

令和 5 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

結晶設計・格子操作技術による固体レ ーザーの高速探索と機能開発

令和 6 年 5 月

エスシーティ株式会社

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、エスシーティー株式会社が実施した令和5年度「結晶設計・格子操作技術による固体レーザーの高速探索と機能開発」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 委託業務の最終目標

本研究では、計算による最適な材料の組合せの予測とコンビナトリアル（材料の組成や反応条件を系統的に変化させる。[1-1]）手法を用いることにより、試料の作製・評価を効率化させ、幅広い材料群の中から様々な波長帯域において発振に適したレーザー材料の探索・評価を効率的に実施できる、新しいR&Dモデルの確立を目指す。

すなわち、計算科学による材料予測とコンビナトリアル製膜実験の高速比較研究手法を確立し、広範な固体材料群の中から幅広い波長帯域での将来の実用にインパクトを与えうるレーザー発振に適した材料を同定・発見する。いくつかの最有力候補材料を同定し、その単結晶成長と物性評価、レーザー発振を実証する。より具体的には、以下の未踏材料への挑戦を実行する。

本委託業務における最終目標は以下の通りである。

(1) 新手法によるレーザー媒質の探索

酸化物、ハロゲン化合物、カルコゲナイドといった幅広い材料群に対し、第一原理計算による材料の構造・物性の予測とコンビナトリアル製膜・評価による分析を組み合わせた新手法によりレーザー媒質を探索する。計算結果から高性能が予測される材料の高速製膜・小単結晶育成を実施し、物性の評価を行って計算結果へとフィードバックをかける。これをとおし、幅広い材料を包括するレーザー媒質のマテリアルズインフォマティクスの確立と、高出力レーザーに使用可能な材料の高速探索を行う。具体的には、吸収や発光のスペクトル、励起状態の寿命や材料の屈折率・吸光発熱特性などを測定し、電子準位特性（遷移過程・遷移寿命等）や熱特性（熱伝導・熱膨張等）から最適材料を予測する。特に当初は希土類ドープ酸化物系に集中し、Nd:YAG、Yb:YAG等の従来から知られたレーザー材料ではあるものの、高出力レーザー出力にも適合するかどうかの再見直しを、コンビナトリアル物性評価法で高速に行う新手法を開発する。

研究終了時点の最終目標として、以下の達成を目指す。

- ① 新手法を最大限活用しながら、新固体レーザー材料を同定すること、
- ② その同定された材料に対し手法等により高品質結晶化合成法を開発すること。

(2) 高出力を可能にする結晶デザイン

レーザー媒質の形状としては、レーザーファイバーやロッド形状のレーザー媒質が主流となっている。近年、特に、ファイバーレーザーは実績・品質・簡便さ・高信頼性を獲得し、レーザー加工など近距離で使用する産業用ファイバーレーザーの出力上限は約10kW程度まで可能となり、また文献において17kWを実現したとの記載は見られるが、その高出力下での安定性や汎用性についての詳細は不明である。本研究の目的は、申請者らの最も得意とする大口径固体単結晶の特徴を生かせる高出力レーザー結晶による増幅法の開発である。この中で、世界トップレベルの高出力レーザーを目指し、ファイバーレーザーとレーザーダイオードの高出力化トレンド（現在研究レベルで4千円/Wと言われる励起光源のコスト/出力の低減）を利用する計画である。レーザー結晶の形状は光路や冷却方式とともに数十kW以上のハイパワーでも適合できるように設計する必要がある。結晶の使用法は、レーザー結晶を均一に励起できること、またそれを実現する多数の高効率励起源が配置可能なこと、更に、励起に投入するエネルギーも大きくなるために高効率な冷却機構を配置可能なこと、等の複雑なシステムの総合条件を満たす必要がある。

研究終了時点の最終目標として、以下の達成を目指す。

- ① 多段増幅に必要な結晶として、20mm×20mm×200mmのYAG結晶作製を達成し、それに対してDoped-YAGディスクの融着固定を行い、大出力のための増幅結晶を完成させること

- ② 現在のトップレベル出力である 30 kW を上回る出力に耐えられるレーザー結晶材料と形状を提案し、出力利得の高い媒質デザインを行い、研究終了時まで世界最高レベル出力である 30 kW を固体レーザーにおいて実現すること

(3) ルドルスデン・ポッパー相を包含したハライドペロブスカイト半導体単結晶

擬 2 次元ルドルスデン・ポッパー相 ($A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, $n=1$ で BX_2 層が最も 2 次元的、 $n=\infty$ で 3 次元的ペロブスカイト) は、A、B、X の 3 結晶サイトに配置可能な元素が多種で、さらに A、B、X それぞれのサイトの混晶化もできるため、膨大な材料空間から目的に合致する物性の最適材料を発見するためには、コンビナトリアル材料探索とマテリアルズインフォマティクスを駆使することが必須である。そのファミリーであるハライドペロブスカイトは、高効率太陽電池用材料として長年研究されてきたが、最近 3 年ほどで、レーザー材料としての研究が台頭してきた。しかし、光励起レーザー発振については複数のグループから複数の材料について報告されているものの、実用性につながる電流励起レーザー発振の報告はいまだに見当たらない。

本研究では、未だに世界で実現されていないハライドペロブスカイト半導体からの新しいタイプの電流励起レーザーの発振を最終目標とする。これは、これまでの化合物半導体レーザーとは異なり、基本的にこれまで他の有機材料で一例しか報告されていない有機半導体レーザーの新タイプであり、本挑戦が成功すれば、有機半導体レーザーの学術領域を大きく広げる基幹となると予想される。

研究終了時点の最終目標として、以下の達成を目指す。

- ① 成長した材料のキャリア移動特性 (キャリア濃度、移動度を含む) と有機結晶安定性を解明すること、
- ② レーザー構造製作に必要な多層薄膜はこれまで実現されていないが、この多層の積層製膜を実現すること、
- ③ 共振器構造と電流注入構造を集積したデバイス構造を設計すること、
- ④ デバイス製作プロセスを設計して、試作を行うこと、
- ⑤ 発光層を高品質単結晶化した材料でレーザー発振を実現すること。

(4) 新規量子カスケードレーザー材料の探索

本研究課題に関連する最近の研究背景として、遠赤外線領域から THz における半導体レーザー室温発振を、中赤外領域の 2 波長のレーザーの差周波生成法で実現したという報告がなされた。従って、波長 3 μm 以下の赤外領域で発振する量子カスケードレーザーを、超高速変調が期待できる未踏の ZnO 系で実現する価値は非常に高まった。申請者らに研究実績があり、その発振周波数帯と高速変調の可能性から世界的にも再注目を集めている ZnO 系量子構造に焦点を当て、結晶格子制御積層した単結晶薄膜として多層積層成長でき、2 μm バンド付近の量子カスケードレーザー発振に最適な材料パラメーター (組成と膜厚を含む全体構造) を理論的且つ実験的に解明することを最終目標とする。新材料で量子カスケードレーザーを設計する上では、バンドギャップ、バンドアライメントや格子の整合性、LO フォノンとの相互作用、エネルギーサブバンド準位の寄与するリークの抑制、キャリアドーピングの可能性など、多様な情報を考慮した綿密な予備調査・実験が必須である。

研究終了時点の最終目標として、以下の達成を目指す。

- ① 電流注入構造とマイクロ共振器構造を集積した量子カスケードレーザー・検出器 デバイス構造を設計すること、
- ② 設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層 (MQW) を原子層レベルの精度で厚さと組成制御して製作可能とすること、
- ③ 電極形成加工法を含めた量子カスケードレーザーデバイス製作プロセスを設計・開発し、それをを用いてデバイスの試作を行うこと、
- ④ 量子井戸積層を高品質化し、レーザー発振あるいは検出を実現すること
- ⑤ その動作性能を低温及び室温で比較確認し、ZnO 量子デバイスのさらなる将来性を予測すること。

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1) 膨大な材料群から新手法により最適なレーザー媒質の探索をするための課題（目標（1）に対応）

本研究では希土類ドープ酸化物系を中心に、幅広い材料群に対してレーザー媒質再探索を実施する。材料の組成や構造、また部分置換など、あらゆる可能性を検討するためには、対象となる組成の組み合わせは膨大になる。従って、その材料群の中から、物性（吸収・発光スペクトル、励起状態の寿命や準位幅、屈折率、吸光発熱特性など）や構造（膜厚、結晶性）のみならず、大出力レーザー発振に耐えられる構造安定性（熱膨張と熱伝導冷却による抑制）など、様々な物性を検討した上で理想材料の特定法を開発することが要素課題（1A）である。従来の単純な最適化作業を行うだけでは間に合う探索量ではなく、具体的解決法として、マテリアルズインフォマティクスとコンビナトリアルの組み合わせによる最先端の効率的な高速スクリーニング&評価技術を開発・駆使することが要素課題（1B）である。また、大口径単結晶成長にフィードバックするため、特に当初は希土類ドープ酸化物系に集中し、Nd:YAG、Yb:YAG等の従来から知られたレーザー材料ではあるものの、高出力レーザー出力の発振にも適合するかどうかの再見直しを、希土類原子の準位とその分布並びに遷移確率の観点から行うことが要素課題（1C）である。大出力レーザー材料の候補を絞った後は、候補材料群を広げて将来性のある新規材料を探索し最適な材料を発見/提案することが要素課題（1D）である。

(2) ハライドペロブスカイトによるレーザー発振に向けた課題（目標（3）に対応）

ハライドペロブスカイト材料 ABX_3 の基本構造において、一般的に議論される材料に $A=CH_3NH_3, CH(NH_2)_2, Cs$; $B=Pb, Sn$; $X=Cl, Br, I$ などがあり、イオンの部分置換混晶やペロブスカイト派生構造であるルドルスデン・ポッパー相 ($A_{n+1}B_nX_{3n+1}$) も考慮すると、検討すべき構造の数は膨大になる。そこで、マテリアルズインフォマティクスとしてのモデル化には、計算結果とコンビナトリアル製膜による実データとの高速比較検証法を開発することが本項第一の要素課題（2A）である。一方、ハライドペロブスカイトのナノ結晶からの光励起レーズングは最近報告されているが[1-2]、結晶粒界面の影響がないバルクサイズ結晶薄膜からのレーザー発振が可能な程度に高品質な結晶薄膜成長法を開発することが、次の大きな要素課題（2B）である。

レーザーデバイス構造作製の設計に必要な p 型半導体、n 型半導体の発見のためには、格子制御エピタキシャル単結晶成長を成功させ、さらに添加元素がドーパントとして機能する材料を発見することが要素課題（2C）である。この探索研究の高速化のために、マテリアルズインフォマティクスとしてのモデル化が有効である。電流注入構造の開発のためには、高移動度の高品質半導体薄膜をレーザー活性層に近接して形成する薄膜積層技術の開発が要素課題（2D）である。積層薄膜内の発光層の単結晶化については、最適薄膜堆積条件の発見が要素課題（2E）である。キャリア移動特性（キャリア濃度、移動度を含む）を測定し、レーザー発振に最適な材料とデバイス構造を設計・製作することが、最終目標の達成に必要な要素課題（2F）である。

(3) マテリアルズインフォマティクス 構築のための課題（目標（1）、（2）、（3）、（4）に関係）

第一原理計算手法の高速化については、並列計算アルゴリズムの開発、パラメーターの最適自動生成法の開発、計算資源の効率的利用方法の開発等について継続して行われており多くの報告がある。入手可能な計算資源を利用してマテリアルズインフォマティクスとコンビナトリアルの組み合わせによる、新規材料の探索及び最適化手法を開発実施することが、本研究者らが得意とする領域の研究要素課題（3A）である。さまざまな材料に対してコンビナトリアル解析を実施する本研究においては、蓄積される解析データは膨大な量になる。得られるデータを自動的に整理し、意味のある情報を迅速に観察できる状態を作らねばならず、そのためのアルゴリズムを開発することが要素課題（3B）である。さらに、学術的（専門的）計算資源の利用と、汎用化の進展が速い商用計算資源の利用を、業界動向を注視しつつその展望とバランス良く組み合わせることが、汎用されるマテリアルズインフォマティクスを構築すると

いう課題のための最適方法であり、要素課題（3C）である。

（４）膨大なデータの収集と紐付けに関わる課題（目標（１）、（３）、（４）に關係）

目標（１）、（３）、（４）では、それぞれの材料探索の効率的な実施が必要である。そこで、膨大なデータ産出が予想される本研究では要素課題（3B）で挙げたデータ解析のためのアルゴリズム開発だけでなく、膨大なデータを人の手を煩わせることなく自動で集積できるような環境づくりが、目標（１）、（３）、（４）の実現基盤となる要素課題（4A）である。マテリアルズインフォマティクス構築に向けて、作製されたサンプルの数々の物性評価データだけでなく、製膜条件や装置の状態など、あらゆるデータを、遠隔通信を介して収集されるような環境をセッティングすることが、本研究を推進する上で重要な要素課題（4B）である。さらに、他種の異なるデータ形式を集合して扱えるように変換する、データのデジタル化と標準形式への規格統一化の開発実行が要素課題（4C）である。

（５）量子カスケードレーザー（QCL）によるレーザー発振への課題（目標（４）に対応）

新材料で QCL を設計する上で、バンドギャップ、バンドアライメントや格子の整合性、LO フォノンとの相互作用、キャリアドーピングの可能性、ドーパントの拡散など、多様な情報を抑えておかなければならない。従って、新材料 ZnO 系による QCL 設計には綿密な予備調査・実験が必須である。Mg_xZn_{1-x}O 系では混晶によるバンドの変化が申請者らと交流が深い研究者らにより既に調べられている [1-3], [1-4]。光学特性や量子井戸構造の作製も行われており、酸化物 QCL に有望な材料である。しかし、いざ量子カスケードレーザーを実現しようとする、エネルギーサブバンド準位の寄与するリークを抑制した最適設計をすること、要素課題（5A）、設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層（MQW）を原子層レベルの精度で厚さと組成制御をすること、要素課題（5B）、その制御が有効となるような原子層レベルで平坦な基板表面の準備法を開発すること、要素課題（5C）、波長/屈折率程度（～数ミクロン）の厚さまで積層した半導体 MQW を製作しマイクロ共振器構造内に加工するデバイス製作プロセスの設計・開発、要素課題（5D）、が実現すべき要素課題となる。

（６）大型単結晶レーザー媒質育成の課題（目標（２）に対応）

エネルギー利得だけでなく高出力発振を見据えた構造安定性や熱膨張性に加え、単結晶育成技術による結晶性の違いや育成可能なインゴットの大きさ、精密研磨技術への適合性などまで考慮した上で、大出力発振に向けて最適な単結晶レーザー媒質を選定することが、目標（２）、要素課題（6A）である。前例のない大出力発振を実現する為、材料ごとの育成法の検討と育成条件の微調整から育成後の微細加工に至るまで、非常に繊細な一連の製作プロセスの開発と最適化が、目標（２）、要素課題（6B）である。さらに、大型のレーザー媒質結晶を育成する上では、ドーパントが結晶全体に均一に分布していなければ質の良いレーザーを発振できない。従って、単結晶育成において不純物の偏析は常に留意しなければならず、不純物分布の制御が、目標（２）の、非常に重要な要素課題（6C）である。

（７）大出力レーザーの実現へ向けた課題（目標（２）に対応）

固体レーザーの活躍する場面は、ファイバーレーザーを現在利用することができない10kWを超えた大出力領域である。これまで、ロッド方式、スラブ方式、薄型円盤方式、アクティブミラー方式（多段増幅）等が提案されてきたが、その内、アクティブミラー方式が冷却方式との組み合わせから現状では最も有望と考えられている。Thin DISK と呼ばれるうすい板状のレーザー結晶を利用することで、十分な利得が得られ、また熱的に安定な状態を達成しやすく、さらに台形状の光路結晶に張り付けることで機械的応力にも耐えられる媒質構造にできる。10kW 以上は、世界的にも報告がない出力領域である。従って、アクティブミラー方式(ないしはそれ以上の利点を持つ高出力化に適する方式を考案できれば、それを採用し、光路結晶と増幅結晶に大型結晶を用いることで、出力限界がどれくらい向上できるか技術的予測を可能にすることが、目標（２）の、要素課題（7A）である。レーザー結晶熱歪みの抑制のためには、結晶の熱膨張と同じ特性を持った固体を通して冷却する工夫が必要であり、従って、大型結晶の融着技術の開発が、目標（２）の最終目標1に関連

した要素課題（7B）である。

一方、ファイバーレーザーで得られる国内市販レベルの出力は現在数 kW、研究報告レベル（2009年）では公称 17kW がある。さらに 10kW～20kW を超えるファイバーレーザーシステムが再開発中といわれ、大型固体レーザー増幅器の前段のシードレーザー装置として、数年後には可能になると予想される。そこで、大出力ファイバーレーザーをシード光に利用し、これをさらに固体レーザー結晶で増幅するシステムを設計する。従って、目標（2）に関連して、最後の要素課題（7C）となるのは、最終的に加算された合計最大出力を安定に出射できる固体結晶増幅機構の開発である。

以上の要素課題と目標の対応は、次表のようになる。

	要素課題						
	1	2	3	4	5	6	7
目標 1 新手法によるレーザー媒質の探索	○		○	○			
目標 2 高出力を可能にする結晶デザイン			○			○	○
目標 3 ルドルスデン・ポッパー相を包含したハライドペロブスカイト半導体単結晶		○	○	○			
目標 4 新規量子カスケードレーザー材料の探索			○	○	○		

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

上記の要素課題に挑戦するために、下記の実施項目を以下の分担で行う：

エスシーティー株式会社では（1）（2）（3）（4）（5）（6）（7）（8）（9）

日本大学では（1）（2）（3）（4）（5）

株式会社コメットでは（1）（2）（3）（4）

バキュームプロダクツ株式会社では（3）（4）

株式会社信光社では（6）（7）

三菱重工業株式会社では（8）に関連した事項

を主として実施し、以下に詳細を記載するように、各研究機関は、他の研究機関と連携を図るような研究実施体制とする。

（1a）コンビナトリアルライブラリーの製膜と解析（担当：株コメット）

要素課題（1）に記載した、理想材料の特定法の開発（1A）、効率的な高速スクリーニング&評価技術の開発（1B）、高出力レーザー材料の再見直し（1C）、最適材料の発見/提案（1D）、を実現するため、組成と物性の多様性への対応に最適なコンビナトリアル製膜技術を駆使して、レーザー材料に適用できるように改良開発し、高速スクリーニングと材料特性の解析を実施する。すなわち、コンビナトリアルライブラリー薄膜サンプルを製膜し、一枚のサンプルから組成・構造に対する物

性的変化を系統的に評価することで、高速なデータの収集とその関連づけを可能にする。コンビナトリアル材料科学と薄膜工学の高い技術と経験を持つ(株)コメットが担当する。希土類ドーブ酸化物系を中心に、幅広い材料群に対してレーザー媒質再探索を実施する。

(1b) コンビナトリアルライブラリーの製膜と解析 (担当：日本大学)

要素課題 (1) に記載した、理想材料の特定法の開発 (1A)、効率的な高速スクリーニング&評価技術の開発 (1B)、高出力レーザー材料の再見直し (1C)、最適材料の発見/提案 (1D)、を実現するため、コンビナトリアル製膜技術を駆使して高速スクリーニングと物性解析を実施する。探索するレーザー材料は多岐にわたるので、(株)コメットとは分担して異なる材料系で行う。このため、コンビナトリアル薄膜形成装置、分析装置の整備も行う。さらに、本提案のテーマのひとつである単結晶と薄膜の開発研究融合の観点からは tri-phase epitaxy (TPE) による高品質薄膜の製膜が重要な技術候補の一つであり、TPE とコンビナトリアル製膜に多くの成果がある日本大学が実施する。

(1c) コンビナトリアルライブラリーの製膜と解析 (担当：エスシーティー株)

要素課題 (1) に記載した、理想材料の特定法の開発 (1A)、効率的な高速スクリーニング&評価技術の開発 (1B)、高出力レーザー材料の再見直し (1C)、最適材料の発見/提案 (1D)、を実現するため、(株)コメットと日本大学の上記 (1a)、(1b) の実施に参加し、高速スクリーニングの実施が可能な共同体制を構築する。具体的にはエスシーティー株の研究員はコメットと協力して、データ収集研究で協力するとともに、日本大学で収集されるデータも合わせて、コンビナトリアルライブラリーデータとして融合定式化し、その利用法の設計を行う。このため、最適な計算方法・資源の同定と確保も行う。さらに、コンビナトリアルに製膜された結晶からのレーザー発振の試験法を新規開発する。

上記の協力で (1a) (1b) (1c) が総合して達成を目指す中間目標は、

- ①. これまで実現されていなかった、固体レーザー材料における結晶薄膜のコンビナトリアル製膜を実現すること
- ②. 新たに製膜された結晶のプロセスパラメーターを薄膜構造並びに光学特性に関連付けて2次元マッピングすること
- ③. 具体的応用として、YAG 結晶を用いた高出力レーザーに最適なドーパントマテリアルの同定を、マテリアルズインフォマティクスとコンビナトリアル手法を融合した新手法で実行すること

最終目標は、

- ①. 新手法を最大限活用しながら、新固体レーザー材料を同定すること、
- ②. その同定された材料に対し、tri-phase epitaxy 手法等により高品質結晶化合物を開発することである。

(2a) ハライドペロブスカイト材料の探索とレーザー発振 (担当：エスシーティー株)

要素課題 (2) に記載した、計算結果とコンビナトリアル製膜による実データとの高速比較検証法の開発 (2A)、高品質な結晶薄膜成長法の開発 (2B)、p 型半導体、あるいは n 型半導体の発見 (2C)、電流注入薄膜積層技術の開発 (2D)、発光層の単結晶化薄膜積層技術の開発(2E)を実現するため、ハライドペロブスカイト材料 ABX_3 の A サイト混晶については、最近の第一原理計算結果の見直しを行う。スズ-ヨウ素系 ($B=Sn$, $X=I$) の ($A=CH_3NH_3$, $CH(NH_2)_2$, Cs) 非鉛系化合物について、非混晶系の計算結果の前報との整合性を確認したうえ、混晶系への拡張計算を推進する。実データの取得に関しては、(株)コメット社の装置を使用して、共同して製膜研究を推進する。日本大学と共同でコンビナトリアル製膜による計算結果の高速検証とスクリーニングを行い、物性の評価を行う。共同加工施設等を利用してデバイスを設計試作し、レーザー発振の実証まで (2F) 行う。

(2b) ハライドペロブスカイト材料の探索とレーザー発振 (担当：日本大学)

要素課題 (2) に記載した、計算結果とコンビナトリアル製膜による実データとの高速比較検証法の開発 (2A)、高品質な結晶薄膜成長法の開発 (2B)、p 型半導体、n 型半導体の発見 (2C)、電

流注入薄膜積層技術の開発（2D）、発光層の単結晶化薄膜積層技術の開発（2E）を実現するため、コンビナトリアル製膜装置を導入・立ち上げし、各種製膜を実施し、製作したコンビサンプルの評価を行って、計算結果の高速検証とスクリーニングを行う。

（2c）ハライドペロブスカイト材料の探索とレーザー発振（担当：㈱コメット）

要素課題（2）に記載した、計算結果とコンビナトリアル製膜による実データとの高速比較検証法の開発（2A）、高品質な結晶薄膜成長法の開発（2B）、p型半導体、n型半導体の発見（2C）、電流注入薄膜積層技術の開発（2D）、発光層の単結晶化薄膜積層技術の開発（2E）を実現するため、現有コンビナトリアル装置も使用して、日本大学と材料の種類で分担して各種製膜を実施し、製作したコンビナトリアルサンプルの評価を行って、スクリーニングを行う。材料特性評価には、自社整備分析装置及び分担機関・共同利用施設等の利用を行う。

上記の協力で（2a）（2b）（2c）が総合して達成を目指す中間目標は、

- ①. 理論計算予測を参照して、直接遷移型半導体となる擬2次元ルドルスデン・ポッパー相（Aサイト混晶を含む）から、レーザーデバイス構成用候補材料を探索同定すること
- ②. 同定した材料について、コンビナトリアル手法による格子制御エピタキシャル単結晶成長を実現すること
- ③. 成長した材料の物性値を測定して、レーザー構造に必要なp型半導体、n型半導体を発見・同定すること、もしくはそれに代わる電流注入構造を開発すること

最終目標は、

- ①. 成長した材料のキャリア移動特性（キャリア濃度、移動度を含む）と有機結晶安定性を解明すること
- ②. レーザー構造製作に必要な多層薄膜はこれまで実現されていないが、この多層の積層製膜を実現すること
- ③. 共振器構造と電流注入構造を集積したデバイス構造を設計すること
- ④. デバイス製作プロセスを設計して、試作を行うこと
- ⑤. 発光層を高品質単結晶化した材料でレーザー発振を実現することである。

（3a）マテリアルズインフォマティクスへのデータ解析法（担当：エスシーティー㈱）

要素技術（3）に記載した、新規材料の探索及び最適化手法の開発（3A）、データを自動的に整理するアルゴリズムの開発（3B）、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築（3C）を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、エスシーティー㈱を中心にマテリアルズインフォマティクス構築に向けたデータ解析技術開発を行う。実施項目（1）（2）で示したコンビナトリアルライブラリーの評価により膨大なデータが自動的に蓄積され続けることになる。多様なレーザー媒質候補材料の中から最適な組成を特定するためには、効率的な解析とデータの即時抽出が重要となる。そのために、解析データの整理アルゴリズムや意味のあるパラメーターの最適自動生成法の開発を行う。アルゴリズムのコード化については、商用汎用AIプラットフォームの進展をも注視しつつ、部分的に外注委託も行う。データ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、日本大学とバキュームプロダクツ㈱の協力を得ながら実行する。

第一原理計算手法の高速化については、公的研究機関・大学等の専門的アドバイスを受けつつ、コアとなる並列計算アルゴリズムの開発と学術機関並びに商用計算資源の効率的利用方法の開発の研究を推進する。

この課題は本提案における高速材料探索を成功させるために重要な要素となる。材料科学に造詣の深い㈱コメットも密接に共同して研究を行う。

（3b）マテリアルズインフォマティクスへのデータ解析法（担当：日本大学）

要素技術（3）に記載した、新規材料の探索及び最適化手法の開発（3A）、データを自動的に整

理するアルゴリズムの開発 (3B)、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築 (3C) を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主としてデータ生成・供給側の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、エスシーティー(株)への協力を実行する。

(3c) マテリアルズインフォマティクスへのデータ解析法 (担当: バキュームプロダクツ(株))

要素技術 (3) に記載した、新規材料の探索及び最適化手法の開発 (3A)、データを自動的に整理するアルゴリズムの開発 (3B)、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築 (3C) を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主としてコンビナトリアル薄膜形成装置の制御・整備の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、エスシーティー(株)への協力を実行する。

(3d) マテリアルズインフォマティクスへのデータ解析法 (担当: (株)コメント)

要素技術 (3) に記載した、新規材料の探索及び最適化手法の開発 (3A)、データを自動的に整理するアルゴリズムの開発 (3B)、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築 (3C) を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主として異なる世代の装置からのデータ生成・供給側の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、エスシーティー(株)への協力を実行する。

上記の協力で (3a) (3b) (3c) (3d) が総合して達成を目指す中間目標は、

- ①. 実施項目(1a) (1b)(1c)で得られる実験結果を、過去の文献データ及び理論計算・シミュレーションデータとも結び付けて高付加価値化し、レーザー発振に最適な材料を探索するインフォマティクスアルゴリズムを新規開発すること

最終目標は、

- ①. 開発したアルゴリズムを要素課題 (1A) (1B) (1C) (1D) の克服に利用できるよう、改善・維持し続け、新しいレーザー発振材料の予測に使用可能にすることである。

(4a) 高速データ処理のためのコンビナトリアル材料探索システム構築 (担当: バキュームプロダクツ(株))

要素課題 (4) に記載した、データの自動集積 (4A) 遠隔通信 (4B) とそのデジタル化から標準形式への規格統一化 (4C) までの開発を実現するため、製膜した材料の製膜パラメーターや製膜中の材料特性データが自動で収集・送信されるよう製膜制御装置のサーバー接続や遠隔制御方式を開発導入する。材料物性評価機器とサーバーとの通信機構の開発導入も行う。日本大学と協力して、X線結晶構造評価解析や in-situ 反射電子線回折をまず導入し、SPM 表面形状評価・光学特性評価・化学組成評価を高速コンビナトリアル対応で行い、エスシーティー(株)と協力して計測機器によっては VDEC やナノプラットなどの共用プラットフォームを有効活用する。人の作業を最小限に抑え、解析データが自動的にサーバーに集積されるような装置構成・技術の研究開発を行う。なお、研究課題全体との関係から、特に初年度から次年度においては、ZnO 系用とハライドペロブスカイト系用に最適な装置の迅速な開発に集中する。

(4b) 高速データ処理のためのコンビナトリアル材料探索システム構築 (担当: (株)コメント)

要素課題 (4) に記載した、データの自動集積 (4A) 遠隔通信 (4B) とそのデジタル化から標準形式への規格統一化 (4C) までの開発を実現するため、上記 (4a) の実施を、主として装置使用・運用側の視点からこれまでの経験を活かして協力する。特に、人の作業を最小限に抑え、実験・計測データが自動的にサーバーに集積されるような装置構成・技術の研究開発に協力する。

(4c) 高速データ処理のためのコンビナトリアル材料探索システム構築 (担当: エスシーティー(株))

要素課題 (4) に記載した、データの自動集積 (4A) 遠隔通信 (4B) とそのデジタル化から

標準形式への規格統一化（4C）までの開発を実現するため、上記（4a）の実施を、主としてデータ規格化・通信・処理・付加価値付けの視点から、これまでの経験を活かして協力する。

（4d）高速データ処理のためのコンビナトリアル材料探索システム構築（担当：日本大学）

要素課題（4）に記載した、データの自動集積（4A）遠隔通信（4B）とそのデジタル化から標準形式への規格統一化（4C）までの開発を実現するため、主として装置使用・運用側の視点から、これまでの実績・経験を活かして協力する。バキュームプロダクツ㈱と協力して、X線結晶構造評価解析やin-situ反射電子線回折をまず導入し、SPM表面形状評価・光学特性評価・化学組成評価を高速コンビナトリアル対応で行い、これらからの生成データを高速処理できるシステムを開発する。

上記の協力で（4a）（4b）（4c）（4d）が総合して達成を目指す中間目標は、

- ①. レーザー材料を探索するコンビナトリアル新手法に必要なハードウェアシステム部分を開発製作すること

最終目標は、

- ①. 開発製作したハードウェアシステムを課題全体の実施に活用できるよう、改善・維持し続け、新しいレーザー発振材料の予測・開発に装置側から貢献することである。

（5a）コンビナトリアル製膜法を利用したQCL構造の高速最適化（担当：日本大学）

要素課題（5）に記載した、QCLの最適設計（5A）、積層層（MQW）の原子層レベル精度での厚さと組成の制御（5B）、基板表面準備法の開発（5C）、デバイス製作プロセスの設計・開発（5D）を実現するため、以下を実施する。新材料 ZnO 半導体量子カスケードレーザーの最適構造設計に関しては日本大学が主導、エスシーティー株式会社と共に推進する。リーク抑制に必要な結晶欠陥・界面欠陥の制御を研究する。各 QCL 構成相の物性を新たに実測評価してそれを基に QCL を設計する。設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層（MQW）については、原子層レベルで平坦な基板表面の前処理法の研究、原子層レベルでの厚さと組成の制御条件の研究、～数ミクロンの厚さまで正確に繰り返し積層できる自動製膜法の研究、マイクロ共振器構造内に加工するデバイス製作プロセスの設計・開発の研究を行う。

