

結晶化ガラスの配向制御技術の開発

京都大学 大学院工学研究科材料科学専攻

下間 靖彦

1. はじめに

ガラスと結晶の利点を兼ね備えた結晶化ガラスは、工業的に重要な高機能セラミックス材料の一つである。一般的な結晶化ガラスは、ガラスをガラス転移温度以上に加熱し、熱力学的に安定な結晶を析出させることで作製される。この結晶化プロセスは、過冷却液体中における(1)構成原子・イオンの拡散、(2)結晶核形成、(3)結晶成長の過程を経て進行する。特に、結晶核形成過程においては、ガラス内部から核が生成する「均一核生成」と、ガラス表面や界面の核生成を利用する「不均一核生成」がある。所望の結晶を得るためには、雰囲気や温度プロファイルの精密な制御が不可欠である。結晶化ガラスのユニークな性質はガラス相と結晶相の複合化により発現するため、その性能を最大限に活用するには、結晶の種類・サイズ・析出量の制御に加え、結晶化の時空間同時制御技術や、結晶相の高次構造制御技術が求められている。一方で、レーザー照射を駆動力とした結晶化技術は、時空間同時制御が可能なアプローチとして注目されている。具体例としては、レーザーアニールによる半導体薄膜結晶の形成や、集光レーザービームの光圧による有機分子結晶の形成などが挙げられる。三浦らはフェムト秒レーザーの集光部を[1]、小松らは連続発振レーザーの照射部を[2]それぞれ熱源として、チョクラルスキー法に類する単結晶析出が可能であることを報告した。これを契機に、レーザー描画による結晶化に関する研究が盛んに行われており、近年では高配向性の結晶パターンニング[3]やアクティブ光導波路[4]の実現を目指した研究も報告されている。これまでに申請者は、Lehigh大学のグループと共同で、照射レーザー強度や描画速度の最適化により、均一な強誘電性LaBGeO₅単結晶導波路の作製に成功した[4]。さらに、レーザー照射部近傍の局所的な温度勾配と熔融領域の移動速度を最適化することで、結晶成長のダイナミクスおよび形態制御を実現している[5]。さらに最近、網目形成酸化物を含まない希土類酸化物とアルミナの2成分系ガラスにおいて、幅約100 nmの結晶析出領域が約200 nm周期で自己組織的に配列する現象を発見した[6]。通常、ガラスの結晶化は熱勾配に依存するため、点熱源に対する結晶成長は等方的となる。しかし、この現象では、ナノスケールの非晶質領域と結晶化領域の周期配列がレーザーの偏光方向に反応して配向する。同様の周期的な構造改質は、Si[7]やGaP[8]などの間接遷移型半導体においても観察されているが、その形成メカニズムは依然として未解明である。

本研究では、このようなナノスケール結晶の周期配列(ドメイン周期配列)の形成メカニズム解明を目指し、他の希土類含有二成分系ガラスよりもガラス形成範囲が狭く、結晶化しやすいAl₂O₃-Lu₂O₃ガラス[9]に着目した。析出が期待されるルテチウム・アルミニウム・ガーネット(Lu₃Al₅O₁₂)結晶は、高密度(6.73 g/cm³)、高い実効原子番号($Z_{\text{eff}}=60$)、および優れた物理的・化学的耐久性を有するため、シンチレータ材料のホストとして有望である。本研究では、熱蓄積を抑制し、ガラス-結晶ナノグレーティング構造を効率的に形成するためにバーストパルスを採用した。フェムト秒レーザーのバーストパルス照射は、熱損傷を抑えた効率的な加工技術として知られている[10]。本手法を用い、レーザー照射中における複屈折の時間変化を詳細に観察することで、その形成過程を明らかにした。

