

円偏光および光渦レーザーを用いた キラル結晶化ガラス蛍光体の作製法の開発

東北大学 工学研究科 応用物理学専攻
助教 木崎 和郎

(2021 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021228-C2)

キーワード：キラリティ選択的結晶化，光渦レーザー，結晶化ガラス

1. 研究の目的と背景

円偏光発光 (CPL) とは、キラルな物質が発光する際に放射される左右円偏光の発光強度に差が生じる現象であり、左右円偏光の吸光度の差である円偏光二色性 (CD) とは相補的な現象である。近年、3D ディスプレイのバックライトや光暗号通信、キラルセンシング、セキュリティ、そして農作物の生長促進用光源など、CPL は広範な領域での応用が期待されている。現在、キラルな構造を持った有機化合物や希土類錯体、フォトニック結晶が CPL 材料として研究されているが、低い化学的・熱的安定性、長時間を必要とする高コストな合成プロセスなどの課題がある。

筆者はこれらの課題を解決するためにキラルな結晶構造を持ったセラミックスを用いることを着想し、希土類添加セラミックス蛍光体を新たな CPL 材料として利用するための研究を進めてきた。この研究では、キラルな無機結晶である LaBSiO₅ (LBSO) の結晶構造のキラリティと CPL 特性を詳細に評価するために単結晶を用いた。Si を Ge に変えた LaBGeO₅ (LBGO) は LBSO と同じ結晶構造をもつキラル結晶であると同時に、容易にガラスを形成する。所望の形状や大きさへの加工が容易なガラスを熱処理することでガラス中に結晶を析出させる結晶化ガラス法を用いれば、CPL 材料としての応用をより強力に推進することが可能となる。LBGO ガラスの結晶化は、まず表面での結晶核生成に始まり、熱処理を経ることで結晶ドメインがガラス内部に成長していくという表面結晶化プロセスをとる。片方のキラリティを持った結晶をガラス中に成長させるためには、表面に片方のキラリティを持った核を作る必要がある。

ここで、これまでのキラル結晶化に関する先行研究をまとめておく。D. K. Kondepudi らは NaClO₃ 水溶液を攪拌しながら結晶化すると、一方のキラリティの結晶のみが析出したと報告した¹⁾。また、W. L. Noorduin らはアミノ酸溶液への円偏光照射によって、一方のキラリティのアミノ酸の選択的析出を達成した²⁾。最近では、石井らはフラスコの回転方向を変えることによって、凝集した金属錯体の配向がキラルになることを報告している³⁾。セラミックスでは右水晶が工業的に生産されている。有機化合物を鋳型としたキラルなナノシリカ構造体の報告もあるがバルク材料への適用は難しい⁴⁾。光渦を用いてキラルなナノ構造体

を構築したという報告例は、尾松らによって積極的に報告されている。2012 年ごろに尾松らは厚さ 2 mm 程度のタンタル板に光渦円偏光特性を持った 1064 nm のパルスレーザーを照射することによって、タンタル板表面にらせん状のナノ構造体が構築されることを報告した^{5,6)}。さらに 2014 年には、アゾポリマーフィルム上でも同様にらせん状の構造体が構築可能であることを明らかにした⁷⁾。これらの研究は、光渦を用いたらせん状構造体の構築が材料の材質によらない、広い適用性を示唆するものである。また注目すべきことに、最近尾松らは光渦レーザーを NaClO₃ 水溶液に照射することによって、NaClO₃ のキラル結晶化を達成したと報告した⁸⁾。

以上の背景から、ガラスをキラリティ選択的に結晶化させるためのキラル源として、本研究では角運動量を持った光である光渦に着目した。ガラスは過冷却液体である。NaClO₃ 水溶液からのキラル結晶化のアナロジーから、LBGO ガラスに角運動量を持った光渦レーザーを照射しながら加熱することで、ガラスのキラル結晶化が進行する可能性がある。