（5b）コンビナトリアル製膜法を利用したQCL構造の高速最適化（担当：エスシーティー㈱）

要素課題（5）に記載した、QCLの最適設計（5A）、積層層（MQW）の原子層レベル精度での厚さと組成の制御（5B）、基板表面準備法の開発（5C）、デバイス製作プロセスの設計・開発（5D）を実現するため、以下を実施する。新材料半導体量子カスケードレーザーの最適構造設計に関しては日本大学が主導、エスシーティー株式会社と共に公的研究機関・大学からの学術指導の享受を受けながら推進する。公的研究機関に実験室スペースを借用し、バキュームプロダクツ㈱で製作したコンビ装置を設置し、エスシーティー㈱の研究員が、日本大学と協力して ZnO 薄膜形成と QCL 開発を行う。積層層（MQW）をマイクロ共振器構造内に加工して電極も構成するデバイス製作プロセスの設計・開発も研究開発する。

上記の協力で（5a）（5b）が総合して達成を目指す中間目標は、

- ①. ZnO系量子カスケードレーザー実現に必要な材料特性（バンドギャップ、フォノンエネルギー、混晶によるバンドエンジニアリング等）を、コンビナトリアル手法によるエピタキシャル薄膜の作製・評価と計算科学により予測し、一括製作した上で予測結果と比較する、材料高速スクリーニングの新手法を開発すること
- ②. ZnO系量子カスケード構造の設計に必要な材料特性を解明すること
- ③. 1単位周期あたり10層程度以上の薄膜積層が設計されるが、10単位周期以上の安定な積層製膜を可能とすること
- ④. 原子層レベルで平坦な基板表面の準備法を開発すること
- ⑤. 積層多周期薄膜の構造評価を行い、量子井戸積層層に特有の光誘起物性を観測すること

最終目標は、

- ①. 電流注入構造とマイクロ共振器構造を集積した量子カスケードレーザーデバイス構造を設計すること
- ②. 設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層（MQW）を原子層レベルの精度で厚さと組成制御して製作可能とすること
- ③. 電極形成加工法を含めた量子カスケードレーザーデバイス製作プロセスを設計・開発し、それを用いてデバイスの試作を行うこと
- ④. 量子井戸積層を高品質化し、レーザー発振を実現すること
- ⑤. その動作性能を低温及び室温で比較確認し、ZnO 量子デバイスのさらなる将来性を予測することである。

（6a）高出力に適するレーザー単結晶媒質の探索（担当：㈱信光社）

要素課題（6）に記載した、大出力発振に向けた最適な単結晶レーザー媒質の選定（6A）、製作プロセスの開発と最適化（6B）、不純物分布の制御（6C）、を実現するため、高出力に適するレーザー単結晶材料のスクリーニングを、エスシーティー㈱との共同により実施し、マテリアルズインフォマティクスの構築を目指す。材料的な観点からは、大型単結晶の育成可能性を検討する必要がある。そこで、コンビナトリアル探索から推奨された材料も含めてレーザー材料として有力とみられる材料の単結晶のテスト育成から開始する。候補媒質はコンビスクリーニングとマテリアルズインフォマティクスから導出される事になるが、現在実績がある材料と将来期待されている材料として、Nd-doped YAG や Yb-doped YAG 単結晶のテスト育成を開始し、さらに大型単結晶の育成に向けた開発実験を行う。得られた結晶については、研究分担機関の協力で基礎物性を測定し、高出力に適するレーザー媒質になり得るかを検証する。

（6b）高出力に適するレーザー単結晶媒質の探索（担当：エスシーティー㈱）

要素課題（6）に記載した、大出力発振に向けた最適な単結晶レーザー媒質の選定（6A）、製作プロセスの開発と最適化（6B）、不純物分布の制御（6C）、を実現するため、上記（6a）の実施を主としてマテリアルズインフォマティクス面、計算、材料特性計測、レーザー発振試験の観点から協力して行う。製作された単結晶の基礎物性を測定評価し、高出力に適するレーザー媒質になり得るかを検証する。計算と実験の結果を相互にフィードバックする協力で、更なる材料探索を進める。

要素課題（6）に記載した、大出力発振に向けた最適な単結晶レーザー媒質の選定（6A）、製作プロセスの開発と最適化、不純物分布の制御（6C）を実現するため、上記（6a）の実施を主として材料特性計測、レーザー発振試験の観点から協力して行う。すなわち、製作された単結晶の光学特性を測定評価し、ビーム結合に適するレーザー媒質になり得るかを検証する。

上記の協力で（6a）（6b）が実施する内容については、次項（7a）（7b）とも総合して目指すべき目標を設定する。

（7a）大型単結晶媒質育成と発振媒質製作（担当：㈱信光社）

要素課題（7）に記載した、大型結晶を用いることによる出力限界向上の技術的予測（7A）、大型結晶の融着技術の開発（7B）、合計最大出力を安定に出射できる固体結晶増幅機構の開発（7C）を実現するため、以下を実施する。まず、大出力レーザーを実現する為には、大型の結晶が必要と考えられる一方で、媒質自体の形状も重要な検討事項である。大出力レーザーを実現するための励起源の配置や冷却機構、そこから制限されるレーザー媒質のデザインなどが必要検討事項であり、材料と媒質・発振機構を結びつけて、育成結晶媒質と加工技術を確立する。

本研究の初動としては、大出力発振の有力候補である酸化物レーザー媒質の単結晶育成から開始し、大型単結晶の育成技術を中間報告までに確立する。最終的な理想の媒質形状は検討事案の一つであるが、目標の具体例としては、現在期待されているアクティブミラー方式の増幅器作製に向けた 20 mm × 20 mm × 50 mm の柱状結晶の育成、あるいは、φ 80 mm × 2 mm t のディスク形状や φ

10 mm × 100 mm L のロッドといった、大出力増幅に必要と導出された大型結晶の育成を中間報告までに達成する。同時に、媒質機構の確立に向けた加工技術、特に結晶の融着技術の開発を行い、異なる結晶に鏡面研磨加工を行い、さらに融着させて高負荷でも安定な接着界面を作製する。冷却や励起と発振を安定に行う機構作製のための基盤技術であり、中間報告までに融着された結晶の作製を行う。総合して、大型媒質結晶と増幅器を作製するための基盤技術の確立を達成する。

新型炉導入の後は、大出力レーザー実現に必須である多段増幅を考慮し、さらに長尺な結晶の育成に注力する。大出力発振器の現在の第一候補であるアクティブミラー方式においては、多数の媒質ディスクを貼り付ける事が可能な長尺の柱状結晶が必要であり、最終目標として 20 mm × 20 mm × 200 mm の YAG 結晶作製を達成、また、それに対して Doped-YAG ディスクの融着固定を行い、大出力のための増幅結晶を完成させる。

(7b) 大型単結晶媒質育成と発振媒質製作（担当：エスシーティー(株)）

要素課題（7）に記載した、大型結晶を用いることによる出力限界向上の技術的予測（7A）、大型結晶の融着技術の開発（7B）、合計最大出力を安定に出射できる固体結晶増幅機構の開発（7C）を実現するため、以下を実施する。高出力レーザー発振に必要な単結晶媒質の製作については、エスシーティー(株)がシミュレーションにより得られる最適な発振用媒質構造を検討する。レーザー発振の設計も含めた最適な材料の組み合わせを検討し、(株)信光社で育成・加工・製作されたコンポジットのレーザー発振試験を主導する。

上記の協力で（6a）（6b）（7a）（7b）が総合して達成を目指す中間目標は、

- ①. 単結晶育成法やその育成可能サイズ、並びに品質劣化が起こりやすい結晶中心部を除く切断・研磨方法、複数の結晶や材料の結合方法も考慮して、レーザー結晶の形状設計・探索研究を実施し、高出力増幅に最適のレーザー結晶の形状と寸法を増幅パワーと関連づけて決定すること
- ②. 増幅に必要なサイズの結晶の育成加工研磨（現在の予想値 φ 80 mm × 2 mm t のディスク形状、φ 10 mm × 100 mm L のロッド、或いは 20 mm × 20 mm × 50 mm の柱状結晶への整形）を実現すること

最終目標は、

- ①. 多段増幅に必要な結晶として、（現在の予想値として）20 mm × 20 mm × 200 mm の YAG 結晶作製を達成し、それに対して Doped-YAG ディスクの融着固定を行い、大出力のための増幅結晶を完成させること
- ②. 現在のトップレベル出力である 30 kW を上回る出力に耐えられるレーザー結晶材料と形状を提案し、出力利得の高い媒質デザインを行い、研究終了時まで世界最高レベル出力である 30 kW を固体レーザーにおいて実現することである。エスシーティー(株)においては、有識者を議長とするハイパワーレーザーアドバイザリーボードを設置し、識者の指導の下、我が国におけるパワーレーザーナレッジを結集して、要素課題（7）の実現の筋道を付ける。

(8a) 大型単結晶レーザー媒質による発振検証（担当：エスシーティー(株)）

要素課題（7）に記載した励起・冷却を含めたレーザー発振について、レーザー結晶材料と形状を最適化することで、30 kW を超えるシステムの開発を行う。既存技術の冷却システムをスケールアップして適用し、レーザー媒質に対して励起光を照射することで固体レーザーの発振を実証する。安定に出射できる固体結晶増幅機構の開発を行う。

上記の研究で達成を目指す中間目標は、

- ①. 1kW の発振を可能とするレーザー結晶材料を作成し、実証し、発振器のシステムに反映させること

最終目標は、

- ①. マテリアルズインフォマティクスと AI の技術を駆使し、レーザー結晶材料と形状の最適化を、研究終了時まで、10 kW の発振を踏まえ 30 kW を固体レーザーにおいて実

現することである。

- ②. 固体結晶増幅機構の開発を行う。

(8b) 大型単結晶レーザー媒質による発振検証 (担当: 三菱重工業(株))

既存技術の冷却システムをスケールアップして適用し、レーザー媒質に対して励起光を照射することで固体レーザーの発振を実証する。

上記の研究で達成を目指す中間目標は、

- ①. 大出力レーザーシステムの総合設計の妥当性を検証することで、1 kW の発振を実証する。

(9) ハライドペロブスカイト及びQCLからの発振検証 (担当: エスシーティー(株))

要素課題 (2) と要素課題 (5) に関連して、作製した半導体デバイスからの発振検証と特性評価を行い、共同研究先からの知識供与も受けながら、デバイス構造の最適化にフィードバックする。

上記の研究で達成を目指す中間目標は、

- ①. 要素課題 (2) と要素課題 (5) でそれぞれのデバイスが研究計画より早く作成された場合には、それぞれの発振試験を行うこと、

最終目標は

- ①. デバイスの発振試験を行い、その特性評価を行うこと、である。

(10) プロジェクトの総合的推進 (担当: エスシーティー(株))

全分担研究機関との研究共同・研究室の随時の相互訪問、毎週の Web 会議の他、一ヶ月に一回を基準とした定期的な研究打ち合わせを行い、実施機関の間でプロジェクトの進捗状況の確認と相互の意見交換を行う。年に一度以上は外部の有識者も交えた意見交換・研究会を企画し、プロジェクトの推進力向上に努める。また、必要に応じて、研究協力者としてネットワークのある研究者らから専門的知見の供与を得て、研究推進に活用する。

中間目標、最終目標ともに、研究期間を通して、各分担研究機関が、他の分担研究機関と連携を図りつづけられるような研究実施体制を維持すること、とする。

参考文献

- [1-1]: 鯉沼秀臣他、” コンビナトリアルテクノロジー- 明日を開く ‘もの作り’ の新世界”、ISBN : 9784621074473, 丸善(2004).
- [1-2]: 松島敏則, *応用物理* 88, 328 (2019).
- [1-3]: A. Ohtomo et al., *Appl. Phys. Lett.* 72, 2466 (1998).
- [1-4]: Y. Kozuka et al., *J. Appl. Phys.* 112, 043515 (2012).

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

以下に、最終目標に対する達成状況について説明する。それぞれの最終目標の達成状況であるが、計画以上の著しい進展があったものを◎、計画を上回る成果があったものを○、および達成の見込みがついたものに対して△の記号をそれぞれ記した。

全般の自己評価 (○)

全体としては、当初設定された 30 kW の出力目標をクリアしていない点で、100 % 以下の達成度と判断すべき状況であるが、レーザー研究をリードする理研、情報通信研 (NICT) の全期間、およびMHI社の一時的協力支援により 10 kW 超の出力を達成し、電源や安全対策基準を満たす施設では 30 kW の出力に到達できると見て、90% 程度の達成度と判断した。

一方、レーザー研究用の装置も経験にも欠けていた核となったチームは、パルスレーザーで多成分固体材料を気化し、原子層レベルで制御、設計し組み立てる独自のレーザー-MBEマシンを21世紀初頭に開発した。成分や反応条件の化学パラメーターを系統的に変えた試料 (集積化マテリアルチップ) を一括合成するコンビナトリアル (集積化) 新材料・デバイス/「モノづくり」研究の最先端システムとして、既存の半導体 (III-V族) とは異なる新材料 (酸化物、ハライドペロブスカイト (ZnO, ハライドペロブスカイト: ABX₃) の光電子物性や量子積層構造をスマートに探查する新技術開発も主要な基礎研究課題とした。

コロナ等による遅れはあったが、プロジェクト終了ギリギリに、コンビ装置から得られる化学パラメーター (原料組成、基板結晶と表面平坦性など) や反応条件 (温度、時間等) 情報を内蔵 (Addressable)するピクセル (区画) 集積サンプル (ライブラリー) を一括合成し、ピクセルの物理データを高速集積するマシンを設計試作した。遠隔自動操作とTransformerを基底とするオリジナルソフトを組み込んだスマートシステムを独自開発した。最近のMI/AIブームに乗った自動運転、あるいは構造・物性を別途寄せ集めたデータをベイズ最適化 (目的物への充足度) を評価する研究は多いが、本研究では、①原料や反応条件を多数 (コンビ) 入力し、②構造・物性データとの対応を③DNN (深層) 解析・評価し、合成パラメーターにFeed backする①-②-③操作を繰り返し最適化に収束する複合システムの構築を志向した。SCTの和光理研インキュベーションセンターに設置したラボを指令塔かつデータ解析センター③、日大/郡山を構造・物性解析センター②、コメット/筑波 (コメット) およびVP&SCT/NICTをコンビ合成センター①とする3地点のデータを集積交換した。目的とする新材料・デバイスを高速評価し探查するハードウェアとソフトウェアを組み込んだスマートシステムの動作を確認した。物性データをその支配因子に敏感な高品質モノづくりコンビ合成手法に連結した点に特徴がある。初期モデルではあるが、モノづくり研究の新技法として+α (≅ 25%) 程度の評価を追加したい。以上に鑑みれば、全体的には概ね計画を達成したもの、と自己評価している。

(1) 新手法によるレーザー媒質の探索 (○ 110 % 達成)

ここでの最終目標とそれに対する進捗状況は以下のとおりである。

1. 新手法を最大限活用しながら、新固体レーザー材料を同定すること (◎ 120 % 達成)
2. 同定された材料に対し、tri-phase epitaxy 手法等により高品質結晶化合物合成法を開発すること (100 % 達成)

1の目標に関しては、(1a: ㈱コメット) で記述したように YAG を対象とし、目標とした固体レーザー材料における結晶薄膜のコンビナトリアルライブラリー (以下コンビライブラリー) を構築した。その組成と光学的性質との関係を明確にしつつある。また、(1b: 日本大学) ではレーザーラマン分光光度計と顕微紫外可視光分光光度計を導入し、Sesquioxide におけるコンビ光学物性を明らかにするなど、大きな進展が見られた。(1c エスシーティー(株)) では、固体レーザー材料における結晶薄膜のコンビナトリアル製膜について、Sesquioxide について製膜プロセスを確立し、結晶構造や物性データの高速評価から 2 次元マッピングを可能とし、そのインフォマティクス手法を確立した。しかし、新固体レーザー材料の同定には至らなかった。(3a: エスシーティー(株)) の項目では、既存の技術を用いてマテリアルズインフォマティクスの枠組

みを強化し、新規材料の探索及び最適化手法を開発することを目的としていた。実際には、プロジェクトの進行中に、生成 AI や Transformer 技術が急速に発展し、これらを物性科学に取り入れることで、計画時には予想もしなかった高い予測精度を実現することができた。 (3d: 株コメント)の項目では、YAG 系材料におけるコンビナトリアル製膜プロセスを確立し、コンビナトリアル手法を用いて、組成と結晶構造、および、発光特性などの物性データを関連付けて評価することが可能になった。また、この手法により製膜した薄膜試料が、単結晶試料と同様な物性を示すことも明らかとなり、今後のガーネット系レーザー媒質のコンビナトリアルスクリーニングを実施する上で、その基盤となる製膜・評価技術を確立することもできた。以上の理由から、本研究プロジェクトにおける MI・AI の達成度は、計画された目標に対して 100% を上回る域に達している。

2の目標に関しては、QCL 材料としての ZnO-MgZnO 混晶系のコンビライブラリーを作成し、その製膜プロセスの最適化に取り組んできた。すなわち、QCL 構築に当たっての、必要条件を明らかにした。また、(4d 株コメント)の項目では、製膜したコンビナトリアルライブラリー薄膜試料を用いることで結晶構造や光学特性の高速計測が可能となり、広範に組成が変化した試料について、物性データの 2 次元マッピングを実現した。(3c, 4a: バキュームプロダクツ株)の項目では、外部から発生する MI 解析データを装置内の自動運転スクリプトに取込作業を自動で行いその際に発生するプロセス条件を記録することができるようになり、各段に精密な多層膜を迅速に製膜する事ができるようになった。

以前も、記録したデータはテキストファイルであれば取込は容易であると考えるが、フォーマットの統一性を欠いているところもあり、具体的に評価装置に使用することができなかった。これらの困難な点について検討してきた。さらに、赤外線レーザー MBE は、IR+UV のレーザー照射が可能な、ZnO 系 QCL 製作システムとして、また、ロボットコンビレーザー MBE は、製膜中に分析が可能な、ハライドペロブスカイト製作システムとして運転している。更に Autonomous (自律的)な自動遠隔操作(自動連続製膜)に対応した。以上の事から 90 % 以上達成したと自己評価する。(90 %)

(2) 高出力を可能にする結晶デザイン (Δ 80 % 達成)

ここでの最終目標は以下のとおりである。

1. 多段増幅に必要な結晶として、20 mm × 20 mm × 200 mm (想定形状)の YAG 結晶作製を達成し、それに対して Doped-YAG ディスクの融着固定を行い、大出力のための増幅結晶を完成させること (100 % 達成)
2. レーザー結晶材料と形状を提案し、研究終了時まで 30kW を固体レーザーにおいて実現すること (70 % 達成)

1に関しては、(6a, 7a: 株信光社)の研究項目において、Φ 160 mm の Yb:YAG の結晶成長に成功した事、無欠陥の単結晶同士の融着に成功し、更に大型の結晶への道筋をつけた事で、要素課題は100 % 達成となった。

2に関しては、(8a: エスシーティー株) および (8b: 三菱重工業株) の項目では、固体結晶媒質による 1.3 kW を超える発振、固体結晶を使った多段増幅による 4.5 kW 超の増幅光、偏光合波、波長合波による 10 kW 超の出力光をそれぞれ確認し、30 kW の出力は実現できなかったものの、この実現が可能な設計を完了した。以上の理由から、70 % の達成度とした。

(3) ルドルスデン・ポッパー相を包含したハライドペロブスカイト半導体単結晶 (Δ 80 %)

1. 成長した材料のキャリア移動特性 (キャリア濃度、移動度を含む) と有機結晶安定性を解明すること (100 %)
2. レーザー構造製作に必要な多層薄膜はこれまで実現されていないが、この多層の積層製膜を実現すること (100 %)
3. 共振器構造と電流注入構造を集積したデバイス構造を設計すること (100 %)
4. デバイス製作プロセスを設計して、試作を行うこと (70 %)

5. 発光層を高品質単結晶化した材料でレーザー発振を実現すること（50%）

1の目標に関しては、(2b: 日本大学)の成果に見るように CsBr の下部層の挿入やイオン液体を用いた tri-phase epitaxy による薄膜の結晶性の向上や、単結晶育成を行うことによるハライドペロブスカイト相の安定性を確認したことで、十分な成果が達成された（100%）。

2の目標に関しては、(2a: SCT) の成果で示した装置や構想を基に、(2c: コメント) の成果に見る通り、コンビナトリアル手法によるデバイス設計の最適化手法を実現しており、目標を達成している（100%）。

3の目標に関しては、(2a: SCT) の成果である光学的シミュレーションを活用した 電流注入構造および共振器構造の設計により十分な成果が達成された。（100%）

4の目標に関しては、(2a: SCT) の装置開発を通して、(2b: 日本大学) (2c: コメント) の成果に示すように、デバイスや薄膜プロセスの最適化までは到達したものの、有機物を含む複数の薄膜を均質にかつ精密に堆積するには至らず、最終的な試作までには到達しなかったが、単結晶の育成を通して有機結晶の安定性はほぼ解明できているため、レーザーデバイスの試作はほぼ実現可能であると考えられる（70%）。

5の目標に関しては((2a: SCT))のデバイス設計を基に、(2b: 日本大学)にて取り組んできたが、光励起や電流注入の際に生じる熱により、発光層の破損が生じたため、実現には至らなかった。しかしながら、発生する熱が原因であることは解明できているため、基板の選択などによる放熱構造を設計することで、現在の共振器構造を変化させることなく電流注入型のレーザーは実現可能であるといえる。（50%）

以上、まとめると本目的に対しては、概ね 50% の達成度であると自己評価している。

(4) 新規量子カスケードレーザー材料の探索 (Δ 70%)

1. 電流注入構造とマイクロ共振器構造を集積した量子カスケードレーザー・検出器デバイス構造を設計すること（100%）
2. 設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層（MQW）を原子層レベルの精度で厚さと組成制御して製作可能とすること（100%）
3. 電極形成加工法を含めた量子カスケードレーザーデバイス製作プロセスを設計・開発し、それを用いてデバイスの試作を行うこと（50%）
4. 量子井戸積層を高品質化し、レーザー発振あるいは検出を実現すること（50%）
5. その動作性能を低温及び室温で比較確認し、ZnO 量子デバイスのさらなる将来性を予測すること（50%）

1の目標に関しては、(9: エスシーティー株)の項目にみるように、発振可能な構造の設計がなされたことから、目標が達成されたと考えている（100%）。

2の目標に関しては、(5a: 日本大学)の項目において、(9: エスシーティー株)で示された 多層構造作成、組成制御にも成功しており、目標を達成したものと判断している（100%）。

3の目標に関しては、(5a: 日本大学)、(5b: 日本大学)の研究項目成果にあるように、多層膜の形成、その各層のキャリア制御には成功したものの、クラッド層厚が十分に取れなかったこと、導波構造の確立までには至らなかったことから、デバイス試作まで至らなかった。それゆえ目標に達しているとは言えない（50%）。

4の目標に関しては、3のデバイス作成が適わなかったため未達である（50%）。

5の目標に関しては、実際の発振は観察されなかったものの、基礎物性の計測、多層膜構造のキャラクタリゼーションの結果から推定して、クラッド層を、例えば、LPE 法を利用した MgZnO 単結晶基板上に形成する等の工夫をすることによって、将来的には十分可能であると思料している（50%）。

以上まとめると、薄膜系のレーザー発振に遅れているところがあるものの、予想をはるかに超える成果も得られた目標もあることから、将来的には十分な展開が予想されることから 90%以上の成果がえられたものと考えている。

参考文献

- [1]: J. Kobayashi, N. Ohashi, H. Sekiwa, I. Sakaguchi, M. Miyamoto, Y. Wada, Y. Adachi, K. Matsumoto, H. Haneda, "Properties of gallium- and aluminum-doped bulk ZnO obtained from single-crystals grown by liquid phase epitaxy," *J. Cryst. Growth*, 311, 4408-4413 (2009).

3. 委託業務における研究の方法及び成果

(1) コンビナトリアルライブラリーの製膜と解析

目標 (1) に対応して、本研究では希土類ドープ酸化物系を中心に、幅広い材料群に対してレーザー媒質再探索を実施する。

(1a: ㈱コメント担当) では、対象とする材料群の中から、物性や構造のみならず、レーザー発振に耐えられる構造安定性など、様々な物性を検討した上で、理想材料の特定法を開発する。(1b: 日本大学担当) では、具体的解決法として、マテリアルズインフォマティクスとコンビナトリアルを組み合わせた最先端の効率的な高速スクリーニング&評価技術を開発する。(1c: エスシーティー㈱担当) では、物性的な観点からレーザー材料としての見直しを行う。

(1a: ㈱コメント担当) 研究方法

本課題 (1) に示す検討材料の組成と物性の多様性に対応するために、コンビナトリアル製膜技術を駆使して高速スクリーニングと物性解析を実施する。希土類ドープ酸化物系を中心に、幅広い材料群に対してレーザー媒質再探索の実施を開始する。具体的にはコメント社が所有するコンビナトリアルパルスレーザー堆積装置を用いて、高出力レーザー材料である YAG 材料の希土類ドープドの、高速スクリーニングと物性解析を行う。得られた傾斜組成薄膜の各点の特性を微小領域測定でマッピングし、一括で多量のデータの取得を行う。

さらに添加物の元素種・量の最適化のみならず、ガーネット構造 ($A_3B_5O_{12}$) に着目して、A/B 比等にも着目して、探索する。

(1a: ㈱コメント担当) 研究成果

コンビナトリアル手法を活用して、膨大な材料群から最適な固体レーザー媒質材料の探索を行うにあたり、まずはコンビナトリアルライブラリー薄膜の製膜手法および評価プロセスを確立する必要がある。そこで、最も一般的な固体レーザー媒質の一つである YAG (Yttrium Aluminum Garnet, 化学組成は $Y_3Al_5O_{12}$ において) に注目し、YAG を標準材料としてコンビナトリアルライブラリー薄膜の製膜手法の開発を継続して行ってきた。

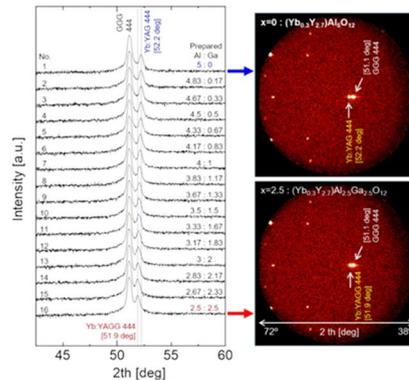


図1a-1 Yb:YAG系コンビナトリアルライブラリー薄膜におけるX線回折測定の結果。(右図で回折が線状ではなく点であることから、薄膜は単結晶であることが分かる)

製膜にはコンビナトリアルパルスレーザー堆積 (PLD) 装置を用い、YAG 基板や GGG (Gadolinium Gallium Garnet) 基板上に基板温度 300 °C にて堆積し、それを大気中 1000 °C でアニールすることにより、高品質な YAG 系コンビナトリアルライブラリー薄膜が得られることを見出した。図 1a-1 にはその結果の一例として、GGG 基板上に製膜した Al サイトを50%まで Ga で置換した Yb:YAG コンビナトリアルライブラリー薄膜における X 線回折測定の結果を示す。通常の X 線回折像 (2θ-θ) に加えて、Ga ドープ量が 0% の位置、及び、50% の位置における X 線 2次元検出器のイメージ像も合わせて示す。X 線 2次元検出器

のイメージから明らかな様に、コンビナトリアルライブラリー薄膜中の全領域において、基板の結晶方位と薄膜の結晶方位が一致した高品質な YAG 単結晶薄膜が得られていることが明らかになった。さらに、この製膜プロセスは YAG に限らず、他のガーネット系レーザー媒質にも適用可能な事を見出した。図 1a - 2、1a - 3には LuAG (Lutetium Aluminum Garnet) 系コンビナトリアルライブラリー薄膜におけるX線回折 (X - ray diffraction: XRD) 測定結果を示す。このコンビナトリアルライブラリー薄膜試料では、試料中の x 方向に膜中の Al 量、y 方向に Yb 量が系統的に変化している。図 1a - 2 に示す試料中のある一点における X 線 2 次元検出器のイメージ像から、GGG 単結晶基板からの回折像と同様に、薄膜試料からもスポット状の回折像が観測され、単結晶的な薄膜試料が得られている事が分かる。図 1a - 2 には試料中の一点についての XRD の結果を示したが、試料中の全領域についても XRD 測定を行い、測定したすべての点において、単結晶的な薄膜となっていることが確認されている。図 1a - 3 には、コンビナトリアルライブラリー薄膜の 444 回折ピーク位置のマッピング結果、及び、Al 濃度勾配方向と Yb 濃度勾配方向における、444 回折ピークのピークシフトの様子を示す。薄膜中の Al 濃度の増大とともにピークが連続的に高角側へシフトすること、Yb 濃度に対しては、ピーク位置はわずかな変化しか示さないことが分かった。このように、コンビナトリアルライブラリー薄膜を評価に用いることで、広範な組成変化に対する格子定数の変化を系統的に、かつ、短時間で評価することが可能となる。また、この結果から LuAG 系コンビナトリアルライブラリー薄膜においても、広い組成領域で基板と薄膜の結晶方位が一致した高品質な薄膜試料が得られていることも確認され、当初は YAG 系薄膜にのみ適用してきた作製プロセスが他のガーネット系レーザー媒質にも適用可能なことが分かった。今回のプロジェクトにより、YAG や LuAG、GdAG などのガーネット系レーザー媒質に対して、ドーパントのドーパ量を連続的に変化させたコンビナトリアルライブラリー薄膜の作製手法を確立することができ、その試料を用いることで、ガーネット系レーザー媒質材料における組成と結晶構造や発光特性が紐づいた系統的なデータを取得することが可能となった。

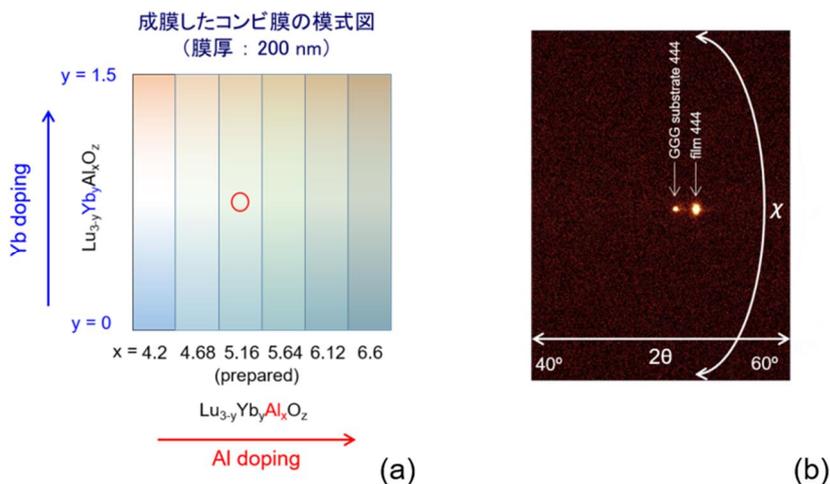


図 1a-2 LuAG 系コンビナトリアルライブラリー薄膜の模式図 (a) と、赤丸で示した点。 (x = 5.16, y = 0.75) における、XRD 測定結果 (b)。

また、近年、コンビナトリアル手法は、複数の元素・材料からなる複雑な材料系における材料開発において、高速な材料スクリーニングを行うことを可能とする手法であり、現在広く研究が行われている、いわゆるマテリアルズインフォマティクスとも非常に相性の良い研究手法であることから、再び注目を集めている。

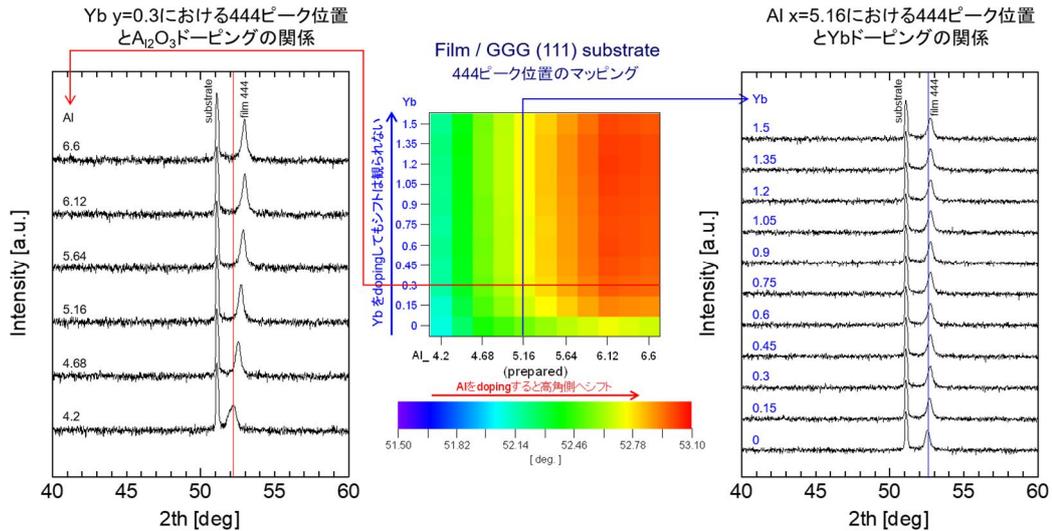


図 1a-3 LuAG 系コンビナトリアルライブラリー薄膜における XRD 測定結果.

