

# 光機能結晶化ガラス

小松 高行・紅野 安彦・藤原 巧

## Optical Functional Crystallized Glasses

Takayuki KOMATSU, Yasuhiko BENINO and Takumi FUJIWARA

This paper reviews our recent research on transparent crystallized glasses. TeO<sub>2</sub>-based glasses show a prominent nanocrystallization, and surface crystallized glasses with fresnoite-type Ba<sub>2</sub>-TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystal layers indicate a large second order optical nonlinearity. A technique for the writing of crystal lines at the surface of glasses, i.e., rare-earth (samarium) atom heat processing, has been proposed, and single crystal lines consisting of nonlinear optical crystals such as  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Sm<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub> are written successfully. Transparent crystallized glasses consisting of nonlinear optical/ferroelectric crystals have a high potential for applications in photonic devices such as tunable waveguides.

**Key words:** crystallized glass, nanocrystal, laser-induced crystallization, nonlinear optical crystal, second harmonic generation, crystal line

結晶化ガラス（ガラスセラミックスともいう）は、前駆体ガラスを制御された条件のもとで熱処理を行い、所望の結晶を生成させた結晶とガラスの集合体である。結晶化ガラスの定義において、結晶量に明確な目安はなく、量子サイズ効果を示す CdS などの半導体超微粒子を含有するガラス、あるいはレーザー照射により局所的に結晶化されたガラスも、広い意味での結晶化ガラスとみなすことができる。ガラスの結晶化はまさにボトムアップ型（原子積み上げ型）の物質、材料創製プロセスであり、ガラス組成や結晶化プロセスの最適化によって、ナノから単結晶材料に至るまで結晶の形態を自在に制御することができる。さらに、ガラスを経由するために、単結晶や多結晶セラミックスでは大幅に制限されている複雑な形状（ファイバーも含む）の付与が結晶化ガラスでは可能であり、かつ透明化が比較的容易に得られるという材料学的利点を挙げることができる。結晶化による機能性発現については、2つの点を挙げることができる。1つは、機能そのものがガラス相ではなく、結晶相に由来する場合である。例えば、ガラスは原理的に二次光非線形性を発現しないが、反転対称性のな

い非線形光学結晶相を結晶化によって生成させることにより、二次光非線形性をガラスに付与できることになる。もう1つは、ガラスにおける不規則分布サイトを利用するよりも、結晶学的な規則的サイトを利用したほうが有利な場合である。例えば、希土類イオンの蛍光の量子効率、ガラス相に存在するよりも結晶相に存在する場合のほうが一般に高くなる。なお、ガラスの結晶化においては、平衡状態図にはない準安定で、かつ機能性の結晶相が出現する場合があります。セレンディピティー的な面白さを味わうことができる。

本稿では、結晶化ガラス創製の基本的原理を説明した後、光機能性ナノ結晶化ガラスと表面結晶化ガラス、およびレーザー照射によるガラス表面への結晶ラインの書き込みに関する筆者らの最近の研究を紹介する。なお、光機能に関しては、誌面の都合上、二次の光非線形性を中心にさせていただく。

### 1. 結晶化ガラス創製の基本的原理と透明性

一般に、ガラスは乱れた原子配列構造を有する過冷却液

体を冷却して作製される。ガラスは結晶と比較して熱力学的に非平衡な状態であり、原子やイオンが動くことができる温度（ガラス転移温度 glass transition temperature:  $T_g$ ）以上に加熱、保持すると、時間の差はあるが、必ず熱力学的に平衡な状態である結晶相に変わる。 $T_g$ 以上の加熱によって得られた過冷却液体では、粘度が温度とともに減少し、 $\text{Na}^+$  や  $\text{Ca}^{2+}$  などのガラス修飾イオンやガラス網目を形成する  $\text{SiO}_4$  などの構造単位の拡散や移動が顕著になり、結果として原子間の再配列が起こり、核形成および結晶成長という2段階のプロセスを経て結晶相に変わる。光学レンズなどの光機能ガラスでは、過冷却液体にしても結晶化がなかなか起こらないように組成が決定されている。一方、ガラスにはない新しい機能やガラスの弱点を改善する場合には、結晶化を積極的に起こさせて利用することになる。通常、ガラスを結晶化させるとセラミックスのような多結晶体になり、結晶界面で光が散乱され不透明になる。光機能発現を目的とする結晶化ガラスでは、透明性の確保が必須条件になる場合が多い。

