

機関番号：13102

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

研究成果の概要(和文)：本研究は、 LiNbO_3 結晶等の機能性単結晶ラインをガラス表面にレーザー誘起原子加熱法で書き込み、形態、配向、光機能を明らかにすると共に、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。レーザー誘起原子加熱法におけるガラスの結晶化機構の解明、強弾性体 β' - $\text{Sm}_x\text{Gd}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ 結晶ラインにおける周期的な屈折率変化現象の発見とその発現機構の解明、高配向 LiNbO_3 結晶ラインにおける光導波の実証、レーザー照射と簡便な化学エッチングの組合せによる新規なガラスの微細加工法の提案、高配向二次元平面結晶パターニング法の提案等を行い、本手法が機能性単結晶パターニングの一般的、汎用的技術として展開できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to pattern functional single crystal lines such as LiNbO_3 on the glass surface using a laser-induced atom heat method and to clarify their morphology, orientation, and optical functions, giving a breakthrough in the fabrication of functional materials. The studies on the mechanism in the crystallization of glasses in the laser-induced atom heat processing, periodic refractive index changes in ferroelastic β' - $\text{Sm}_x\text{Gd}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ lines, light confinement in LiNbO_3 crystal lines, the proposal of new micro-fabrication method by a combination of laser irradiation and simple chemical etching, and highly oriented two-dimensional planar crystal patterning were carried out, and consequently, a laser-induced atom heat method was demonstrated to be a general and conventional technique for function single crystal patterning.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,800,000	4,740,000	20,540,000
2008年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2009年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
総計	36,000,000	10,800,000	46,800,000

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. 研究開始当初の背景

酸化物ガラスは光ファイバーや各種ディスプレイ用の薄板ガラス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。ガラスは、ガラス転移温度以上に加熱することによって過冷却液体という熱力学的準安定状態を比較的広い温度範囲にわたって取りうることができ、この過冷

却液体状態を自在に操作することによって新たな機能の発現が可能になる。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、結晶の異方性に由来する二次の非線形光学効果、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。我々は、ガラスにこれらの効果を付与する手法として、2種類の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）を考案し、ガラスに光機能性を示す結晶ラインのパターニングを実証してきた。本手法は、日本発の独創的な技術であり、我々のグループがこの分野で世界を先導している。本手法の更なる展開と構築が必須である。

2. 研究の目的

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)レーザー誘起原子加熱法を LiNbO_3 等の非線形光学結晶に適用し、形態、配向、光機能を明らかにして単結晶パターニングが可能であることを実証すると共に、レーザーによるガラスの結晶化機構を解明する。また、平面型二次元結晶パターニングの可能性を検討する。
- 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、高機能 ZnO 単結晶ライン、フッ化物単結晶ラインなどに展開し、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。また、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を提案する。

3. 研究の方法

レーザー照射用の前駆体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た。得られた板状の急冷試料は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： $\lambda=1080\text{ nm}$ ）を対物レンズを用いてガラス表面に集光、照射、さらに走査を行い、ガラス表面上に結晶ラインを形成させた。結晶ラインの形態観察は偏光光学顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡を用いた。結晶ラインにおける結晶相および配向性は偏光ラマン散乱スペクトル測定（東京インストルメント：ナノファインダー：励起光源 Ar^+ 488nm レーザー）と第二高調波強度のメーカープリング測定により行った。また、結晶中に固溶した希土類イオンの配位状態や発光をマイクロ蛍光スペクトル測定により調べた。