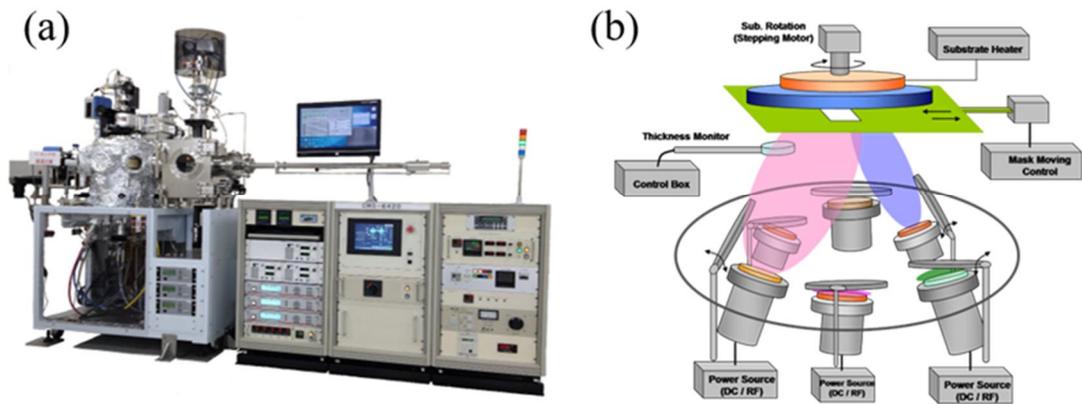


図 1a-4 (a) コンビナトリアルスパッタ装置の外観の写真と (b) 内部構造の模式図。

本研究プロジェクトにおける開発目標の一つである、大口径単結晶を用いた高出力固体レーザーの開発を実現するにあたり、単結晶-単結晶の接合技術の開発が重要な要素の一つと考えられる。具体的には Nd や Yb などの希土類元素 (Re) をドーパした Re:YAG 単結晶とノンドーパの YAG 単結晶との良好な接合を実現するためのプロセスの開発が必要とされ、信光社や SCT 社において研究が進められてきた。これまでの研究から、単結晶-単結晶の接合界面においては多数のボイドが見られることが明らかになっている。この接合界面に見られるボイドが接合状態やレーザー発振において問題となるかについては更なる検証が必要であるものの、このボイドの発生を低減させるためのプロセス開発にコンビナトリアル手法が生かせると考え、実験を行った。

今回はボイドの少ない接合界面を実現するためのプロセスとして、単結晶の表面に事前に適当な組成の材料をコートし、良好な単結晶-単結晶の接合を実現するための界面層を形成することを着想し、コンビナトリアル手法を用いて、広範な組成についてその接合特性を網羅的に観測することにより、高速に界面層の組成のスクリーニングを実現することを目的とした実験を行った。YAG 単結晶の接合のための界面層としては、Si、Mg、Ca などからなる酸化物に注目

し、組成の最適化により接合界面の改善を試みた。また、適当な界面層が発見された場合、その手法を応用するためには大口径単結晶への薄膜のコートが必要となることから、今回は PLD 装置よりも大面積への製膜への対応が容易な、コンビナトリアルスパッタ装置を用いて薄膜の形成を行った。図 1a-4 に、今回用いたコンビナトリアルスパッタ装置の外観の写真と、内部構造の模式図を示す。ガーネット系レーザー媒質材料のスクリーニングに用いている PLD 装置では最大で 10 mm 角程度の領域までと製膜面積が制限されるのに対し、今回用いたコンビナトリアルスパッタ装置では最大で $\phi 4$ インチ程度までの製膜が可能である。また、最大 6 種類までのターゲットを取り付けることが可能で、基板加熱や酸素や窒素をプロセスガス中に混ぜた反応性スパッタにも対応している。実験結果の詳細については後述するが、 SiO_2 、 MgSiO_3 、 CaSiO_3 の3種類のターゲットを使用し、YAG 単結晶基板上に、各材料の単一組製膜や、図 1a-5 に示すような2元コンビナトリアルライブラリー薄膜を製膜した。図 1a-5 には、30 mm 角の YAG 単結晶基板上に幅 23 mm の組成傾斜領域を形成し、その両側に幅 3.5 mm の単一組成領域を形成した試料の模式図を示している。

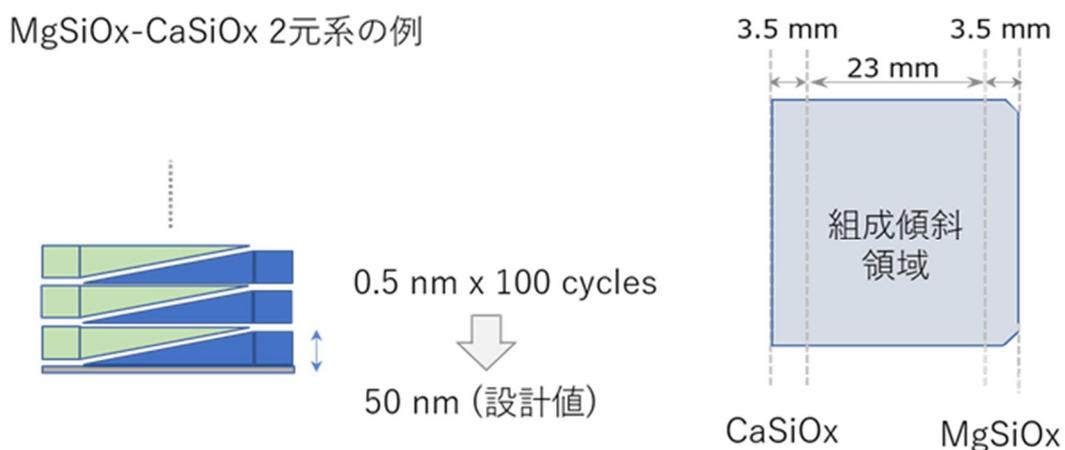


図 1a-5 コンビスパッタで成膜したコンビナトリアルライブラリー薄膜の断面、及び、平面の模式図。両端はそれぞれ CaSiO_x 、 MgSiO_x が組成 100%、中央の幅 23 mm の部分が組成傾斜領域。1層が 0.5 nm で 100 回積層を繰り返して設計膜厚は 50 nm とした。

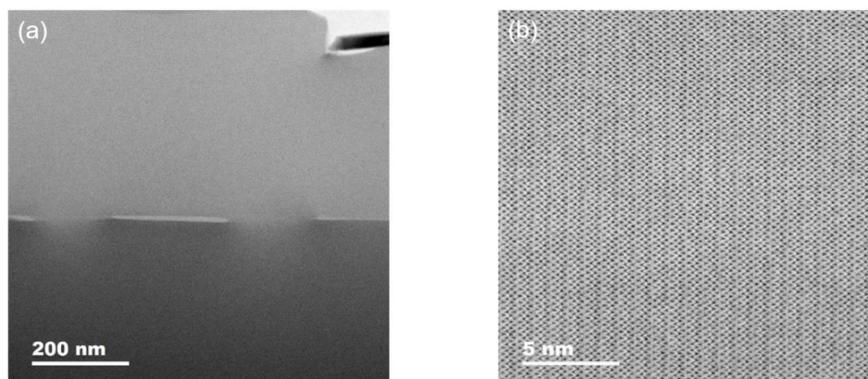


図 1a-6 $\text{SiCa}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ を界面層として接合した (111) YAG 同士の接合界面の STEM-ABF 像 (a)。接合界面において結晶格子が連続的に繋がっている箇所を高倍率で観察した像 (b) も合わせて示す。(a) で接合界面に灰色で残っている部分は非晶質相と考えられる。

これらの表面に界面層の候補材料を製膜した単結晶試料について、接合のための熱処理を行い、様々な組成の界面層についてその接合状態を透過型電子顕微鏡(TEM)や nano-SIMS (SIMS: 二次イオン質量分析) などを用いた観察と評価を実施し、Si、Mg、Ca からなる酸化物を界面層として用いることで、接合界面のポイドが減少することが明らかになった。図 1a - 6 に、 $\text{SiCa}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ を接合界面層として接合した (111) YAG 同士の接合界面の STEM(走査透過顕微鏡法)-ABF (環状明視野) 像を示す。界面層が無い場合は接合界面に多数見られるポイドが見られず、また、接合の上下で結晶格子が連続的に繋がっていることから、界面層が良好にはたらいっていることが分かる。ただし、この試料の場合には界面層の厚さを40 nm程度と厚くしたため、接合界面に図で灰色に見える非晶質相が残ってしまっている事が分かった。このような非晶質相については HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理が、非晶質相の低減に効果があることが過去の実験で明らかになっているものの、接合界面層を用いる接合プロセスのさらなる最適化のため、30 mm 角基板上に界面層の膜厚を1, 3, 5, 10 nm と系統的に変化させた試料を作製し、その試料を用いて最適な界面層の膜厚についても検討を行った。図 1a-7 に界面層の膜厚を 10 nm とした試料における、接合界面の TEM 像を示す。図 1a - 6 で接合界面において灰色に見えていた非晶質相が、この試料では見られないこと、さらに、低倍率の像から界面にポイドや非晶質相が見られない非常に良好な接合界面が得られていることが分かった。これらの実験により、単結晶-単結晶の良好な接合を実現するための接合プロセスとして、適切な組成と膜厚をもつ接合界面層を形成する手法の開発に成功した。

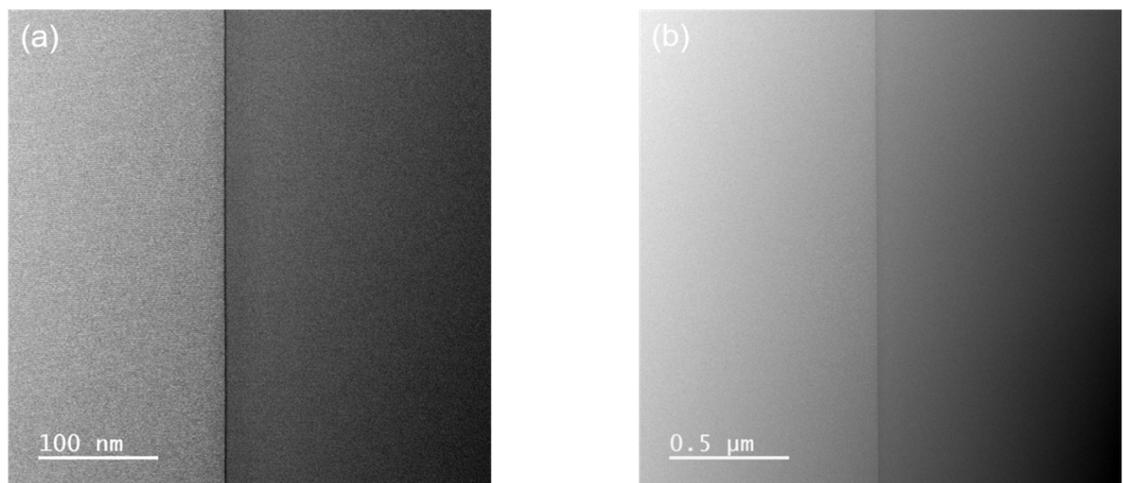


図 1a-7 膜厚 10 nm の $\text{SiCa}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_3$ を界面層として接合した (111) YAG 同士の接合界面の STEM-ABF 像 (a)。(b)低倍率で広い領域を観察した像から、接合界面にポイドや非晶質相が見られない良好な接合が得られていることが分かる。

(1b: 日本大学担当) 研究方法

要素課題(1)に示す検討材料の組成と物性の多様性に対応するために、コンビナトリアル製膜技術を駆使して高速スクリーニングと物性解析を実施する。

(株)コメットが合成した YAG 系薄膜、(株)信光社の YAG 系単結晶だけでなく、希土類をドーパした Y_2O_3 系薄膜のコンビナトリアル合成を進め、構造、組成、光学物性の高速スクリーニングを実施する。2 種類の希土類をドーパした Y_2O_3 系薄膜のコンビナトリアル合成を進め、結晶構造、化学組成、光学物性を高速スクリーニング、高速探索をおこなう。

(1b: 日本大学担当) 研究成果

要素課題(1)に示す検討材料の組成と物性の多様性に対応するために、コンビナトリアル製膜したライブラリーサンプルを高速にスクリーニングするためのシステム開発を行った。図 1b-1(a) に示すように、コンビナトリアル合成によって組成傾斜薄膜を作製する。マスクで堆積箇所を規定することで、1つの基板上に機能・物性を調べたい化学組成が連続的に変化した薄膜を作製することができる。図 1b-1(b) に示すコンビナトリアル XRD 装置によって、各組成における構造評価を行い、不純物相の同定から格子定数の精密計測まで行った。さらに、本要素課題では、発光特性の組成依存性を系統的に観察するために フォトルミネッセンス (photoluminescence: PL) 発光特性の高速マッピングを行い、レーザー結晶における発光特性の組成依存性を一括評価することを試みた。

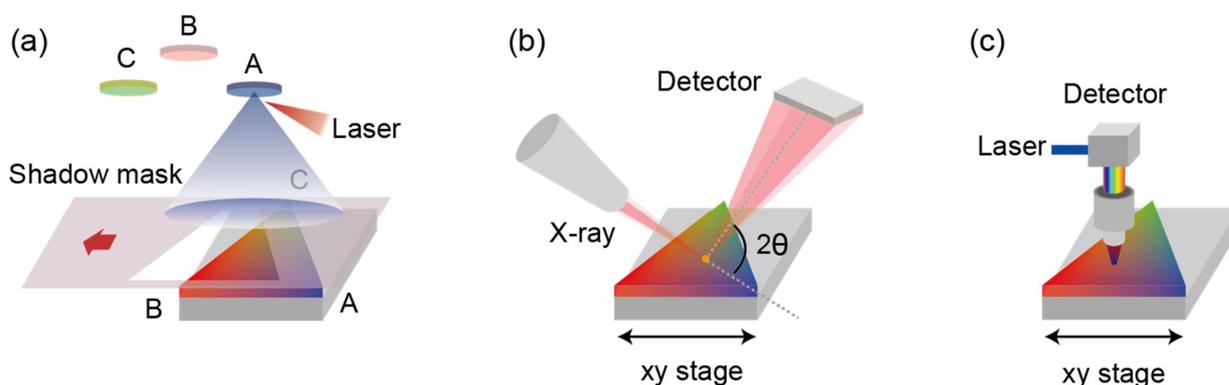


図1b-1 希土類元素をドーパした Y_2O_3 薄膜の発光特性の高速スクリーニングについて

- (a) コンビナトリアルPLDによる組成傾斜薄膜の高速合成、
- (b) コンビナトリアルXRDによる組成傾斜薄膜の高速構造解析、
- (c) PLマッピングによる高速発光分析。

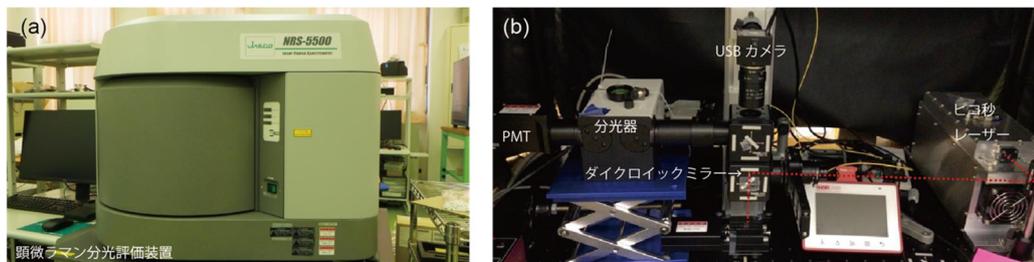


図 1b - 2 希土類元素をドーパした Y_2O_3 薄膜の発光特性の高速スクリーニングについて。本研究に使用した顕微ラマン分光評価装置の写真、(b) ピコ秒レーザーを用いた時間分解PL評価のマッピング測定装置の写真。

プロジェクト研究で作製した多種多様なバルク、そして薄膜試料の PL 発光特性を評価するために、本研究では二つの PL 評価装置を用いている。一つ目が図 1b - 2 (a) のレーザーラマン分光光度計であり、二つ目が図 1b - 2(b) の時間分解 PL (TRPL) 評価装置である。前者のレーザーラマン分光光度計では、多種多様な組成を集積化したコンビナトリアル薄膜ライブラリーの一括評価に対応するべく、微弱な発光にも対応した顕微測定機構を装備している。さらに、後者の TRPL では紫外の 266 nm のピコ秒レーザーを励起光にしており、 μ 秒オーダーで TRPL 測定することが可能である。一般的な PL スペクトルに加え、同一箇所における発光寿命を自動計測できる仕様になっている。

レーザー結晶材料をハイスループット探索するために、レーザーの母体材料として利用されている Y_2O_3 薄膜に希土類元素をドーパしたコンビナトリアルライブラリーを作製した。レーザー結晶として利用するにはその発光効率を向上させなければならない。発光効率は希土類元素のドーパ量に強く依存するだけでなく、母体結晶の結晶性にも影響する。そこで本研究では、① Nd:YAG レーザーを用いた PLD 手法において、母体材料の Y_2O_3 薄膜の結晶性を向上させる材料プロセスを開発し、さらに、希土類元素である ② Eu と ③ Tb のドーパントを加えた際に起こる濃度消光をコンビナトリアル手法によって詳細に観察し、レーザー結晶における希土類元素の選択手法について検討することを試みた。

一般的なパルスレーザー堆積法では、エキシマレーザーを用いた薄膜合成手法が取られている。しかし、エキシマレーザーは装置が大型化するだけでなく、クリプトンガスやネオンガスなどの希ガスを使用している。製膜装置一式をより小型化するだけでなく、ネオンガスの高騰にも左右されない実験設備ということで、我々のグループではエキシマレーザーではなく、Nd:YAG の固体レーザーを用いた PLD 合成を推奨してきた。しかしながら、Nd:YAG レーザーのエネルギー密度は $2 J/cm^2$ 程と高く、パルスレーザー堆積時に発生するプルームの運動エネルギーが $100 eV$ ほどまで向上してしまう。そのため、プルームによって生成した薄膜がスパッタされ、薄膜中に点欠陥が生成することがこれまでに実施してきた $SrTiO_3$ 薄膜の合成で明らかになっている。この高いプルームエネルギーを低減し、結晶性を向上させる方法として、ヘリウムガスをバッファーガスとして酸化物薄膜を堆積する手法を我々は提案してきた。バッファーガスの混入により、運動エネルギーは $10 eV$ 程まで下がり、リスパッタを防ぐことができる。また、ヘリウムガスのメリットとして、原子量が小さいため、圧力が高まっても薄膜の堆積レートが下がることなく、酸化物薄膜を堆積できる。

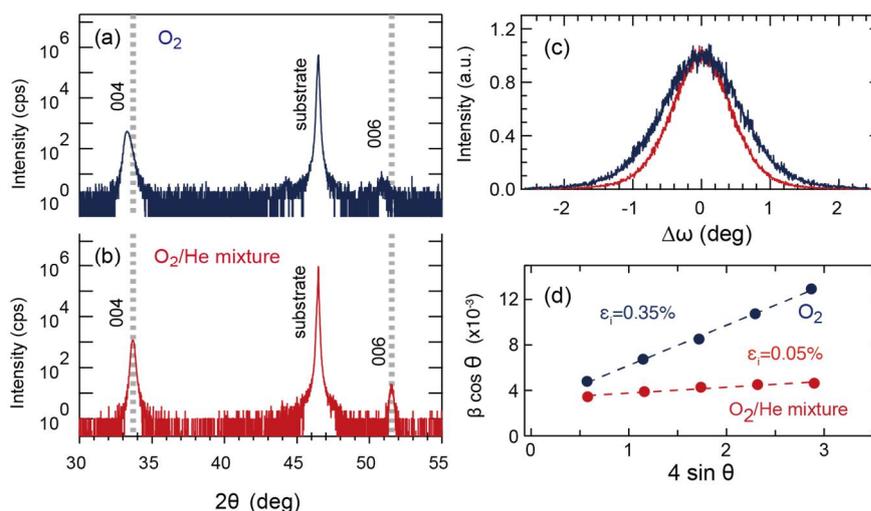


図 1b - 3 Nd:YAG-PLDによる Y_2O_3 薄膜成長におけるヘリウムバッファーガスの効果。(a) 酸素圧 10^{-4} Torr、(b) ヘリウムと酸素の混合ガス圧 0.1 Torr (酸素分圧 10^{-4} Torr) の雰囲気中で合成した Y_2O_3 薄膜の XRD パターン。(c) Y_2O_3 004 のロッキングカーブのヘリウムバッファーガス依存性。(d) Y_2O_3 薄膜の XRDパターンから見積もられた不均一歪みのヘリウムバッファーガス依存性。

まず、Nd:YAG-PLD 法によって希土類元素をドープしていない Y_2O_3 薄膜を SrTiO_3 (001) 基板上に堆積した。図 1b-3 には Y_2O_3 薄膜の膜質について、He ガスの効果を調べた結果を示している。図 1b-3(a,b) の XRD パターンを見ると、He ガスを利用しない場合、 Y_2O_3 薄膜内に欠陥がより多く生成してしまい、結晶格子の膨張が確認された。一方で、He ガスの使用により、プルームのキネチックエネルギーが低減し、より穏やかな条件下で薄膜を生成することが可能になり、欠陥の生成が抑制され、格子定数の値はバルクの値と一致していることがわかる。図 1b-3 (c) に示す通り、 Y_2O_3 004 ピークのロックング半値幅も狭まっているだけでなく、XRD パターンから計算された不均一歪みも低減していることが図 1b-3(d) から確認できた。

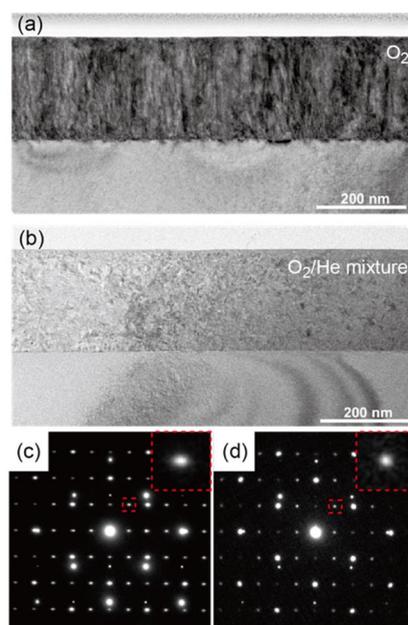


図 1b - 4 Y_2O_3 薄膜の断面 TEM 分析の結果について。(a, c) 酸素圧 10^{-4} Torr、(b, d) ヘリウムと酸素の混合ガス圧 0.1 Torr (酸素分圧 10^{-4} Torr) の雰囲気中で合成した Y_2O_3 薄膜の断面 TEM 像 (a, b)とそのディフラクションパターン (c, d)。

図 1b-4 には、He ガスが Y_2O_3 薄膜の結晶性に及ぼす影響を調べるために、断面 TEM 像を撮影した結果を示す。図 1b-4(a) には酸素雰囲気中で堆積した Y_2O_3 薄膜の TEM 像を示しており、膜厚方向に筋上の欠陥構造が多く観察されている。一方で、図 1b-4(b) はヘリウム混合ガス雰囲気で作製した薄膜の結果を示しており、欠陥量が著しく少なくなっていることがわかる。He バッファガスを取り入れることで、PLD 成長時に発生するプルームのキネチックエネルギーが減少し、表面でのスパッタ効果が抑制され、結果として欠陥形成が抑えられたことに起因する。さらに欠陥形成により酸素雰囲気中で作製した Y_2O_3 薄膜の格子定数が c 軸方向に長くなっていることがディフラクションパターン(図 1b-4 (c, d)) から明らかになり、XRD パターンの結果とも関連した結果と言える。

図 1b-5 (a, b) には酸素圧を変えた際に変化する c 軸長と堆積レートの結果をそれぞれ示す。酸素圧を 10^{-4} Torr から 10^{-1} Torr まで向上させると、PLD プルームのキネチックエネルギーが減少し、リスパッタによる欠陥生成が抑制する。結果として、c 軸長がバルクの値に近づく。しかしながら、堆積レートも酸素圧の上昇に伴い減少してしまい、レーザー結晶のような厚い薄膜の形成には適していない。一方で、He バッファガスを利用すると、キネチックエネルギーが減少するだけでなく、堆積レートを保持することができるメリットがある。

図 1b-5 (c, d) にはプルーム電子の飛行時間 (Time of Flight: TOF) スペクトルを調べ、プルームのキネチックエネルギーを定量的に見積った。図 1b-5 (c) では、酸素圧が 10^{-4} Torr の時のデータになり、ターゲットをアブレーションしてから $0.8 \mu\text{s}$ でプルームが電極に到着しており、キネチックエネルギーは 350 eV と見積もれた。一方で、He 混合ガス雰囲気中では、プルーム成分が He 分子と衝突することにより、電極への到達時間が $2.2 \mu\text{s}$ と遅くなり、キネチックエネルギーは約

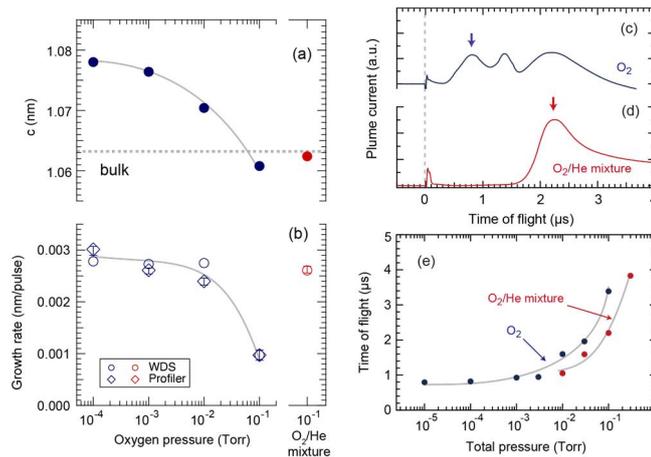


図 1b -5 Nd : YAG-PLDによって堆積した Y_2O_3 薄膜のc軸長(a)と堆積レート(b)の圧力依存性。(c, d) プルーフ電流と (e) プルーフ電流測定から求められたPLDプルーフのTOFのヘリウムバッファガス依存性について。

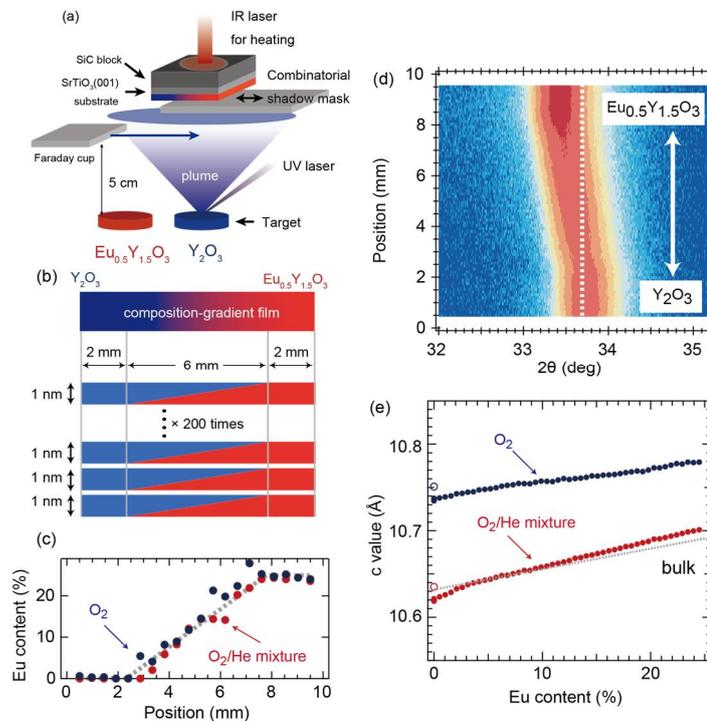


図 1b - 6 (a) Nd : YAG-PLD による $Eu_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の模式図。(b) $Eu_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の堆積手法について。 $Eu_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜において、WDS によって測定した Eu 組成 (c)、XRD パターン (d)、そして c 軸長 (e) の位置依存性について。赤色のプロットはヘリウムガス混合雰囲気下、青色のプロットは酸素雰囲気下で堆積した試料のデータを示す。

1/7 の 49 eV まで小さくなっている。図 1b -5 (f) にはプルーフの TOF を酸素圧と混合ガスの圧力について調べた結果を記しているが、圧力の増加に伴い、TOF は長くなり、プルーフのキネティックエネルギーも小さくなった。しかし、酸素のみの場合では図 1b -5 (b) が記すように堆積レートも下がるため、厚膜の堆積には適していない。それゆえ、本研究で用いたように He バッファガスを利用することで、より穏やかに製膜を実施し、欠陥形成抑制できるプロセスになると期待される。

