# 遷移金属イオン含有ガラスの
# CW レーザーに対する光吸収機構の解明

東京科学大学　物質理工学院
助教　富田　夏奈
（2023 年度 奨励研究助成（若手研究者枠） AF-2023238-C2）

**キーワード**：レーザー加熱，ガラス，光吸収

## １．研究の目的と背景

ガラスは可視光域で透明な材料であるが、遷移金属イオンを微量に添加することで可視～近赤外の波長を持つレーザーを吸収する。近赤外光はガラス中で発光しにくいため、高い光―熱変換効率を発揮できる。母材となる酸化物ガラスは可視光～近赤外域波長を殆ど吸収しないので、遷移金属イオンの微量添加によりレーザー光の一部を透過させながら基板の内部まで加熱することができる。レーザー照射を用いてガラス基板の局所領域の構造を変化させることで、複合材料のように母材と異なる物性を持つ領域を設計・作製することができる。この時、レーザー照射に対する材料の構造変化メカニズムを理解することが機能性や制御性の向上に不可欠である。

照射するレーザーの出力や走査速度により、ガラス基板内部に生じる温度や加熱時間・冷却速度が変化する。加工手法を発展させ、多様な組成系のガラスで組織や構造、物性を制御するためには、**レーザー照射により生じる温度場の変化**を正確に知る必要がある。しかし、ガラス基板内部のレーザー吸収により生じる正確な温度変化を明らかにした研究例は非常に少ない。照射に用いるレーザーの波長や発振方法によって光の吸収機構は大きく異なり、**近赤外波長を持つ CW レーザーがガラスに吸収され、熱へと変換され伝達する機構**は未解明である。光から熱への変換効率やレーザー照射中の高温下で、ガラスは常温下とは異なる熱的・物理的性質を有することを考慮してシミュレーションを行うことで、精度良くレーザーの吸収深さや形成される組織分布を予想でき、ガラスのレーザー加工技術の精密化が見込まれる。

本研究の目的は遷移金属含有ガラス基板内部でのレーザー光吸収機構を解明することである。これにより、レーザー加熱中にガラスサンプルに生じる温度御変化を計測し、これを再現可能なシミュレーションモデルを構築する。

## ２．実験方法

### 2・1　実験装置の概要

図 1 にガラスの CW レーザー加熱に用いた光学系を示す。加熱用の照射には波長 1064 nm の Yb ファイバーレーザーを用いて 2～8 W の出力で照射を行った。レーザー光はビーム直径 4.2 mm で、コリメートしたレーザー光は直接ガラス試料に照射した。レーザー照射中のガラスの表面温度をサーモグラフィー（放射温度計）により計測した。ガラス試料は溶融急冷法を用いて作成し、厚さ 1mm 程度に切り出し鏡面状態になるまで研磨したものを用いた。ガラス試料の光吸収の波長依存性は紫外可視近赤外分光光度計により測定した。

レーザー加熱中の光吸収機構を探るため、高温下でレーザー光に対するガラスの吸光係数がどのように変化するかを調べた。外部熱源（ヒーター）でガラスを 600℃まで加熱しながらレーザー光の透過率の測定を行った。照射したレーザー光の出力は十分に弱く、レーザー照射によりガラスの温度変化は誘起されなかった。照射中のレーザー光のビームプロファイルをモニターした。