2. Al₂O₃-Lu₂O₃ ガラス

一般的な網目形成酸化物(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅等)を含まない 70Al₂O₃-30Lu₂O₃ または 70Al₂O₃-28.3Lu₂O₃-1.7CeO₂ (mol%) ガラスは、無容器レーザー溶融法により作製した。ここで、レーザー照射による超高温下(~2000°C)での自己還元に加え、無容器法による急冷によって、Ceの価数はCe⁴⁺からCe³⁺に変化してガラス中に固定される。Ce³⁺は5d-4f遷移による550 nm付近にピークを持つブロードな発光を示し、4f軌道は結晶場の影響をほとんど受けないが、5d軌道は結晶場の影響を強く受けて結晶場分裂する。長距離秩序を持たないガラス中の結晶場は不均一であるため、Ce³⁺の発光強度は結晶化に伴って増加する。したがって、本研究では、Ce³⁺の発光強度変化を結晶化の指標として利用する。出発原料としてAl₂O₃、Lu₂O₃、CeO₂粉末をアルミナ乳鉢で均一に混合した後、ペレット状にプレス成形し、1100°Cで12時間仮焼した。焼結したペレットを粉砕し、無容器レーザー溶融法に供した。約10 mgの薄片を乾燥空気(N₂: 79%, O₂: 21%)で浮遊した状態で、ZnSe レンズ(f = 254 mm)を介して100WのCO₂レーザービームを数十秒間集光して溶融した。レーザー照射を止めることで溶融試料を急冷して直径約2 mmの透明な球状試料を得た。作製した試料のガラス化を確認するため、XRD測定した。またDSC測定(昇温速度10°C/min)により、ガラス転移温度(T_g)および結晶化温度(T_x)を決定した。作製した70Al₂O₃-30Lu₂O₃試料のXRDパターンおよびDSC曲線を図1に示す。XRDパターン[図1(a)]にはブロードなピーク以外に35°付近に鋭いピークが見られ、結晶析出の可能性が示唆された。Lu₃Al₅O₁₂結晶の回折パターンとの比較から、作製したガラスには、Lu₃Al₅O₁₂結晶が析出していると考えられる。Lu₃Al₅O₁₂結晶析出による影響を評価するため、作製したガラスの透過スペクトルを測定した[図1(b)]。波長400 nm以下における透過率の低下は、ガラスのバンドギャップまたはCe³⁺の吸収によるものであるが、レイリー散乱由来の透過率低下は見られなかった。また、レーザー実験中においても明らかな散乱は観察されなかった。したがって、作製したガラス中に含まれるLu₃Al₅O₁₂結晶はわずかであり、その影響は限定的であると考えられる。DSC測定の結果[図1(c)]、作製したガラスのT_gは約890°C、T_xは約935°Cであった。

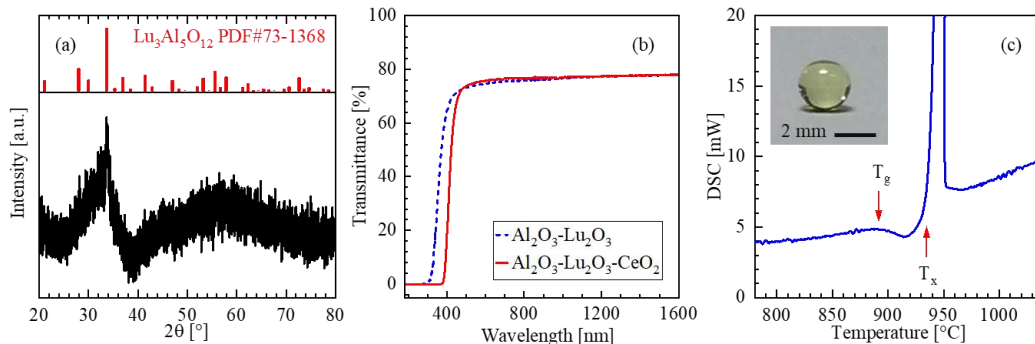


図1. 作製した Al₂O₃-Lu₂O₃ および Al₂O₃-Lu₂O₃-CeO₂ ガラス試料の(a) XRD パターン、(b) 透過スペクトル、および (c) DSC 曲線。(a)には、Lu₃Al₅O₁₂ 結晶の参照パターンを併記している。(c)の挿入図は、作製した 70Al₂O₃-30Lu₂O₃ ガラス試料の写真。

1000°C、2時間熱処理による結晶化前後の70Al₂O₃-28.3Lu₂O₃-1.7CeO₂ガラス試料の励起・発光スペクトルを図2に示す。結晶化前後で励起スペクトル、発光スペクトルともに変化し