PLD 成長中の He ガスがレーザー結晶の発光特性にどのように影響を与えるかを調べるために、希土類元素のドーパ量が変化した $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ の組成傾斜薄膜を図 1b-6 (a, b) の通り作製した。酸素圧 1×10^{-4} Torr の雰囲気、そして、酸素圧 1×10^{-4} Torr の分圧を含むヘリウム-酸素 0.1 Torr の雰囲気中で堆積した。図 1b-6 (c) には波長分散蛍光 X 線装置で測定した Eu 濃度の位置依存性を示す。点線に示す設定値通り、Eu 濃度は 0% から 25% まで系統的に変化していることがわかる。図 1b-6 (d) には、ヘリウム-酸素 0.1 Torr の雰囲気中で堆積した $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ 薄膜を XRD によって構造解析した結果を示す。 Y^{3+} イオンに比べイオン半径が大きい Eu^{3+} のイオンがドーパされるにつれて、 Y_2O_3 004 ピークの位置が低角度側にシフトする傾向が観察された。つまり、格子定数が Eu^{3+} のイオンのドーパにより大きくなることを示しており、Vegard 則に従って変化していることがわかる。それぞれの圧力下で作製した格子定数の Eu 濃度についてプロットした結果を図 1b-6 (e) に示す。また、ヘリウムガス雰囲気中で $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ の薄膜を作製すると、Eu の化学組成に関係なく、広い組成領域において欠陥生成が抑制され、格子定数がバルクの値に近づいていることが確認された。

図 1b-7 (a) にはヘリウムガス混合ガス雰囲気中で堆積した $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ の組成傾斜薄膜について、254 nm の紫外線照射下における薄膜試料の写真を示す。Eu イオンのドーパにより赤く発光していることが確認された。また、Eu イオンのドーパ量により、その発光強度は連続的に変化していた。この発光特性を詳細に調べるために、266 nm の紫外光のパルスレーザーを励起光に用いた PL 測定を行った。その PL スペクトルの Eu 濃度依存性を図 1b-7 (b) に示す。610 nm において Eu イオン特有の、 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ の発光が確認された。その他の発光ピークも Eu イオンに拠る発光であると同定された。図 1b-7 (c) には発光強度が最大であった $\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{O}_3$ の組成における PL スペクトルを示している。He ガスを用いたプロセスを新たに適用することによって、結晶欠陥量が低減し、発光強度が 36.4% 大きくなっていることがわかった。最も強い発光ピークについてガウシアンフィッティングにより強度を見積り、その強度を Eu 濃度についてプロットした結果を図 1b-7 (d) に示す。He 混合ガスに依存することなく、どちらの試料についても発光強度は Eu のドーパ量の増加に伴い増強し、Eu 10% 程度において発光強度は最大となった。10% 以上のドーピング濃度では、濃度消光により発光強度は減衰する傾向が見られた。

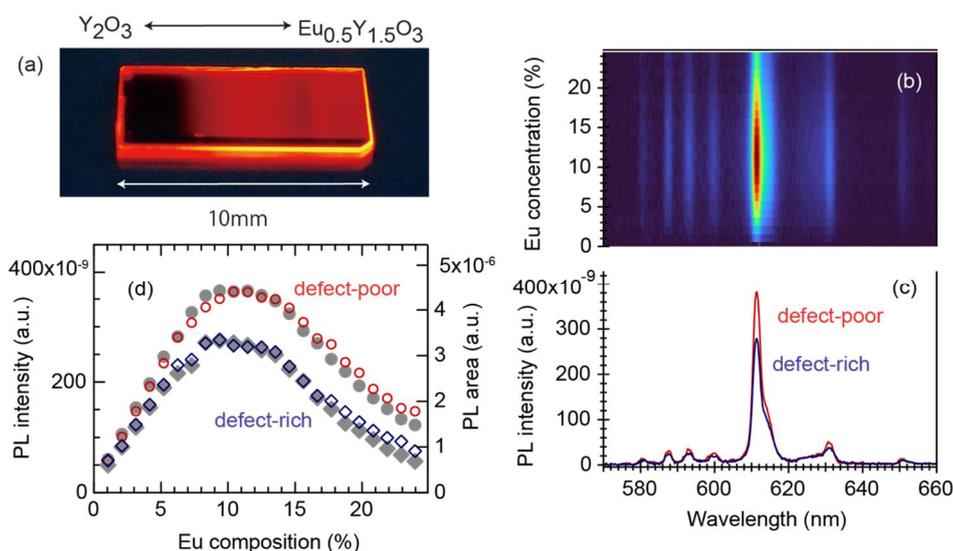


図 1b - 7 $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ 組成傾斜薄膜の PL 特性について。(a) 254 nm の波長の紫外線ランプ照射下におけるサンプルの写真。(b) 266nm のレーザーを励起光として測定した PL マッピング。(c) 発光強度が最も強かった $\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{O}_3$ の組成における PL スペクトル。(d) 611 nm の発光波長における PL 強度の Eu 濃度依存性について。赤色のプロットはヘリウムガス混合雰囲気下、青色のプロットは酸素雰囲気中で堆積した試料のデータを示す。

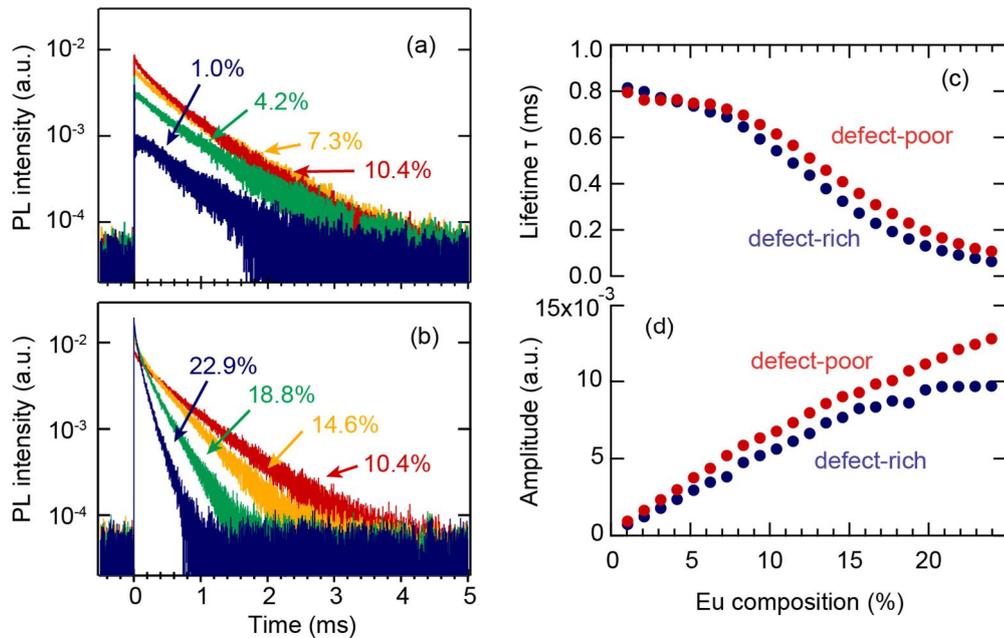


図 1b - 8 $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ 組成傾斜薄膜の TRPL 特性について。(a, b) 266 nm のパルスレーザーを励起光として測定した TRPL スペクトルの Eu 濃度依存性。(c, d) TRPL 測定から見積られた発光寿命 (c) と発光強度 (d) の Eu 濃度依存性について。赤色のプロットはヘリウムガス混合雰囲気下、青色のプロットは酸素雰囲気下で堆積した試料のデータを示す。

$\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ の濃度消光を詳しく観察するべく、図 1b-8 のように $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ 組成傾斜薄膜の TRPL 測定を行った。図 1b-8 (a,b) には TRPL プロファイルを示す。Eu 濃度が 10% 付近まで増加した際、発光強度も Eu 濃度に比例し増加しており、長い発光寿命を保持されている。一方で 10% の濃度を超すと、Eu 濃度に比例して発光強度が増加しているが、発光寿命は短くなる傾向が観察された。

各 Eu 組成における発光寿命を PL プロファイルから見積るために、PL 強度 (I_{PL}) をシングルエクスポネンシャルの関数 (1b-1) でフィッティングを行った。

$$I_{PL} = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1b-1)$$

ここで、 t は時間、 τ は発光寿命、 A は発光の大きさを示している。2つのパラメーターから見積もられた積は発光強度を意味し、図 1b-7 (d) の右軸には Eu 濃度に対してプロットした結果を示す。PL と TRPL の別々の測定より求めた実験結果が一致しており、関数 (1b-1) で計算された結果をよく反映していることがわかる。

Eu 濃度が低い組成領域では発光寿命が 0.7-0.8 ms であり、Eu 濃度の上昇に伴い寿命は短くなっていく。また、発光強度は Eu 濃度に比例して変化している。これは吸収される光子数が Eu 濃度に比例しているためであり、より高い濃度になる程、光の吸収量が増加することに起因している。この光の吸収量に起因する static な効果と、発光の寿命に由来する dynamic な効果が強く相関し、濃度消光を説明することが可能になった。このような結果はコンビナトリアル手法特有の結果ではなく、単膜を用いて実施した実験でも再現しており、信頼性が高い実験結果と言える。

$\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ と同様に、 $\text{Tb}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ の系においても発光特性が濃度消光と母体結晶の結晶性に強く依存することが予想される。ここでは、コンビナトリアル手法により $\text{Tb}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ の組成傾斜薄膜を作製し、発光効率の結晶性と濃度依存性を系統的に調べた。

コンビナトリアル手法により図 1b - 9 (a) のような $Tb_xY_{2-x}O_3$ の組成傾斜薄膜を堆積した。欠陥形成によって変化する発光特性を観察するために、酸素雰囲気中とヘリウムガス混合雰囲気中において $Tb_xY_{2-x}O_3$ の組成傾斜薄膜を作製した。図 1b - 9(b) には蛍光 X 線を用いて測定した Tb 濃度の位置依存性を示しており、設計通りの組成傾斜薄膜が作製できていることが確認される。

図 1b - 9 (c) には2つのプロセスによって堆積された $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の XRD ピークの FWHM 値の Tb 組成依存性をそれぞれ示す。ヘリウムガス雰囲気中で作製した欠陥が少ない薄膜のピーク幅がより狭く、結晶性がより高いことを明らかにしている。このピーク幅は $SrTiO_3$ 基板のピーク幅の値に近いことも確認された。図 1b - 4(a, b) の断面 TEM 像が示唆した通り、酸素雰囲気中で作製した $Tb_xY_{2-x}O_3$ 薄膜は、より多い結晶欠陥が発生し、結晶性が劣っていると考えられる。

さらに図 1b - 9 (d) には、 $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜における格子定数の Tb 濃度依存性を示す。灰色の点線はバルクの Y_2O_3 と Tb_2O_3 の格子定数から外挿した格子定数を示している。ヘリウムガス混合雰囲気中で作製した薄膜は Tb のドーパ量に伴い、格子定数は大きくなっており、その値はバルクの値とほぼ一致している。一方で、酸素雰囲気中で作製した薄膜は結晶欠陥の発生により結晶構造は膨張し、格子定数はバルクの値に比べ大きくなっている。さらに、格子定数の大きさは Tb の濃度に対してほとんど依存しなかった。

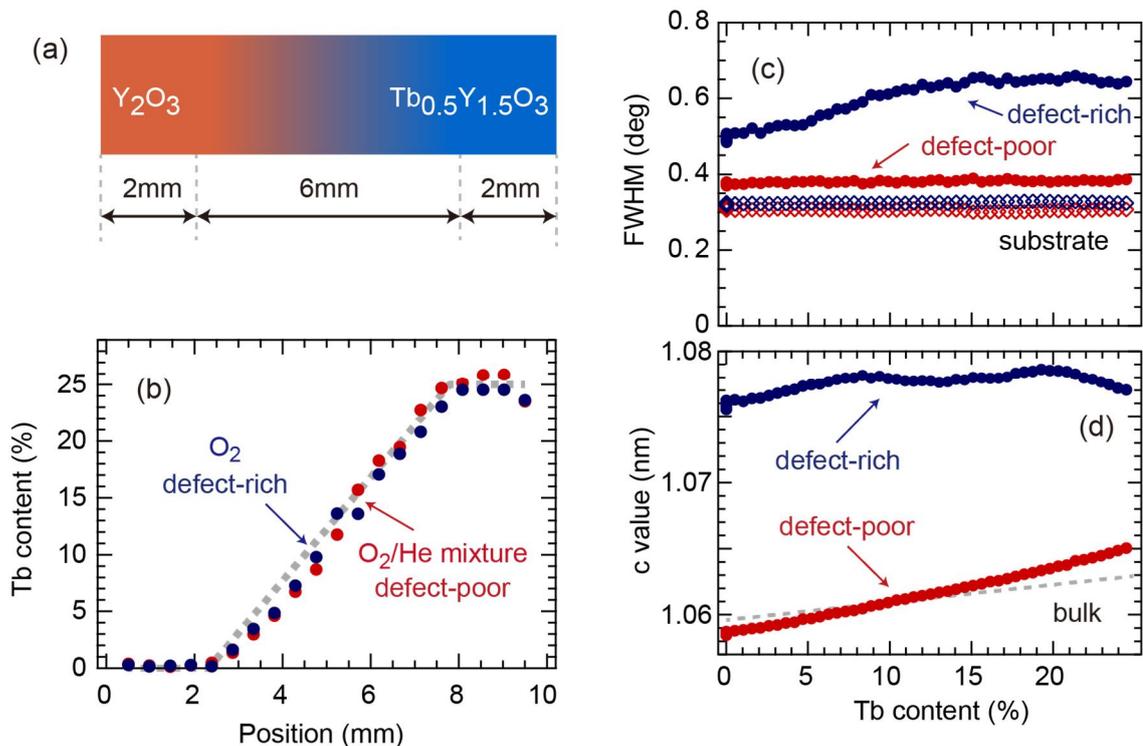


図 1b - 9 (a) $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の構造について。 $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜における Tb 組成の位置依存性 (b)、XRD ピークの半値幅 (c) と c 軸長 (d) の Tb 濃度依存性について。赤色のプロットはヘリウムガス混合雰囲気下、青色のプロットは酸素雰囲気下で堆積した試料のデータを示す。

$Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の蛍光特性を High-Throughput 評価するために、254 nm の紫外線照射下において $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜のカラー写真を図 1b - 10 (a) のように撮った。どちらのサンプル共に、 Y_2O_3 の部分では発光しないのに対し、Tb がドーパされている領域では緑色の発光が観察された。この発光強度は Tb 濃度に強く依存していることがわかり、Tb 濃度が少ない組成領域では、Tb 濃度の増加に伴い発光強度が高まり、最大値となる。さらに Tb 濃度が高まると、濃度消光により発光強度が減少した。さらに、二つの組成傾斜薄膜の発光強度を比較すると、酸素雰囲気

気中で作製した薄膜は欠陥が多く混入しているため発光強度が全体的に低いのに対し、ヘリウム混合ガス雰囲気で作製した試料はより強く発光していることが明らかになった。

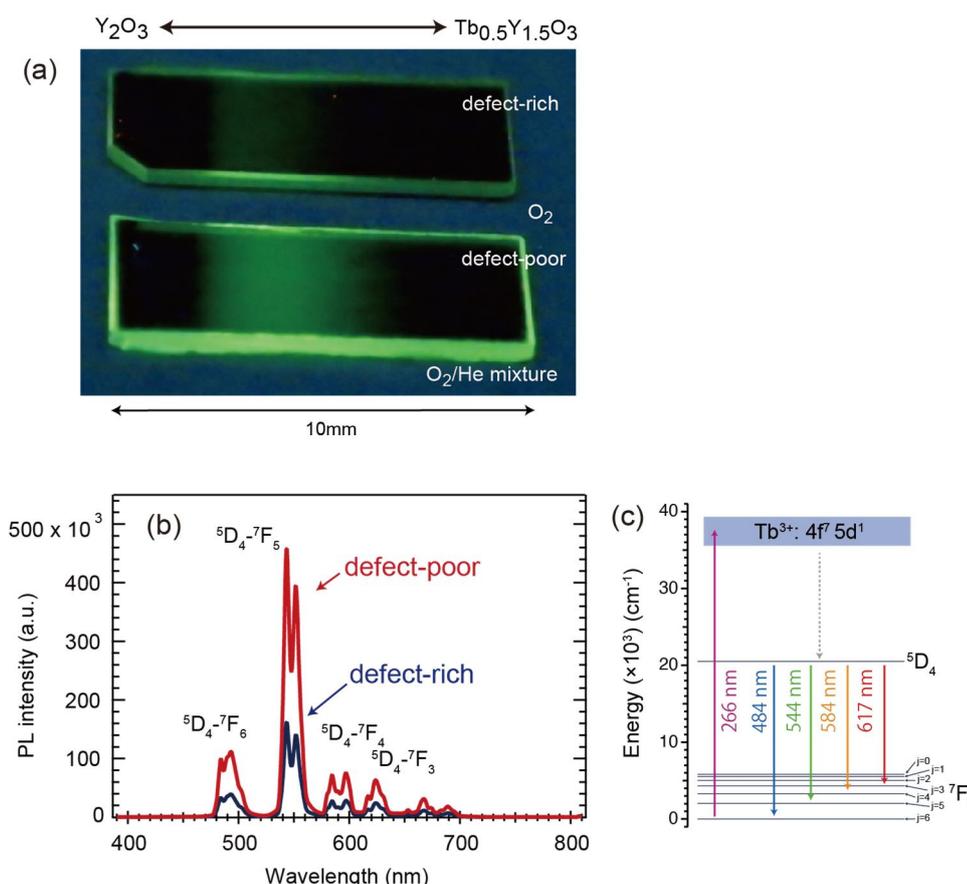


図 1b - 10 $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の PL 特性について。(a) 254 nm の波長の紫外線ランプ照射下におけるサンプルの写真。(b) 266 nm のレーザーを励起光として測定した PL スペクトル。(c) Tb の発光におけるエネルギーダイアグラム。

酸素雰囲気とヘリウム混合ガス雰囲気中において $SrTiO_3$ (001) 基板の上に $Tb_{0.12}Y_{1.88}O_3$ の薄膜試料を均一に堆積し、図 1b - 10(b) に示す通り、発光スペクトルの評価を室温で行った。励起波長には 266 nm の Nd: YAG レーザーを用いている。f-f 遷移特有の細かいピークが数多く観測された。図 1b - 10(c) には Tb 発光のエネルギーダイアグラムを示す。 $Tb_xY_{2-x}O_3$ では、266 nm の励起光は f-d 遷移の準位に吸収される。励起された電子は f-d 軌道の準位から $5D_4$ の準位まで無輻射緩和する。続けて、 $5D_4$ から $7F_5$ への輻射緩和に由来した 543.7 nm の発光が最も強く観測され、図 1b - 10 (a) で観測された緑色の発光と一致した。

図 1b - 10 (b) の発光ピークの強度を見ると、酸素雰囲気中で成長した薄膜に比べ、ヘリウム混合ガス雰囲気中で堆積した方がより強く発光している。例えば、最も強い 543.7 nm における発光ピークでは、約 2.8 倍近い強い強度を示していることが確認された。この強度分布は図 1b - 10 (a) の PL マッピングデータが示す通り、薄膜中の Tb 濃度に強く依存する。さらにその発光強度は発光寿命とも強く相関することが予想される。そこで、時間分解 PL 発光特性を測定した。266 nm のパルスレーザー照射により、バンドギャップが 3.2 eV の $SrTiO_3$ 基板からの発光も同時に観測された。 $Tb_xY_{2-x}O_3$ に由来する発光成分を観察するために、 $SrTiO_3$ の成分を取り除いて発光強度を積分した。さらに、その積分値を図 1b - 10 (b) で得られた絶対強度でノーマライズし、Tb 濃度に対してプロットした結果を図 1b - 11 (a) に示す。二つの薄膜プロセスと共に、Tb 濃度の上昇に伴い、発光強度が上昇しているのに対し、ある特定の濃度を超えると発光強度が減衰する濃度消光が観測された。最大発光強度はそれぞれ Tb 7.9%、3.6% で観測された。

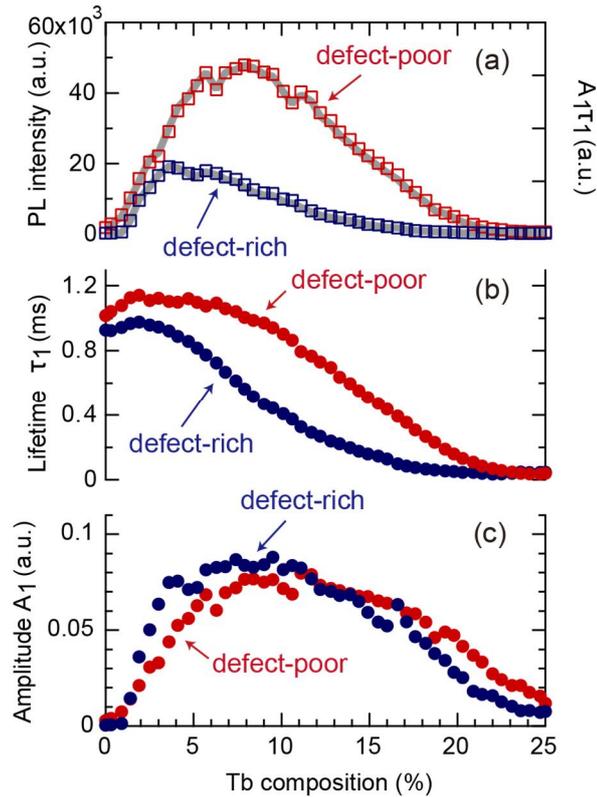


図 1b - 11 266 nm のパルスレーザーを励起光として測定した $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の TRPL 特性について。(a) TRPL スペクトルの Tb 濃度依存性。(c, d) TRPL 測定から見積られた発光寿命(c)と発光強度(d)の Eu 濃度依存性について。赤色のプロットはヘリウムガス混合雰囲気下、青色のプロットは酸素雰囲気下で堆積した試料のデータを示す。

各 Tb 組成における発光寿命を PL プロファイルから見積るために、PL 強度(I_{PL})をダブルエクスポネンシャルの関数 (1b-2) でフィッティングを行った。

$$I_{PL} = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1b-2)$$

ここで、 t は時間、 τ_1 、 τ_2 ($\tau_1 > \tau_2$) は発光寿命、 A_1 、 A_2 は発光の大きさを示している。4つのパラメーターから見積もられた発光強度 ($A_1\tau_1$) を図 1b-11 (a) の右軸に示している。図 1b-11 (b) には発光寿命 τ_1 の二つのプロセスで作成した組成傾斜薄膜の Tb 濃度依存性を示す。 τ_1 の発光寿命は Tb 濃度が薄い領域ではほぼ一定であり、1 ms くらいの寿命を示し、これまでの報告例とほぼ一致している。Tb 濃度の上昇に伴い、 τ_1 の発光寿命は少しずつ小さくなり、一般的な蛍光体の濃度消光と同様な振る舞いを示した。Tb 濃度が低い領域においては、結晶欠陥の量に関係がなく長い寿命が観察されているものの、Tb 濃度が高い領域では、欠陥生成が発光寿命を短くしている。

図 1b - 11 (c) は2つのプロセスで作製した $Tb_xY_{2-x}O_3$ 組成傾斜薄膜の A_1 パラメーターを Tb 濃度に対してプロットしている。発光寿命 τ_1 の傾向と大きく異なり、 A_1 のパラメーターは欠陥の有無に依存しない。どちらのサンプルにおいても、Tb 濃度が低い領域で A_1 は Tb 濃度に比例している。つまり、Y イオンのサイトを発光中心である Tb イオンの増加が緑色発光に寄与する電子数の増加に直接繋がっている。一方、Tb 濃度が高い領域では、Tb 濃度が増えているにもかかわらず、 A_1 の値は小さくなった。10 % を超える組成領域では、Tb イオンの量

が十分多く、隣り合う Tb イオンとダイマーを形成しやすい。ダイマー化した Tb イオンは発光中心になれず、無輻射遷移するため、結果として緑色発光に寄与しない。つまり、図 1b - 4 (b)のエネルギーダイアグラムにおいて、Tb 濃度が高い領域では、f-d バンドから 5D_4 へ無輻射緩和する電子数が減少し、結果として A_1 の低減に繋がることが明らかとなった。

$\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ と $\text{Tb}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ のコンビナトリアル合成、評価を通じ、希土類をドーピングしたレーザー結晶の発光分析を高速に実施できるようになった。さらに、高速評価はベイズ最適化を組み合わせることにより、更なる高速評価も実施できることがわかっている。このような合成、分析手法の組み合わせは材料開発をより高速化するツールとなると期待される。

(1c : エスシーティー(株)担当) 研究方法

要素課題 (1) に示す検討材料の組成と物性の多様性に対応するために、エスシーティー(株)は、シミュレーショングループ (エスシーティー(株)社内) と共同してコンビナトリアルライブラリーデータの収集と利用を可能とするインフォマティクス研究を実施する。

製膜実験と並行して、シミュレーショングループ (エスシーティー(株)) と共同してインフォマティクス研究を行う。コンビナトリアルライブラリーデータの収集と利用の設計を行う。

(1c : エスシーティー(株)担当) 研究成果

コンビナトリアル PLD 手法によって希土類をドーピングした Y_2O_3 薄膜ライブラリーを高速合成し、日大グループと協力しながら高速評価を実施した。特に、① 1種類の希土類元素 (Eu, Tb, Er, Yb, Pr, Nd) を系統的に Y_2O_3 薄膜にドーピングした薄膜ライブラリー、② 2種類の希土類元素を系統的にドーピングした Y_2O_3 薄膜ライブラリーを形成し、ベイズ最適化を含むインフォマティクス手法も駆使しながら、薄膜ライブラリーを効率よく評価した。以下に各項目の内容についてそれぞれ記す。

① 1種類の希土類元素を系統的に Y_2O_3 薄膜にドーピングした薄膜ライブラリーの作製

希土類元素 (Eu, Tb, Er, Yb, Pr, Nd) を系統的にドーピングした Y_2O_3 薄膜ライブラリーの高速合成を進めた。この系の発光材料において、高出力レーザーのパフォーマンスの最大化を阻害する原因の一つとして濃度消光があり、その基本的メカニズムをコンビナトリアル手法による系統的な材料アプローチで理解することを研究の目的としている。本研究では、濃度消光をよりシンプルな系で理解するべく、 $Y_3Al_5O_{12}$ ではなく、 Y_2O_3 に希土類をドーピングしたサンプル群を作製し、その発光特性の評価から濃度消光を理解するための研究に取り組んできた。

図 1c-1 にはその概略図を示している。図 1c-1(a) に示すように、コンビナトリアル PLD 手法により、 Y_2O_3 と希土類をドーピングした Y_2O_3 焼結体をそれぞれアブレーションし、シャドーマスクのモーションとアブレーションに使用するレーザーパルスをコンピューターで制御しながら、希土類元素の濃度が連続的に変化した薄膜の堆積を行った。Eu、Tb、Er、Yb の試料については希土類元素の濃度が 0 から 25%、Pr の試料については 0 から1%、Nd の試料については 0 から 5% の組成領域について薄膜ライブラリーを作製した。

作製した組成傾斜薄膜は xy ステージを装備した XRD 装置により構造解析 (図 1c-1(b)) を行い、各ドーパント組成における格子定数を評価した。本研究で作製した薄膜ライブラリーの測定では、不純物層に由来するピークは観察されていないことがわかっている。このように

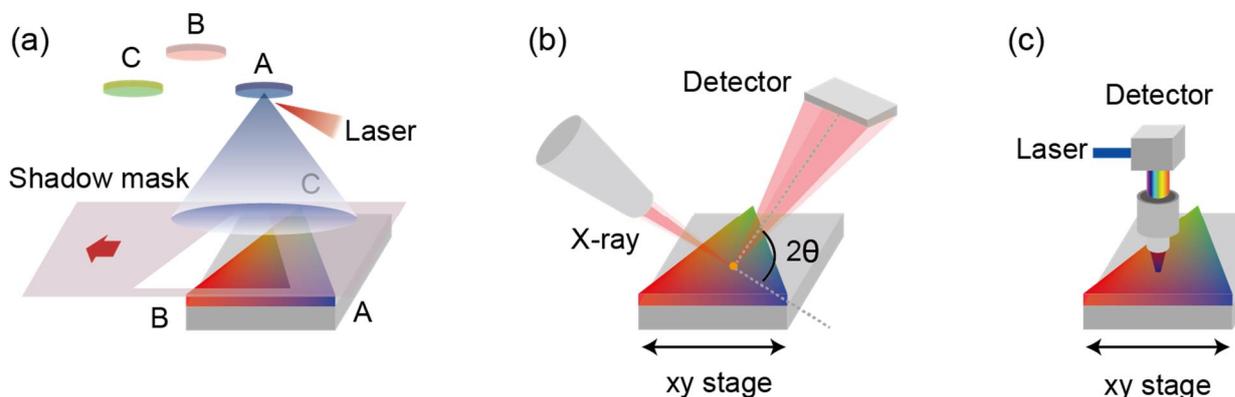


図 1c-1 希土類元素をドーピングした Y_2O_3 薄膜の発光特性の高速スクリーニングについて。
(a) コンビナトリアル PLD による組成傾斜薄膜の高速合成、
(b) コンビナトリアル XRDによる組成傾斜薄膜の高速構造解析、
(c) PL マッピングによる高速発光分析。

作製した薄膜の発光特性を調べるために、顕微 PL 装置を用いて、発光強度の測定を行った(図 1c-1(c))。

図 1c-2には、Nd:Y₂O₃、Pr:Y₂O₃、Eu:Y₂O₃、Tb:Y₂O₃のライブラリーについてPL強度の希土類元素の濃度依存性について調べた結果を示している。Nd:Y₂O₃については励起波長に 785 nm の半導体レーザーを使用した。その他の試料の評価には 266 nm の紫外線パルスレーザーを励起光に用いている。Eu:Y₂O₃、Tb:Y₂O₃の結果を見ると 0-10% 付近の濃度までドーパント量に比例し、発光強度が高まっているのに対し、10% を超える濃度領域では、濃度消光により発光強度が減衰している傾向が観察された。この濃度消光を示すドーパント量に注目すると、同じような領域において Eu:Y₂O₃、Tb:Y₂O₃ のライブラリー、その他、Er:Y₂O₃、Yb:Y₂O₃ のライブラリーでは濃度消光が観察されている。

希土類元素の原子一つが、3 次元的にイットリウムの原子 26 個(=3³-1個)の原子に囲まれていると考えると、この濃度は 3.7% になる。隣り合うイットリウムのサイトに、もう一つの希土類原子がドーパされると濃度は 7.4% になり、希土類元素の隣り合う原子間においてエネルギートランスファーが起こり、消光する原因になる。このモデルでは、濃度消光を示すドーパント量は 7.4% 付近になり、今回の実験結果で示された 10% で濃度消光が起きた結果と大まかに一致していると言える。