ガラスはランダムな構造をもつ準安定相である。そのため、加熱によって熱力学的により安定な結晶相へ変換する結晶化ガラスの技術が盛んに研究されてきた。しかしながら、これまでガラスはもちろん、セラミックスの分野においてもキラリティという概念はほとんど注目されてこなかった。特に無機ガラスとキラリティとを取り上げた研究などはこれまでなく全く新しい発想である。そして、これはガラス科学に新たな分野を開拓すると共に、新しいガラスのレーザー加工技術を生み出すことも期待できる。

本論文では、光渦レーザーを用いた LBGO ガラスのキラル結晶化に関する研究の成果を報告する。本研究では、下記の 3 点を明らかにすることを目的とした。

- 1, 結晶化にはどれぐらいのレーザーパワーが必要なのか？
- 2, レーザー照射による結晶化によってキラル結晶が析出するか？
- 3, 光渦レーザーの照射によって析出結晶のキラリティを制御できるか？

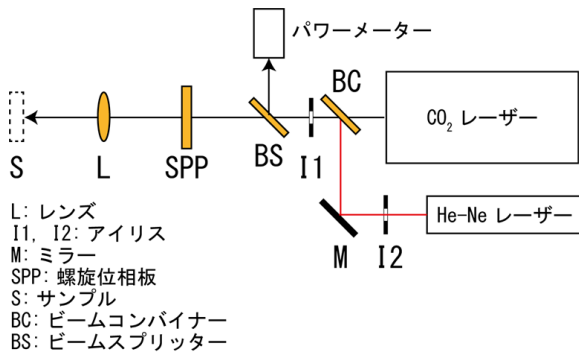


図1、光渦を照射するための光学系の概要

2. 実験方法

2・1 LBG0 ガラスの作成

本実験で用いる LBG0 ガラスは、熔融急冷法によって作成した。原料である La_2O_3 , H_3BO_3 , GeO_2 を 1:2:2 のモル比で秤量・混合したのちに、白金るつばに充填し 1300°C で 30 分間加熱することによって熔融させた。熔融し均質化した融体をステンレス板上に流し出し、さらにもう一枚のステンレス板上からプレスすることによって、融体を急冷固化させて LBG0 ガラスを得た。この状態のガラスは、急冷による不均一な熱収縮のために、ガラス内部に大きな歪を抱えている。そこで、 700°C で 6 時間加熱し、その後室温まで 5 時間かけて徐冷することにより、内部の歪を取り除いた。このガラスの両面は、サンドペーパーおよび酸化セリウム研磨剤を用いて光学レベルまで研磨した。

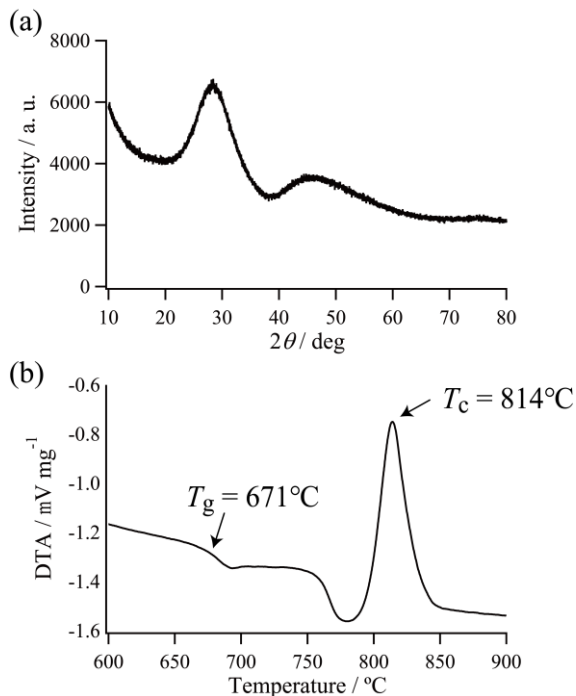


図2、LBG0 ガラスの(a) XRD パターンと(b) DTA の測定結果。

また、レファレンスとして、 LaBGeO_5 セラミックス粉末を固相法によって合成した。 La_2O_3 , H_3BO_3 , GeO_2 を化学両論比で秤量・混練した後、 1000°C で 12 時間焼成した。結晶相の同定は X 線回折 (XRD) を用いて行った。