ガラスマトリックス中に存在する、光の波長に比べて小さな粒子による光の散乱、すなわちレイリー散乱は、次式によって与えられる<sup>1)</sup>。

$$I(\theta) = \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{r^2} \right) \frac{8\pi^4}{\lambda^4} d^6 \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2 I_0 \quad (1)$$

ここで、 $I(\theta)$  は散乱強度、 $\theta$  は散乱角度、 $r$  は散乱中心からの距離、 $\lambda$  は光の波長、 $d$  は粒子の半径、 $M$  はマトリックスガラスと粒子の屈折率の比、 $I_0$  は入射光の強度である。小さな粒子によるレイリー散乱強度は波長の4乗に反比例しており、したがって、長波長の光よりも青色や紫外光がより強く散乱される。式(1)から、結晶化ガラスがきわめて高い透明性を得るためには、光の波長に比べて結晶粒子径が非常に小さいこと ( $d \ll \lambda$ ) が条件になる。通常、可視光域で十分に透明になるには、結晶粒子径は少なくとも 100 nm 以下が必要である。もちろん、マトリックスガラスや析出した結晶自体が光（例えば、可視光）を吸収しないことが条件である。結晶粒子径が光の波長より大きい ( $2d \geq \lambda$ )、いわゆるミー散乱の場合には、結晶とマトリックスガラスとの屈折率がきわめて近いことが条件になる。なお、粒子径が非常に大きい（数  $\mu\text{m}$ ）異方性結晶が表面のみに生成した表面結晶化ガラスでは、結晶が配向している場合があり、この場合は透明性が非常によく保たれる場合がある。また、後述するように、レーザー照射によってガラス表面に結晶ラインを書き込む場合には、結晶の高い配向性が光透過には必要になる。

## 2. 光機能性ナノ結晶化ガラス

1957年コーニング社の Stookey は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系 (LAS 系) ガラスにおいて、ガラス形状を保ったままほぼ 100% 結晶化させた結晶化ガラスの作製に成功し、さらに、この結晶化ガラスは熱膨張係数がほぼゼロであること、もとのガラスに比べて機械的強度が大きく、熱的にも電気的にもすぐれた性質を示すことを見いだした。この LAS 系の結晶化ガラスは、現在でも、実用化されている最も重要かつ代表的な結晶化ガラスとなっている。負またはゼロの熱膨張係数を示す LAS 系の結晶化ガラスは、ファイバーブラッググレーティング (FBG) の温度補償基板 (アサーマル性の確保)、液晶ディスプレイのカラーフィルター基板、大型の反射天体望遠鏡の反射ミラーブランクなどに利用されている。スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) やガーナイト ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) などのナノ結晶から成るケイ酸塩系ナノ結晶化ガラスの開発も行われており、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンなどの遷移金属イオンをナノ結晶中にドーピングさせることにより、波長可変型固体レーザー等への応用が提案されている。

ガラスは、短範囲規則構造がランダムに配列した構造をしており、反転対称性を有する光学的に等方な材料である。したがって、二次非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の値がゼロになり、原理的には第二高調波発生 (second harmonic generation: SHG) は起こらない。本来原理的に起こらない二次の光非線形性をガラスに付与する方法として、ガラスの結晶化は最も有効な方法である。強誘電性 (電気光学効果) を示すナノ結晶化ガラスの研究は、特に 1970 年代に京大の小久保らやコーニング社によって精力的に行われ、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$  などの強誘電体ナノ結晶を多量に含む透明な結晶化ガラスが開発されている。フレズノイト ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) 結晶に対応するガラスでは、核形成速度がきわめて大きく容易にナノ結晶化ガラスが得られるが、最近、フレズノイト型ナノ結晶化ガラスから明瞭な SHG が確認されている<sup>2)</sup>。