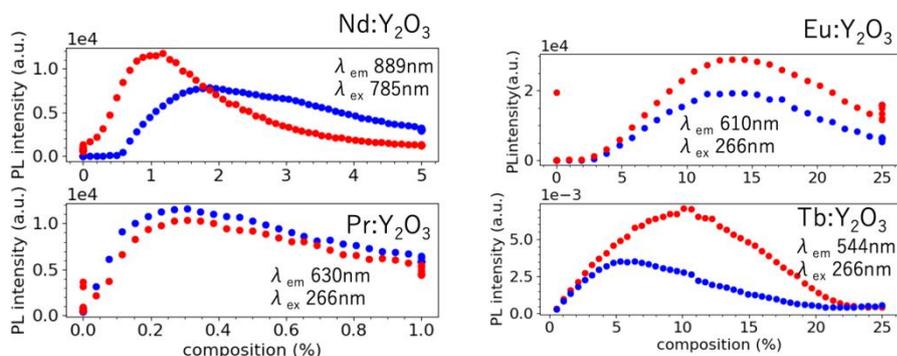


図 1c-2 希土類元素をドーパした Y₂O₃ 薄膜の発光特性の希土類元素のドーパント量依存性について。(左上) Nd_xY_{2-x}O₃、(左下) Pr_xY_{2-x}O₃、(右上) Eu_xY_{2-x}O₃、(右下) Tb_xY_{2-x}O₃ 組成傾斜薄膜。

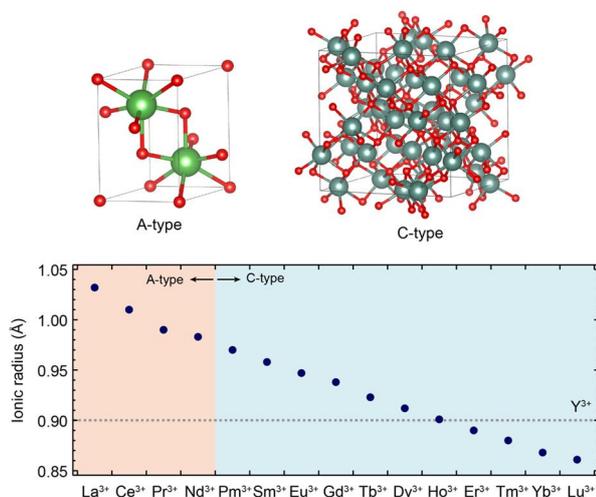


図 1c-3 希土類元素のイオン半径と結晶構造の関連について。(左上) A-type (La₂O₃など)、(右上) C-type (Y₂O₃など)の結晶構造、図中の点線はY³⁺のイオン半径を示す。

一方で、図 1c-2 の Nd:Y₂O₃、Pr:Y₂O₃ の結果を見ると、濃度消光を示す希土類ドーパントの濃度はそれぞれ 1 % 付近と 0.3 % 付近で観察されている。励起波長や発光波長が他のデータとは異なっているが、この組成は他の Eu や Tb の時の実験結果よりはるかに低い濃度で観察され、一般的な濃度消光のモデルだけでは説明することはできない。

図 1c-2 の濃度消光の現象を明らかにするために、改めて希土類元素のイオン半径とその酸化物の結晶構造に着目した。図 1c-3 は希土類元素のイオン半径 [1c-1]をプロットした結果を示している。ランタニド収縮により 4f の希土類元素は原子番号が大きくなるにつれ、その大きさは小さくなる傾向がある。このイオン半径の大きさはその酸化物の結晶構造についても大きく影響することが、M. Zinkevich によって報告されている [1c-2]。希土類元素のイオン半径が小さい時、希土類元素は酸素との結合において 6 配位を示す。その結果、図 1c-3 右上の Y₂O₃ の結晶構造のように C-type の構造を有している。一方で、イオン半径の大きさが大きくなると、希土類元素の配位数が 6 配位から 7 配位になり、二つの配位数が混在した B-type の構造に転移する。さらにイオン半径が大きくなると最終的には La₂O₃ の構造で知られている A-type (図 1c-3 左上)の構造に転移し、7配位になる。図 1c-3 の図中の色はM. Zinkevich によって計算された 500 K における結晶構造を示している。この Nd³⁺ より大きいイオン半径を有する希土類酸化物は A-type の構造を有し、Pm³⁺ より小さいイオン半径を有する希土類酸化物は Y₂O₃ と同一の C-type の構造になる。

Y₂O₃ にイオン半径が小さい希土類元素がドーブされると、イットリウムと希土類元素のイオン半径の差が小さいため、結晶欠陥などの生成が抑制され、欠陥準位も生成されにくい。それゆえ、濃度消光を示すドーパント濃度は 10 % 付近と高めになっていると考えられる。一方で、Nd や Pr の場合、イオン半径が大きく、その酸化物結晶は 7 配位を取りやすくなっており、結晶欠陥が生成され、欠陥準位も生成されやすくなると考えられる。それゆえ、その欠陥準位が生成し、この準位へのエネルギー転スファアーにより消光してしまう可能性があると考えられる。

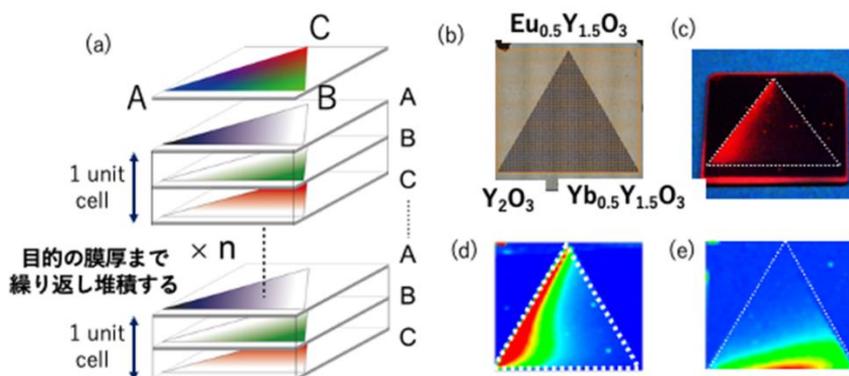


図 1c - 4 (a) 3 成分組成傾斜薄膜の作製プロセスについて。
 (b) Eu_{0.5}Y_{1.5}O₃-Yb_{0.5}Y_{1.5}O₃-Y₂O₃ の組成傾斜薄膜の写真。
 (c) 紫外線 (256 nm) ランプ照射下におけるサンプルの写真。
 (d) 励起光 410 nm のレーザー光を用いて測定した PL 発光スペクトルにおける発光波長 610 nm における強度マッピング。
 (e) 励起光 785 nm のレーザー光を用いて測定した PL 発光スペクトルにおける発光波長 980 nm における強度マッピング。

このようなコンビナトリアル手法で得られる実験結果は、希土類元素に由来する発光現象を理解するのに役立ち、YAG 系材料の発光現象を理解する手掛かりにも繋がる結果と言える。

② 2種類の希土類元素を系統的にドーブしたY₂O₃薄膜ライブラリーの作製と評価

コンビナトリアル手法により、複雑な化学組成に対応した 3 成分の化学組成が傾斜した薄膜を作製した。ここでは特に、2つの希土類元素がドーブされた Y₂O₃ 薄膜に注目し、Eu_{0.5}Y_{1.5}O₃ - Yb_{0.5}Y_{1.5}O₃-Y₂O₃ の薄膜を堆積した。図 1c-4 (a) にその作製プロセスを示す。Eu_{0.5}Y_{1.5}O₃、

$\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 のそれぞれの組成に対し、シャドーマスクを動かしながら薄膜堆積を行い、1 nm の最大膜厚傾斜を 120° ずつ回転した方向に作製した。この膜厚傾斜のプロセスを 100 回繰り返し堆積することにより、合計で 100 nm の厚さを有する 3 成分組成傾斜薄膜を形成した。基板には SrTiO_3 (001) 基板を利用し、基板温度 600°C 、酸素圧 1×10^{-5} Torr の条件で薄膜堆積を行った。

図 1c-4 (b) に薄膜試料の写真を示す。10 mm 角の基板上に一辺の長さが 9 mm の組成傾斜薄膜を作り出すことができる。図 1c-4 (c) には 256 nm の紫外線ランプを用いて発光強度マッピングを行った結果を示す。紫外線の照射により Eu ドープに由来する赤色の発光が確認された。この赤色の発光スペクトルを調べるために、励起光 410 nm のレーザー光を用いて PL 測定を行った。610 nm 付近に Eu イオン特有の $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$ の発光が観測された。図 1c-4 (d) には 610 nm ピークの強度のマッピングの結果を示す。Yb のドーピングに伴い、ピーク強度は減少する傾向が観察された。さらに、Yb の発光を観察するために励起光 785 nm のレーザー光を用いて測定した PL スペクトルを測定した。波長 980 nm 付近において Yb イオン特有の発光が確認され、その強度マッピングを 1c-4(e) に示す。Eu のドーピングが増えるのに伴い、Yb の発光は弱まることがわかった。今回の実験では、Yb と Eu 間にチャージトランスファーは観察されず、二つの希土類元素がドーピングされることの相互作用は観察されない結果となった。

このようなデータ解析手法では 1 点の光の波長に対してのみ、強度分布をマッピングすることができる。それゆえ、スペクトルの形状に伴う特性の変化を全ての組成点に対して総合的に理解することは難しい。このようなコンビナトリアル実験のデータ解析時の問題点を解決すべく、データのクラスタリング処理を行い、簡潔にマッピングデータを処理する手法の開発に取り組んできた。

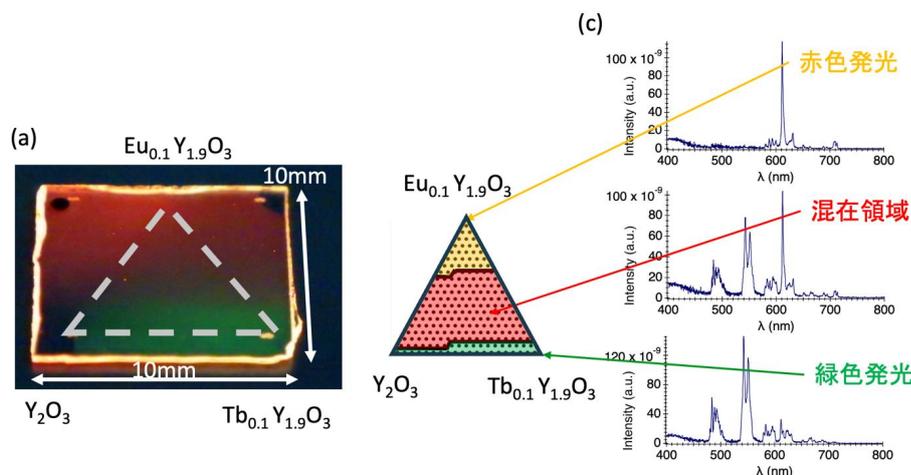


図 1c - 5 a) 紫外線 (256 nm) ランプ照射下における $\text{Eu}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$ - $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$ - Y_2O_3 の組成傾斜薄膜の写真サンプルの写真。

(b, c) 励起光 266 nm のレーザー光を用いて測定した PL 発光スペクトルにおける位置依存性。

コンビナトリアル PLD 手法により $\text{Eu}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$ - $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$ - Y_2O_3 の組成傾斜薄膜を α - Al_2O_3 (0001) 基板上に作製した。111 配向の Y_2O_3 ベースの薄膜ライブラリーが形成していることが XRD の結果から確認されている。図 1c - 5 (a) には紫外線ランプ下においた組成傾斜薄膜の試料の光学写真を示す。Tb と Eu は Y_2O_3 の母体結晶の中にドーピングされ、紫外線照射下では緑色と赤色をそれぞれ発光していることが確認された。図 1c - 5 (b, c) には赤色に発光する箇所、緑色に発光する箇所、二つの色が混ざっている領域の代表的な PL スペクトルを示している。各領域において、Eu と Tb の f-f 遷移特有の発光が観察された。組成傾斜薄膜全体を PL スペクトルの人間の目視によって、図 1c-5 中心のイラストのような 3 つの領域に分類することができた。しかしながら、各組成のデータを定量的にどのように相関を調べるかという点で

は、時間がかかる作業とも言える。さらに、コンビナトリアル合成によって類似したデータを次々に出力すると混乱をきたすだけでなく、その分析作業は時間を要し、より効率よく短時間で実施することが望まれている。2成分の組成傾斜薄膜では、横軸を組成、縦軸を発光波長にすることで、全ての領域の PL スペクトルを簡易的にイメージングすることができる。しかしながら、3成分以上の組成傾斜薄膜では、組成の軸が二つになるため、同様な方法を適用できず、より簡便にデータ整理する手法の開発も不可欠になっている。

ここでは教師なし機械学習手法の一つである階層型クラスタリングを利用し、複雑なデータを簡便に分類することを試みた。図 1c-6 には、“braycurtis”の関数を用いて計算した階層型デンドログラムの結果を示している。図 1c-5 で記した通り、大きく 3つの領域に分類することができ、Eu、Tb 特有の発光領域がそれぞれ観測されたのに加え、2つの発光が混在した領域を検出することができた。

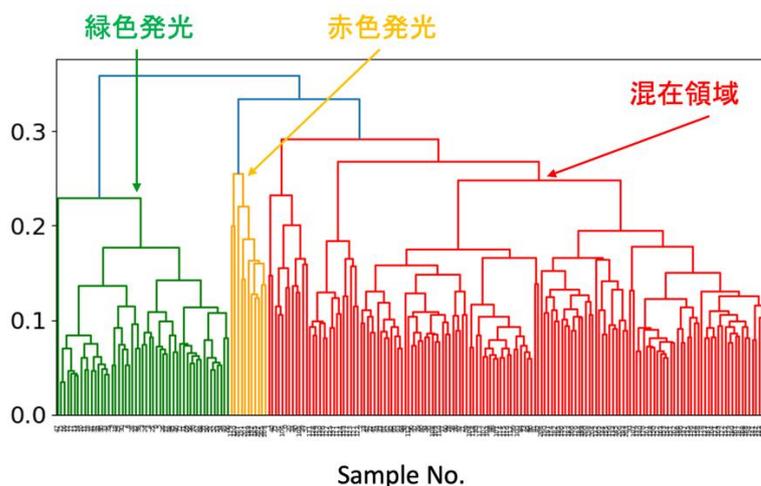


図 1c - 6 $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{O}_3\text{-Yb}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ の組成傾斜薄膜の PL マッピングデータの階層型クラスタリングデータ処理の結果。3つの発光領域に分類することが可能になった。

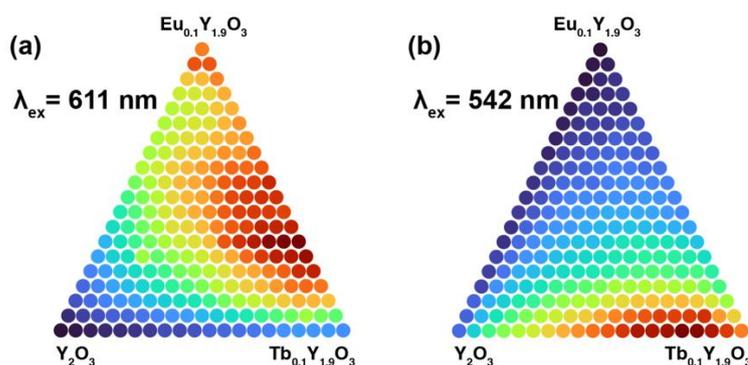


図 1c - 7 $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{O}_3\text{-Yb}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ の組成傾斜薄膜における
(a) Eu(発光波長 611 nm)と、
(b) Tb(発光波長 542 nm)の発光成分の強度分布について。

階層型クラスタリングのデータ解析手法を取り入れることによって、コンビナトリアル手法から得られる 210 点の複雑な PL スペクトルのデータを簡便に分類することができるようになった。この結果を元に、図 1c-7 (a, b) には Eu(発光波長 611 nm)と Tb(発光波長 542 nm)の発光成分の強度分布をイメージングした結果をそれぞれ示す。Tb が示す緑色の発光は、Eu のドーピングによって発光強度が大きく減少し、Eu が消光材となっていることがわかる。一方で、Eu が示す赤色の発光では、一部の組成領域において、Tb のドーピングによって発光強度が強

まっていることが明らかになった。Eu と Tb をコドーピングすることで、Tb³⁺ から Eu³⁺ へのエネルギー転スファアが起コリ、発光強度が増強したと考えられる。また、このような結果を見出す際、一つずつ試料を作っては、評価するというプロセスを繰り返す行くと膨大な時間と労力がかかる一方で、コンビナトリアル合成と評価により、高速に適切なドーピング量だけでなく、ドーパントの組み合わせを見出すことが可能になった。

参考文献

[1c-1] R. D. Shannon et al. *Acta Cryst.* A32, 751 (1976).

[1c-2] M. Zinkevich, *Progress in Materials Science*, 52, 597 (2007)

(2) ハライドペロブスカイト材料の探索とレーザー発振

目標(2)に対応して、ハライドペロブスカイト材料 ABX_3 の基本構造において、検討すべき数は膨大になる。そこで、マテリアルズインフォマティクスとしてのモデル化にあたって、計算結果とコンビナトリアル製膜による実データとを高速比較検証する手法を開発する。一方、結晶粒界面の影響がないバルクサイズ結晶を媒質としたレーザー発振が可能な高品質な材料作成法を構築する。

このために、(2a: エスシーティー(株)担当)では、物性論的な観点に立った物質探索を目指す。さらに、(2b: 日本大学担当) tri-phase epitaxy コンビナトリアル物質探索を可能とする方法論を追求しつつ、(2c: 株コメント担当)において、薄膜材料の高品質化を追求する。

(2a: エスシーティー(株)担当研究) 研究方法

要素課題(2)に対して、ハライドペロブスカイト材料 ABX_3 の A サイト混晶については、ハイブリッド系であるため、過去の知見は豊富では無かった。それ故、他の単純な系を手がけることで、抜本的な対策について検討する。すなわち、スズ-ヨウ素系 ($B=Sn, X=I$) の ($A=CH_3NH_3, CH(NH_2)_2, Cs$) 非鉛系化合物について、非混晶系の計算結果の整合性を確認したうえ、混晶系への拡張計算を計画する。実データの取得に関してのより具体的な方向で共同して研究を継続すべく、基本的な事項の洗い出しを行い、基本形での操作条件を明らかにする。さらに、薄膜系材料のキャリア移動特性と有機結晶安定性を解明し、デバイス構造製作に必要な多層薄膜を実現するプロセスを提案し、それに向けた試作多層膜を形成する。

(2a: エスシーティー(株)担当) 研究成果

ハライドペロブスカイト材料を用いた高輝度電流誘起型レーザーを実現するにあたり、デバイスに使用する各層(電極、電子・正孔輸送層、発光層)の材料種や品質、またデバイス全体の構造設計は非常に重要となる。この設計を担当したエスシーティーでは、まず初めに材料の品質向上を目指し、真空下の薄膜作製プロセスを用いること提案した。ハライドペロブスカイト材料は広く一般的に溶液を用いた液相プロセスによる材料作製が主流となっており、簡便であることなどから商用の太陽電池への開発が進んでいる。一方でこれらの手法でも問題となっているのが水などの大気中に含まれる成分による材料の劣化であり、この問題を解決する手法の一つが高真空下での薄膜作製である。また真空下での薄膜作製はコンビナトリアル手法と組み合わせることで材料種の高速度探索を可能にする。ハライドペロブスカイト材料には ABX_3 ($A=Cs^+, CH_3NH_2^+, B=Pb^{2+}, Sn^{2+}, X=Cl, Br, I$) で記述されるような B 元素を中心として X イオンが八面体配位した結晶構造(3次元ペロブスカイト構造)の他に、 $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ で示されるルドルスデン・ポッパー型(2次元ペロブスカイト)が存在する。結晶構造は BX_2 のペロブス

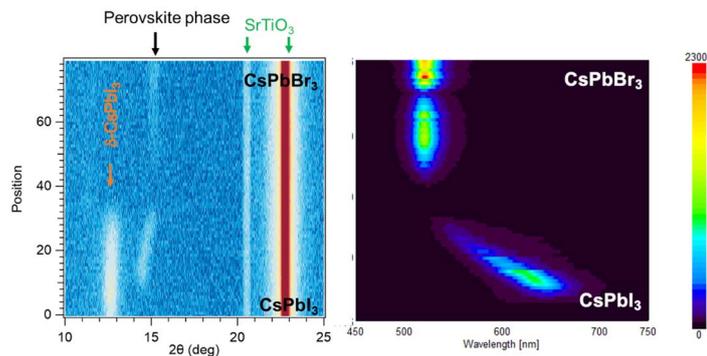


図 2a-1 コンビナトリアル手法で作製した $CsPbBr_{3-x}I_x$ 薄膜の(a)XRD パターンおよび (b)発光スペクトルの位置依存性

カイト層の層間に AX の岩塩層が挿入されている構造である。このように層状構造を含む幅広いハライドペロブスカイト材料群を効率よく探索するためにコンビナトリアル手法は有効な手段であり、これらの構想をもとに赤外線レーザー真空蒸着装置を設計した。

レーザー発振実現のためには薄膜には高い結晶性が求められる。ハライドペロブスカイト薄膜と堆積をさせる基板とのミスフィット（格子不整合性）がなるべく小さくなるものを選択する必要がある。そこでペロブスカイト型構造を有しており、一般的に使用されている酸化物基板 SrTiO_3 （ $a=3.905 \text{ \AA}$ ）と格子整合性が良い材料を調査した結果、 CsPbBr_3 および $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ が候補材料として挙げられた。とくに CsPbBr_3 は液相合成によってエピタキシャル成長している報告 [2a-1] もあり、PLD 法を用いた薄膜作製により高品質薄膜の作製が期待できる。また、2019 年現在ハライドペロブスカイトを用いた EL において非常に高い輝度 (20000 cd/m^2) を示す材料として CsPbBrI_2 が報告されている [2a-2]。このように CsPbBr_3 を中心に据え、コンビナトリアル法を用いて $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ や CsPbI_3 といった材料と組み合わせることによってレーザー材料として最適な組成探索ができるという指針を得た。

次に、実際に開発したコンビナトリアル赤外線レーザー蒸着装置を用いて A サイトに Cs、

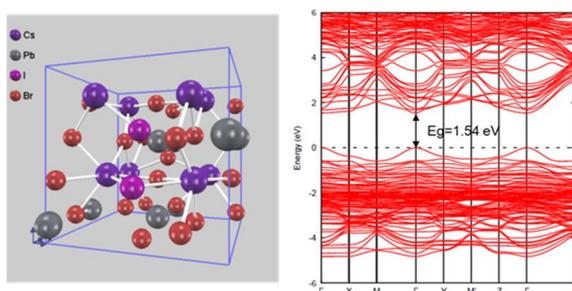


図 2a-2 一部をヨウ化物イオンで置換した $\text{CsPbBr}_{2.75}\text{I}_{0.25}$ の (a) 最適化された結晶構造および (b) 第一原理計算で得られた $\text{CsPbBr}_{2.75}\text{I}_{0.25}$ のバンド構像。

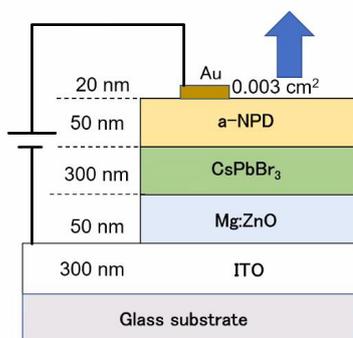


図 2a-3 EL 発光素子の層構造。

B サイトに Pb を用いたハライドペロブスカイト材料において、X サイトのハロゲンイオンを Br から I へと変化させた試料の作製を試みた。原料に CsPbBr_3 と CsPbI_3 の粉末を用いて、2 種の材料に対して赤外レーザーを照射し、コンビナトリアルマスクを動かしながら薄膜を基板上に堆積することにより組成傾斜膜を作製した。薄膜を堆積する基板には薄膜との格子整合性が高い SrTiO_3 (001) を選択し、基板の加熱は行わなかった。図 2a-1 に作製したコンビナトリアル薄膜の XRD 結果 (a) と発光スペクトル (b) を示す。

図 2a-1 (a) の XRD 結果では、 CsPbI_3 側では非ペロブスカイト相である $\delta\text{-CsPbI}_3$ の回折ピークが確認された。これは室温下での作製であるため、低温安定相である $\delta\text{-CsPbI}_3$ が出現しているのだと考えられる。こちらの非ペロブスカイト相は臭化物イオン濃度が上昇するに伴い消失し、 CsPbBr_3 側では確認されなかった。すなわち臭化物イオンがペロブスカイト相の安定性に寄与していることを示唆している。一方で目的であるペロブスカイト相の回折ピークを 14° 付近に確認した。このピークは臭化物イオン濃度増加に伴い高角度側にシフトしている。この結果は臭化物イオンの濃度上昇に伴う格子定数の変化に対応しており、コンビナトリアル手法による組成傾斜薄膜の作製に成功していることを示している。

この結果は図 2a-1(b) に示す $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 組成傾斜薄膜を 410 nm で励起した発光スペクトルからも確認することができる。 CsPbI_3 側においては 650 nm 付近にピークを有するスペクトルが観察され、臭化物イオン濃度の増加に伴い低波長側にシフトしている。また臭化物イオン濃度の増加に伴ったペロブスカイト相の出現により発光強度の増加も確認された。以上の結果よりハライド材料群に対してもコンビナトリアル手法を用いることにより、一度に大量の情報を取得できることが示された。

さらなる高速な材料探索を行うためには実験的手法だけではなく、理論的手法と比較検証することも必要である。我々は得られた実験データと比較検証を行うため、第一原理計算によるバンド構造およびバンドギャップの値の計算を行った。計算の対象には CsPbBr_3 の一部をヨウ化物イオンで置換した $\text{CsPbBr}_{2.75}\text{I}_{0.25}$ を選択し、結晶構造を最適化したのち、バンド構造を計算した。図 2a-2 に $\text{CsPbBr}_{2.75}\text{I}_{0.25}$ の最適化された結晶構造モデルおよびバンド構造を示す。

最適化された結晶構造の格子定数は置換前の CsPbBr_3 と比較するとわずかに大きくなり、XRD による実験結果と一致した。また図 2a-2(b) のバンド構造において、 Γ 点上に価電子帯上端および伝導帯下端が観測され、直接遷移型半導体であることが確認され、バンドギャップの大きさは 1.54 eV と見積られた。これまでに他グループから報告されているハライドペロブスカイトのバンドギャップの計算値はいずれも過小評価されているものが多く、本実験における計算結果も妥当な値であると考えられる。今回の計算結果で最も注目すべき点は元素置換に伴う構造の最適化によって、バンドギャップの大きさが実データに近づくことである。計算によって求められた CsPbBr_3 のバンドギャップの値は 0.96 eV であり、実測値からは大きく異なるが、少量のヨウ化物イオン置換および構造最適化によって約 0.6 eV も大きな値が算出された。コンビナトリアル手法を用いることで多くの情報を有した実データの取得が可能であり、計算結果の評価が容易にできることが示された。

エスシーティは、さらに、ハライドペロブスカイトを用いた電流誘起レーザー実現に向けて、電流注入薄膜積層技術の開発に着手した。図 2a-3 に発光層に CsPbBr_3 を用いた、実際に EL 発光が確認されている素子構造を示す。

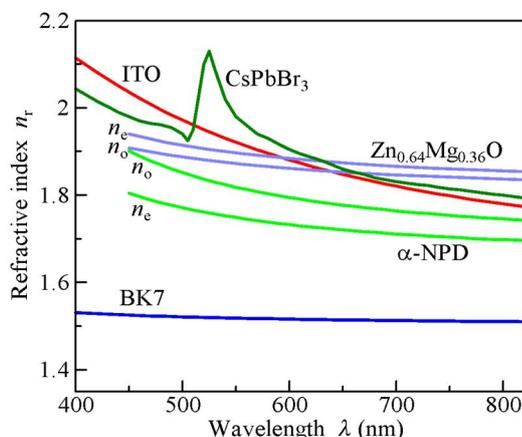


図 2a-4 レーザー構成材料の屈折率。

図 2a-3 の発光素子構造は有機 EL 素子に採用されている構造であり、発光層を電子輸送層および正孔輸送層で挟み込む形状になっている。この構造では電圧を印加することにより、電子および正孔が発光層に効率よく注入され、発光層にて再結合が生じることで EL 発光が生じる。レーザー蒸着装置を用いることでこのような有機材料と無機材料を複合化して材料や素子を作製することが可能にしている。レーザー発振を実現するためには、設計した素子構造において導波路構造を作製する必要があり、そのためには素子に使用されている材料の屈折率データが必要になる。我々は CsPbBr_3 を発光層としたレーザー構造における導波特性モードについて検討した。各層の屈折率の波長依存性を示したものを図 2a-4 に示す。

導波路となるためには発光層が周囲の層に対して屈折率が小さい必要がある。CsPbBr₃ の発光ピーク波長は 520 nm であり、その波長における屈折率はいずれの層よりも大きくなっている。図 2a-3 の素子構造における屈折率分布と導波モードの計算結果を図 2a-5 に示す。

図 2a-5 に示したように、この構造で発光層 (CsPbBr₃) にピークを持つ導波モードが形成されることがわかった。ただし、この構造では基本モードの他に 1 次 ~ 3 次の高次モードがあり、電流値によりマルチモードとなる可能性もあるので、さらなる検討が必要である。各層が薄いため光の閉じ込めも十分ではないため、より効率のよい素子構造を検討する必要がある。

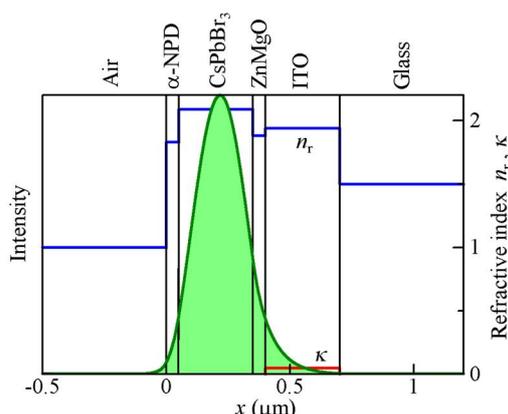


図 2a-5 図 2a-3 の EL 素子構造における導波モードの計算結果。

電流注入型レーザー素子における効率のよい素子構造とは図 2a-5 に示すような光学的な効率の他に、電氣的な効率も存在する。図 2a-3 に示す素子構造においては電極/電子輸送層/発光層/正孔輸送層/電極のような積層構造であるため、各層間に界面が多く存在する。効率の良い電流注入を目指すためには、これらの界面を最適化することから、コンビナトリアル手法を用いて電極/電子輸送層界面の最適化を試みた。一般的な EL デバイスにおいては Indium Tin Oxide (以下 ITO) 透明電極上に正孔輸送層を積層する構造を作製するが、本研究では発光層を高温で作製する点を考慮し、ITO 透明電極上に電子輸送層を堆積させている。電子輸送材層には MgZnO を用いており、その電子親和力は Mg 組成の増加に伴い 3.9~3.2 eV と変化をする。電子輸送層と接する ITO 透明電極の仕事関数は 4.6 eV であることから、Mg 組成の増加に伴うエネルギー障壁の大きさは 0.7 eV から 1.4 eV へと上昇することが考えられる。EL デバイスでは電子輸送層の電子親和力を小さくすることで、発光層に注入した電子を発光層内に閉じ込め、高い発光効率を得られることが報告されている。(1) しかしながら電子輸送層の電子親和力が小さくなることで電極に対するエネルギー障壁が大きくなってしまったため、電極からの電子の注入効率低下につながってしまう。そこで我々は電極と電子輸送層界面に、透明電極であり、ZnO とエネルギー準位に近い Al2wt.% 添加 ZnO (AZO) 薄膜を挿入することで、電極からの電子の注入効率の上昇を目指した。図 2a-6 に試料の構造を示す。