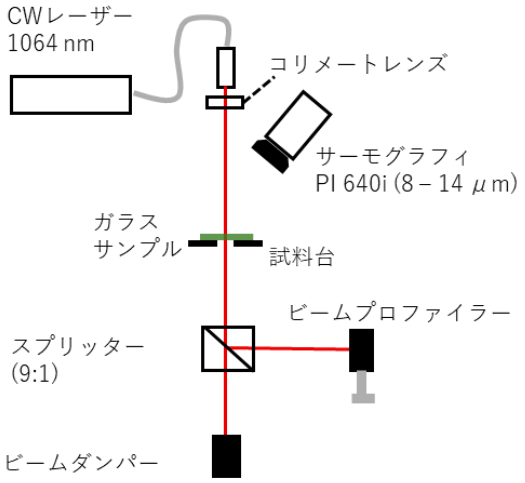



図 1　レーザー加熱実験における光学系

### 2・2　実験に用いた材料の概要

溶融急冷法で種々の組成を持つガラスを作製した。スライスして厚さ 0.8~1.0 mm の基板状にした後、研磨して鏡面状態にした。組成はナトリウムホウケイ酸塩(NBS)ガラス、ナトリウムホウ酸塩(NB)ガラス、ナトリウムケイ酸塩(NS)ガラス、アルミノホウケイ酸塩(NABS)ガラスにそれぞれレーザー吸収因子となる酸化ニッケル(NiO)を 0.3～0.8 mol%加えたものを用意した。それぞれ 1064 nm に対する吸光係数はいずれも 1～2 $cm^{-1}$ （ガラス基板の厚さが 1 mm の時、10～20%の入射光を吸収）であった。

### 2・3　温度場シミュレーションの概要

有限要素法により熱伝導方程式に基づいた温度場の経時変化を算出した。図 2 に示すようにガラス基板の中心に円柱形の熱源が設置された状態の 3 次元モデルを用いた。照射するレーザー光はコリメートした後集光しておらず、ビーム径は z 軸方向に対して一様な光を用いていた。そのため、熱源内部の熱量分布は（$x,y$ 軸方向）ビーム径を $w_0$ としたガウス分布（$z$ 軸方向）吸光係数を α としたランベルトベール則に基づく熱量（入射光強度）の減衰があるものとして、以下のように表した。

$$Q = \alpha I_z = \alpha \frac{P_z}{\pi \left(\frac{w_z}{2}\right)^2} \quad (1)$$

$$P_z = P_0 \exp(-\alpha \cdot z)$$

$$w_z = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)}$$

$\alpha$は吸収係数、$I_n$はレーザー光強度、$P_n$はレーザー出力、$w_n$はビーム径とした。レイリー長さは$z_R = \pi {w_0}^2 n/\lambda$とした。添字 n は z 軸方向の位置を表し、n=0 の時は表面（すなわち入射光）での性質を表す。

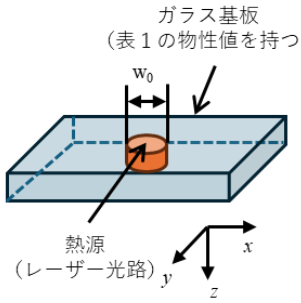



図 2　温度場の経時変化シミュレーションで用いたモデルの模式図

用いた物性パラメータを表 1 に示す [3,4]。熱容量および熱伝導率については図 3 に示すような温度依存性を与えた。

## 3．実験結果

### 3・1　レーザー照射がガラス基板に与える変化

図 4 に各種組成を持つガラス基板におけるレーザー照射中心部における温度履歴を示す。レーザーの照射出力は 7.0～7.3 W であった。各組成のガラス転移温度(Tg)を★で示した。いずれの組成においても照射開始から 20 秒程度で 600～800℃域にある最高温度に到達し、その後温度はおよそ一定となった。照射開始から最高温度に到達するまでの温度の上がり方には組成によって特徴的な差異が見られた。NS ガラスは照射時間に対して対数関数的に温度が増加した一方、他 NB, NBS, NABS においては Tg で温度上昇速度の増加が見られた。NB において最も大きな温度上昇速度の上昇が見られた。NBS においては温度上昇速度の増加が 2 回見られ、そのうち先に低温で生じた方が Tg に近い温度であった。同じ組成のガラスに対してレーザー出力を 2～8 W に変えた実験を行ったところ、最高到達温度が Tg 未満の場合、途中での温度上昇率の増加は見られず、Tg 以上に到達する場合には必ず Tg 付近での温度上昇率の増加が見られた。温度上昇率の増加度合は組成にホウ酸($B_2O_3$)を多く含むほど大きく顕著であった。

