

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目： 基盤研究(A)
研究期間： 2007 ~ 2010
課題番号： 19206069
研究課題名 (和文) レーザー誘起原子加熱法の構築と機能性単結晶パターニング
研究課題名 (英文) Establishment of Laser-Induced Atom Heat Method and Functional Single Crystal Patterning
研究代表者
小松 高行 (KOMATSU TAKAYUKI)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号： 60143822

研究代表者の専門分野： 工学
科研費の分科・細目： 材料工学・無機材料・物性
キーワード： 機能性単結晶パターニング

1. 研究計画の概要

酸化ガラスは光ファイバーなど最先端技術やデバイスを支えるキーマテリアルである。一方、ガラスにおけるランダム構造は結晶学的には反転対称性を意味し、結晶の異方性由来する二次の非線形光学効果や強誘電性などをガラスに求めることは原理的にできない。これらの効果は光の制御や電子デバイスにとって必須であることは言うまでもなく、もし、ガラスにこれらの効果を付与することが可能になれば、ガラスは21世紀の情報通信やエネルギー・環境時代を支える更なる魅力的な材料となりうる。

本研究は、我々が開発したガラス表面の位置選択的結晶化法、すなわちレーザー誘起原子加熱法（希土類原子加熱法と遷移金属原子加熱法）を様々な機能を有する単結晶パターニング形成に展開し、一般的、汎用的技術として確立、構築すると共に、機能性材料創製に新たなブレイクスルーをもたらすことを目的とする。

具体的な目的は以下の通りである。

1. 希土類原子加熱法および遷移金属原子加熱法というレーザー誘起原子加熱法による結晶成長機構を解明する。レーザーと加熱イオンの新規な組み合わせによるレーザー誘起原子加熱法を検討する。
2. 次世代リチウム二次イオン電池用の高配向 LiFePO_4 結晶ライン集合体、ガラス基板上への高温超伝導回路パターニング、高機能 ZnO 単結晶ライン、酸フッ化物ガラスへのフッ化物単結晶ラインなどの形成、レーザー誘起構造変化と化学エッチング併用による新たな微細加工法の提案、について検討し、レ

ーザー誘起原子加熱法の一般性、汎用性、波及性を実証する。

2. 研究の進捗状況

ガラスは白金るつぼを用いた通常の熔融急冷法で作製し、除歪した後、鏡面研磨を施した。連続発振型のレーザー（例： Yb:YVO_4 レーザー、波長 1080 nm）を用いてガラス表面上に結晶ラインを形成し、偏光光学顕微鏡、共焦点レーザー顕微鏡、偏光ラマン散乱スペクトル測定、第二高調波強度等の測定によりラインの形態や結晶配向状態を調べた。

(1) 光非線形性/強弾性 β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 (RE: 希土類) を生成する新規ガラス ($\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) を開発し、レーザーによる結晶パターニングが可能であることを実証した。特に、2つの特異な結晶化（電気炉で結晶化させる場合、結晶化の進行と共に出現する自己微粉化現象と、パターニングされた結晶における屈折率の異なる領域の周期構造出現）が起こることを発見し、その機構は強弾性による自発ひずみによることを明らかにした。

(2) 酸フッ化物ガラスにおいて、 CaF_2 のナノ結晶 (粒径：~20 nm) から成る結晶ラインのパターニングに成功した。 Er^{3+} や Yb^{3+} がフッ化物ナノ結晶中に固溶し、非常に強い可視域での蛍光を示すことを明らかにし、蛍光強度の二次元マッピングや化学エッチングによる蛍光強度の変化により、レーザー照射領域での構造変化モデルを提案した。

(3) ZnO 結晶、 LiFePO_4 結晶、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 結晶、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 結晶などのラインパターニングにも成功し、形態や磁気特性を明らかにした。また、 LiNbO_3 結晶ラインでは、極めて単結晶に近い結晶のパターニングがで