た。結晶化前のガラス試料の励起スペクトルでは、380 nm にピークが見られたのに対し、結晶化後は 350 nm に弱いピークと 450 nm に強いピークが観察された。結晶化によるこれら 2 つの励起ピークは、それぞれ Ce^{3+} イオンの $4f \rightarrow 5d_2$ および $4f \rightarrow 5d_1$ の吸収に起因する[11]。結晶化した試料では、 Ce^{3+} イオンの $5d$ 軌道が結晶場の影響を強く受け、配位子場理論に基づいて $5d$ 状態は ${}^2T_{2g}$ と 2E_g 状態に分裂する。一方で、ガラスでは、結晶よりも配位子場が弱く、380 nm の単一ピークとなることを示唆する結果である。発光スペクトルに関しては、ガラスでは 500 nm 付近にピークを持つ広範なスペクトルであるのに対し、結晶化後は 550 nm へとレッドシフトした。この発光スペクトルは、 $5d_1$ 励起状態の電子が ${}^2F_{5/2}$ および ${}^2F_{7/2}$ 基底状態へ遷移することによって由来する[11]。結晶化前後の発光スペクトルの違いは、ガラスと比較して結晶内の CeO_8 サイトで大きな正方歪みが生じていることを示している。実際に、ガーネット構造内における CeO_8 の正方歪みの程度によって、結晶場分裂が大きくなると、蛍光ピークがレッドシフトすることが報告されている[12]。

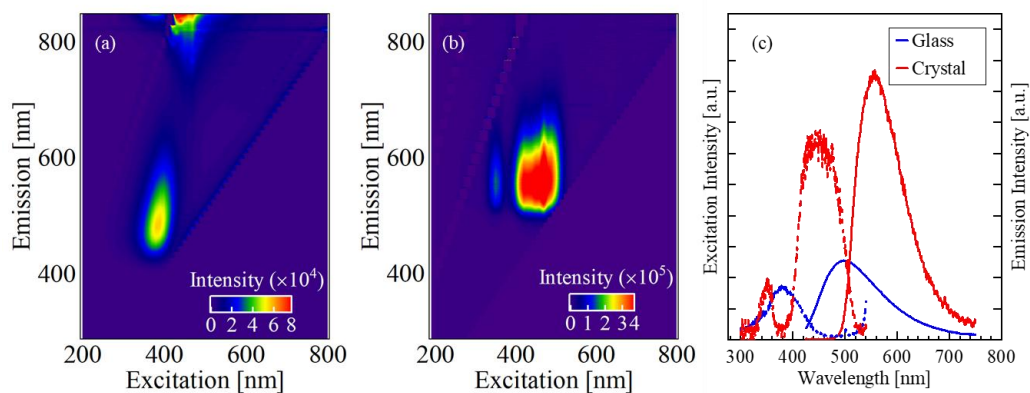


図 2. 1000°C、2 時間熱処理による $70Al_2O_3-28.3Lu_2O_3-1.7CeO_2$ ガラスの結晶化(a)前および(b)後の励起・発光等高線マップ。(c) 作製したガラスおよび結晶化したガラスの励起（破線）および発光（実線）スペクトル ($\lambda_{em}=550$ nm, $\lambda_{ex}=400$ nm)。

3. フェムト秒レーザー照射実験

作製した球状ガラス試料の上下面を光学研磨後、フェムト秒レーザー照射実験に供した。レーザー照射実験は、モード同期 Ti:サファイアレーザー（中心波長 800 nm、パルス幅 50 fs）を用いて行った。レーザーパルスは、対物レンズ（ $\times 50$ 、 $NA = 0.80$ ）を通して、試料表面から 50 μm 内部に集光照射した。パルスエネルギーは 0.8~2.4 μJ 、パルス繰り返し周波数は 10~250 kHz の範囲で調整した。レーザー描画は、試料を XYZ ステージでレーザー伝搬方向に対して垂直な方向に移動（速度 5~250 $\mu m/s$ ）させた。フェムト秒レーザー照射前後での局所構造変化を解析するため、532 nm DPSS レーザー励起による共焦点顕微ラマン分光により評価した。また、レーザー描画領域の深さまで研磨し、構造変化領域を露出させた後、FE-SEM で観察した。さらに、詳細な構造変化を解析するため、構造変化領域から FIB により小切片を切り出し、HR-TEM により観察した。バーストパルス照射実験（図 3）では、遅延発生器を用いて、元のレーザーパルス列（パルス繰り返し周波数 250 kHz、パルス間隔 4 μs ）を間引くことで実現した。実験では、総パルス数を 8,000 パルスに固定し、バースト内のパルス数 (N_{burst}) とバースト繰り返し周波数 (R_{burst}) を、それぞれ 10~200 パルス、0.1~20

kHz の範囲で変化させた。例えば、 N_{burst} 100 パルス、 R_{burst} 10 kHz のバースト列の場合、バーストパルス列間の間隔とバーストパルス列の数は、それぞれ $100 \mu s$ と 80 列になる。