基板には ITO 電極が 300 nm 塗布されたガラス基板を用いており、その上部にメタルマスクを用いて複数の薄膜を、Nd:YAG レーザー (4 倍波、 $\lambda=266$) を用いた PLD 法によって堆積している。初めに界面構造の改善を目指し、基板半面をメタルマスクで覆った状態で AZO を 30 nm 堆積した。その後基板を 90 度回転させ、同様の手法で電子輸送層である Mg_{0.3}Zn_{0.7}O (MZO) および ZnO (ZO) をそれぞれ 30 nm 堆積し、図 2a-6 のような試料を作製した。作製した試料上には、コンタクト電極として Au を電子線蒸着装置で堆積した。薄膜上の Au 電極にプローブを接触させ、(Au)/ZO or MZO/(AZO)/ITO/(Au) における電流電圧特性を評価した。電流電圧測定の結果を図 2a-7 に示す。

図 2a-7 より ZO および ZO/AZO においてはオーミック接触による線形的な変化が、MZO および MZO/AZO においてはショットキー接触による整流特性を持つ振る舞いが観察された。当初の予想通り ZO から MZO へと変化することにより、電極/電子輸送層界面のエ

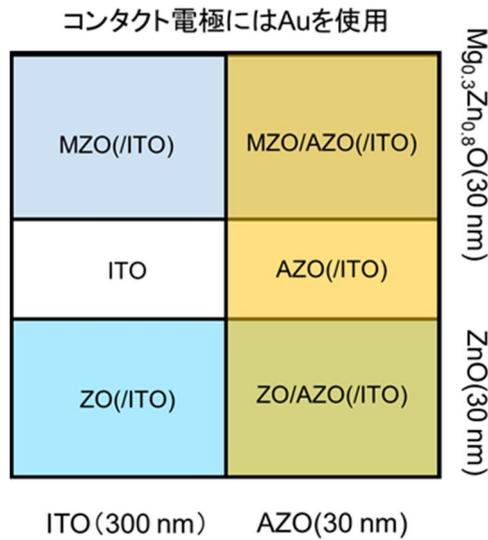


図 2a-6 コンビナトリアル手法を用いた電極/電子輸送層界面調査用試料の構造図。

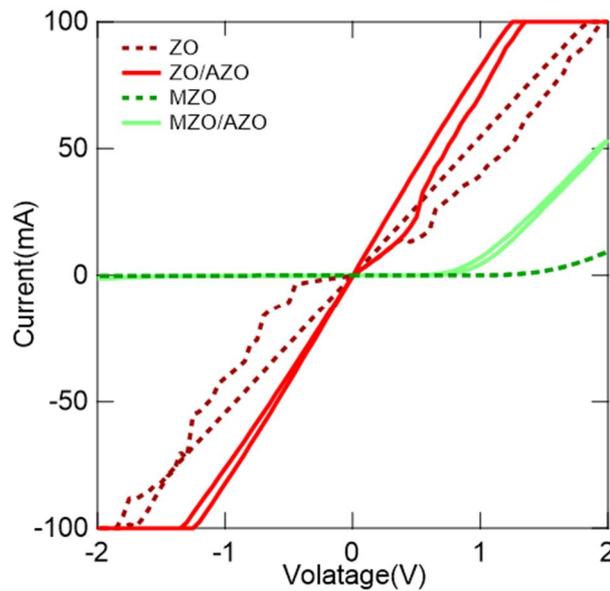


図 2a-7 コンビナトリアル手法による電子輸送層薄膜 (ZO or MZO/ (AZO/) ITO) の電流電圧特性。

エネルギー障壁が大きくなり、このような振る舞いが観察されたと考えられる。AZO の挿入による変化を観察してみると、ZO においては電圧に対する電流値の変化が大きくなっている。これは AZO を挿入したことにより、積層膜全体のキャリアの濃度が増加し、抵抗値が低下したと推測される。また MZO 側においても大きな変化が観察された。正方向に電圧を印加した際に電流値が大きく上昇する閾値電圧が、AZO を挿入することによって低下することが観察された。これは電極/電子輸送層界面のエネルギー障壁が低下したためであり、電極から電子輸送層への電子注入が効率よく行われていることを示唆している。

現在までにハライドペロブスカイト材料を用いた光励起レーザーは実現されている。一方で電流誘起のレーザーの実現には至っていないが、これは EL 素子と共振器構造を複合化させることの困難さや放出光の増幅率が上がらないといった点が挙げられる。光誘起においてはファブリ・ペロー型や分布回帰 (DFB) 型、また誘電体多層膜を用いた垂直共振器型面発光レーザー (VCSEL) のような構造においてレーザー発振が実現している。この中で DFB 型は有機レーザーにも採用されている構造であるが、微細加工が必要な点などがあるため、加工中の劣化などの懸念点がある。そこで我々は図 2a-3 の素子構造を生かしつつ、より利得を稼ぐことが可能な VCSEL 型の構造によるレーザーデバイス設計を試みた。多層膜ミラーには TFVM-532 (シグマ光機) を用いた。こちらの多層膜ミラーはガラス基板上に $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ が複数層積層されており、490~600 nm の範囲で反射率が 99% 以上になるものである。この多層膜ミラーを基板に用いて、電流注入が可能な素子構造に設計したものを図 2a-8 に示す。

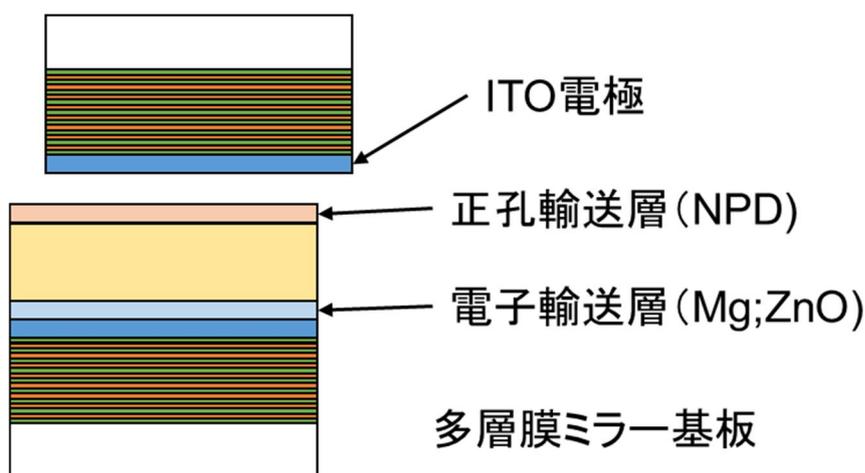


図 2a-8 多層膜ミラーを用いた VCSEL 型素子。

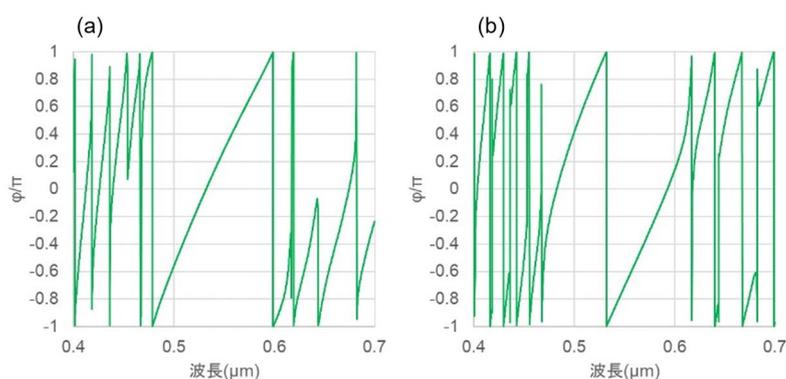


図 2a-9 ITO の厚み (a) $\lambda/4$ および (b) $\lambda/2$ における共振器の位相シフトの波長依存性。

図 2a-8 の基本構造は図 2a-1 とほとんど変化はなく、変化した点は基板に多層膜ミラーが堆積されている点、上部電極が ITO になったことである。こちらの素子では各層の厚みがレーザーの利得に大きく影響を及ぼすが、正孔輸送層や電子輸送層は厚みが増加すると注入効率が悪くなってしまふ観点から光学厚さを対象の波長 λ の $1/4$ 倍に固定し、ITO 電極の厚みを変化させた際の位相シフトの変化を見積もった。図 2a-9 は ITO の光学厚さを波長 λ の $1/4$ 、および $1/2$ で設計した際の共振器の位相シフトの波長依存性を示す。

TO 膜厚を変化させることにより、中心波長における位相シフトが 0 と π のように正反対の振る舞いを示す。どちらの膜厚においてもモードが生じるが、厚みが $\lambda/2$ の場合においては発光層を内部に電界分布強度が強くなる 0 次のモードを実現することができる。ここで両端に反射鏡を持つ構造においてはしきい値利得（損失係数） g は次式で表される。

$$g = \alpha_a + \frac{1}{2L} \ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right) \quad (2a-1)$$

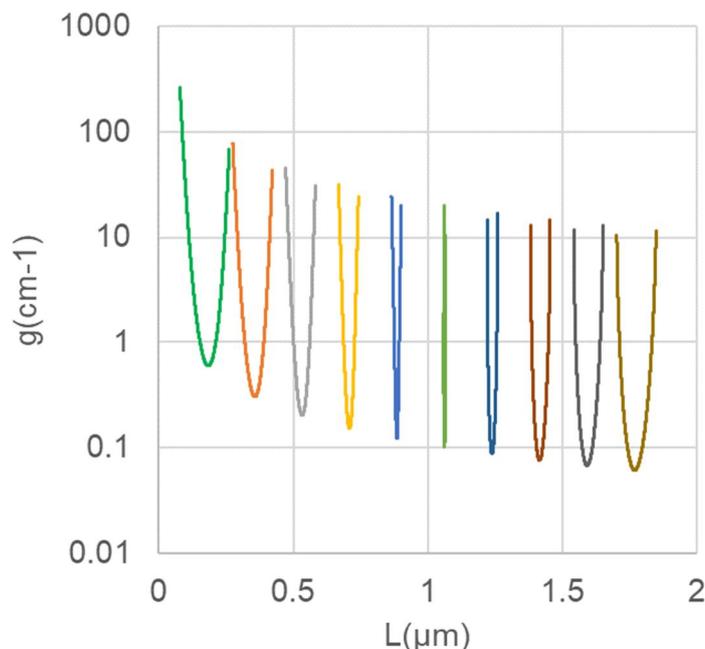


図 2a-10 図 2a-8 の素子構造におけるしきい値利得 g の共振器長 L の依存性。

式 2a-1 において、第一項 α_a は内部損失係数であり、第二項は共振器損失を表す。 L は共振器長の長さ、 R_1, R_2 は反射鏡の反射率 (<1) である。効率よく光の増幅が行われるためにはしきい値利得の値はなるべく小さくすることが求められる。そこで式 2a-1 を用いて ITO 薄膜の光学膜厚が $\lambda/2$ における、共振器長 L を変化させた際のしきい値利得 g がどのように変化するかを計算した結果を図 2a-10 に示す。

図 2a-10 に示すようにしきい値利得 g は共振器長が長くなるにつれて小さくなり、 $1 \mu\text{m}$ を越えるとしきい値利得が 0.1 を下回る。図 2a-8 において発光層以外の層において、効率の良い電流注入構造を維持するためには膜厚を変化させることが困難である。そのため発光層である CsPbBr_3 の膜厚を厚くすることで、しきい値利得を小さくした共振器構造を実現することが示唆された。このように設計された構造を均質で精密に作製することによって、ハライドペロブスカイト構造の電流誘起レーザー実現の可能性を見いだすことができる。

参考文献

- [2a-1]: J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 13525, (2017).
- [2a-2]: K. Sim et al., *Appl. Phys. Rev.*, 6, 031402, (2019).

(2b：日本大学担当) 研究方法

要素課題(2)に対して、ハライドペロブスカイト材料の単結晶薄膜の成長条件の探索をすべく装置導入にし、p型、n型半導体になるものを探索する。デバイスを作製するためにマスクレスリソグラフィシステムを導入し、特異な電極構造を活かした電流誘起発光デバイスの作製をする。さらに、特異な電極ヘテロ構造を活かした電流誘起発光デバイスの作製を目指す。

(2b：日本大学担当) 研究成果

ハライドペロブスカイト材料の探索とレーザー発振について、コンビナトリアル製膜装置の導入準備をVP社、SCT社と共に実施した。効率の良い材料探索にはコンビナトリアルレーザーMBE装置が有用であり、装置には二つのレーザーを用いている。一つ目は原料を基板に供給するために原料を加熱・蒸発させるための半導体レーザー、二つ目は基板ホルダーを加熱して材料相を調製するための半導体レーザーである。令和元年度はこの二つの半導体レーザーを新しく導入し、3月に納品されたコンビナトリアルレーザーMBE装置へ装備した。特に初年度はp型、n型半導体になるものを探索するために、コンビナトリアル製膜によるハライドペロブスカイト組成傾斜薄膜の堆積についてテスト製膜を行った。

図2b-1にコンビナトリアルレーザーMBE装置の加熱実験の結果及び製膜実験の結果を示す。サーモグラフィの画像(a)より基板中心部が300°Cに到達しており、温度分布が均一であることを確認した。ハライド材料は酸化物などと比較して比較的低温で結晶化することから、300°Cに到達すれば十分結晶性の高い薄膜を得ることが可能だと考えられる。また原料を加熱・蒸発させるレーザーを用いてPbI₂を蒸着した。図2b-1(c)および(d)には薄膜のXRD結果を示している。試料は一軸配向して成長していることを確認した。コンビナトリアル製膜装置に新しく導入されたレーザーによって基板の加熱、薄膜の堆積が可能であることを確認することができたことから、ハライドペロブスカイト材料に関してコンビナトリアル手法を用いた材料探索が可能であることが示唆された。

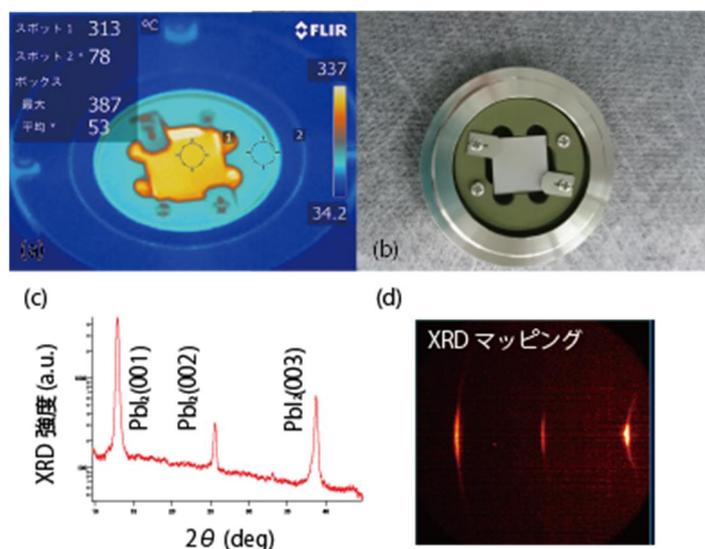


図 2b-1. コンビナトリアルレーザーMBE 装置の加熱実験の結果(a: 300°Cに加熱時、b:室温の試料ホルダーの写真)と製膜実験の結果(c: PbI₂ 薄膜の XRD パターン、d: XRD マッピングの結果)

コンビナトリアルレーザー装置を用いてハライドペロブスカイト薄膜の合成を行った。特にLED材料への応用が期待されているCsPbBr₃を中心に探索を行った。半導体赤外線レーザー(波長: 1060 nm)によって、CsBrとPbBr₂の原料粉に交互に照射し、原料の対面に位置するSrTiO₃基板上に薄膜を堆積させた。図2b-2(右)に示す通り、SrTiO₃基板はCsPbBr₃薄膜と

格子ミスマッチが -0.34% であり、薄膜の高結晶化には適した基板材料である。この基板に作製した薄膜の結晶構造を図 2b-2(左) に示す。基板の結晶方位と一致した方向に成長していることが確認され、配向性の高い CsPbBr₃ 薄膜が作製されていることがわかる。表面構造を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察すると表面ラフネスは 4 nm 程度の薄膜が堆積していることを

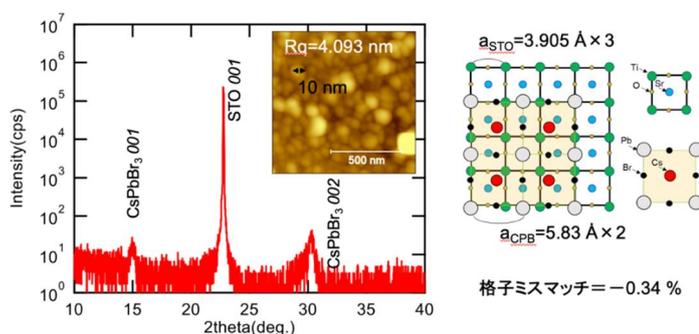


図2b-2 (左) SrTiO₃基板上に堆積したCsPbBr₃薄膜のXRDパターンとAFM像。(右) SrTiO₃基板とCsPbBr₃薄膜の格子整合性について。

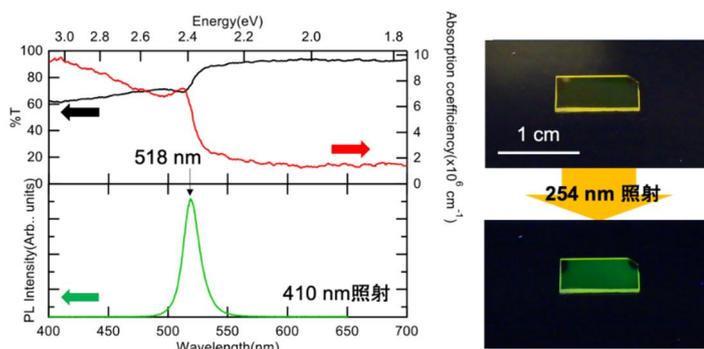


図2b-3 (左上) CsPbBr₃薄膜試料の透過スペクトルおよび吸収係数、(左下)発光スペクトル。(右)励起光照射前後の試料画像。試料サイズは $5 \times 10\text{ mm}^2$ 。

確認した。

図 2b-3 に SrTiO₃ 基板上に堆積した CsPbBr₃ 薄膜の光学特性を測定した結果を示す。バルクのバンドギャップ (2.35 eV) 付近で透過率と吸収係数が大きく変化することを確認した。吸収係数は 10^6 cm^{-1} を超え、直接遷移半導体を示唆する結果となっている。また PL を用いて 410 nm の励起光に対する発光スペクトルを測定したところ、バンドの吸収端付近の 518 nm の波長で鋭い発光スペクトルが確認された。図 2b-3(右)には 254 nm の紫外線ランプを CsPbBr₃ 薄膜に照射前後の画像を示している。照射前の画像を見ると、CsPbBr₃ 薄膜のバンドギャップが 2.35 eV のため、黄色に呈色した薄膜であるのに対し、紫外線を照射すると、緑色の発光が写真レベルで確認できた。

ハライドペロブスカイト材料のホール測定のために 231 nm の CsPbBr₃ 薄膜を堆積した。その XRD パターンを図 2b-4(左)に示す通り、多結晶性の薄膜が堆積していることがわかる。図 2b-2 の試料に比べ、ホール電圧を大きくするために膜厚を厚くしたため、基板に由来する格子のストレイン効果が反映されず、多結晶的になったと予想される。この薄膜のホール測定をするために、 5 mm 角にサンプルを切断し、四隅にアルミ電極を電子線蒸着装置で堆積した。アルミ電極とホール測定を試料台のコンタクトにはワイヤボンディング装置を用いて行ってい

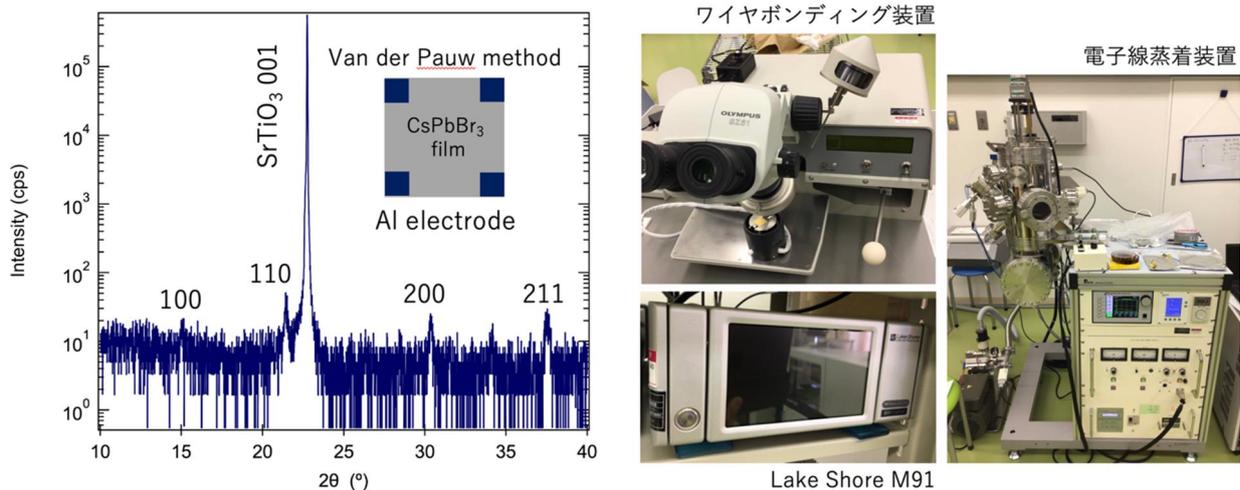


図2-4 ハライドペロブスカイトCsPbBr₃薄膜のXRDパターンとデバイス構造(左)、ホール測定に用いた実験装置の概要(右)。

る。Van der Pauw 法の解析手法を含む Lake Shore M91 のホール測定装置を用いて、CsPbBr₃ 薄膜のホール測定の計測を行った。

表 2b - 1 に本研究でホール測定を行った結果とこれまでに報告されているバルク単結晶との比較データを示す。コンビナトリアルレーザー MBE 装置で堆積した薄膜の移動度は報告例に比べ低く、4.9 cm²/Vs であった。n 型半導体であり、その電子濃度は 1.7x10¹⁴ (1/cm³) であることがわかった。今後、薄膜プロセスの改良により、多結晶性の薄膜をエピタキシャル化し、結晶性を向上させ、移動度の向上を試みる必要があることを示唆している。

日大が担当した課題ではさらに、半導体赤外線レーザー（波長: 1060 nm）を用いてルドルスデン・ポッパー型を含むハライドペロブスカイト薄膜の作製を行った。これまでは安定性が高く、LED 材料への応用が期待されている CsPbBr₃ を交互積層法によって作製が可能なることを示してきた。ハライドペロブスカイトには一般式を ABX₃ で示される 3次元型の他に、A_{n+1}B_nX_{3n+1} で示されるルドルスデン・ポッパー型が存在しており、非常に広い材料の探索空間が存在する。そこで本プロジェクトでは効率的な材料探索を行うために、2次元層状ハライドペロブスカイトの一つである (BA)₂PbX₄ (BA=ブチルアンモニウムイオン、X=Br,I) の薄膜を交互積層法に作製した。

表2b-1 CsPbBr₃薄膜のホール測定の結果とこれまでの報告例の比較([2a-1], [2a-2])

	Bulk or film	Resistivity (Ω cm)	Mobility (cm ² /Vs)	Carrier (1/cm ³)	P or N
Our study	film	7.6x10³	4.9	1.7x10¹⁴	N
Report 1	Bulk	2.1x10 ⁹	143	4.55x10 ⁷	P
Report 2	Bulk	4.0x10 ⁶	13.6	1.13x10 ¹⁰	N

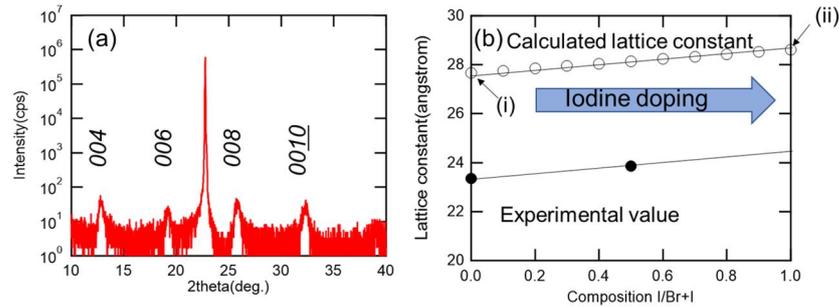


図 2b-5 (a) 交互積層法で作製した BA_2PbBr_4 薄膜の XRD パターン、
 (b) ハロゲン元素置換にともなう c 軸長の変化 (黒丸：実験値、白丸：参考文献
 2b-1、文献 2b-2 をもとに計算した値。)

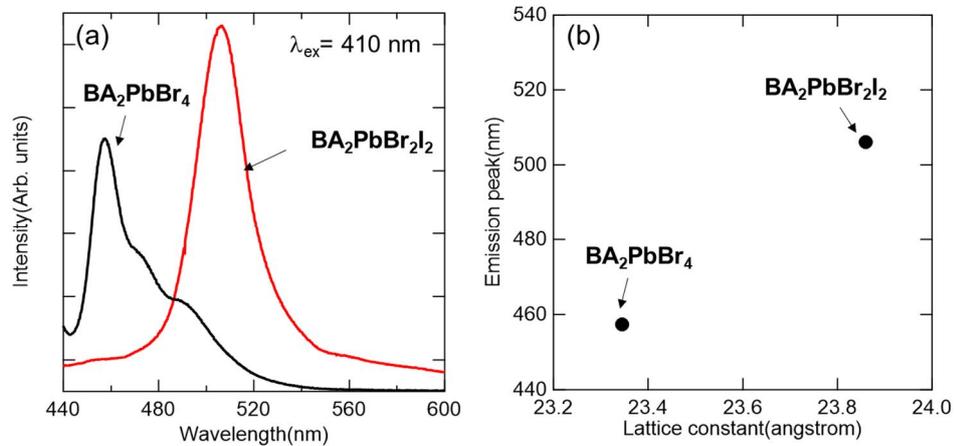


図 2b-6 (a) BA_2PbX_4 の PL スペクトル、(b) 格子定数に対する発光ピークの変化

原料粉として BABr と PbX_2 を用い、それぞれに対して交互に赤外レーザーを照射し、対向する基板上に蒸着をした。それぞれの原料は水晶振動子で観察しながら製膜を行い、 BABr と PbX_2 が 2:1 の比になるように調整を行った。基板には格子整合性の高い SrTiO_3 (001) を用い、室温下で製膜を行った。図 2b-5(a)には作製した薄膜の XRD パターンを示す。XRD パターンからは $00l$ に起因するピークのみが観察され、作製した薄膜は結晶の c 軸方向に成長していることが確認された。XRD パターンのピーク位置より結晶の c 軸長を計算したところ(図 2b - 5(b))、交互積層時の PbX_2 のハロゲン元素を Br から I へと変化させることで c 軸長が長くなることが確認された。図中には参考文献 [2b - 1、2]からもとめた組成に対する格子定数の変化を示しているが、この変化の割合と実験による c 軸長の変化の割合が等しいことから組成による変化であることがわかる。また計算結果に比べ全体的に c 軸長が小さくなっているが、これは基板によるひずみの影響や成長温度が室温であったためであると考えられる。

図 2b - 6 (a) には BA_2PbX_4 薄膜に 410 nm の光を照射した際の PL スペクトルを示す。 BA_2PbBr_4 は 460 nm に最大ピークがあり、475、490 nm にもピークが存在する。長波長側に存在するピークは室温製膜による未反応の物質、または層間の長さが異なる異相による発光であると考えられる。一方でヨウ素が添加された薄膜では 510 nm にのみピークがあり、その半値幅はおよそ 28 nm であった。これはヨウ素置換に伴い BABr との反応性が上昇し、単一での図 2b - 6(b) には格子定数に対する発光ピーク波長の変化を示したものであるが、ヨウ素の置換に伴う格子定数が増加に伴い発光ピーク波長が増加していることがわかる。この結果により

ハロゲン元素の置換によって格子定数を制御することによって、発光波長を任意に制御できることが示唆された。

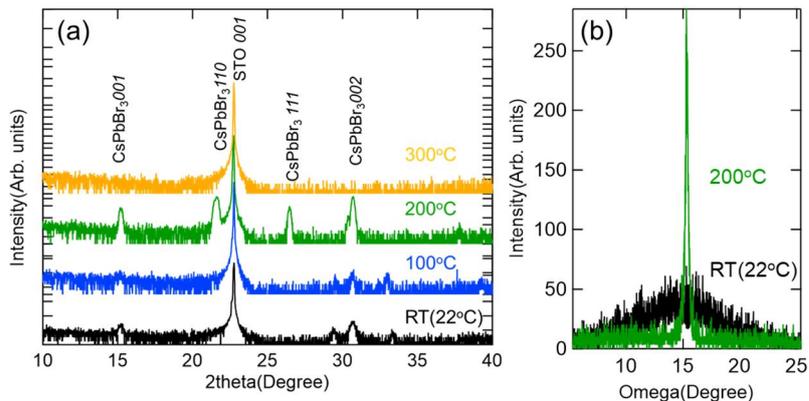


図 2b-7 (a) CsPbBr₃単体を原料として使用し、基板温度を変化させて作製した薄膜の XRD パターン、
(b)CsPbBr₃002 に対するロックンクカーブの温度依存性



図 2b-8 蛍光寿命測定装置

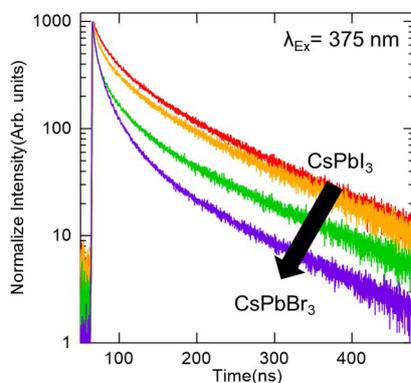


図 2b-9 CsPbBr₃-CsPbI₃ コンビナトリアル薄膜の蛍光寿命測定結果

これまでルドルスデン・ポッパー相を含むハライドペロブスカイトを室温における交互積層法で作製を行ってきた。しかしながら、交互積層法は固相反応を利用した合成法であるため、室温下で作製する際には結晶性が低い薄膜が作製されてしまう。電流注入型のデバイスを作製する際に用いる薄膜の結晶性が低い場合、注入効率の減少やリーク電流の増大などによって発光効率が減少することが考えられる。そこで本プロジェクトでは結晶性の向上を目的として、高温下で薄膜の作製を行うために CsPbBr₃ 単体粉を原料として薄膜の作製を行った。図 2b-7(a) に基板の温度を変化させて作製した薄膜の XRD パターンを示す。基板の温度が室温から 200 °C に上昇していくにしたがって XRD のピーク強度が強くなっていることが確認された。また 300 °C で作製した薄膜の XRD パターンにおいてはピークが確認できなかったことから、300 °C 以上では蒸着した原料が再蒸発してしまったと考えられる。図 2b-7(b) は 30° 付近にある CsPbBr₃ 002 に対するロックンクカーブ測定結果である。室温で作製した薄膜の半値幅は 10° を越えるほど幅広いものであるのに対し、基板温度 200 °C で作製した薄膜は半値幅が 0.5° ととても狭いものであった。この結果は製膜温度を上昇させることで薄膜の配向性・結晶性が向上することを示しており、交互積層法では困難であった基板温度の上昇を、単一原料粉を用いることで見事に改善した結果である。