テルライト ( $\text{TeO}_2$ ) 系ガラスは、低融点、高屈折率等の特徴を有し、三次の非線形光学ガラスとして、また最近では波長分割多重伝送における光増幅用のホストガラスとして注目されている。テルライト系ガラスは  $\text{TeO}_3$  および  $\text{TeO}_4$  という特異な構造単位より成っており、これまでにガラス構造や各種物性が精力的に研究されているが、結晶化に関する研究はきわめて少ない。これまでに、筆者らにより、2種類の透明なナノ結晶化ガラス ( $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$  系と  $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{TeO}_2$  系 (Ln: 希土類)) が開発されている<sup>3,4)</sup>。前者の特徴は、ナノ結晶化ガラスから SHG

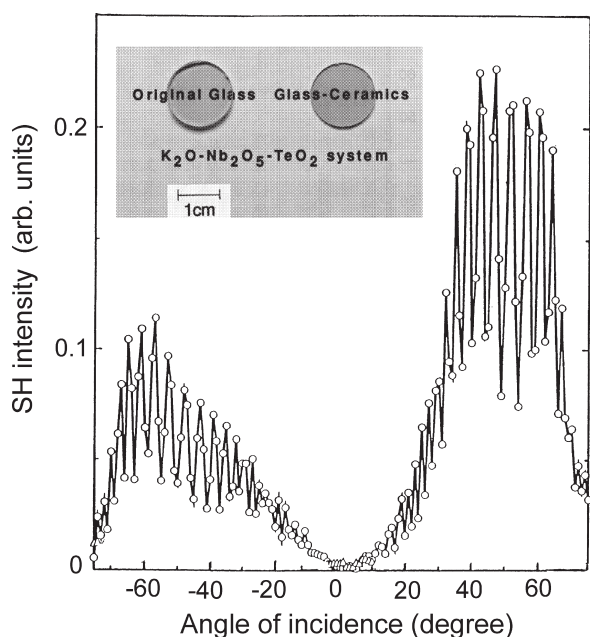


図1 15K<sub>2</sub>O·15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·70TeO<sub>2</sub> ナノ結晶化ガラスの第二高調波強度のメーカープリングパターン。

観測されることであり、後者は希土類イオンを構成成分とするナノ結晶が生成することである。15K<sub>2</sub>O·15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·70TeO<sub>2</sub> 組成のガラス ( $T_g=375^\circ\text{C}$ , 結晶化温度  $T_x=490^\circ\text{C}$ ) を2段階熱処理 (375°C, 5 h+425°C, 1 h) すると、容易に透明な結晶化ガラスが得られる<sup>3)</sup>。結晶粒の大きさは20~40 nmであり、結晶化ガラス全体にわたってナノ結晶が生成している。図1に示すように、この透明なナノ結晶化ガラスから明瞭なSHGが観測される<sup>5)</sup>。特に、表面から50 μmまでの層からは、内部に比べて非常に強いSHGが観測される。筆者らは、歪んだホタル石型構造を有する準安定結晶が生成していると考えているが、別の結晶相モデルも提案されている。なお、この15K<sub>2</sub>O·15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·70TeO<sub>2</sub> ガラスに位相マスクを介してエキシマレーザーを照射すると、図2に示すようにナノ結晶が周期的に配列した構造が作製でき、ナノ光回路等への展開が検討されている<sup>6)</sup>。また、透明なナノ結晶化ファイバーの作製も可能である<sup>7)</sup>。このナノ結晶化ガラス中のEr<sup>3+</sup>イオンのJudd-Ofeltパラメーター解析も行われており、3つのJudd-Ofeltパラメーター ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) がともにナノ結晶化することで大きく減少することから、ナノ結晶中のEr<sup>3+</sup>イオンの配位サイトの対称性は、ガラス中に比べて大きく増加していることが明らかになっている<sup>8)</sup>。

フォノンエネルギーの小さいフッ化物ガラスあるいは結晶中の希土類イオンは、高い発光効率を示すことが知られている。しかしながら、材料学的あるいは化学的信頼性においてフッ化物は酸化物に比べて劣っており、実用