4. 研究成果

光非線形性 / 強誘電性 / 強弾性 $\beta^{\prime}\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 (RE:希土類)を生成する新規ガラスを開発し、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、次の2つの特異な結晶化が起こることを明らかにした。(1) $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを電気炉での熱処理によって結晶化させる場合、電気炉内で結晶化の進行と共に、微粉化することを見出した（自己微粉化現象と命名）。(2)自己微粉化粒子および $\beta^{\prime}\text{-(Sm,Gd)}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶ライン、いずれにおいても周期的な屈折率変化構造が出現していることを見出し、マイクロラマン散乱スペクトルや第二高調波強度も周期的に変化することを明らかにした。 $\beta^{\prime}\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶 (RE:希土類)のレーザーパターニングで出現する屈折率変化の周期構造形成を $\beta^{\prime}\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶に強弾性を低下させる Er^{3+} をドーピングすることによって、屈折率周期構造のサイズが大きくなることを確認し、周期構造出現の原因と機構を明らかにした。さらに、強弾性を示す $\beta^{\prime}\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶ライン (RE: Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+})を異なった前駆体ガラス組成でパターニングし、検討すべての RE^{3+} に対して屈折率変化の周期構造の出現を確認した（図1： Dy_2O_3 の場合の結晶ラインパターニング）。

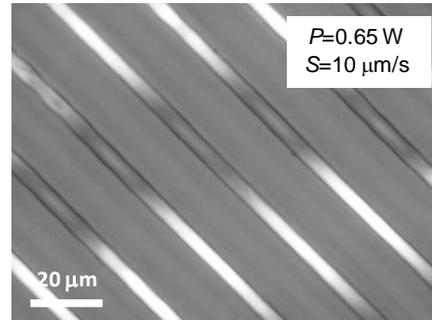


図1 Yb:YVO_4 レーザー（パワー：0.65 W、走査速度： $S=10\text{ }\mu\text{m/s}$ ）照射で得られた試料（ $22.5\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-}47.5\text{MoO}_3\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3$ ）の偏光顕微鏡写真

酸フッ化物ガラスにレーザー誘起結晶化法を適用し、 CaF_2 のナノ結晶（粒径： $\sim 20\text{ nm}$ ）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。

ZnO を多量に含む $65.5\text{ZnO}\text{-}19\text{B}_2\text{O}_3\text{-}9.5\text{SiO}_2\text{-}6\text{Sm}_2\text{O}_3$ ガラスを作製し、 Yb:YVO_4 レーザーの照射によりガラス表面上に ZnO 結晶のレーザーパターニングに成功すると共に形態を明らかにした（図2）。また、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいて、ペロブスカイト型

La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃結晶のラインパターンニングに成功し、磁気特性を明らかにした。光非線形結晶KNbO₃、Y₃Fe₅O₁₂ガーネット結晶をレーザー誘起結晶化法でパターンニングすることに成功し、この手法の一般性を実証した。

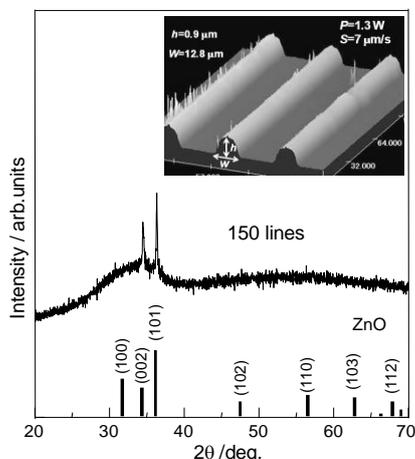


図2 Yb:YVO₄ レーザー (パワー : 1.3 W、走査速度 : $S=7 \mu\text{m/s}$) 照射で得られた試料 ($65.5\text{ZnO}-19\text{B}_2\text{O}_3-9.5\text{SiO}_2-6\text{Sm}_2\text{O}_3$) のX線回折パターンと共焦点レーザー顕微鏡写真

レーザーによる結晶パターンニングにおいて、レーザー照射条件の他に、ガラス組成の最適化が極めて重要であることを明らかにした。強誘電性LiNbO₃結晶のドットおよびラインをガラス表面上にパターンニングし、偏光ラマン散乱スペクトルで結晶の成長方位を決定した。また、結晶形態とレーザー照射条件との関係から、レーザー照射領域の温度分布 (勾配) が配向を誘起すること、また、高配向の結晶ライン形成には、核形成の確率を小さくするために、温度分布幅を狭くすることが必要であることを提案した。