2・2 実験装置の概要

図1に、実験に用いたレーザー照射光学系の概要を示す。本実験では、酸化ガラスを容易に溶かすことができるよう、 CO_2 レーザー ($10.6 \mu\text{m}$) を用いている。 CO_2 レーザー光はビームスプリッター (BS) によって二手に分けられる。一方はリアルタイムでレーザーパワーを測定するためにパワーメーターに導入される。もう一方は光渦を生成するためのらせん位相板 (SPP) を通過し、対物レンズ (L) によってガラスサンプル表面に集光される。らせん位相板は片側表面に 1 波長分の段差ができるようにらせん状に研磨した光学素子である。このらせん状の表面形状が通過する光に位相差を与え、光渦を生成する。He-Ne レーザーは光路調整およびサンプルへの照射位置確認のために用いた。また、別途カメラでレーザー照射によるガラス表面の変化を観察している。

3. 実験結果

3・1 LBG0 ガラスの基礎物性

熔融急冷法によって、透明な円盤形状の LBG0 ガラスを作製した。図2(a)には作成した LBG0 ガラスの粉末 XRD パターンを示している。 30° 付近と 46° 付近にブロードなハローが観測された。結晶性物質を示す鋭いピークがみられないことから、結晶性不純物なく LBG0 ガラスを作製できたと判断した。また、LBG0 ガラスの熱物性を明らかにするために走査示差熱分析 (DTA) を行った。図2(b)の DTA 測定結果を見ると、ガラス転移点 (T_g) が 671°C 、結晶化ピーク温度 (T_p) が 814°C であることがわかった。ガラス転移点は、その温度以上になるとガラス中の原子の運動が活発になり流動性を持ち始める温度であり、ガラスを特徴づけているものである。DTA の結果から、LBG0 ガラスを結晶化させるためには、 800°C 程度まで加熱する必要があることがわかった。

3・2 結晶化に必要なレーザーパワー

ガラスを結晶化させるにあたり、どの程度のレーザーパワーが必要になるのかを明らかにする必要がある。図1の光学系に LBG0 ガラス基板をセットし、種々のエネルギーおよび照射時間で光渦レーザーを照射し、偏光顕微鏡にて結晶析出の様子を観察した。図3(a)に、光渦レーザー (1.5 W) を 3 秒照射したときの析出結晶の偏光顕微鏡写真を示している。おおよそ直径 $300 \mu\text{m}$ ほどの領域に長方形の結晶が多数析出していることがわかる。さらに、中心部の結晶は褐色に着色しており、周囲の結晶よりも大きく成長していることが示唆されている。また、図3(b)には偏光顕微鏡で観察した際の結晶析出領域面積のレーザーパワー依存性を示している。3 秒および 5 秒した場合双方で、 1.4 W 前後を境に結晶成長が促進されていると考えら

