CdTe nanocrystals,” *J. Non-Cryst. Solids*, **342** (2004) 32-38.
- 5) J. Kageyama, Y. Akita, K. Kintaka, J. Nishii and K. Hirao: “Transmission loss characteristics of SiN waveguides fabricated by liquid source PECVD,” *XX International Congress on Glass*, O-16-015 (Kyoto, Sept. 2004).
- 6) T. Iwano, S. Tanaka and K. Hirao: “Effect of femtosecond laser irradiation conditions on strength improvement of the soda lime silicate glass,” *XX International Congress on Glass*, P-16-030 (Kyoto, Sept. 2004).
- 7) 岩野隆史：“高強度化ナノガラス技術”，機能性ナノガラスの最新技術と応用，平尾一之，田中修平，西井準治監修（シーエムシー出版，2003）pp. 116-132.
- 8) Y. Himei, T. Nagakane, A. Sakamoto, N. Kitamura, J. Nishii and K. Hirao: “Athermalization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses with nano-scale crystallization,” *XX International Congress on Glass*, O-16-006 (Kyoto, Sept. 2004).
- 9) 井本克之：“超高 Δ ・低損失導波路用ガラス薄膜と光回路形成技術”，*New Glass*, **19**, No. 3 (2004) 67-75.
- 10) 山本浩貴：“光メモリディスク用光機能ナノガラス”，機能性ナノガラスの最新技術と応用，平尾一之，田中修平，西井準治監修（シーエムシー出版，2003）pp. 206-227.
- 11) B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore and M. D. Perry: “Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 2248-2251.
- 12) M. Li and X. Liu: “Femtosecond laser micromachining of Si-on- SiO_2 for photonic bandgap crystal fabrication,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 3476-3477.
- 13) 小松高行：“総論：結晶化ガラスにおける新たな展開”，*New Glass*, **20**, No. 3 (2005) 3-8.
- 14) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugioka and K. Hirao: “Writing waveguides in glass with a femtosecond laser,” *Opt. Lett.*, **21** (1996) 1729-1731.
- 15) C. Florea and K. A. Winick: “Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses,” *J. Lightwave Technol.*, **21** (2003) 246-253.
- 16) J. Qiu, K. Kojima, K. Miura, T. Mitsuyu and K. Hirao: “Infrared femtosecond laser pulse-induced permanent reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in a fluorozirconate glass,” *Opt. Lett.*, **24** (1999) 786-788.
- 17) Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio and T. Tsuchiya: “Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag^+ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2001) 2125-2127.
- 18) N. Takeshima, Y. Kuroiwa, Y. Narita, S. Tanaka and K. Hirao: “Precipitation of silver particles by femtosecond laser pulses inside silver-ion doped glass,” *J. Ceram. Soc. Jpn. (Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue)*, **112** (2004) S887-S890.
- 19) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu and K. Hirao: “Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses,” *Opt. Lett.*, **25** (2000) 408-410.
- 20) Y. Yonesaki, K. Miura, R. Araki, K. Fujita and K. Hirao: “Precipitation of second-order nonlinear optical crystals inside silicate glasses by femtosecond laser irradiation,” *XX International Congress on Glass*, O-08-013 (Kyoto, Sept. 2004).
- 21) N. Takeshima, Y. Kuroiwa, Y. Narita, S. Tanaka and K. Hirao: “Fabrication of a periodic structure with a high

- refractive-index difference by femtosecond laser pulses,” *Opt. Express*, **12** (2004) 4019-4024.
- 22) Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu: “Second-order optical nonlinear and luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystallized glass,” *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 09111.
- 23) K. Yamada, W. Watanabe, Y. Li, K. Itoh and J. Nishii: “Multilevel phase-type diffractive lenses in silica glass induced by filamentation of femtosecond laser pulses,” *Opt. Lett.*, **29** (2004) 1846-1848.
- 24) Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu and P. G. Kazansky: “Formation of nano-grating inside silica glasses by using single femtosecond laser beam,” *XX International Congress on Glass*, O-16-004 (Kyoto, Sept. 2004).
- 25) K. Kawamura,, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono: “Holographic writing of volume-type microgratings in silica glass by a single chirped laser pulse,” *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1137-1139.
- 26) K. Kawamura, D. Takamizu, T. Kurobori, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: “Femtosecond-laser-encoded distributed-feedback color center laser in lithium fluoride single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, **19** (2004) 311-313.
- 27) N. Takeshima, Y. Kuroiwa, Y. Narita, S. Tanaka and K. Hirao: “Fabrication of high-efficiency diffraction gratings in glass,” *Opt. Lett.*, **30** (2005) 352-354.
- 28) N. Takeshima, Y. Narita, T. Nagata, S. Tanaka and K. Hirao: “Fabrication of photonic crystals in ZnS-doped glass,” *Opt. Lett.*, **30** (2005) 537-539.

(2005年10月7日受理)