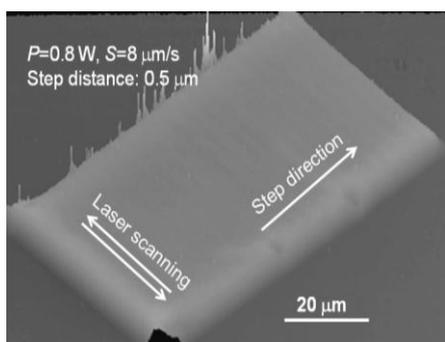


図3 Yb:YVO₄ レーザー (パワー : 0.8 W、走査速度 : $S=8 \mu\text{m/s}$ 、ステップ幅 : $0.5 \mu\text{m}$) 照射で得られた試料 ($8\text{Sm}_2\text{O}_3-42\text{BaO}-50\text{B}_2\text{O}_3$) の偏光顕微鏡写真。

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、

β' -Gd₂(MoO₄)₃、 β -BaB₂O₄結晶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 (図2 : β -Ba₂B₂O₄結晶の二次元3パターンニング)。レーザー誘起結晶化法により、ガラス表面上に二次元エピタキシャル (平面状) 結晶のパターンニングの実現可能性を提案した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 32 件) すべて査読あり

- ① L. Alkesandrov, T. Komatsu, R. Iordanov, and Y. Dimitriev, "Study of molybdenum coordination state and crystallization behavior in MoO₃-La₂O₃-B₂O₃ glasses by Raman spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.72, pp. 263-268 (2011).
- ② L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, "Structure study of MoO₃-ZnO- B₂O₃ glasses by Raman spectroscopy and formation of α -ZnMoO₄ nanocrystals", *Optical Materials*, Vol.33, pp. 839-845 (2011).
- ③ T. Komatsu, K. Koshiba, and T. Honma, "Preferential growth orientation of laser-patterned LiNbO₃ crystals in lithium niobium silicate glass", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.184, pp.411-418 (2011).
- ④ F. Suzuki, T. Honma, and T. Komatsu, "Laser patterning and morphology of two-dimensional planar ferroelastic rare-earth molybdate crystals on the glass surface", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.125, pp. 377-381 (2011).
- ⑤ K. Kioka, T. Honma, and T. Komatsu, "Formation and laser patterning of perovskite-type KNbO₃ crystals in aluminoborate glasses", *Optical Materials*, Vol.33, pp.267-274 (2011).
- ⑥ T. Inoue, T. Honma, V. Dimitrov, and T. Komatsu, "Approach to thermal properties and electronic polarizability from average single bond strength in ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.183, pp.3078-3085 (2010).
- ⑦ 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).
- ⑧ F. Suzuki, T. Honma, T. Ishibashi, T. Komatsu, Y. Doi, and Y. Hinatsu, "Synthesis and laser patterning of Bi-doped Y₃Fe₅O₁₂ crystals in germanosilicate glasses", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.71, pp.906-912 (2010).
- ⑨ T. Honma, M. Kanno, and T. Komatsu, "Laser patterning and enhanced red luminescence of CaF₂ crystal dots and lines in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped

oxyfluoride glass”, *Materials Science and Engineering B*, Vol.171, pp.25-30 (2010).

⑩ F. Suzuki, T. Honma, and T. Komatsu, “Origin of periodic domain structure in Er^{3+} -doped β' -(Sm,Gd) $_2$ (MoO $_4$) $_3$ crystal lines patterned by laser irradiations in glasses”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.183, pp.909-914 (2010).

⑪ T. Honma, Y. Tsukada, and T. Komatsu, “Two-dimensional Raman spectra for periodic domain structures in laser-patterned ferroelastic β' -(Sm,Gd) $_2$ (MoO $_4$) $_3$ crystal lines in glass”, *Optical Materials*, Vol.32, pp.443-447 (2010).

⑫ T. Honma, D. Oku, and T. Komatsu, “Formation and its mechanism of copper metal layers at surface by annealing in reduced atmosphere in CuO-Li $_2$ O-Nb $_2$ O $_5$ -SiO $_2$ glass”, *Solid State Ionics*, Vol.180, pp.1457-1462 (2009).