表 1　シミュレーションに用いた物性値

| 物性 | | 値 | 単位 | ref |
|---|---|---|---|---|
| 密度 | ρ | 2219 | kg/m$^3$ | 実測 |
| 定圧熱容量 | Cp (T) | 図3 | J/kg·K | Pyrex glass の測定値 [1] |
| 熱伝導率 | κ(T) | 図3 | W/m·K | |
| 放射率 | ε | 0.8 | - | 窓ガラスの測定値 [2] |
| 吸収係数（λ=1064 nm） | A (λ=1064 nm) | 200 | 1/m | 図 |
| 屈折率 | $n_r$ | 1.5 | - | [3] |
| 空気中への熱伝達係数 | h | 10 | W/m$^2$·K | [4] |

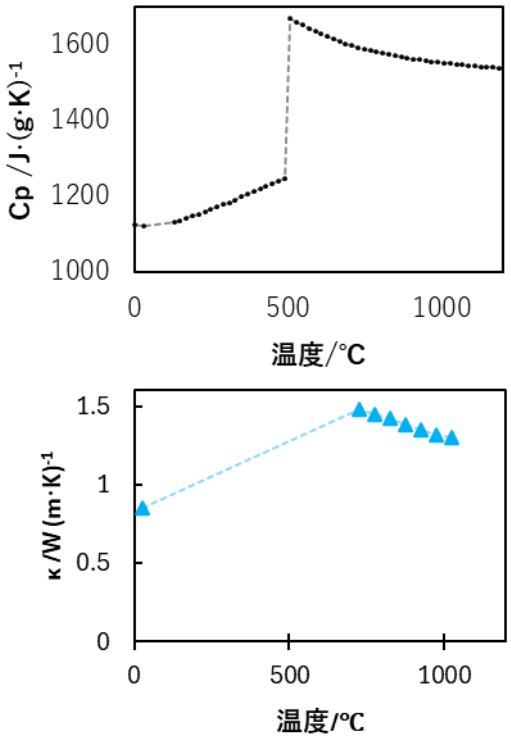



図 3　温度依存性を持つ定圧熱容量（上段）[1] および熱伝導率（下段）[2]

レーザー熱源となる遷移金属添加物を NiO 以外の CoO, CuO とした場合においても、同様の現象が見られた。同じ濃度で同程度の吸光係数を持つ NiO と CoO を比較すると、NiO において増加率がより大きく表れる傾向にあった。

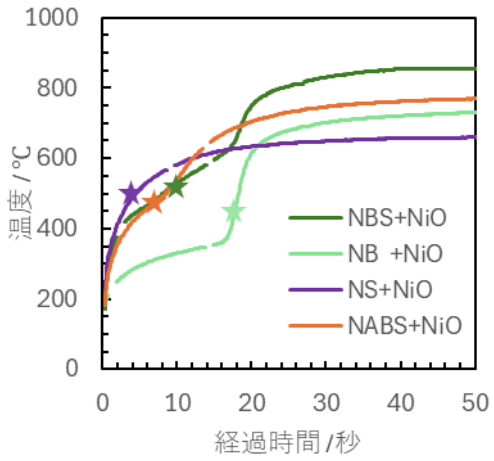



図 4　ガラス表面のレーザー照射中心における温度変化（実測）★は各種組成の持つガラス転移温度(Tg)