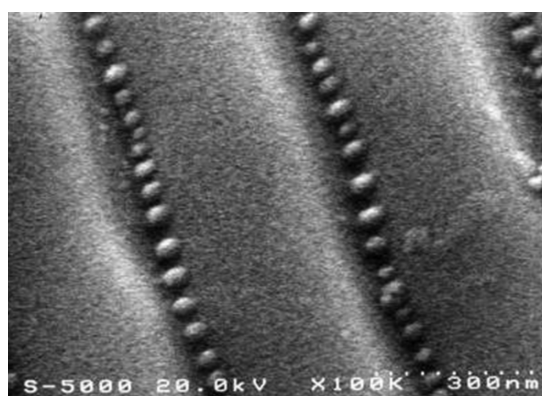


図2 レーザー光の干渉を利用して15K<sub>2</sub>O·15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·70TeO<sub>2</sub> ガラス表面に形成されたナノ結晶の規則配列構造 (粒径: 約70 nm) の走査型電子顕微鏡写真。

化への大きな障害になっている。この問題にひとつの解答を出したのが、WangとOhwakiによるオキシフルオライド系ナノ結晶化ガラスの創製である<sup>9)</sup>。彼らは、30SiO<sub>2</sub>·15AlO<sub>1.5</sub>·24PbF<sub>2</sub>·20CdF<sub>2</sub>·10YbF<sub>3</sub>·1ErF<sub>3</sub> ガラスを熱処理して、約20 nmのPb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> ナノ結晶をガラス中に析出させるとともに、Er<sup>3+</sup>イオンのグリーンあるいは赤色の非常に強いアップコンバージョン蛍光の観察に成功した。その強度は、フッ化物ガラスの2~10倍という強さであった。酸化物ガラスマトリックスにフッ化物ナノ結晶が分散しているために、ナノ結晶化ガラスとしては十分な機械的および化学的性質を有している。この研究が大きな刺激になり、その後多くのオキシフルオライド系ナノ結晶化ガラスが作製され、種々の希土類イオンの蛍光特性、ナノ結晶の詳細、伝送損失等が報告されている。

### 3. 光機能表面結晶化ガラス

ガラス表面で優先的に結晶化が起こる、いわゆる不均一核形成による表面結晶化ガラスは、多くのガラス系で一般的に起こる。光機能材料として利用する場合には、透明性の確保はもちろんのこと、いかに結晶を配向させるかが重要になる。BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>系ガラスを結晶化させると、Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 強誘電体結晶が生成した透明な表面結晶化ガラスができ、非常に大きな二次の光非線形性 ( $d_{33}=10\sim 20$  pm/V) が観測される<sup>10)</sup>。Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶の配向性が高いことから、表面結晶層に沿って光導波することも見いだされている。また、この系のガラスを強磁場中 (10 テスラ) で結晶化させることによって、表面でのBa<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶の配向がさらに高まることを見いだされている<sup>11)</sup>。透明な結晶化ガラスの中では、世界最高レベルの二次光非線形性を有することから、さまざまな光機能デバイスへの展開が期待される。

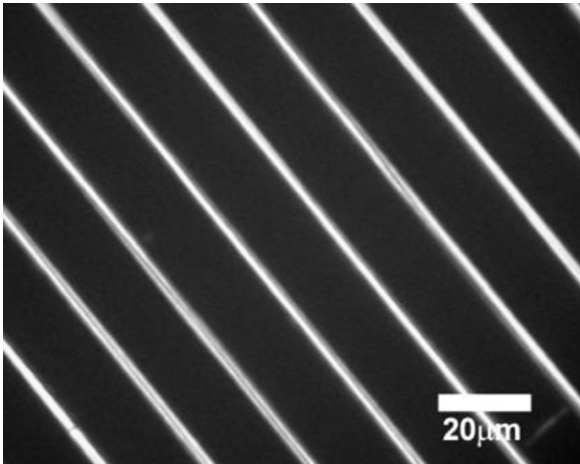


図3 10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス表面に Nd:YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して (走査速度: 10 μm/s) 書き込んだ結晶ラインの偏光顕微鏡写真。

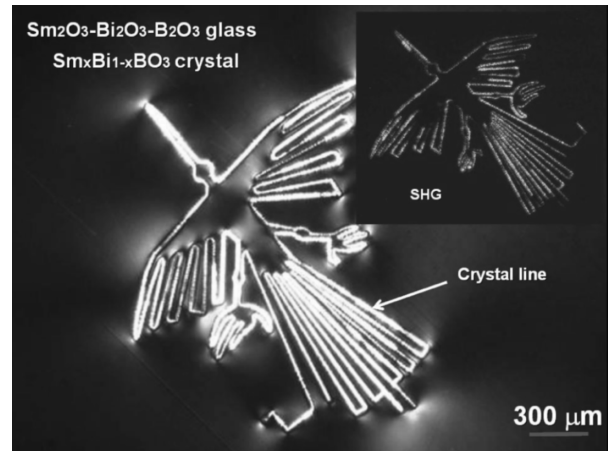


図4 8Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・37Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス表面に Nd:YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して (走査速度: 4 μm/s) 書き込んだ結晶ライン (南米ペルーのナスカの地上絵の模様) の偏光顕微鏡写真と第二高調波顕微鏡写真。