⑬ T. Yamazawa, T. Honma, H. Suematsu, and T. Komatsu, “Synthesis, ferroelectric and electrooptic properties of transparent crystallized glasses with Sr $_x$ Ba $_{1-x}$ Nb $_2$ O $_6$ nanocrystals”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.92, pp.2924-2930 (2009).

⑭ K. Kioka, T. Honma, T. Ishibashi, and T. Komatsu, “Laser patterning and magnetic properties of perovskite-type La $_{0.7}$ Sr $_{0.3}$ MnO $_3$ crystals on the glass surface”, *Solid State Communications*, Vol.149, pp.1795-1798 (2009).

⑮ M. Kanno, T. Honma, and T. Komatsu, “Effect of chemical etching on the surface morphology of laser-patterned lines with Er^{3+} -doped CaF $_2$ nanocrystals in oxyfluoride glass”, *Materials Research Bulletin*, Vol.44, pp.2143-2146 (2009).

⑯ Y. Tsukada, T. Honma, and T. Komatsu, “Self-powdering and nonlinear optical domain structures in ferroelastic β' -Gd $_2$ (MoO $_4$) $_3$ crystals formed in glass”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.182, pp.2269-2273 (2009).

⑰ B. H. Venkataraman, T. Fujiwara, K.B.R. Varma, and T. Komatsu, “Influence of Sm $_2$ O $_3$ doping on formation and structure of SrBi $_2$ Nb $_2$ O $_9$ nanocrystals in lithium borate glasses”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.117, pp.244-249 (2009).

⑱ N. Maruyama, T. Honma, and T. Komatsu, “Morphology design of nonlinear optical Ba $_2$ TiSi $_2$ O $_8$ crystals at the glass surface by crystallization in reduced atmosphere”, *Optical Materials*, Vol.32, pp.35-41 (2009).

⑲ M. Kanno, T. Honma, and T. Komatsu, “Two-dimensional mapping of Er^{3+} photoluminescence in CaF $_2$ crystal lines

patterned by lasers in oxyfluoride glass”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.92, pp.825-829 (2009).

⑳ Y. Tsukada, T. Honma, and T. Komatsu, “Self-organized periodic domain structure for second harmonic generation in ferroelastic β' -(Sm,Gd) $_2$ (MoO $_4$) $_3$ crystal lines on glass surfaces”, *Applied Physics Letters*, Vol.94, pp.059901/1~3 (2009).

㉑ T. Honma, N. Ito, V. Dimitrov, and T. Komatsu, “Temperature dependence of refractive index and optical basicity of transparent nanocrystallized glasses in 25K $_2$ O-25Nb $_2$ O $_5$ -50GeO $_2$ ”, *Journal of Applied Physics*, Vol.105, pp.053105/1~6 (2009).

㉒ T. Honma, M. Kusatsugu, and T. Komatsu, “Synthesis of LaF $_3$ nanocrystals by laser-induced Nd $^{3+}$ atom heat processing in oxyfluoride glasses”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.113, pp.124-129 (2009).

㉓ T. Honma, P.T. Nguyen, and T. Komatsu, “Crystal growth behavior in CuO-doped lithium disilicate glasses by continuous-wave fiber laser irradiation”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.116, pp.1314-1318 (2008).

㉔ T. Honma, N. Hirokawa, and T. Komatsu, “Micro-architecture of nonlinear optical Ba $_2$ TiGe $_2$ O $_8$ crystal dots and lines on the surface of laser-induced crystallized glasses by chemical etching”, *Applied Surface Science*, Vol.255, pp.3126-3131 (2008).

㉕ T. Honma, K. Koshiba, Y. Benino, and T. Komatsu, “Writing of crystal lines and its optical properties of rare earth ion (Er^{3+} , Sm^{3+}) doped lithium niobate crystal on glass surface formed by laser irradiation”, *Optical Materials*, Vol.31, pp.315-319 (2008).

㉖ K. Oikawa, T. Honma, and T. Komatsu, “Laser-induced crystal growth of nonlinear optical Ba $_3$ Ti $_3$ O $_6$ (BO $_3$) $_2$ on the glass surface”, *Crystal Research and Technology*, Vol.43, pp.1253-1257 (2008).