図 5 にレーザー照射後の NB+0.8NiO ガラス基板の様子を示す。照射中心から φ=22 mm 程度の範囲で色の変化が見られた。$Ni^{2+}$の d-d 遷移に起因する黄緑色の発色が黄色っぽく変化した。これはガラス中の $Ni^{2+}$の酸素配位数が高温下で低下した際にみられる現象と類似していた。すなわち、レーザー照射部位で温度上昇が生じ、照射後にすぐ照射を停止することで照射部位が急冷され、高温状態のガラス構造が凍結されて室温で維持されていることを意味する。図 5 下段に照射中に最高温度に到達していた際のガラス基板表面の温度分布を示す。色の変化が見られた部分の最高到達温度は約 420℃であった。ガラス基板の断面を観察したところ、内部から底面にかけても基板の変色が見られ、レーザー加熱により表面だけでなく裏面においても温度上昇が生じていたことが示唆された。

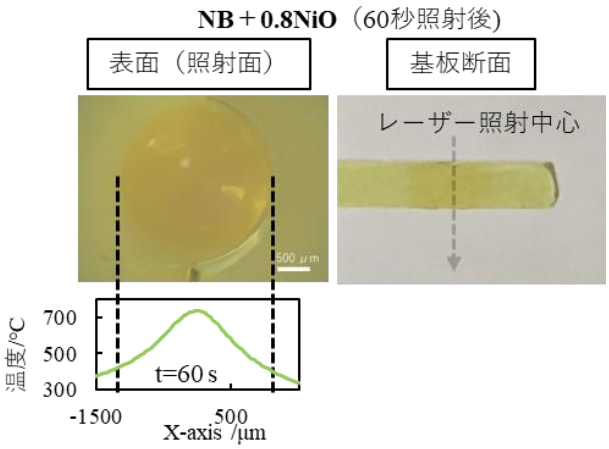



図 5　レーザー照射後の照射部位の外観と最高温度に到達していた際の温度分布

### 3・2　光吸収挙動の温度依存性

ガラス転移温度 Tg で温度上昇率が増加する原因を明らかにするため、光吸収係数の温度依存性を調べた。レーザーではなく電気炉加熱でガラスの温度を厳密に制御した状態で、波長 1064 nm のレーザー（出力 300 mW）の透過率の変化を測定した。図 6 に示す通り、透過率は温度変化に依存せず一定値を保っていた。点線で示す Tg を超えても透過率の変化はなく、図 4 で見られた温度増加率の変化は吸光係数の増加によるものではなかったことが明らかになった。

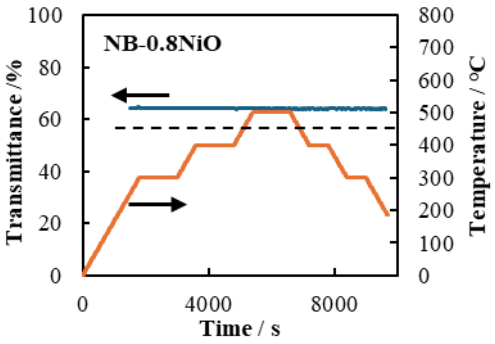



図 6　波長 1064 nm、出力 300 mW のレーザー光に対する NB-0.8NiO ガラスの透過率。点線はガラス転移温度 Tg を示す。

図 7 に NB-0.8NiO ガラスにおいて 7.3 W でのレーザー照射中の透過光のビームプロファイル変化を示す。これは図 4 における NB+NiO の測定中に記録されたものであり、経過時間から表面の温度を見積もることができる。照射開始から 12 秒間は殆どビームプロファイルに変化がなく、入射光と同様のガウス分布を形成していた。経過時間 18 秒からビームの中心の強度の低下が見られ、24 秒～33 秒にかけて中心で光の透過が見られず、リング状のビームプロファイルを形成した。ビームプロファイルに大きな変化が生じている間、表面中心部では温度上昇率の急激な増加、そして最高温度への到達が観測された。ビームプロファイルは最高温度到達直前でリング状になった後、このリングがどんどん広がり、ビームプロファイラーでは観測できなくなった。50 秒くらいから再び中心部に強度の頂点を持つプロファイルが表れた。50 秒以降において表面温度は一定であったが、ビームプロファイルは中心に最高強度を持ちながらも周囲にリングを形成するなど強度分布の経時変化が見られた。