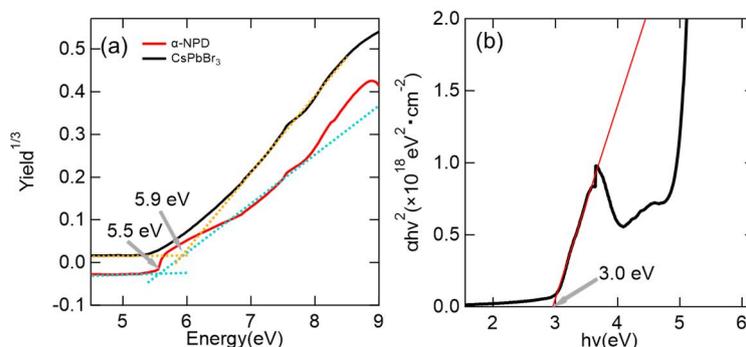


図 2b-10 (a) 正孔輸送材料 α -NPD および発光層 CsPbBr₃ の光量子収率スペクトル、
(b) α -NPD の Tauc 's plot

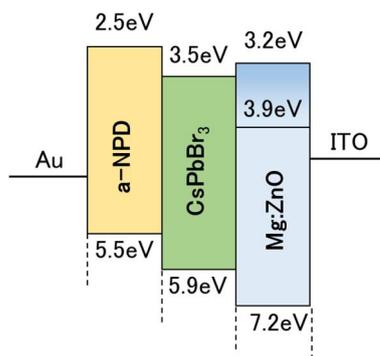


図 2b-11 EL デバイスのエネルギー準位図 (MgZnO のイオン化エネルギー準位は 3.9eV (Mg=0%) から 3.2 eV (Mg=30%) まで変化)

レーザー媒質の材料探索のためには発光効率の指標となる蛍光寿命が重要なパラメーターの一つである。そのため、本プロジェクトでは蛍光寿命測定装置を導入し、作製したハライドペロブスカイト材料の蛍光寿命測定を行った。図 2b-8 には蛍光寿命装置を示す。装置内部には 2 種類の光源 (レーザーダイオード: 375 nm、LED: 300 nm) が配置されており、試料に合わせた波長で測定することが可能になっている。また試料設置場所には XY ステージが設置されているため、作製したコンビナトリアル試料の各位置における蛍光寿命を測定することが可能

になっている。図 2b-9 には ITO 塗布ガラス基板上に作製した CsPbBr₃ - CsPbI₃ コンビナトリアル薄膜を 375 nm のレーザーダイオードで励起した際の蛍光寿命測定結果を示す。図 2b-5 よりハロゲンサイトであるヨウ素 (I) が臭素 (Br) へと置換が進むにしたがって蛍光寿命が低下していることがわかった。一般的にバンドギャップが大きな半導体においては自然放出の割合が大きいため、蛍光寿命は低下する傾向にあり、MAPbX₃ (MA=メチルアンモニウムイオン、X=Cl、Br、I) においても同様の傾向が確認されている。CsPbX₃ においても同様の結果が得られたことから、コンビナトリアル製膜手法によって連続的にハロゲン元素が置換されたハライドペロブスカイト薄膜が作製されていることが確認された。

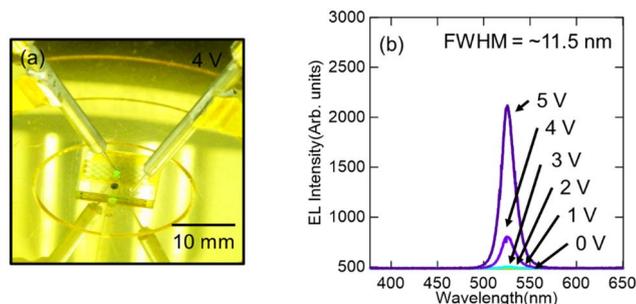


図 2b-12 (a) EL デバイスの発光の様子 (4V 印可時) 、
(b) 印可電圧を変化させた際の EL スペクトル

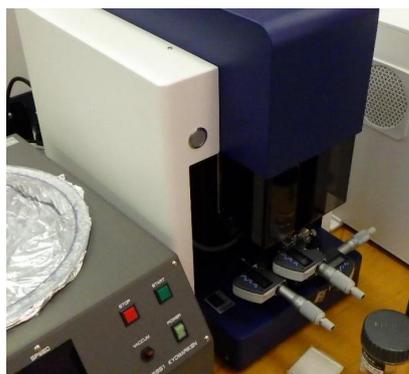


図 2b-13 マスクレス露光システム

本プロジェクトでは、ハライドペロブスカイトを用いた電流誘起型レーザーの創製を目指している。この目標のためには、電極から正孔・電子の効率的な注入が必要となるため、EL デバイスに基づいた電流注入構造を薄膜の積層方向に作製する必要がある。EL デバイスの基本的な構造は電極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電極のような積層構造であり、それぞれの材料の組み合わせや、その時の界面のエネルギー準位が発光効率に影響を与える。そのため、各材料の電子準位の情報を得ることが必要不可欠である。デバイスにおいて重要となるのは電子親和力 (分子では LUMO) とイオン化エネルギー (分子では HOMO) であり、これらは光量子収率測定 (PYS) と透過率測定によるバンドギャップから求めることが可能である。電子輸送層に用いる Mg:ZnO においては (業務計画 5a) にて報告済みであるため、ここでは正孔輸送層に用いる *N,N'*-di-1-naphthyleyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) と発光層に用いる CsPbBr₃ について報告を行う。

図 2b - 10 に α -NPD と CsPbBr₃ の PYS および透過率測定に基づく Tauc's plot の結果を示す。図 2b - 10 (a) において、Yield^{1/3} の値が急激に低下する箇所を確認され、フィッティングにより α -NPD および CsPbBr₃ の電子親和力がそれぞれ 5.5 eV と 5.9 eV であることが分

かった。また図 2b-10 (b) の Tauc's plot より、 α -NPD のバンドギャップが 3.0 eV であることが分かった。また既に報告済みである CsPbBr₃ のバンドギャップが 2.4 eV であることや電子輸送層に用いる MgZnO の結果をふまえると、EL デバイス構造におけるエネルギー準位図が図 2b - 11 のように描くことができる。図に示すように、電子輸送層に用いる MgZnO の Mg 濃度が低い場合（イオン化エネルギーが大きい）には発光層である CsPbBr₃ に対して電子注入を行う際の障壁（イオン化エネルギーの差）が大きくなるため、効率的な電子注入が困難となる。一方で Mg を添加していくことでイオン化エネルギーの大きさは小さくなり、CsPbBr₃ に効率的に電子を注入することが可能となることがわかった。

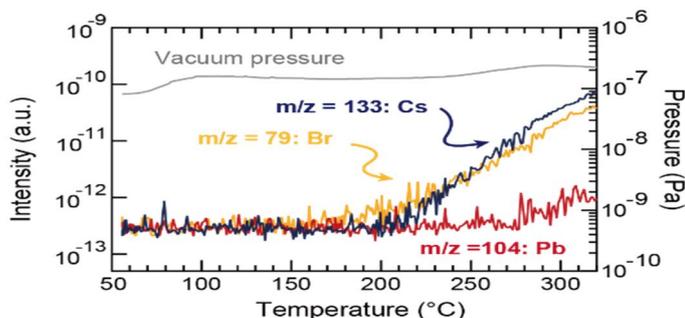


図2b-14 CsPbBr₃粉末のTDSの結果

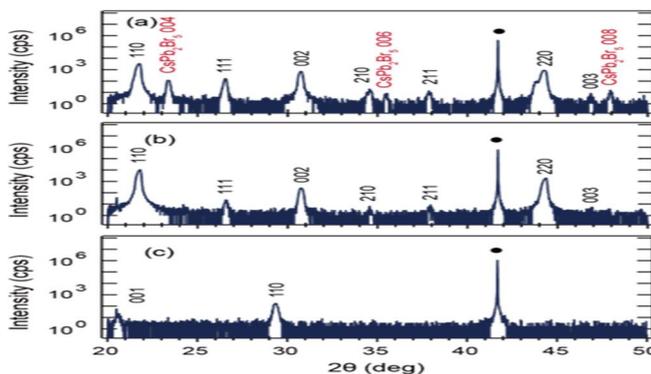


図2b-15 XRD解析の結果。

- (a) 下地層なしで堆積した CsPbBr₃ 薄膜
- (b) 下地層を用いて堆積した CsPbBr₃ 薄膜
- (c) CsBr 薄膜

このような光学測定をもとにして得られた材料の電子情報をもとにデバイスの発光実験を行ったところ、MgZnO (Mg=30%) を電子輸送層に用いた EL デバイスを作製し、デバイスに電圧を印加したところ図 2b-12(a) に示すような緑色発光が確認された。図 2b - 12(b) は各電圧印可時の EL スペクトルを示す。印可電圧を大きくしていくにしたがって EL 強度が増加していき、PL スペクトルと同様の 525 nm にピークが確認できることから発光層である CsPbBr₃ からの発光であることが確認された。また非常に狭い半値幅 (FWHM) を有しているため、発光に関与するエネルギー準位に広がり小さいことがわかった。CsPbBr₃ がレーザー材料に有用であることが示された。

本プロジェクトでは、ハライドペロブスカイトを用いた電流誘起型レーザーの創生を目指している。この目標のためには、電極から正孔・電子の効率的な注入が必要となるため、EL デバ

イスに基づいた電流注入構造を薄膜の積層方向に作製する必要がある。またレーザーデバイス実現のためには、作製した EL デバイスを光増幅が可能な共振器構造を形成する必要があり、薄膜面内方向への加工が必要不可欠となる。以上で述べた目的実現のために、本プロジェクトでは卓上マスクレス露光システム (図 2b-13) を導入した。このシステムでは制御用 PC で任意の露光パターンの作成が可能であるため、目的となるデバイス構造の作製や、測定によって形状が異なる電極の形成に適用できる。図 2b-12(a) で示した EL デバイスにおいては、Au 電極をこのマスクレス露光システムを用いて形成したものである。

CsPbBr₃ 薄膜の Growth window を見積もるために、昇温脱離ガス分析 (TDS: Thermal Desorption Spectrometry) を行った。TDS は真空中で試料を加熱し、蒸発する成分を温度ごとに質量分析する測定手法である。市販の CsPbBr₃ 粉末(東京化成)について、TDS 分析を行った結果を図 2b-14 に示す。測定中、同時に測定した真空の圧力の結果も右軸に併せて記している。

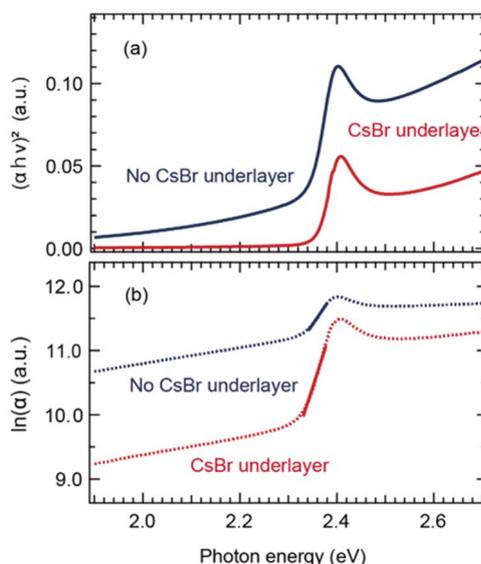


図2b-16 CsBr 下地層によって変化する CsPbBr₃ 薄膜の光学測定
(a) Tauc プロットの結果、
(b) 光の吸収係数 α

50 °C から 320 °C まで 1 分あたり 30 °C の割合で昇温した。100 °C 以下では粉末表面に吸着した有機分子が蒸発し、真空度が上昇しているのがわかる。さらに加熱していくと、200 °C 付近において Cs と Br の蒸発に関する信号、そして、280 °C 付近では鉛の蒸発する信号がそれぞれ検出された。TDS の測定結果から、IR レーザー堆積のような手法では Cs 抜けする傾向があり、Cs の蒸発を防ぐべく基板温度は 200 °C より低い温度にする必要があることが示された。

次に、TDS の測定結果を踏まえ、真空下 150 °C の温度条件で、CsPbBr₃ 薄膜の堆積を α -Al₂O₃(0001) 基板に行った。その薄膜の XRD パターンの結果を図 2b-15(a) に示す。目的としている CsPbBr₃ 薄膜のピークに加え、TDS の結果を反映するように CsBr 欠損に由来する CsPb₂Br₅ の不純物相が観察された。このような CsBr の欠損を防ぎながら、より熱力学的安定な実験条件下で CsPbBr₃ 薄膜の堆積を行い、Growth Window を形成すべく、室温で 50 nm の CsBr の下地層をあらかじめ堆積させてから CsPbBr₃ 薄膜の蒸着を行った。図 2b-15(b) にその XRD パターンを示す。CsBr 下地層の堆積により不純物相である CsPb₂Br₅ の析出を防ぐことができ、CsPbBr₃ 単相の薄膜を作製することができた。図 2b-15(c) には 50 nm の CsBr の下地層のみの XRD パターンを示すが、CsBr 相の析出は図 2b-15(b) では観察されず、CsBr の下地層により CsPbBr₃ 相の結晶成長が促進していると予測される。

CsBr 下地層の堆積によって CsPbBr₃ 薄膜の光学特性が変化する様子を観察すべく、透過率測定を行った。図 2b-16(a) に Tauc プロットを示す。下地層の挿入に関係なく、バンドギャ

ップはそれぞれ 2.33eV と 2.36eV となり、大きな変化は観察されなかった。一方で、長波長側において、下地層の無い薄膜については吸収係数が高くなる傾向が観察された。さらに、バンドギャップ付近における吸収係数の傾きが下地層無しの試料においてなだらかに変化しているため、以下の Urbach 則の式を用いて解析した。

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{Eq. (2b-1)}$$

ここで、 α_0 は定数、 E_u はアーバックエネルギーと言い、バンドギャップ内に発生する局在準位のテールの幅として解釈される。特に結晶欠陥などにより乱れた構造が形成されることにより局所的な準位が生成するため、指数関数的な裾として観察される。このアーバックエネルギーを見積もるために、図 2b-16(b) には吸収係数の値をエネルギーに対してプロットした結果を示す。実線部分の傾きの計算により、アーバックエネルギーが 91.2 meV と 42.9 meV と見積もられた。つまり、CsBr 下地層がない場合は、バンドギャップ内によりたくさんの局所的な準位が形成されており、よりたくさんの欠陥が生成していることが示唆された。

下地層の挿入によって変化する発光特性について調べた結果を図 2b-17(a) に示す。励起光 410 nm のレーザー光を照射した際の発光スペクトルを表している。下地層の挿入によらず、526.1 nm、524.9 nm とほぼ同じ波長で発光は確認され、PL ピークの半値幅にもほとんど差は観測されなかった。これらの PL 強度については、顕微 Raman 分光装置を発光評価に用いているため、フォーカス距離、薄膜表面のラフネスなどが発光強度に強く影響してしまうため、本装置の実験データでは議論することは難しい。そこで、355 nm のピコ秒レーザーを照射し、発光寿命の測定を行った。図 2b-17(b) にその結果を示す。下地層に関係なく、複数の時定数から構成されている。長い時定数の成分については下地層の挿入により、発光寿命が長くなっていることが確認され、これまでの構造評価と透過率測定の結果と一致する結果となった。

これまでの結果より、CsBr 下地層の挿入により光学特性が改善することが明らかになった。さらに、TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity) 測定と呼ばれるマイクロ波を用いた光伝導特性の評価を行い、CsBr 下地層の挿入の優位性について調べた。TRMC では、8.5~10 GHz のマイクロ波をプローブ光とし、355 nm のナノ秒レーザーの照射によって有機されるフォトキャリアによってマイクロ波が吸収され、フォトキャリアの再結合過程や電荷の移動度を定量的に測定する評価法である。マイクロ波の吸収 $(-\frac{\Delta P}{P})$ は以下の式で記すことができる。

$$-\left(\frac{\Delta P}{P}\right) = -K\sigma = K' \mu N_e \quad \text{Eq. (2b-2)}$$

ここで K と K' は定数であり、 μ はプラス、マイナスの電荷の総移動度を表し、 N_e は電荷の数を示している。TRMC の信号は光誘起された電子やホール移動度、電子とホールの再結合過程、トラップキャリアの寿命などの情報を含んでいる。さらに、上式は以下の式に展開できる。

$$-\frac{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)_{max}}{I_{ex}} = K' \Phi_{CG} \mu \quad \text{Eq. (2b-3)}$$

K'' は定数であり、 I_{ex} は UV レーザーの強度である。この式から TRMC 測定により、結晶ドメインのサイズによって変化する電子移動度などを見積もることも可能にし、本研究では CsBr 層の挿入により特性がどれだけ向上するかを見積もることができる。

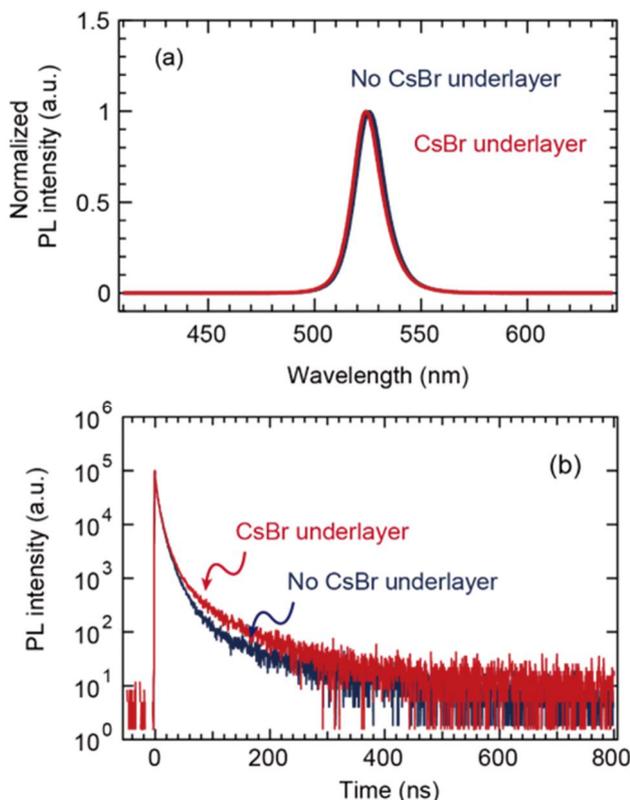


図2b-17 CsBr 下地層によって変化する CsPbBr₃ 薄膜の発光測定の結果
 (a) 410 nm の励起光による発光スペクトル、
 (b) 355 nm の励起光照射時の発光寿命。

図 2b-18(a) に $(-\Delta P/P)_{max}/I_{ex}$ のレーザー強度依存性を示す。レーザー強度を低くするにつれ、下地層の有無に関わらず $(-\Delta P/P)_{max}/I_{ex}$ は最大値に飽和する傾向が観察された。一方で、レーザー強度が強い場合は、光誘起される電荷の密度が非常に高いため、ホール電子対が二次的に再結合するのに起因し、 $(-\Delta P/P)_{max}/I_{ex}$ は小さくなる。次に、 $(-\Delta P/P)_{max}/I_{ex}$ の値を比較すると、CsBr の下地層の挿入により、TRMC 信号の大きさが約 3 倍増大していることが明らかになった。不純物相に相当する CsPb₂Br₅ の析出が抑制し、欠陥量が低減することで移動度の上昇、または可動キャリア生成効率が高まっていることに由来する。

図 2b - 5(b) には、レーザー強度 0.01 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ で測定した TRMC 信号トランジェントプロファイルを示している。下地層の挿入により TRMC 信号の値が増大しているだけでなく、減衰率が系統的に遅くなり、フォトキャリアの寿命が約 2 倍程まで長くなっていることが確認された。さらに、TRMC 信号が半減する時間は 50 マイクロ秒であり、通常の半導体材料に比べ、長いフォトキャリアの寿命を有することも示された。

高い結晶性を有するハライドペロブスカイト試料を用いて光誘起レーザー発振テストをするべく、ハライドペロブスカイトのバルク単結晶の合成を行った。ハライドペロブスカイト材料としては CsPbBr₃ と CH₃NH₃PbBr₃ の二つの材料を選択した。この二つの材料はジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液に溶解し、温度が上がるにつれてその溶解度は下がるという稀有な性質を有している。この性質を利用することにより、溶液中にハライドペロブスカイト単結晶を生成するプロセスを新たに取り入れた。

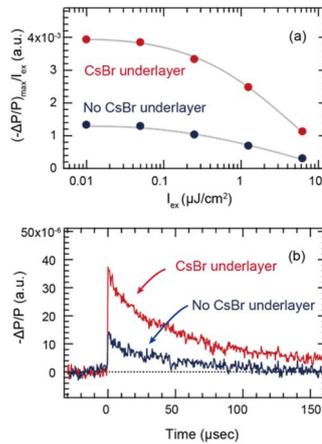


図2b-18 CsBr 下地層によって変化する CsPbBr₃ 薄膜の TRMC 測定結果
 (a) $(-\Delta P/P)_{\max}/I_{\text{ex}}$ のレーザー強度依存性
 (b) レーザー強度 $0.01 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で測定した TRMC 信号トランジェントプロファイル。

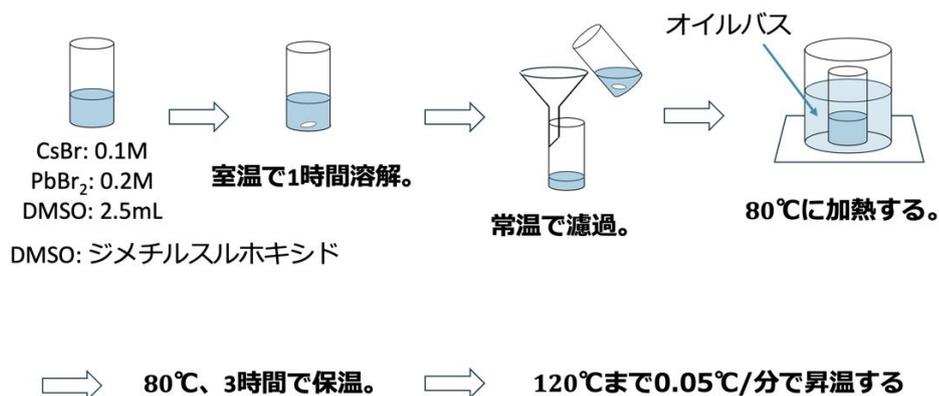


図 2b-19 CsPbBr₃ と CH₃NH₃PbBr₃ 単結晶の合成プロセス

図 2b-19 には CsPbBr₃ 単結晶の合成プロセスを示す。CsBr と PbBr₂ のモル比を 1:2 とし、室温で DMSO 溶液中に溶解させ、濾過を行った。その後、試料容器をオイルバスの中に浸し、80°Cに加熱し、この温度で 3 時間保温した。オイルバスは試料容器内の温度を均一にする役割を担っている。次に、0.05 °C/分の昇温スピードで、120 °Cまで昇温した。昇温中、ハライドペロブスカイトの溶解度が下がり、DMSO 溶液中に mm サイズの単結晶が成長する。CH₃NH₃PbBr₃ の単結晶を合成する際は、CsBr の代わりに CH₃NH₃Br の原料を利用し、同じモル比にセットし合成を行った。

図 2b-20 には CsPbBr₃ と CH₃NH₃PbBr₃ 単結晶の写真を示す。どちらの結晶もミリメートルサイズの結晶が溶液中で成長することがわかった。成長する結晶のサイズは昇温スピードに強く依存することが本研究で明らかになった。ゆっくりと昇温した場合、溶液が蒸発し結晶が変色してしまうのに対し、速く昇温すると過飽和度が増し、核形成しやすくなるため結晶核が多く生成し、結晶サイズは小さくなる傾向が見られた。本研究では、再現よく大きな結晶を育成できる 0.05 °C/分の昇温スピードを採用し、実験研究を行った。

また、このように溶液中で合成した CsPbBr₃、CH₃NH₃PbBr₃ 単結晶の色は共にオレンジ色の結晶をしている。どちらの結晶も 2.3eV 付近にバンドギャップを有することに起因している。実際、405 nm の波長の半導体レーザーを励起光とする PL 評価装置を用いて発光特性を評価

すると、 CsPbBr_3 は 530 nm (2.3 eV), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ は 540 nm (2.3 eV) の波長で強く発光していることがわかった。

溶液中で合成した単結晶に 450 nm のレーザーで強励起し、光誘起レーザー発振を試みた実験を行った。図 2b - 21(a) のように約 1 cm 角の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶を光学ホルダーに設置した。室温条件下で図 2b - 21(b) のように 450 nm のレーザー光を照射したところ、ハライドペロブスカイト単結晶試料の強い発光は確認できた。しかしながら、強励起することによりハライドペロブスカイト試料が焦げてしまい、光誘起レーザー発振までには至らなかった。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶と同様に、 CsPbBr_3 単結晶についても同様なレーザー発振テストを実施したが、強励起によってハライドペロブスカイト試料が焦げてしまい、レーザー発振には至っていない。

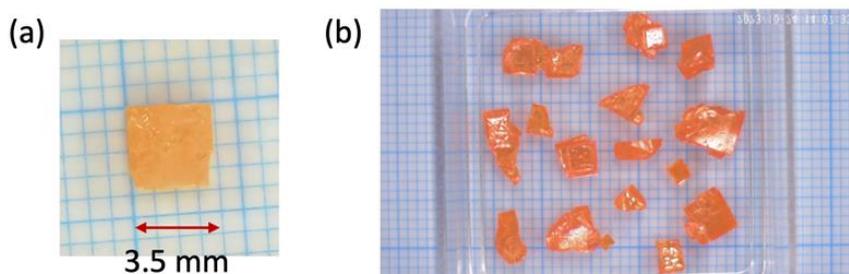


図 2b-20 (a) CsPbBr_3 と (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶の写真

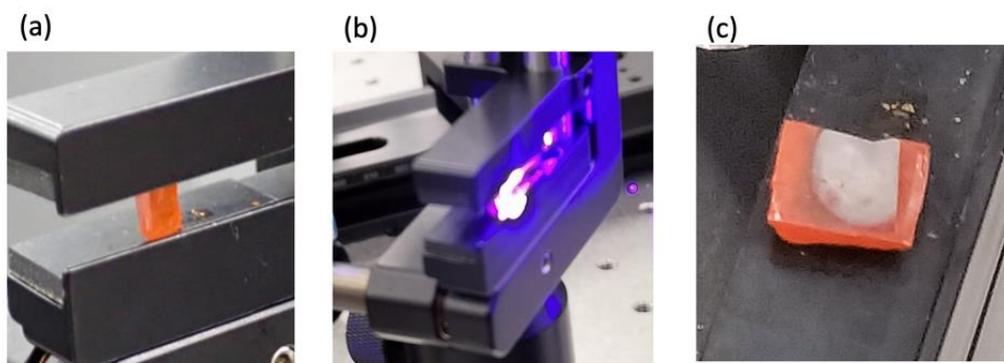


図 2b-21 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶を用いた光誘起レーザー発振テスト
(a) 光照射前、(b) 波長 450 nm の励起光照射時、(c) 光照射後

ハライドペロブスカイト薄膜の tri-phase epitaxy 成長に向けて、高い結晶性を有するハライドペロブスカイト薄膜試料を作製するために、 tri-phase epitaxy 手法によって CsPbBr_3 薄膜を作製することを試みた。シリコンなどのバルク単結晶の育成では、融液と固体結晶の界面において、結晶育成が進む。同様なコンセプトを薄膜結晶の成長に取り入れたのが、 tri-phase epitaxy 手法であり、図 2b - 22(b) に示すように、原料を気相供給しながら、固体と液体、そして気体が共存した熱力学的平衡条件下で薄膜の合成を進めるプロセス技術である。ユニークな薄膜プロセスを適用することにより、高温超伝導体 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ や強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などの単結晶薄

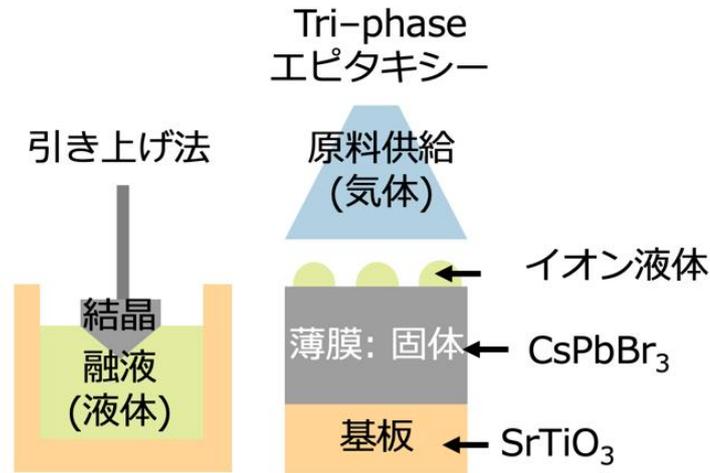


図 2b-22 液体を介した固体単結晶の育成プロセスについて
 (a) 融液中において成長するバルク単結晶
 (b) 固体-液体-気体を介した tri-phase epitaxy 成長による薄膜合成プロセス

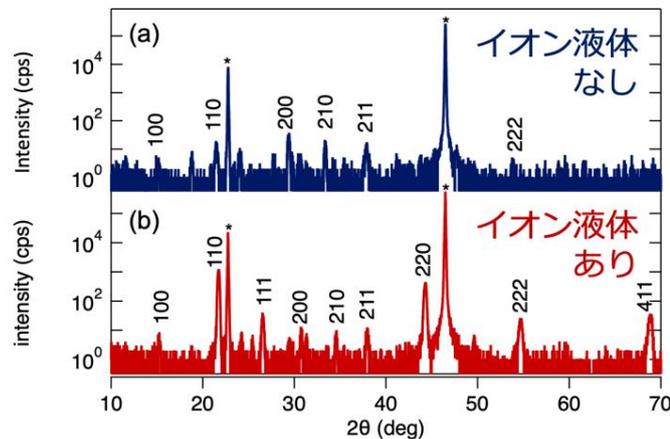


図 2b-23 CsPbBr₃ 薄膜の XRD パターン
 (a) イオン液体なし、(b) イオン液体を介したプロセス。

膜を成長することが可能になっている。本研究では、このプロセスを CsPbBr₃ の薄膜堆積に応用した実験研究を行った。また、ここでは新たに液相としてイオン液体 ([C₆mim][Cl]) を使い、CsPbBr₃ 薄膜の高結晶化を図った。