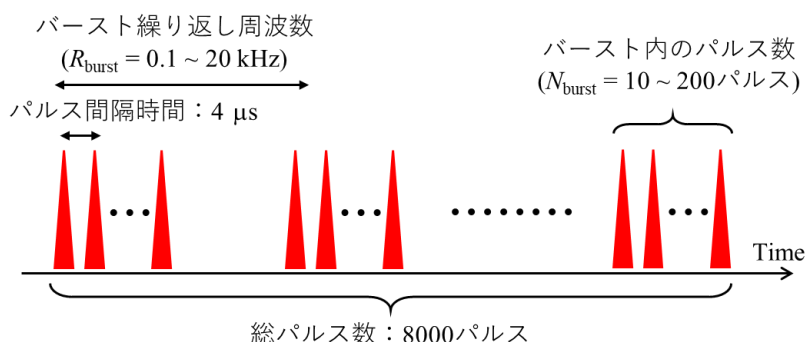


図 3. バーストパルス照射実験のパルスシーケンスの概略図。パルス間隔と総パルス数はそれぞれ $4 \mu s$ と 8000 パルスに固定し、 R_{burst} と N_{burst} を調整した。

パルス繰り返し周波数の違いによる熱蓄積の寄与を明らかにするため、熱拡散方程式[13]に基づき、様々なパルス繰り返し周波数で 50 パルス照射中における焦点の温度上昇をシミュレーションした。 $70Al_2O_3-30Lu_2O_3$ ガラス組成は $Lu_3Al_5O_{12}$ 結晶に近いので、シミュレーションでは、この結晶の物性値（熱拡散率 $0.030 \text{ cm}^2/\text{s}^2$ 、比熱 0.419 J/g K 、密度 6.71 g/cm^3 ）を用いた。焦点サイズを約 $1 \mu m$ と仮定すると、レーザー照射直後の焦点温度は $1.6 \times 10^5 \text{ K}$ と計算された。計算の結果（図 4）、20kHz 以上の場合、次のパルスが到達するまでに集光部の温度は十分に低下せず、熱蓄積された。一方、10kHz の場合は顕著な熱蓄積は見られなかった。したがって、 $70Al_2O_3-30Lu_2O_3$ ガラスにおいて熱蓄積が起こるパルス繰り返し周波数の境界は約 20 kHz と考えられる。

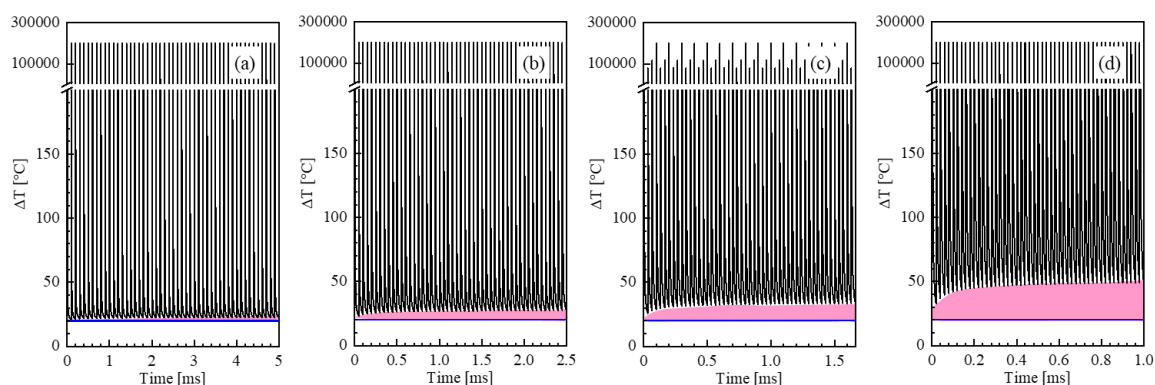


図 4. パルス繰り返し周波数が(a) 10 kHz、(b) 20 kHz、(c) 30 kHz、(d) 50 kHz のレーザーパルスを 50 パルス照射後の焦点における温度上昇 (ΔT) の変化。青色の基準線は初期温度 $20^\circ C$ 、赤色の領域は熱蓄積の目安を示している。