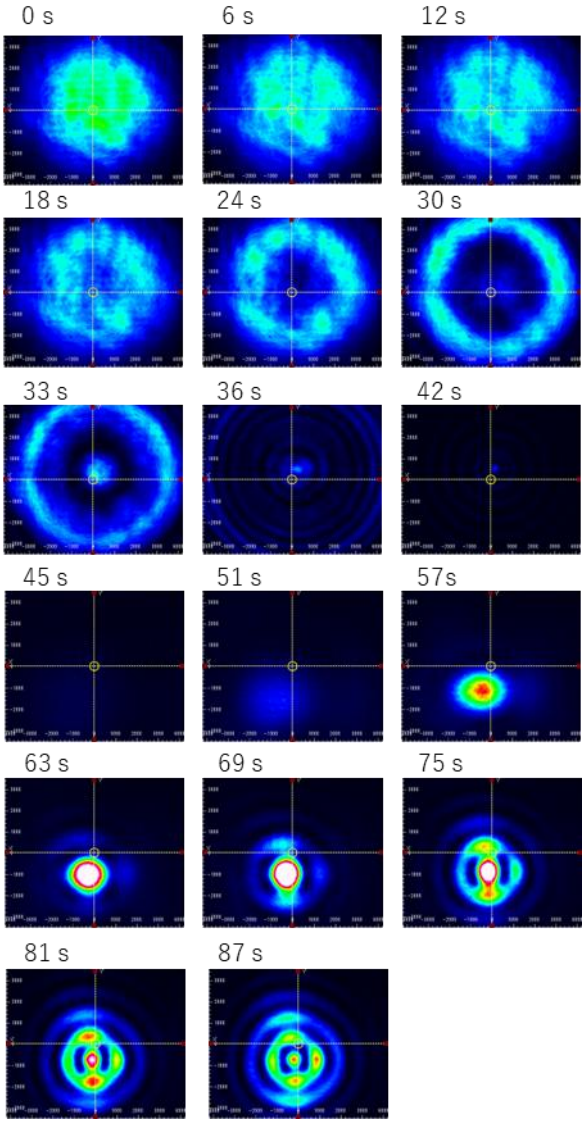



図 7　ガラス(NB＋NiO)へのレーザー照射中における透過光のビームプロファイルの変化

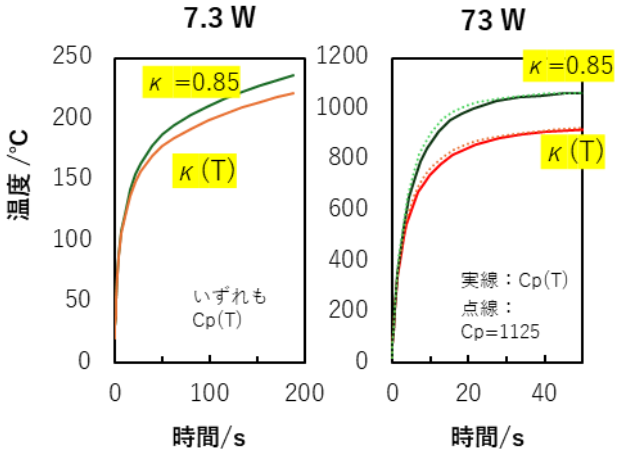



図 8　有限要素法によるレーザー照射中心におけるガラス表面の温度変化のシミュレーション結果

### 3・1　シミュレーションと実験値の比較

図 8 に有限要素法を用いた温度場の経時変化シミュレーションで得られたレーザー照射下におけるガラス表面の温度変化挙動を示す。左は図 4 の照射実験で用いた出力である 7.3 W、右はその 10 倍である 73 W で照射した場合の結果である。また、熱伝導率の温度依存性を考慮した場合(κ(T))と一定値(κ=0.85)とした場合の結果を併記した。熱伝導率は温度上昇に伴い値が増加することが報告されており、温度依存性をシミュレーションに反映させることで到達温度の抑制が確認された。また、熱容量 Cp は Tg を境に値が約 2 倍程度まで増加するが、図 8（左）に示すように到達温度への影響はわずかであった。