#### 4. レーザー誘起結晶化ガラス

ガラスにレーザー光を照射し、屈折率変化などの構造変化、さらにはボイド形成やアブレーションなどの構造破壊を起こさせ、ガラスにはないアクティブな機能の発現やガラスの微細加工を行う研究が非常に盛んである。すでに述べたように、TeO<sub>2</sub>系ガラスにおいてエキシマレーザーの照射によりナノ結晶の規則的な配列が実現されている<sup>6)</sup>。以下に、筆者らが取り組んでいる、連続発振型の Nd:YAG レーザー (波長: 1064 nm) を用いたガラス表面へのさまざまな光非線形性結晶ラインの書き込みについて紹介する。Sm<sup>3+</sup> や Dy<sup>3+</sup> を含んだガラスに Nd:YAG レーザーを照射すると、YAG レーザーは希土類イオンの *ff* 遷移によってガラスに吸収される。励起された電子の基底状態への緩和はほとんど非輻射であることから、吸収されたレーザーエネルギーは格子系に移動することになり、結果として希土類イオンのまわりが加熱されることになる。この手法は、原子サイズの局所的な加熱 (サマリウム原子ヒーター) を可能にする新しいレーザー加工プロセスとみなすことができ、筆者らはこのプロセスを希土類原子 (サマリウム原子) 加熱法とよんでいる<sup>12-14)</sup>。

図3に、10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・55B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス表面に、連続発振型 Nd:YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射して書き込んだ結晶ライン (0.67 W, レーザー走査速度: 10 μm/s) の偏光顕微鏡写真を示す<sup>13)</sup>。生成している結晶相は Sm<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub> であり、書き込んだ結晶ラインからは明瞭な第二高調波が観測される。図3にみられるように、レターデーション (色) が均一であることから、非常に均一な配向性の高い結晶ラインが書き込まれている可能性が高い。筆者らは、偏光マイクロラマン散乱スペクトルの測

定等から、結晶ラインは単結晶ラインに近いと考えている<sup>13,15)</sup>。図4は、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスに YAG レーザーを照射して書き込んだ、ナスカの地上絵の形をした結晶パターンである<sup>15)</sup>。さまざまな角度をもった曲がった結晶ラインを自在に書き込むことができる。屈曲部分の結晶構造については現在検討中であるが、大変興味深い。少なくとも、曲がった (角度: 30°) 結晶ラインは光導波路として機能し、光が閉じ込められることを確認している。

非線形光学結晶として有名な β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (β-BBO) についても、希土類原子加熱法を用いてガラス表面に結晶ラインを書き込むことができる<sup>14,16)</sup>。β-BBO 結晶ラインの書き込み用の母体ガラスは 10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (or Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・40BaO・50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、このガラスを通常の電気炉で熱処理すると、β-BBO 結晶がランダムに生成した結晶化ガラスができる。YAG レーザー照射で書き込んだ結晶ライン (15 本) の X 線回折パターンは (110) 面のみを示しており、β-BBO 結晶は結晶ライン成長方向に沿って *c* 軸配向している。直線偏光の入射レーザーに対して、結晶ラインを書き込んだ試料を回転させながら第二高調波 (SH) の強度を測定した結果を図5に示す<sup>16)</sup>。明瞭な回転角度依存性があると同時に、市販の *y*-カット β-BBO 単結晶とまったく同じ SH 強度パターンを示す。*y*-カット β-BBO 単結晶では、*c* 軸に対して垂直にレーザー光を入射していることになり、ガラスに書き込まれた β-BBO 結晶ラインと同じ結晶方位関係になる。また、β-BBO 結晶ラインの偏光マイクロラマン散乱スペクトルも、*y*-カット β-BBO 単結晶のスペクトルとまったく同じである。これらの結果は、YAG レーザー照射によってガラスに書き込まれた β-