4. 光誘起構造変化

フェムト秒レーザー照射前後の $70Al_2O_3-30Lu_2O_3$ ガラス試料のラマンスペクトルを図 5 に示す。パルス繰り返し周波数に対するラマンスペクトル変化[図 5(a)]では、パルスエネルギー

一を $1.0 \mu\text{J}$ 、照射パルス数を 5×10^5 パルスに設定した。レーザー照射後、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶に帰属される特徴的な鋭いピークが観測され、パルス繰り返し周波数が 50 kHz 以上の場合に顕著であった。スキャン速度に対するラマンスペクトル変化[図 5(b)]では、パルスエネルギーと繰り返し周波数をそれぞれ $1.0 \mu\text{J}$ と 250 kHz に設定した。図 5(b)から、 $250 \mu\text{m/s}$ ではガラスのラマンスペクトルとほぼ同じであるが、スキャン速度を遅くすると、結晶由来のピークが明確に観察された。これは、スキャン速度が遅いほど熱蓄積が顕著になるため、集光部近傍の温度が T_x 以上に達し、結晶成長が促進されたと考えられる。一方、スキャン速度が速い場合、結晶化に必要な熱蓄積が十分に起こらず、同じレーザーエネルギーを投入しているにもかかわらず、ガラス状態のままであったと考えられる。なお、後方散乱電子観察では、レーザー照射部に明らかな元素分布は確認されなかった。図 5(a)において、照射パルス数が図 5(b)に比べてはるかに多い (5×10^5 パルス) にもかかわらず、繰り返し周波数が 50 kHz 未満では結晶化は観察されなかった。一旦生成した結晶がレーザー照射中に消滅した可能性も考えられるものの、これらの結果は、結晶化には十分なレーザーエネルギーの入力と十分な熱蓄積の両方が必要であることを示唆している。

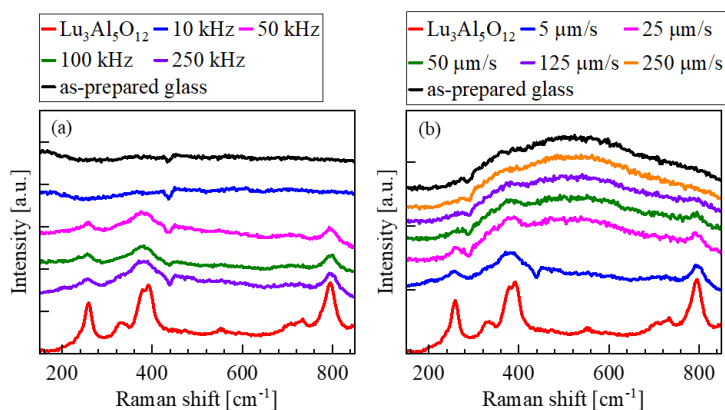


図 5. フェムト秒レーザー照射前後の $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Lu}_2\text{O}_3$ ガラスのラマンスペクトル変化。(a) 繰り返し周波数、(b) スキャン速度によるスペクトル変化。参照として $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶のラマンスペクトルも示している。

レーザー照射後、集光部近傍まで試料を研磨し、FE-SEM により観察した結果、照射レーザーの偏光方向に対して垂直方向にナノ周期構造が形成されることを確認した[図 6(a-c)]。後方散乱電子像で見られるこのようなナノ周期構造は、表面を構成する組成または密度の周期的変調を示している。パルス繰り返し周波数が高くなると、ナノ周期構造は部分的に観察される[図 7(b)]ようになり、 $2.4 \mu\text{J}$ 、 250 kHz の条件では明確なナノ周期構造は確認されなかった[図 7(c)]。この結果は、一旦形成されたナノ周期構造が、高パルス繰り返し周波数および高パルスエネルギー条件下で破壊されたと考えた。したがって、ナノ周期構造形成に最適なレーザー条件は、低パルス繰り返し周波数 (50 kHz 以下) かつ低パルスエネルギー ($1.5 \mu\text{J}$ 以下) であることを明らかにした。次に、構造変化領域から構造変化領域から FIB により小切片を切り出し、HR-TEM により観察した結果を図 6(d-g)に示す。図 6(a, b)の後方散乱電子像と同様、HR-TEM 像においても縞状の明暗コントラスト領域が観察された。図 6(f)の明暗領域 (A1 と A2) のフーリエ変換像から、暗領域 (A1) に回折パターンが見られ、多結晶析出