一方、到達温度の値については実験値と大きな差があった。実際にレーザー照射を施した場合、7.3 W の照射を 20 秒程度続けることで 700℃まで到達したが、シミュレーションでは照射開始から 200 秒経過しても 250℃までしか到達せず、その後も温度は上がり続けた。約 10 倍の照射出力を与えることで、700℃近くまで昇温した。加えて、Tg における温度上昇率の変化もみられなかった。これらの結果から、図 2 に示す今回用いたシミュレーションモデルは実際のレーザー照射中にガラス中に生じる現象を反映しきれていなかったことがわかった。

温度依存性の大きい物性はシミュレーションモデルに反映されており、温度に与える影響が最も大きい熱伝導率でも到達温度に 20%程度の差が生じるのみにとどまった。吸光係数 α は図 6 に示すように温度依存性がなく、今回のモデルでは適切な値が用いられていたと考えられる。

式(1)より、熱量に影響を与えうる要素のうち、改善の余地があるパラメータはビーム径 $w_z$ である。図 7 より実際の照射下においてはガラス基板を透過したレーザー光のプロファイルが変化し続けることから、照射中にガラス内部でビーム径 $w_z$ が変化している可能性がある。そこで同じレーザー出力でビーム径が異なった場合のモデルに対するシミュレーションを行い、実験結果と比較した。図 9 に入射するレーザー光のビーム径 $w_0$ が異なる場合の照射中心の表面温度の経時変化を示す。$w_0$ を 1/10 にするたびに 100～150℃の温度の増加が見られた。実際の照射に用いたビーム径は 4.2 mm であったが、シミュレーション結果と比較すると 1/100 程度のビーム径まで集光されていた場合と同等の温度上昇があった。ただし Tg 以上ではさらなる温度上昇が見られたことから、ガラス中でのビーム径変化だけでは説明が不可能なほどの昇温が実験的に観測されていた。

## 4．考察

レーザー加熱によるガラスの温度上昇率挙動が Tg を境に変化することが実験により確認された。このような現象の報告例はこれまでになく、特にホウ酸塩ガラスで顕著な現象であることが確認された。ただし、Tg における急激な温度上昇率の増加は物性の温度依存性によるものでは

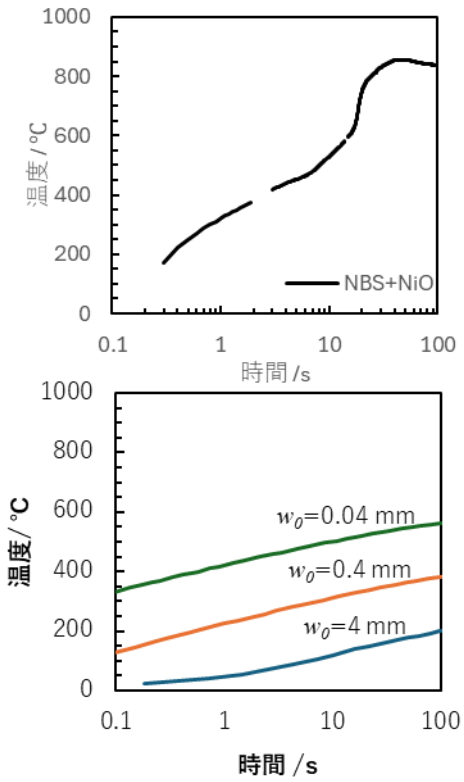



図 9　7.3 W のレーザー照射で加熱した場合の照射中心の表面温度の実測データ（上段）および入射光のビーム径 $w_0$ の値を変化させたシミュレーション結果（下段）

