

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350112

研究課題名（和文） 時空間レーザー結晶化制御によるナノ構造ガラスの創製

研究課題名（英文） Photo-Induced Crystallization and Nano-Structure in Glass

研究代表者

藤原 巧 (FUJIWARA TAKUMI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10278393

研究成果の概要（和文）：

結晶化ガラスを機能材料として用いる場合、透明かつ高配向性を有するナノ結晶構造を実現することは極めて重要である。独自に開発したレーザーによるパルス的な時間制御加熱などの方法により、酸化チタン・ナノ結晶子がガラス表面に緻密に形成され新規機能構造の創製に成功した。レーザー結晶化の還元効果に着目し、白金などの金属微粒子が核となる結晶化ガラスを見出し、金属-誘電体複合ナノ結晶化ガラス構造を実現する成果を得た。

研究成果の概要（英文）：

We fabricated nano-structured glass ceramics by using nano-second pulsed laser with space selective irradiation, as a spatiotemporal modification of glass crystallization. Crystallized glass composed with Pt-TiO<sub>2</sub> nano-particles, useful for enhanced photo-generated catalysis, was realized.

交付決定額

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 6,600,000  | 1,980,000 | 8,580,000  |
| 2010年度 | 5,100,000  | 1,530,000 | 6,630,000  |
| 2011年度 | 3,100,000  | 930,000   | 4,030,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 14,800,000 | 4,440,000 | 19,240,000 |

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶化ガラス、レーザー結晶化、ナノ構造、光誘起現象、非平衡反応

## 1. 研究開始当初の背景

レーザー結晶化によって、ガラスの空間選択的な結晶化はある程度可能となったが、より先端のかつ機能的なナノスケールの規則化構造制御には、ガラス結晶化の時間的制御が不可欠である。ガラス結晶化において、通常の定常加熱や連続発振レーザー照射においては、ガラスの温度上昇は間断なく生じ、結晶化過程における核形成と結晶成長は連続して起こる。従って、結晶核の数密度の増減や、結晶サイズの制御は通常極めて困難である。この形態制御の自由度を増大させる手法として、連続照射に代わりパルスレーザー照射を用いることで、断続的な加熱・急冷による核形成のみを選択的に生成させることが可能となると考えた。これは、ガラス結晶化におけるいわば時間的なエントロピー制御に相当し、特にナノサイズの結晶粒子を緻密かつ均質に形成し得る好適な方法の一つであると考えられる (T. Fujiwara et al., *Adv. Materials Res.*, 11-12 (2006) 53-56)。レーザーによる極微細加工が、従来例のように単なる形態や密度構造変化 (切断、形孔、屈折率変化など) に留まらず、微視的ナノスケールにおける原子・分子の不規則構造から規則構造 (結晶化) への機能性発現をもたらす相変化として、空間選択的かつ結晶化挙動の時間制御を伴いながら行うことが可能となる高度なレーザー構造制御法としては、本提案による「レーザーを用いた時空間結晶化制御法」が唯一の先端的かつ実践的な手法である。

## 2. 研究の目的

新材料開発の要諦は、その基盤となる物質の構造制御に対する挑戦であるといつて過言ではない。その構造制御の中でもナノスケー

ルの構造規則性と不規則性に着目し、本研究においては、結晶化ガラスを題材として、ガラスと結晶という異なる材料である両者の利点 (機能性) を併せ持つ全く新しいナノ構造を有する材料創製とその応用展開を提案した。ベースとなるガラス (不規則/非晶質構造) の特徴と結晶 (規則構造) に由来する高機能性を同時に有する新規な革新機能材料の創製を研究目的とした。

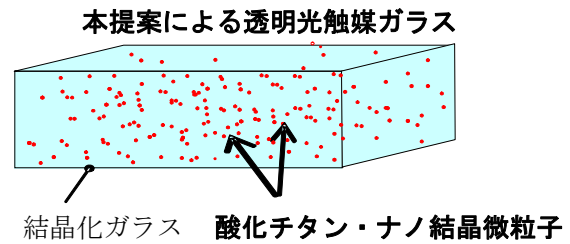
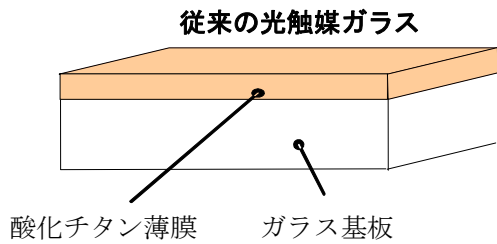
## 3. 研究の方法