が示唆される。また、暗領域（図 6(b)の点線丸領域）における電子回折像において、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶の析出が確認された[図 6(g)]。以上の結果から、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の多結晶が縞状の暗領域に周期的に析出していることが明らかになった。

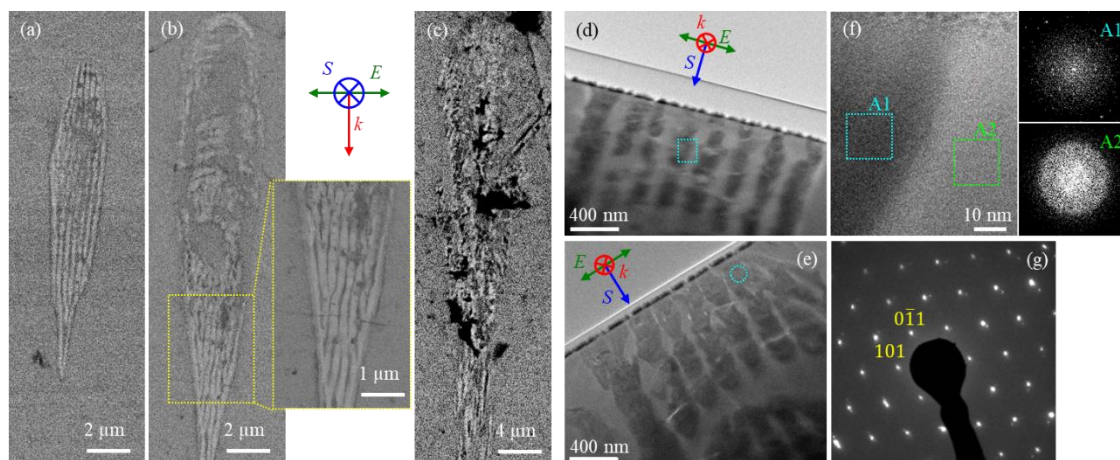


図 6. (a-c) レーザー照射後の構造変化領域を研磨により表面露出させた後の試料表面の後方散乱電子像。レーザー条件は、(a) 0.8 μJ 、50 kHz、(b) 0.8 μJ 、250 kHz、(c) 2.4 μJ 、250 kHz。(b) の点線領域の高倍率画像も示している。(d-f) 構造変化領域の HR-TEM 画像。レーザー条件は、(d) 0.8 μJ 、50 kHz、(e) 0.8 μJ 、250 kHz。(f) (d)の点線領域の高倍率画像。領域 A1 と A2 のフーリエ変換画像も示している。(g) (e)の点線丸領域の電子回折パターン。記号 S、E、k は、それぞれレーザー描画方向、偏光方向、レーザー伝搬方向を示す。

5. ナノ周期構造の制御

電子顕微鏡観察により、縞状の結晶化領域の幅は、パルス繰り返し周波数の増加とともに増加することを確認した（表 1）。興味深いことに、結晶化領域の割合も増加しており、これはパルス繰り返し周波数の増加によって生じる熱蓄積によって、結晶粒径の増大、あるいは結晶化の加速が起こっていることを示唆している。

表 1. パルス繰り返し周波数によるナノ周期構造変化

| パルス繰り返し周波数 [kHz] | 結晶化領域幅 [nm] | ガラス領域幅 [nm] | 周期間隔 [nm] | 結晶化領域の割合 [%] |
|------------------|---------------|---------------|-----------|--------------|
| 10 | 150 \pm 7.3 | 200 \pm 9.9 | 350 | 43 |
| 50 | 150 \pm 11 | 90 \pm 5.7 | 240 | 63 |
| 250 | 200 \pm 6.6 | 20 \pm 6.6 | 220 | 91 |

高パルス繰り返し周波数の場合における熱蓄積の効果を制御することで、ナノ周期構造の制御を目的として、バーストパルス照射実験を行った。図 7 は、様々なバーストパルス列を照射した後のレーザー照射領域における発光強度を示している。 $N_{\text{burst}} = 200$ パルス、 $R_{\text{burst}} = 0.1$ kHz の場合に見られる発光強度の低下は、おそらく実験誤差によるものである。発光強度は、 N_{burst} と R_{burst} の増加に伴って増加した。発光強度の増加がレーザー照射領域の結晶性に