ないことが示された。例えば熱容量は Tg で増加するが、熱容量が大きくなると物質の温度は上がりにくくなることから温度上昇には寄与しない。また温度依存性の寄与が大きいと予想していた吸光係数は、Tg 前後で全く変化がなかった。ただし、Tg 前後では透過したレーザーのビームプロファイルの大きな変化が観測された。

これらのことから、ガラスのレーザー加熱に大きな影響を与える要素として以下の 2 点があげられる。

① ガラスが光を吸収する割合は常に一定であるが、光から熱に変換される過程の効率が Tg を境に変化した。

② 温度上昇で生じる密度変化が局所的な屈折率変化を誘起し、熱レンズ効果によりレーザー光が集光され、加熱効率が向上した。

まず①について検討する。レーザー光が $Ni^{2+}$をはじめとした遷移金属イオンの d-d 遷移の準位にある電子を励起することで光の吸収が生じる。d-d 遷移などの励起準位のエネルギーが周りのホスト材料の熱振動に伝わることをマルチフォノン緩和という。マルチフォノン緩和率はガラス組成の網目形成酸化物の種類によって決まる最大フォノン振動数に依存する。フォノンエネルギーが大きいほどより少ないフォトンでエネルギーギャップを埋めることができるため、緩和速度が早くなる [5]。最大フォノン振動数はホウ酸塩ガラスで 1350 $cm^{-1}$、ケイ酸塩ガラスで約 1000 $cm^{-1}$ である。ホウ酸塩ガラスの方がより少ないフォノン数でエネルギーを失うことができるので、よりマルチフォノン緩和による温度上昇が起きやすい。

ここで、レーザー照射中にマルチフォノン緩和率が変化する可能性を考える。ある温度でのマルチフォノン緩和率は次の式で表され、高温になるほど大きくなる温度依存性を持つことが知られている [6]。

$$\frac{W(T)}{W(0)} = \left[n\left(\frac{\omega_0}{p}\right) + 1\right]^p$$

$W(T)$は温度 T のときの緩和率、$W(0)$は 0 K のときの緩和率、n(ω)はボーズ－アインシュタイン熱的占有数、$\omega_0$はエネルギーギャップ、p は放出されるフォノン数である。ボーズ－アインシュタイン熱的占有数 n($\nu$) は $n(\nu)=[\exp(h\nu/kT)-1]^{-1}$ で表され、温度 T における周波数$\upsilon$のフォノンの占有数を示している。レーザー照射下のガラスでレーザー光の吸収量はほとんど変化しなかったが、励起されたエネルギーがマルチフォノン緩和で熱に変わる比率が高温で上昇した可能性がある。一方、酸化物ガラス中の $Ni^{2+}$は励起されたエネルギーが光に変わることはほとんどないことが知られており、その大部分が室温においても熱に変換されると考えられる。実際に昇温が観測されないほど十分に弱い 1064 nm(450 mW)のレーザー照射で可視～近赤外域の発光効率を測定したところ発光は一切見られず、室温でもほとんどの励起エネルギーが熱として消費されていることがわかった。照射出力がガラスを加熱するほど強い場合では測定可能な光学系がなかったため、確認することができなかった。ガラス転移現象によるガラスの状態変化がマルチフォノン緩和へ与える影響についてはさらなる調査が必要である。

次に②について検討する。ビームプロファイルの測定からレーザー光は内部でも吸収されているが、深くまで透過するほど光強度が減衰するので加熱される温度はガラス基板の底面よりも表面の方が高いと予想される。そのためガラス基板の表面から裏面にかけて異なる屈折率を持つ領域の面積は徐々に小さくなり、下向きの円錐形を形成する。これがアキシコンレンズのように働き、光が外側に屈折しリング状のビームプロファイルを形成したと考えられる。Tg 以上では密度変化が顕著になるため、上記のような熱レンズ効果に類似した現象が生じたと考えられる。また、ケイ酸塩ガラスは温度変化による密度（≈屈折率）の変化率がホウ酸塩ガラスよりも小さいため、熱レンズ効果が生じることなく Tg での急激な温度変化も見られなかったと考えられる。