本研究提案においては、この全く新しいコンセプトに基づく「時空間レーザー結晶化制御法」の応用可能性を究めるために、次のAとBの2つのアプローチを取り上げ、それらを詳細に調べた。

### A: 酸化チタン・ナノ結晶粒子を用いた高い透明性を有する光触媒材料

透明性を有する酸化チタン光触媒は、住宅やオフィスなど建材用の窓ガラスや自動車、新幹線車両、航空機などの車両用窓材にセルフクリーニング (防汚染) 機能を有する透明基板材料として極めて大きな需要がある。このような透明光触媒材料として、これまでは親水機能を有する材料 (酸化チタンフィルム) を透明基板表面にコーティングする方法が主に採られてきた。しかし、フィルムと基板を貼り付ける複合型構造では、十分な耐久性と低コスト化を実現することは困難である。

本研究では、これらの課題を一挙に解決する新材料として、透明なガラスに一体型構造として酸化チタン・ナノ結晶粒子を含有する新しい機能材料の創製を目指した。次頁に、本研究における新型光触媒材料のコンセプトを示す。



目的達成のために、本研究において次の点を明らかにした。

- (1) 酸化チタンのナノ結晶を選択的に析出するガラス系の探索
- (2) ナノ結晶化ガラスのサイズ制御と透明性の向上
- (3) ナノ結晶による透明結晶化ガラスの創製と光触媒機能の発現

B：金属-誘電体複合ナノ結晶粒子の選択的生成と評価

ナノ金属微粒子中の電子と光の相互作用である表面プラズモン共鳴や担持効果によって、巨大光非線形性や光触媒機能の促進が期待される。しかし、これらに機能性を実現するためには金属-誘電体からなる複合構造を持つナノ材料を自在に実現するプロセス・製造技術が不可欠である。従って、ガラスから選択的に金属ナノ結晶粒子を析出させ、かつ空間的に配置させることが可能となれば極めて革新的な発展をもたらすことが期待される。これらに関して明らかにした事項は次の通りである。

- (1) 金属ナノ結晶を選択的に析出するガラス系の探索
- (2) 複合ナノ結晶子のサイズ制御と透明性向上の確立

4. 研究成果

アプローチAに関して、結晶化ガラスを機能性材料として用いる場合、透明かつ高配向性を有する表面ナノ結晶構造を実現することは極めて重要である。我々が独自に開発したパルスレーザーによる加熱と加熱補助の方法による新しいプロセス技術により、酸化チタンのナノ結晶化を示すガラスに対して、表面局所的なパルス加熱と加熱補助を施すことで、粒子径 200nm 程度のナノ結晶子がガラス表面に緻密に形成されることを見出した。但し、この場合の透過率は約 30%であり、かつ結晶方位の配向性も確認されていない。

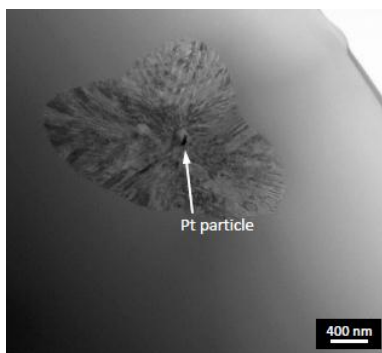
表面結晶化によって得られる結晶方位の高い配向性が、結晶成長における幾何学的選別作用に起因するものである限り、結晶粒子サイズの微小化制御による透明性の確保・両立は極めて困難なアプローチと言わざるを得ない。これはガラス結晶化の未踏領域として材料基礎科学的な課題であると同時に、応用上十分な透明性と考えられる 80%以上の透過率を機能性を損なわずに実現するという応用展開の可否を決定する重要な基本課題である。

高屈折率を有する誘電体を析出する結晶化ガラスにおいて、析出する複数の結晶相から、ガラス構造と結晶構造の次元性に着目した組成設計を行うことで、数 10 nm 程度のナノサイズで均一かつ単相の結晶化ガラスの作製に成功した。結晶化後もガラスの透明性は損なわれず (透過率約 90%)、高い透明性を有する