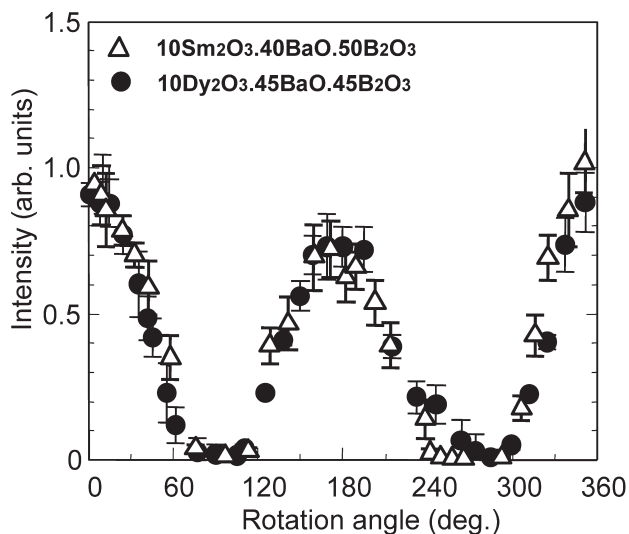


図5 YAGレーザー照射によりガラスに書き込んだ $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶ラインの第二高調波強度の直線偏光入射光とラインの相対角度依存性 (azimuthal dependence of SHG signals).

BBO結晶ラインはほぼ単結晶ラインであることを実証している<sup>16)</sup>。なお、 $\beta$ -BBO結晶では、光非線形性発現の構造的起源は[B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>の陰イオングループであり、分極方向は[B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>面内にあることから、図5で得られたような回転角度依存性が存在することになる。 $\beta$ -BBO結晶ラインの書き込みで得られた結果を、図6にまとめて模式的に示す。

レーザー照射によるガラスの結晶化の最大の魅力は、位置選択的に結晶化を起こさせることであり、フォトニック結晶や光導波路等の光波制御デバイスへの展開が現実味を帯びてきたことである。従来のガラス全体を結晶化させるという場合と異なり、一部分の結晶化であるために、選択するガラス系やガラス組成に大きな自由度が生まれたことも非常に重要である。例えば、光機能という観点からみれば、これまでは結晶化ガラス全体の透明性は常に満足する必要があったが、レーザー誘起結晶化では、誘起された結晶化部分だけの透明性(場合によっては不透明性(光の遮断))を考慮すればよいという状況が生まれる。光非線形性を示す $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を多量に含む透明なバルク状の結晶化ガラスを作製することは非常に困難であるが、上に述べたように、レーザー誘起結晶化により、容易にSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにSHGを示す $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の単結晶ラインを書き込むことができる。ガラスにレーザー照射したときに何が起るかは、もちろん使用するレーザーの種類やエネルギーおよびガラス系と組成に依存する。特に、アクティブな光機能の発現を目指す場合には、ガラス系の検討は重要と考えられ、またそのような研究の広がりがガラ

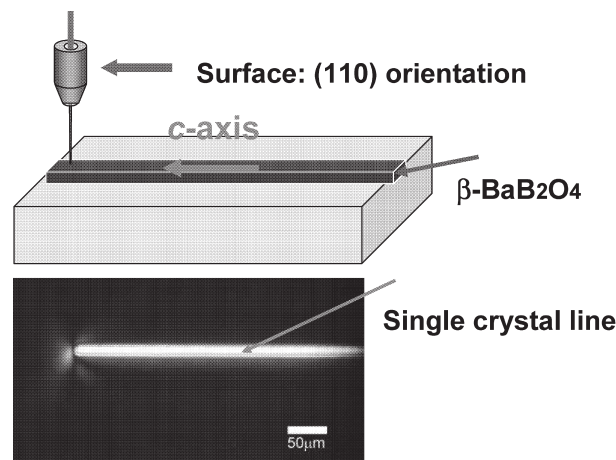


図6 YAGレーザー照射によりガラスに書き込んだ $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶ラインの偏光顕微鏡写真と結晶成長方位の模式図。