れる。

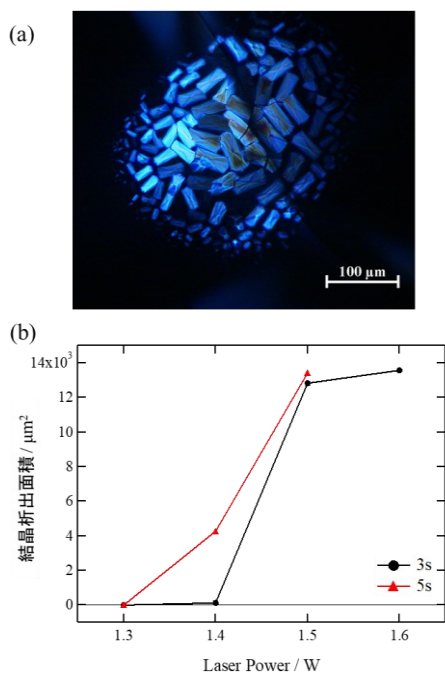


図3、(a)光渦レーザー（1.5 W）を3秒照射したときの析出結晶の偏光顕微鏡画像。(b)結晶析出面積のレーザーパワー依存性。

3・3 キラル結晶は析出したか？

析出した結晶は XRD を測定するには小さかったため、顕微 Raman 分光法を用いて析出した結晶の同定を行った。図4には、LBGO ガラス、レーザー照射によって析出した結晶、固相法で合成した LBGO 結晶粉末それぞれの Raman スペクトルを示している。LBGO ガラスのスペクトルは、そのランダムさを反映して、 300 cm^{-1} 、 530 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 付近にブロードなバンドが表れている。これらはそれぞれ La-O 振動、 TO_4 四面体 ($T = \text{Ge}, \text{B}$) の $T\text{-O-T}$ 変角振動、

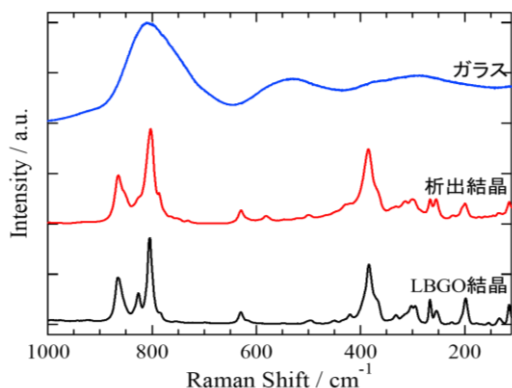


図4、LBGO ガラス、析出結晶、LBGO 結晶粉末の顕微 Raman スペクトル。

TO_4 四面体の伸縮振動に帰属され、LBGO ガラスに特有のものである^{9,10)}。一方 LBGO 結晶粉末のスペクトルは低波数側から 900 cm^{-1} にわたって多数の鋭いピークがみられており、こちらも LBGO 結晶の各種振動に帰属することができる¹¹⁾。レーザー照射によって析出した結晶の Raman スペクトルは、LBGO 結晶粉末のそれとほとんど同じ形状をしており、レーザー照射によって LBGO が析出したと結論付けることができる。

3・4 キラリティ選択的結晶化は起こったか？

レーザー照射によって析出した結晶が LBGO であると同定できたので、光渦の影響を受けて片方のキラリティの結晶が優先的に成長しているかどうかを確認しなければならない。そのために、本研究では偏光顕微鏡を用いた旋光度の評価を行った。キラル物質に直線偏光が入射すると、物質のキラリティに対応して偏光面が左右どちらかに回転する。この現象を光学活性といい、このときの偏光面の回転角を旋光度という。偏光顕微鏡には通常試料ステージ直下に偏光子、接眼レンズ直前に検光子という二つの偏光板を備えている。クロスニコル状態で目的の結晶が消光あるいは最も明るく見える位置にステージをセットしたのちに、検光子を左右に回転させることで、目的の結晶の旋光度の正負（右に回すか左に回すか）を判断することができる。図5には、各エネルギーおよび各時間での析出結晶の顕微鏡写真と旋光度の符号を記している。

図5から、最もレーザーの影響を受けて大きく成長したと考えられる褐色に着色した結晶は、全ての実験において正の旋光度を示した。これは、光渦レーザーを照射しながら加熱・結晶化させることによって、析出する結晶のキラリティを制御できたことを示唆している。