ただし Tg 未満においても、実験ではシミュレーションで見込まれる以上の温度上昇が観測されており、これは熱レンズ効果で説明することは困難である。今後ガラスが CW レーザーを吸収し加熱する機構を十分理解するために、高強度の光照射中に生じるイオンの状態やガラス中の屈折率分布の変化を in-situ で観測する必要がある。

## ５．結論

近赤外 CW レーザーによる遷移金属含有ガラスの加熱メカニズムを明らかにするため、多様な成分系のガラスにおいてレーザー照射下での温度度変化挙動の比較を行った。ホウ酸塩ガラスではガラス転移温度を境に急激な温度上昇が生じ、加熱効率の向上が見られた。これはレーザー光の吸収・熱源となる遷移金属酸化物が NiO, CuO, CoO いずれの場合においても観測された。ただしこれはケイ酸塩を多く含むガラスでは観測されず、ホウ酸塩ガラス特有の現象であることが明らかになった。

ホウ酸塩ガラスのレーザー照射中に透過光のビームプロファイルを観察したところ、急激な温度上昇が始まると同時にビームプロファイルが円形からリング状に変化した。この結果から温度上昇に伴い熱レンズ効果のような現象が生じたことが予想される。

有限要素法を用いたシミュレーションによる温度予測は実験結果を大幅に下回りっていた。シミュレーションに物性の温度依存性を反映させても実験値に近い値を得ることはできなかった。実際のレーザー照射下では熱レンズ効果などにより加熱効率が向上した可能性があるが、ガラス転移温度以下ではこのような現象が起きる可能性は低い。今後ガラスのレーザー加熱をシミュレーションで予測可能にするためには、詳細な光吸収―熱変換機構を明らかにする必要がある。これに向けて、高強度レーザー照射下で生じる遷移金属の化学状態変化や屈折率の空間分布の観測が望まれる。

## 謝　辞

本研究は公益財団法人天田財団 2023 年度奨励研究助成（若手研究者枠）によって実施された。ここに謝意を表する。共同研究者である大井梨々花さんには実験において多大な協力を頂いたことに感謝する。産総研の北川裕貴氏は近赤外域の発光測定やディスカッションに協力を頂いたことに感謝する。

## 引用文献

1）P. Richet, M. Ali Bouhifd, P. Courtial, and C. Téqui, “Configurational heat capacity and entropy of borosilicate melts,” 1997, Journal of non-crystalline solids. doi: 10.1016/S0022-3093(96)00646-1.

2）Y. Kim and K. Morita, “Temperature dependence and cation effects in the thermal conductivity of glassy and molten alkali borates,” J. Non. Cryst. Solids, vol. 471, pp. 187–194, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.034.

3）O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, Handbook of Glass Data: Ternary Silicate Glasses Pt. C (Physical Sciences Data). Elsevier Science Ltd, 1987.

4）L. Guo, S. Geng, X. Gao, and W. Wang, “Numerical simulation of heat transfer and fluid flow during nanosecond pulsed laser processing of Fe78Si9B13 amorphous alloys,” Int. J. Heat Mass Transf., vol. 170, p. 121003, 2021, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121003.

5）C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, “Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses,” Phys. Rev. B, vol. 16, no. 1, pp. 10–20, Jul. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.10.

6）S. A. Egorov and J. L. Skinner, “On the theory of multiphonon relaxation rates in solids,” J. Chem. Phys., vol. 103, no. 4, pp. 1533–1543, 1995, doi: 10.1063/1.469775.