スでは可能である。Sm<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>BO<sub>3</sub>や $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>以外の $\beta'$ -Sm<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>やSr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>などの光非線形性を示す結晶ラインの書き込みも行われている<sup>17,18)</sup>。

ガラスは、光ファイバー、微小光学レンズ、極薄基板ガラス等にみられるように、現在の超高速・大容量情報通信社会を支える多様な光機能を有するキーマテリアルである。ガラスを光機能材料としてさらに高めるには、ガラスの微細加工はもちろんのこと、ガラスでは発現しえない機能、特に波長変換や電気光学効果を可能にする二次の光非線形性や強誘電性を付与する必要がある、光機能結晶化ガラスにおける大きな目標のひとつである。ガラスからのナノ結晶の生成は典型的なボトムアップ型(原子積み上げ型)のナノプロセッシング技術であり、ガラス中のナノ結晶の種類と配置を制御することによって、ナノ結晶ガラス自身がデバイスになりうる可能性をもっている。最近のレーザー誘起結晶化の研究は、ガラスの結晶化に新たな展開をもたらしている。ガラスの結晶化は、光機能材料創製プロセスとして多くの魅力と利点を有しており、結晶化ガラスへの期待はますます大きくなってきている。

## 文 献

- 1) G. H. Beall and D. A. Duke: "Transparent glass-ceramics," J. Mater. Sci., 4 (1969) 340-352.
- 2) Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu: "Second-order optical nonlinear and luminescent properties of Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-nanocrystals in glass," Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 91110-1-91110-3.
- 3) K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato and K. Matusita: "Optical properties of transparent glass-ceramics in K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses," J. Non-Cryst. Solids, 189

- (1995) 16-24.
- 4) Y. Fujimoto, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu: "Transparent TeO<sub>2</sub>-based surface and bulk crystallized glasses with lanthanide tellurite nanocrystals," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** (2001) 466-469.
  - 5) R. Sakai, Y. Benino and T. Komatsu: "Enhanced second harmonic generation at surface in transparent nanocrystalline TeO<sub>2</sub>-based glass ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2118-2120.
  - 6) T. Fujiwara, T. Honma, Y. Takahashi, Y. Benino, R. Sato and T. Komatsu: "Photonic crystallized structures in glass," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** (2004) S1161-S1167.
  - 7) N. Iwafuchi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, M. Koide and K. Matusita: *Proc. of the OSA Topical Meeting on Bragg Gratings, Poling and Photosensitivity (BGPP2005)* (2005) pp. 345-346.
  - 8) K. Naito, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu: "Judd-Ofelt parameters of Er<sup>3+</sup> in transparent TeO<sub>2</sub>-based nanocrystallized glasses," *Solid State Commun.*, **131** (2004) 289-294.
  - 9) Y. Wang and J. Ohwaki: "New transparent vitroceramics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency up-conversion," *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3268-3270.
  - 10) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu: "Large second-order optical nonlinearities of Fresnoite and its related crystals in transparent crystallized glasses," *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 3503-3508.
  - 11) N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, S. Tanaka, K. Uematsu, T. Komatsu and Y. Takahashi: "Enhancement and depression in second-order optical nonlinearity of Ba<sub>2</sub>-TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in crystallized glass prepared in a high magnetic field," *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 043515-1-043515-4.
  - 12) R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu: "YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **289** (2001) 228-232.
  - 13) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu and R. Sato: "Nonlinear optical crystal line writing in glass by yttrium aluminium garnet laser irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 892-894.
  - 14) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu: "Technique for writing of nonlinear optical single crystal lines in glass," *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2796-2798.
  - 15) R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu: "Writing of two-dimensional crystal curved lines in Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass by samarium atom heat processing," *Solid State Commun.*, **136** (2005) 273-277.
  - 16) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato and T. Komatsu: "Micro-Raman and photoluminescence spectra of Sm<sup>3+</sup>-doped β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal lines written by YAG laser irradiation in glass," *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) 1705-1710.
  - 17) M. Abe, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu and R. Sato: "Writing of nonlinear optical Sm<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystal lines in glass by samarium atom heat processing," *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 123516-1-123516-7.
  - 18) N. Chayapiwut, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu: "Synthesis of Sm<sup>3+</sup>-doped strontium barium niobate crystals in glass by samarium atom heat processing," *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 3507-3513.

(2005年10月6日受理)