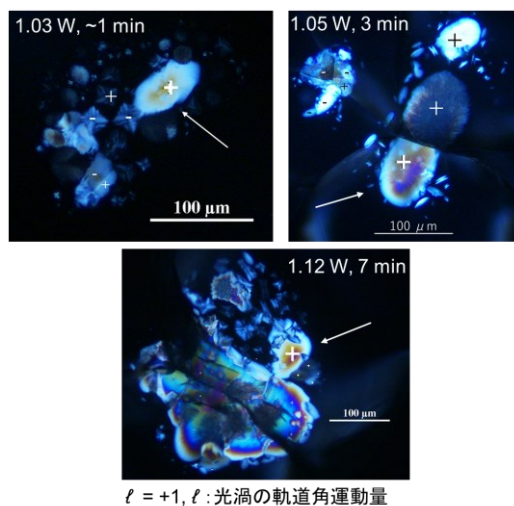


図5、光渦レーザー照射によって析出した結晶の偏光顕微鏡による旋光度評価の結果。

4. まとめ

本研究では、キラル結晶相を析出させることが予想され

た LaBGeO₅ 組成のガラスに光渦レーザーを照射することにより、キラル結晶化が起こるのかを検証した。

LBGO ガラスは従来の熔融急冷法によって作成し、ガラス基板両面は光学研磨した。螺旋位相板を含む CO₂ レーザー照射用の光学系を構築し、対物レンズを用いてガラス基板表面にレーザー光を集光することで、ガラスを熔融させた。結晶析出のレーザーエネルギー依存性を検討したところ、1.4 W 以上のレーザー照射によって結晶析出が促進されていることが分かった。さらに析出した結晶の Raman スペクトルを測定したところ、別途合成した LBGO セラミックスと同様のスペクトルを示した。したがって、レーザー照射によって析出した結晶は狙い通り LBGO であったと同定した。光渦レーザーの照射によって析出した結晶を偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察し、各結晶の旋光性を評価した。最もレーザーパワーを受けて成長した結晶の旋光度は全て同じ符号を示しており、光渦の軌道角運動量と析出結晶のキラリティが関連している可能性を示唆した。今後より実験回数を増やして、キラル結晶化が統計的に優位に起こっていることを明らかにする予定である。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の奨励研究助成のご支援を受けて実施しました。深く感謝いたします。本研究の成果は共同して実験を担当して下さった東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻小笠原颯平氏のご協力のたまものです。また共同研究者である同大学院工学研究科小野田佳教授と千葉大学大学院工学研究科尾松孝茂教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh: *Science*, 250, (1990), 975.
- 2) W. L. Noorduin, A. A. C. Bode, M. van der Meijden, H. Meekes, A. F. van Etteger, W. J. P. van Enckevort, P. C. M. Christianen, B. Kaptein, R. M. Kellogg, T. Rasing, E. Vlieg: *Nat. Chem.*, 1 (2009), 729.
- 3) M. Kuroha, S. Nambu, S. Hattori, Y. Kitagawa, K. Niimura, Y. Mizuno, F. Hamba, K. Ishii: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019), 18454.
- 4) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi: *Nature*, 429 (2004), 281.
- 5) K. Toyoda, K. Miyamoto, N. Aoki, R. Morita, T. Omatsu: *Nano Lett.*, 12 (2012), 3645.
- 6) K. Toyoda, F. Takahashi, S. Takizawa, Y. Tokizane, K. Miyamoto, R. Morita, T. Omatsu: *Phys. Rev. Lett.*, 110 (2013), 143603.
- 7) M. Watabe, G. Juman, K. Miyamoto, T. Omatsu: *Sci. Rep.*, 4 (2014), 4281.
- 8) K. Toyoda, H.-T. Su, K. Miyamoto, T. Sugiyama, T. Omatsu: *Optica*, 10-3 (2023), 332.
- 9) V. Califano, B. Champagnon, E. Fanelli, P. Pernice, V. Sigaev, D. Zakharkin, V. Sakharov, P. Baskov: *Philos. Mag.*, 84 (2004), 1639.
- 10) C. Coussa, C. Martinet, B. Champagnon, L. Grosvalet, D. Vouagner, V. Sigaev: *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007), 266220.
- 11) Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 116 (2008), 1108.