㉗ T. Komatsu and T. Honma, “Laser-induced line patterning of nonlinear optical crystals in glass. (Invited paper)”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol.14, pp.1289-1297 (2008).

㉘ M. Hirokawa, T. Honma, Y. Benino, and T. Komatsu, “Microfabrication of U-shaped groove on the glass surface by YAG laser irradiation and selective chemical etching”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, pp.2170-2175 (2008).

㉙ K. Nagamine, K. Hirose, T. Honma, and T. Komatsu, “Lithium ion conductive glass-ceramics with Li $_3$ Fe $_2$ (PO $_4$) $_3$ and YAG laser-induced local crystallization in lithium iron phosphate glasses”, *Solid State Ionics*, Vol.179,

pp.508-515 (2008).

⑩ M. Kusatsugu, M. Kanno, T. Honma, and T. Komatsu, "Spatially selected synthesis of LaF₃ and Er³⁺-doped CaF₂ crystals in oxyfluoride glasses by laser-induced crystallization", Journal of Solid State Chemistry, Vol.181, pp.1176-1183 (2008).

⑪ K. Nagamine, K. Hirose, T. Honma, and T. Komatsu, "Lithium ion conductive glass-ceramics with Li₃Fe₂(PO₄)₃ and YAG laser-induced local crystallization in lithium iron phosphate glasses", Solid State Ionics, Vol.179, pp.508-515 (2008).

⑫ M. Kusatsugu, M. Kanno, T. Honma, and T. Komatsu, "Spatially selected synthesis of LaF₃ and Er³⁺-doped CaF₂ crystals in oxyfluoride glasses by laser-induced crystallization", Journal of Solid State Chemistry, Vol.181, pp.1176-1183 (2008).

[学会発表] (計 10 件)

① T. Komatsu and T. Honma, "Morphology and optical properties of laser-patterned crystals in glasses (Invited)", 2010 Glass & Optical Materials Division Annual Meeting (The American Ceramic Society) May 16-20, 2010 Corning (USA).

② T. Komatsu, F. Suzuki, and T. Honma, "Laser patterning of two-dimensional optical crystals in glass (Invited)", The 17th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG 2010)", June 13-18, 2010 Ningbo (China).

③ T. Honma and T. Komatsu, "Writing of lithium niobate patterns on sol-gel derived Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂ film surface by laser irradiation", XXII International Congress on Glass (ICG2010)", September 20-25, 2010 Bahia (Brazil).

④ T. Honma and T. Komatsu, "Fabrication of lithium niobate patterns on Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂ glassy surface by laser irradiation", The 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), November 14~18, 2010 Osaka (Japan).

⑤ T. Komatsu, "Laser-induced crystallization and patterning of ferroelectric crystals in glass", 5th Fulrath Memorial International Symposium on Advanced Ceramics, April 8, 2009 Tokyo (Japan).

⑥ 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).

⑦ T. Komatsu and T. Honma, "Laser patterning of functional crystal lines in oxide glasses

ACS 65th Southwest Regional Meeting 2009 November 4-7, 2009 EL Paso (USA)

⑧ T. Komatsu, "Laser patterning of nonlinear optical crystal lines in glass", The 15th Meeting on Lightwave Synthesis, July 17~18, 2008 Chiba (Japan).

⑨ T. Komatsu and T. Honma, "Laser-induced growth of nonlinear optical crystals on the glass surface", Fourth Balkan Conference on Glass Science and Technology, Sep.27~Oct. 1, 2008 Varna (Bulgaria).

⑩ T. Komatsu and T. Honma, "Laser patterning of nonlinear optical single crystal lines in glasses (Invited)", Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, July 20~25, 2008 Edmonton (Canada).

[図書] (計 2 件)

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

② 本間 剛、小松高行 (共著)、"エレクトロニクス用途におけるガラスの超精密加工(技術全集)", (株)技術情報協会, 総ページ 552, 2008 年

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: リチウムイオン二次電池用正極材料およびその製造方法

発明者: 本間剛、小松高行

権利者: 長岡技術科学大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-232705

出願年月日: 2009年10月6日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

本間 剛 (HONMA TSUYOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号: 70447647