比例すると仮定すると、 N_{burst} と R_{burst} の増加は結晶性向上を意味しており、電子顕微鏡観察結果（表 1）とも一致する。各パルスバーストにおける照射パルス総数は 8000 パルスで固定しているにもかかわらず、結晶性に差が生じた。この理由は、次のように考えた。 N_{burst} が小さい場合、結晶成長が支配的な温度範囲の時間が短くなるため、結晶化の進行が遅くなる。一方、 N_{burst} が大きくなると、結晶成長の時間が長くなる。結果として、パルスの総数が同じであっても、バースト内のパルス数が多いほど結晶化が促進される。以上より、バーストパルス条件を用いることで、ナノスケールの周期的結晶化の制御可能性を見出した。

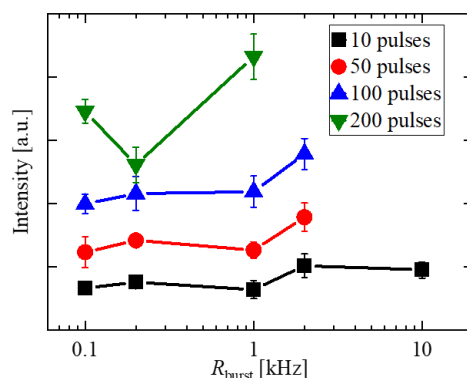


図 7. 様々なバーストパルス条件 (N_{burst} 、 R_{burst}) でバースト列を照射した後のレーザー照射領域の蛍光強度変化

6. まとめ

本研究では、フェムト秒レーザー集光照射によって、 $Al_2O_3-Lu_2O_3$ ガラス中にガラス-結晶相分離からなる偏光依存性ナノ周期構造の形成に成功した。集光部近傍では、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 多結晶がナノスケールの周期で析出し、その周期はパルス繰り返し周波数によって制御可能であることを明らかにした。パルスバースト照射実験と熱蓄積シミュレーションの結果から、このような偏光依存ナノ周期構造変化の精密制御が可能であることを示唆しており、今後、新たな発光デバイス等への応用が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu, and K. Hirao, "Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 6, pp. 408–410, 2000.
- 2) R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 289, no. 1-3, pp. 228–232, 2001.
- 3) J. Cao, L. Mazerolles, M. Lancry, F. Brisset, and B. Poumellec, "Modifications in lithium niobium silicate

- glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 34, no. 1, pp. 160–168, 2017.
- 4) A. Stone, H. Jain, V. Dierolf, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, J. Lapointe, and R. Kashyap, “Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 10391, 2015.
 - 5) A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, “Femtosecond laser-writing of 3D crystal architecture in glass: Growth dynamics and morphological control,” *Mater. Des.*, vol. 146, pp. 228–238, 2018.
 - 6) Y. Shimotsuma, K. Tomura, T. Okuno, M. Shimizu, and K. Miura, “Femtosecond laser-induced self-assembly of Ce³⁺-doped YAG nanocrystals,” *Crystals*, vol. 10, no. 12, pp. 1142, 2020.
 - 7) M. Mori, Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Sakakura, K. Miura, and H. Udono, “Tailoring thermoelectric properties of nanostructured crystal silicon fabricated by infrared femtosecond laser direct writing,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, no. 4, pp. 715–721, 2015.
 - 8) Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Mori, M. Sakakura, and K. Miura, “Self-organization of polarization-dependent periodic nanostructures embedded in III–V semiconductor materials,” *Appl. Phys. A*, vol. 122, pp. 159, 2016.
 - 9) Y. Watanabe, A. Masuno, and H. Inoue, “Glass formation of rare earth aluminates by containerless processing,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, no. 24, pp. 3563–3566, 2012.
 - 10) C. Kerse, H. Kalaycıoğlu, P. Elahi, B. Çetin, D.K. Kesim, Ö. Akçaalan, S. Yavaş, M.D. Aşık, B. Öktem, H. Hoogland, R. Holzwarth, and F.Ö. Ilday, “Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses,” *Nature*, vol. 537, pp. 84–88, 2016.
 - 11) K. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb, M. Nikl, T. Savikhina, and S. Zazubovich, “Luminescence and defects creation in Ce³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ crystals,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 241, no. 5, pp. 1134–1140, 2004.
 - 12) Y.-C. Lin, P. Erhart, and M. Karlsson, “Vibrationally induced color shift tuning of photoluminescence in Ce³⁺-doped garnet phosphors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, pp. 12926–12934, 2019.
 - 13) M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, and K. Hirao, “Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, pp. 073533, 2010.