新規な結晶化ガラス開発を行った。

ガラス中における金属酸化物は酸素との配位状態や単結合エネルギーの大きさに依存して、ネットワーク修飾～中間～ネットワーク形成等の役割を果たしている。前駆体ガラス中における酸化ビスマスについて検討し、その平均的な結合状態を代替える酸化物の組合せとして、酸化亜鉛と酸化バリウム (ZnO+BaO) を選択し、酸化ビスマス (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に置き換えた新しいガラス系を作製した。結晶化処理により、酸化チタンが単相で析出する特性はそのままに、ビスマスフリーによる光吸収の大幅な低減を達成した。特に可視光領域における低減効果が著しく、例として、波長 0.5 μm 付近における吸収係数が従来試料の 1/10 以下に低減することを確認した。さらに、結晶化の諸条件 (温度、時間など) ならびに組成の選択を最適化することによって、チタニアのルチル相とアナターゼ相の両相を選択的に生成する条件を見出した。

酸化物結晶と金属のハイブリッド構造形成を試行し、酸化チタンや酸化亜鉛のナノ結晶に加えて、各種の機能性を発現するフレスノイト型結晶を析出するガラス系において、ビスマスや白金金属ナノ結晶粒子が同時に析出する現象を見出した。このような異相ナノ結晶構造の報告はこれまでは無く、例えばプラズモン効果による光学非線形性の増強や白金担持による光触媒効果



ガラス中に Pt が結晶核となり成長した Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 結晶 (TEM 観察)

の促進など今後の新規機能材料として大いに期待される。

5. 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 48 件)

1. Yoshihiro Takahashi, Jun Kunitomo, Kensaku Nakamura, Minoru Osada, Takumi Fujiwara, 査読有  
Soft-phonon mode observation in Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> phase above room temperature  
Applied Physics Letters, **100** (2012), 091902/1-3
2. Hirokazu Masai, Syuji Matsumoto, Takumi Fujiwara, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, 査読有  
Photoluminescent Properties of Sb-Doped Phosphate Glass  
Journal of American Ceramic Society, **95** (2012), 862-865
3. Yoshiki YAMAZAKI, Yoshihiro TAKAHASHI, Rie IHARA and Takumi FUJIWARA, 査読有  
Surface crystallization of Fresnoite-type crystallized glasses with large thickness  
Journal of Ceramic Society of Japan, **119** (2011), 757-762
4. N. Iwafuchi, M. Masai, Y. Takahashi and T. Fujiwara, 査読有  
Electro-optic measurement in glass ceramics with highly oriented crystalline layers  
Electronics Letters, **46** (2010), 69-71
5. J. S. Park, Y. Yamazaki, Y. Takahashi, S. K. Hong, J. H. Chang, T. Fujiwara, T. Yao, 査読有  
Origin of second-order nonlinear optical response of polarity-controlled ZnO films  
Applied Physics Letters, **94** (2009), 231118/1-3

[学会発表] (計 106 件)

1. Takumi Fujiwara, Nano-watt active fiber devices in electro-optic crystallized glass, 2011 SPIE Photonic West (国際会議、招待講演)、2011 年 1 月 25 日、米国、サンフランシスコ
2. Takumi Fujiwara, Electro-optic crystallized

fiber, The 17th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (国際会議、招待講演)、2010年6月13日、中国、寧波

3. Takumi Fujiwara, Functional crystallization in glass for photonic application, AEARU Advanced Materials Science Workshop (国際会議、招待講演)、2009年11月12日、韓国、釜山

[図書] (計1件)

1. H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, In Tech Publishing 社、「Ceramic Materials」(英文)、2011年、29-48 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

1. 名称：白色発光ガラス、ガラス被覆発光素子及び発光装置

発明者：正井博和、横尾俊信、藤原 巧、松本修治

権利者：京都大学、東北大学、旭硝子

種類：特許

番号：特願 2011-024190

出願年月日：2011年2月7日

国内外の別：国内

2. 名称：発光ガラス、ガラス被覆発光素子及び発光装置

発明者：藤原 巧、正井博和、高橋儀宏、松本修治

権利者：東北大学、旭硝子

種類：特許

番号：特願 2010-058198

出願年月日：2010年3月15日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ：

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 巧 (FUJIWARA TAKUMI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10278393

(2) 研究分担者

高橋 儀宏 (TAKAHASHI YOSHIHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50442728