き、さらにEr³⁺イオン等が結晶中に固溶することを明らかにした。

(4) レーザー照射領域のピッチを単一のライン幅よりも大幅に狭く（ラインの重ね合わせ状態）することによって、LiNbO₃およびβ'-Gd₂(MoO₄)₃において二次元平面状の結晶パターンニングに成功した。マイクロラマン散乱スペクトルおよび第二高調波強度の角度依存性から、これらの結晶は、単一のラインの場合と同様に高配向を示すことを明らかにした。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

レーザー誘起原子加熱法の適用により、様々な結晶のパターンニングに成功すると共に、ラインの形態、ラインでの結晶配向性を明らかにした。特に、適切なガラス系、ガラス組成の選択とレーザー照射条件の制御により、単にガラスを結晶化させるということではなく、単結晶に近い極めて高い配向性を有する結晶のパターンニングに成功した。本研究は当初の計画以上に進展しており、実際の結晶パターンニングにおいて多くの新たな現象が見出されている。本手法は、希土類イオンや遷移金属イオンの非輻射遷移を利用してレーザーエネルギーを有効に熱エネルギーに変化させることができる画期的な結晶成長手法であり、現在、世界のトップランナーとして研究を先導している。

4. 今後の研究の推進方策

(1) レーザー誘起結晶化機構の解明と構築：希土類/遷移金属原子加熱法というレーザー誘起原子加熱法の機構解明を引き続き行い、この技術を確認する。具体的には、レーザー誘起結晶相の透過型電子顕微鏡観察による結晶状態の解明、強弾性体β'-Gd₂(MoO₄)₃結晶ラインの二次元パターンニング、ガラス基板へのフッ化物単結晶のパターンニングなどを通して、この技術の特徴と優位性を明らかにする。

(2) レーザー誘起結晶相の電子顕微鏡観察による結晶状態の解明：これまで、本手法を用いて、様々な結晶のパターンニングに成功し、さらに、レーザー照射領域での結晶成長方向や配向状態は、主として、ラマン散乱スペクトルや第二高調波強度の角度(Azimuthal)依存性の測定により行ってきた。今後は、透過型電子顕微鏡により結晶を観察し、結晶成長方向や配向状態をより明確にする。具体的な結晶として、LiNbO₃, KNbO₃, β'-Gd₂(MoO₄), CaF₂ などを取り上げる。また、元素分析可能な電子顕微鏡を用いて、レーザー照射領域の元素分布状態を明らかにする。特に、結晶成分ではなく、

ガラスマトリックス成分 (SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃ など) がどのような分布状態をしているかを詳細に調べる。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 28 件)

① T. Honma and T. Komatsu, "Patterning of two-dimensional planar lithium niobate architectures on glass surface by laser scanning", *Optics Express*, Vol.18, pp.8019-8024, (2010). 査読有。

② F. Suzuki, T. Honma, and T. Komatsu, "Origin of periodic domain structure in Er³⁺-doped β'-(Sm,Gd)₂(MoO₄)₃ crystal lines patterned by laser irradiations in glasses", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.183, pp.909-914, (2010). 査読有

③ R. Nagai, T. Honma, and T. Komatsu, "Laser patterning of ZnO crystals on the surface of borosilicate glass", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.93, pp.658-661, (2010). 査読有

④ Y. Tsukada, T. Honma, and T. Komatsu, "Self-organized periodic domain structure for second harmonic generation in ferroelastic β'-(Sm,Gd)₂(MoO₄)₃ crystal lines on glass surfaces", *Applied Physics Letters*, Vol.94, pp.059901 /1~3, (2009). 査読有

[学会発表] (計 24 件)

① T. Komatsu and T. Honma, "Laser patterning and structural features of functional crystal lines in glass", 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, September 10-13, 2009, Iguacu Falls, Brazil, Abstract pp.133.

[図書] (計 2 件)

① 本間 剛、小松高行 (共著)、榊シーエムシー出版、“先端ガラスの産業応用と新しい加工”、(2009年)、総ページ 334.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：光変調材料およびその製造方法

発明者：小松高行、本間剛、山澤朋也

権利者：長岡技術科学大学

種類：特許

番号：特願 2009-47374

出願年月日：2009年2月27日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph/>