本研究では、イオン液体と CsPbBr₃ 薄膜の堆積を赤外レーザー堆積手法によって実施した。基板には格子整合性が優れた SrTiO₃ (001) 基板を用い、この基板にまずイオン液体の堆積を行った。続けて、CsPbBr₃ 薄膜の堆積を継続した。

図 2c - 23 には堆積した CsPbBr₃ 薄膜の XRD パターンのイオン液体プロセス依存性を示している。XRD パターンを見ると、どちらの薄膜試料についても SrTiO₃ (001) 基板において多結晶的に CsPbBr₃ 薄膜が成長していることがわかる。また、イオン液体を介さずに堆積した CsPbBr₃ 薄膜では XRD 強度が低いのにに対し、イオン液体を介して薄膜を堆積すると結晶性が高まり、回折強度が 16 倍大きくなっていった。つまり、XRD の測定結果から、イオン液体を介したプロセスを取り入れることにより、ハライドペロブスカイト薄膜の結晶性が著しく改善していることが明らかになった。

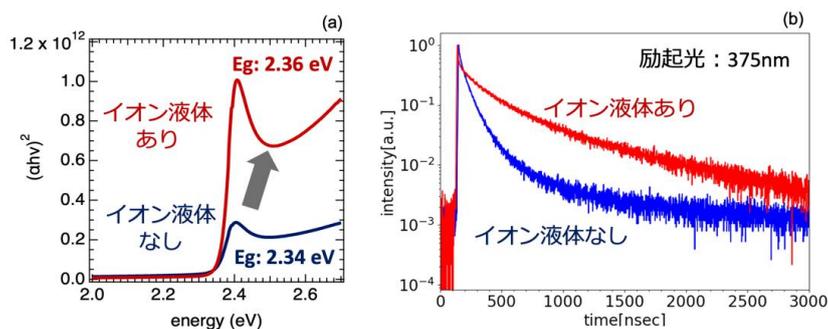


図 2b-24 CsPbBr₃ 薄膜の光学特性のイオン液体プロセス依存性について
 (a) 光の吸収スペクトル、
 (b) 励起光 375nm に対する発光寿命特性。

膜質の向上が CsPbBr₃ 薄膜の特性にどのような影響するかを調べるために、CsPbBr₃ 薄膜の光吸収特性と発光特性を調べた。その結果を図 2c - 24(a, b) にそれぞれ示す。バンドギャップの値は共に 2.34 eV、2.36 eV であり、プロセスによって大きな変化は観察されなかった。一方で、光の吸収係数 α を見ると、イオン液体を介して成長させた薄膜ではその値が 2 倍大きくなっていることが確認された。続けて、この薄膜の発光特性を調べると、バンド端において強い発光が観測され、375 nm の波長の励起光を用いて発光寿命を評価すると、イオン液体を介した薄膜プロセスで作製した試料の方がより長い発光寿命を示している。膜質の向上に伴い、結晶欠陥密度が低くなり、非発光過程が低減し非発光寿命が長くなり、結果として PL 寿命も長くなったことが示唆される。

参考文献

- [2b-1] H. Zhang et al, Cryst. Growth. Des. 17, 6426 (2017)
- [2a-2] X. Miao et al, J. Mater. Chem. C, 5, 4931 (2017)

(2c: (株)コメント担当) 研究方法

要素課題(2)に対して、現有コンビナトリアル装置を使用して、各種製膜を実施して製作したコンビナトリアルサンプルの評価を行って、スクリーニングを実施する。必要により物性評価も行う。

また、単結晶ハライドペロブスカイトの結晶構造を明確にし、それと光学特性、第一原理での物性との関係を明らかにし、ハライドペロブスカイトレーザー実現に資する。

(2c: (株)コメント担当) 研究成果

ハライドペロブスカイト材料は組成を連続的に変化するとバンドギャップが紫外領域から赤外領域まで大きく変化し、コンビナトリアル合成することによってより系統的な物質データを利得できるものと期待される。これまでに酸化物材料のコンビナトリアル手法による合成プロセスをハライドペロブスカイト材料の赤外レーザー堆積に適用してきた。しかしながら、ハライドペロブスカイトの場合、酸化物に比べ拡散スピードが非常に早く、化学組成が連続的に変化している面内方向に対し、組成の拡散が起ってしまい、系統的な実験データを取得できる組成傾斜薄膜を再現よく作製することが難しかった。例えば、 CsPbBr_3 - CsPbI_3 の組成傾斜薄膜を作製した時の PL マッピングの結果を図 2c-1 に示す。一般的に、この材料系では、ハロゲンサイトを臭素からヨウ素に変化するにつれて、バンドギャップは 2.3 eV から 1.7 eV まで変化することが知られている。しかしながら、酸化物手法と同様なプロセスで作製した組成傾斜薄膜の PL マッピングの結果を見ると、 CsPbBr_3 と CsPbI_3 の単一組成の箇所では理想的な PL スペクトルが観察されたが、二つのハロゲンイオンが混在した領域では、発光強度が低くなる、さらには発光エネルギーが組成に対して線形的に変化しない結果となっている。それゆえ、組成傾斜薄膜を堆積する上で、面内方向の拡散を抑制するプロセスが鍵となっている。

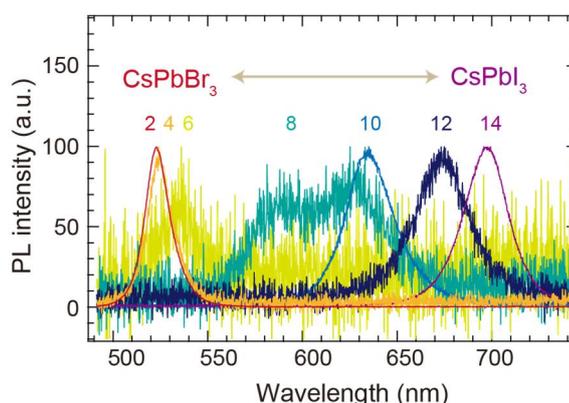


図 2c-1 楕円マスクを使用せずに CsPbBr_3 - CsPbI_3 組成傾斜薄膜を作製した際の発光スペクトル。

図 2c-2 にハライドペロブスカイト薄膜のコンビナトリアル合成プロセスの概要を示す。真空装置の中に設置した石英坩堝に、 CsPbBr_3 (東京化成: C3569)と CsPbI_3 (東京化成: C3570)の粉末原料をセットし、波長 1060 nm のレーザー光で加熱蒸発した。本研究の 2 成分組成傾斜薄膜では、各組成のサンプル間においてハライドイオンの面内拡散を防ぐために、 SrTiO_3 (001) 基板には楕円のシャドーマスクを設置した。 SrTiO_3 (001) 材料と楕円シャドーマスクは SiC 板の上に固定され、ホルダーの背面からもう一つの加熱用の赤外レーザーによって 150°C に加熱しながら、ハライドペロブスカイト薄膜の堆積を行った。

コンビナトリアルマスクを動かしながら CsPbBr_3 と CsPbI_3 の各薄膜を堆積し、図 2c-2 (右) に示したように CsPbBr_3 と CsPbI_3 の化学組成が連続的に変化した薄膜を堆積することができる。酸化物薄膜の時は、1 周期の厚さを結晶格子 1 ユニットにセットし、膜厚方向へ均一な組成を有する組成傾斜薄膜の作製に取り組んできた。一方で、ハライドペロブスカイト薄膜の場合、堆積レートが 0.05 nm/s と非常に高速なため、酸化物と同じスピードにするとコン

ピナトリアルマスクを動かすスピードをより高速に稼働させなければならず、組成位置の精密性が欠ける原因になりうる。それゆえ、今回の実験では、1 周期の厚さを 10 nm として、10 回繰り返すことにより、合計で 100 nm の厚さの組成傾斜薄膜の作製を行った。ハライドペロブスカイトの場合、面内だけでなく膜厚方向にも拡散スピードが速いため、楕円形マスクで区切られた範囲内で、化学組成が均一になるものと予想される。

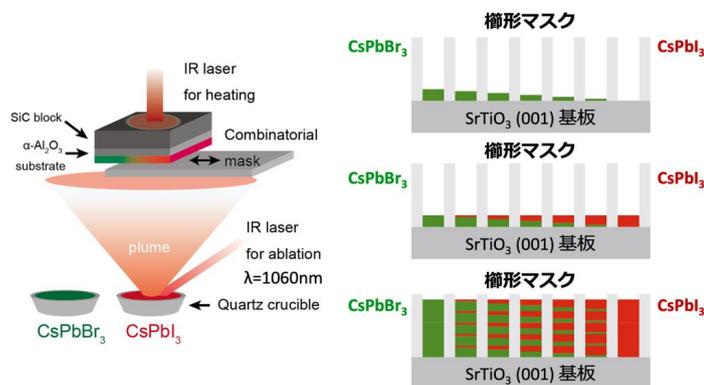


図 2c-2 ハライドペロブスカイトのコンビナトリアル合成プロセス
 (左) 薄膜堆積プロセス、
 (右) 面内拡散を防ぐ楕円形マスクを使用した組成傾斜薄膜プロセス

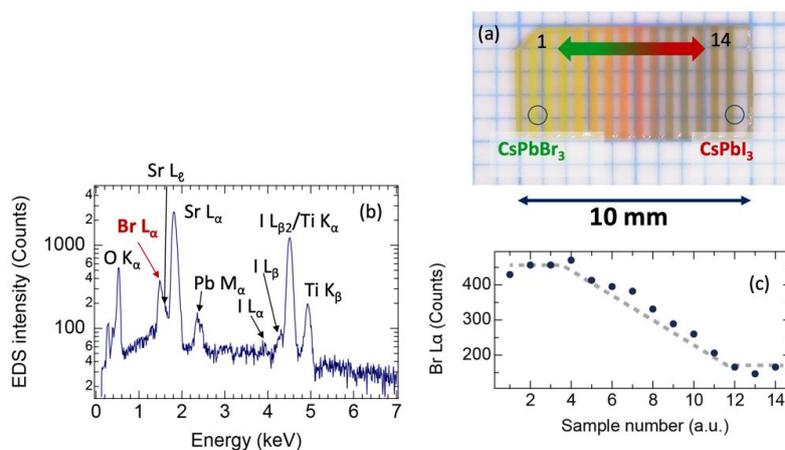


図 2c-3 (a) CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜の写真、
 (b) CsPbBr_{1.5}I_{1.5} の EDS スペクトル、
 (c) CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜の Br L α 強度依存性。

図 2c-3 (a) には作製した CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜の写真を示す。CsPbBr₃ 側は黄色く呈色しているのに対し、ヨウ素のドーピングにより色が黄色からオレンジ色、赤色、そして茶色へと変色している様子が観察され、バンドギャップも設計通りに変調していることが予想される。この組成傾斜薄膜について、CsPbBr_{1.5}I_{1.5} の位置に相当する組成分析をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で行った結果を図 2c-3 (b) に示す。基板に用いた SrTiO₃ と CsPbBr_{1.5}I_{1.5} に由来するピークがそれぞれ観察されている。しかしながら、今回の薄膜結晶の厚さは 100 nm と薄いのに加え、ヨウ素のピークが Ti のピークとオーバーラップしているため組成分析は実施することができなかった。その代わりに、Br L α のピーク強度をサンプル位置

に対してプロットした結果を図 2c - 3(c) に示す。灰色の点線は設計値を示しており、Br の組成は設計値に近い値を示しており、サンプルの位置に対して Br の組成は連続的に変化していることが確認できた。

CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜の構造解析に XRD を用いた。XRD スペクトルを見ると、異相の析出に由来するピークは観察されず、CsPb(Br,I)₃ に由来する多結晶相のピークが観察された。薄膜層の格子定数はバルクの格子定数と一致し、ハロゲンサイトの臭素がヨウ素に変化していくにつれ、格子定数は大きくなる傾向が見られた。

SrTiO₃ (001) 基板上において多結晶的に成長している CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜のバンドギャップを見積もるために、光の透過率測定を行った。この測定から見積もられた光の吸収係数を元に、Tauc プロットした結果を図 2c - 4(a) に示す。CsPbBr₃ 薄膜では 2.3 eV 付近でバンド端吸収が観察されているのに対し、ヨウ素のドーピングに伴い、吸収端は赤外側にシフトする傾向が観察された。CsPbI₃ 薄膜の領域では 1.7 eV までバンドギャップが小さくなっていることが確認された。この傾向は図 2c - 3 (a) で観察された薄膜の色の傾向とも一致しており、ハロゲンサイトの組成に対して、線形的にバンドギャップが変化していることがわかる結果となった。

図 2c - 4 (b) には CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜の各組成における発光スペクトルを励起光 405 nm の半導体レーザーを用いて測定した結果を示している。CsPbBr₃ の領域では 520 nm 付近で観察された発光ピークが、ヨウ素のドーピングに伴い、光学バンドギャップが連続的に変化し、発光ピークが 700 nm の近赤外領域までシフトする傾向が観測された。図 2c - 1 のように楕円形マスクを使用しない場合は、面内方向への拡散により、発光波長がハロゲンイオンの濃度によって連続的に変化しなかった。一方で、本研究で示した通り、楕円形マスクの使用により、拡散スピードが速いハロゲンの拡散を抑制することができ、発光特性を精密に制御することが可能になった。

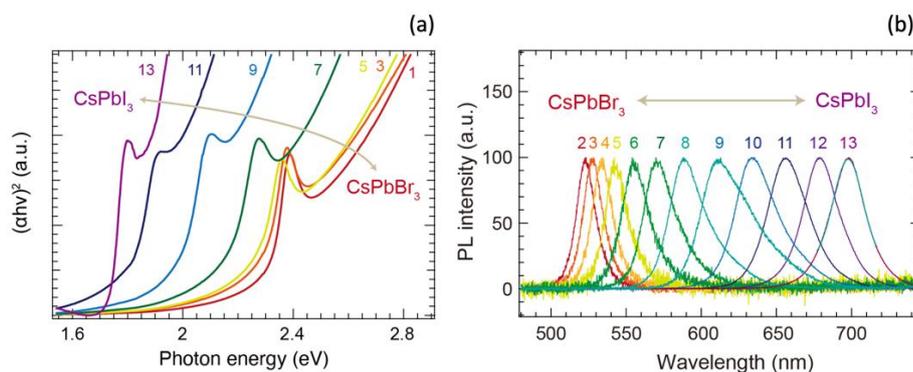


図 2c-4 CsPbBr₃-CsPbI₃ 組成傾斜薄膜の (a) 透過スペクトルと (b) 発光スペクトル。図中の番号は図 2c-2 (a) 中のサンプル番号を示している。発光測定の例起源として 405nm の半導体レーザーを用いた。

(3) マテリアルズインフォマティクスへのデータ解析法

入手可能な計算資源を利用してマテリアルズインフォマティクスとコンビナトリアルを組み合わせたによる、新規材料の探索及び最適化手法を開発実施することが、研究要素課題(3a: エスシーティー(株)担当)である。さまざまな材料に対してコンビナトリアル解析を実施する本研究においては、蓄積される解析データは膨大な量になる。得られるデータを自動的に整理し、意味のある情報を迅速に観察できる状態を作らねばならず、そのための手法を開発することが要素課題(3b: 日本大学担当)である。さらに、学術的(専門的)計算資源の利用と、汎用化の進展が速い商用計算資源の利用を、業界動向を注視しつつその展望とバランス良く組み合わせることが、汎用されるマテリアルズインフォマティクスを構築するという課題のための最適方法である。主としてコンビナトリアル薄膜形成装置の制御・整備の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について要素課題(3c: (株)バキュームプロダクツ担当)である。さらに、要素課題(3d: (株)コメント担当)では、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主として異なる世代の装置からのデータ生成・供給側の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について検討する。

(3a: エスシーティー(株)担当) 研究方法

要素技術(3)に記載した計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクス(MI)の構築を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、MI構築に向けたデータ解析技術開発を行う。CsPb系ペロブスカイトの電子物性を調査するために、DFT(密度汎関数理論)を用いた自動計算を行った。膨大な組み合わせの計算を手動で行うのは非常に難しいため、探索範囲やパラメーターの設定情報をもとに、必要な設定ファイルを自動的に生成し、DFTの計算プロセスを並列で自動起動するコントローラプログラムを作成した。電子状態の計算には、PHASE/Oソフトウェアを使用した。自動的にパラメーターを試行する過程で、破綻せずに正確な計算が可能であった。この自動計算スキーム(1回分)は数時間後にプロセスが終了するため、作成したコントローラプログラムが、自動で格子定数やバンドギャップ、DOS(状態密度)などの情報を取り出し、これをグラフ化するなどの可視化を行った。

次にMI分野における新材料の探索とプロセスの最適化を目指し、最新の生成AI技術を活用した。具体的には、Transformerベースの生成AIモデル「CombiGPT」を開発し、このモデルを用いて大規模なデータセットで事前学習を行い、特定の実験データに対する転移学習を適用することができる。CombiGPTは二つのバージョンで展開され、一つはエンコーダー・デコーダーモデルで、もう一つはデータが少ない状況でも効果的に機能するエンコーダーのみのモデルである。このモデルの開発に当たっては、Transformerの核となるスケーリング則とAttention機構を応用した。実験データの蓄積は増えてはいるもののまだ十分でないため、今回は転移学習を行わず、十分なデータがなくても動作が期待できるエンコーダーモデルのみを用いることにした。モデルはデータが少なくても迅速に適応し、精度の高い予測が期待できる。

(3a: エスシーティー(株)担当) 研究成果

近年、ChatGPTなどの生成AIが急速な進化を遂げており、様々な分野への応用が進んでいる。文章の生成AIは数年前まではそこそこの文章生成や要約はできるものの、そこまで実用的に使えるようなものではなかった。しかし、世界中のAI研究者も驚いているように、学習データと学習パラメーターがあるレベルを超えると急速に性能が上がり、人間の創るものと見分けがつかなくなるようなものができるようになった。このGPTの仕組みは不変なため、このシステムをそっくりそのまま別の課題に流用する試みもしばしば行われている。本プロジェクトにおいてもMI分野に適用すれば、現状ではデータ量が足りなかったとしても、将来的にはどんな物性や実験データでも予測してしまうようなシステムができる可能性がある。

この生成AI誕生のきっかけとなったのが、2017年に発表されたTransformerという技術である[3a-1]。Attention Is All You Needと題されたこの論文はAI界では革命的な論文であり、これ以来パラダイムシフトが起こり、ほとんどすべてのAI技術がTransformerに置き換わっ

ていった。その後、Transformer を使うのが当たり前になり、Transformer = 基盤モデルと呼ばれるようになって[3a-2]、今ではどんな分野でもこれを使うことが当たり前になっている。なぜ、このような革命が起きたのか？といえ、それは Transformer の持つスケール則に起因する[3a-3]。図 3a-1 は簡単に言えば、縦軸が性能（の逆）を示しており、横軸はデータ量を示している。データ量を増やせば増やすほど性能は無制限に上昇していき、今のところ性能の天井が見えていない。つまり、データの量が多くなればなるほど無制限に性能が上昇して行くことが示されているのである。この性質のおかげで、ある文章の次に自然に続くそれっぽい文章を学習・出力させるだけで、性能が無制限に上昇し、人知を超えた知識を持っているよう

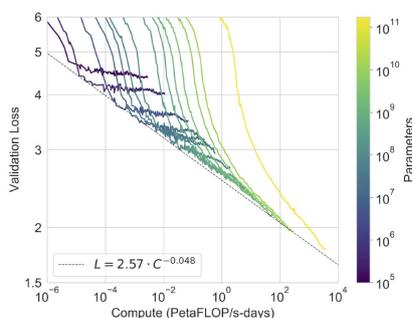


図 3(a)-1 Transformer のスケール則 [3a-3]

横軸は計算量（≒データ量）で、縦軸は損失（≒性能の逆）。データ量が多くなれば性能が必ず良くなり、今のところ頭打ちが見えていない。

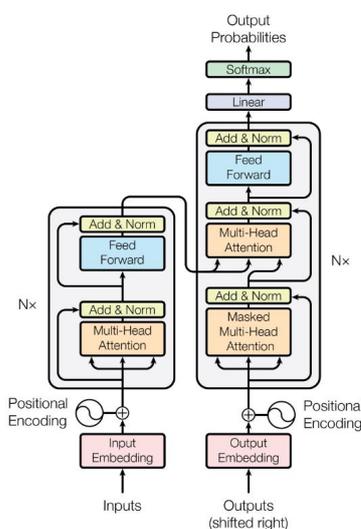


図 3a-2 Transformer の構造図 [3a-1]

図中のオレンジ色の枠が Attention 。

にも見える ChatGPT のような AI ができるようになった。

Transformer の構造は、図 3a-2 のようなネットワークで、Attention Is All You Need という論文のタイトル通り、Attention 機構と呼ばれるものがふんだんに取り入れられた構造になっている。Attention 機構とは簡単に言えば、出力を良くするためには入力されてきたデータのどの部分に注意を払ったら良いのかを自動で学習する機構である。予測モデルの進化において、与えられたデータの本質的な部分だけをいかにスパースに抽出（着目）するかというのは長年の課題であった。スパースモデリングでは線形モデルの範囲で着目する変数を取捨選択するし、コンボリューションネットワークなどにおいては、近傍のデータだけを残してあとはごっそりそ

ぎ落とす方法でスパース化を行う。このような強引な方法でもコンピュータビジョンの分野ではかなり良い方法で成果も上がっている。埋もれているデータの中から一番良いものに光を当てる方法こそ近代のデータモデルの真骨頂といっても過言ではない。特に自然言語処理の分野では、関係の深い単語が必ずしも近くにあるとは限らない。例えば次のような文章で、?の部分に何が入るかを予測する問題では 18 単語も前の Tom に着目しなければ正解が得られないため、従来の方法では非常に難しかった。

Tom was watching TV in his room. Mary came into the room. Mary said hi to ?.

このような長周期の依存性は従来、Long Short Term Memory (LSTM) のような記憶能力を持つ機構で一旦記憶し、後で取り出すといった形で行われていたが、Attention の発明によりもっと簡単に直接的に扱えるようになった。Attention 機構は以下のように表される。

$$Attention(Q, K, V) = softmax\left(\frac{QK^T}{\sqrt{d_k}}\right)V$$

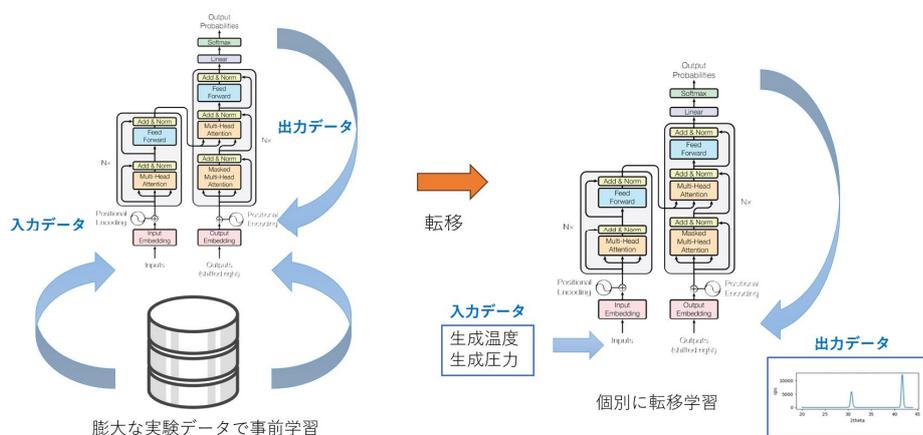


図 3a - 3. CombiGPT ① の構造図

エンコーダー・デコーダタイプの Transformer を用いる。左が膨大なデータで事前学習しているときの模式図で、右はそれを用いて個別の問題に転移学習を行っているときの様子。

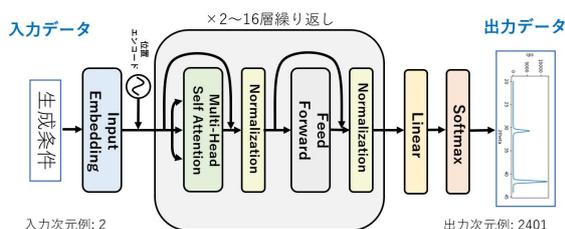


図 3a - 4. CombiGPT②の構造図

Transformer のエンコーダ部分を用い、生成条件（実験条件）からダイレクトに出力データを合成する軽量版。

ここで、 Q はクエリー、 K はキー、 V はバリューと呼ばれており、問い合わせ（クエリー）に対して一番近いキーを持つ要素の値（バリュー）を返す処理を行う。これを先程の例に置き換えてみると、?の部分クエリーであり、この単語に一番関係の深い単語を探したいと考えている。キーは全ての単語に割り当てられたベクトルである。この処理では、クエリーの単語と一番近いキーを持つ単語（ここでは Tom）が選ばれ、Tom の値が返される（ように学習すること）を意味している。クエリーとキーの積に Softmax がかかっているため、注目できる量の

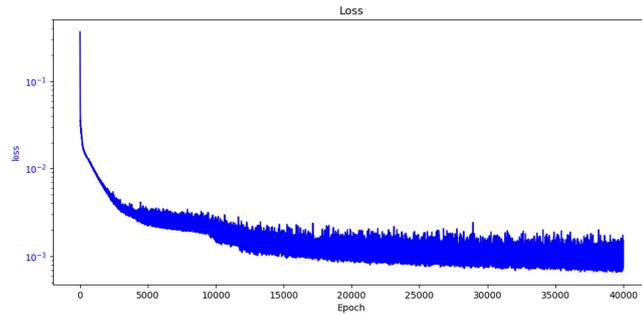


図 3a - 5. CombiGPT ② の学習時の損失関数の変化
 損失関数の値は順調に減少し、 10^{-3} レベルまで達することが分かった。データが少ないためテストデータを用いての評価はできないため、クロスバリデーション法で行った。

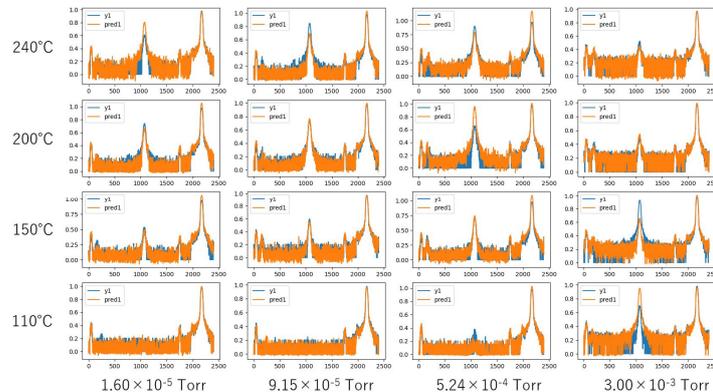


図 3a - 6 CombiGPT ② のクロスバリデーションの結果。
 後ろに隠れていて見づらいが、青いグラフが実際のデータで、その青いデータを除いた残り 15 個のデータによる CombiGPT ② の予測値をオレンジのグラフで示している。そのマスの子青いデータを使っていないにもかかわらず、ピークの位置や有無などを高い精度で予測できているのが分かる。

合計は 1 に制限される。そのため、着目する箇所を限定しなければならないので、効率よく見つけるようになる。このように、自身で効率よく着目しなければならない箇所を自動で見つけて、そこにスパースで結合することによって、長周期の依存性も問題なく見つけられる。

これらの新しい技術 MI 分野にも取り入れるべく、Transformer とコンビナトリアル技術を融合した **Combinatorial Generative Pretrained Transformer = CombiGPT** を開発した。高速化やパッケージ化を考えて C++ 版の PyTorch を使用し、Transformer 部分に関しては構造の変更や変数のモニタリングが容易にできるようにゼロから開発を行った。従来のコンビナトリアル技術ではマスクや条件勾配を使って多くの試料を一気に制作し全数探索することを目的としていたが、CombiGPT ではわずか数点のデータを取得するだけで、コンビ探索を行ったのと同じような組成探索マッピングや条件探索マッピングを仮想的に行うことができる。また、AI で予測を行っているため、従来のコンビでは実現が難しかった酸素ガス圧傾斜マッピングや、ターゲット基板間距離傾斜マッピングなども簡単に実現することが可能となっている。

作成した CombiGPT は 2 つのバージョンがある。通常タイプの CombiGPT ① は図 3a-3 のような構造のエンコーダー・デコーダーモデルをとり、エンコーダーから実験条件を入力すると、デコーダー側でそれに対応するデータを生成できるシステムである。エンコーダーやデコ

ーダーはそれぞれ個別に専門のものに取り換えられるため、実験で予測したいタイプのものを選択することで柔軟に対応できる。薄膜の研究者はどんな実験でもかならず X 線回折パターンは取得するため、データの集まり易さなどを考慮して、まずは XRD データを生成するデコーダーと温度・酸素圧力の実験条件を用いるエンコーダーを作成した。通常タイプの CombiGPT ① は膨大な学習データで事前学習した Pretrained Transformer を転移学習で各実験データに適用することを想定しているが、膨大な実験データを取得するには大変な費用と時間がかかるため、プロジェクト終了時までには実現することは困難であると想定された。そのため、軽量タイプの CombiGPT ②（図 3a-4）も考案した。軽量タイプではエンコーダー・デコーダーのシステムを取らず、実験条件のベクトルから潜在変数を経由せずそのまま実験データを生成する。これはエンコーダーのみを用いているパターンに相当するので構造は GPT①と同じではあるものの、同じエンコーダータイプの BERT (Bidirectional Encoder Representations from Transformers) に近い使い方になる。潜在変数ベクトルをそのまま出力データとして定義していると言い換えることもできるため仕組みが非常にシンプルで、軽量かつ少量データでも高精度な分析が可能である。今回はこのモデルを用いて分析を行ったが、引き続きデータの蓄積は進めており、将来的にデータが多くなってきた段階では通常タイプの CombiGPT ① を用いた分析も可能にな

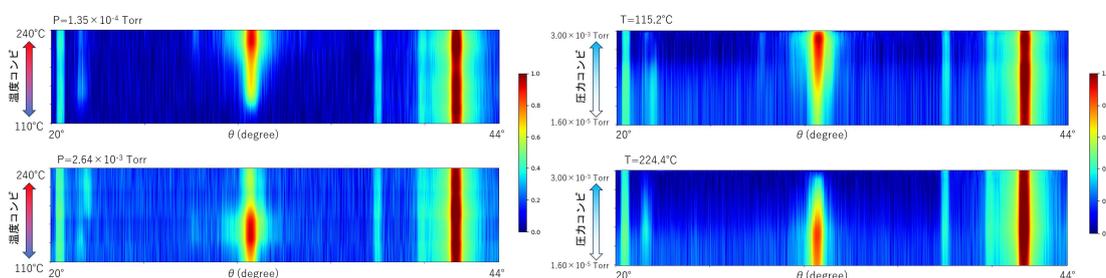


図 3a-7 CombiGPT ② による様々な実験条件における XRD ピークの予測
色は XRD データの CPS 値の対数値を示しており、基板ピークを 1 に正規化している。上の 2 枚は仮想温度コンビマッピングで、圧力一定のときに温度勾配を付けた時のピーク変化の推定値を示しており、下の 2 枚は仮想圧力コンビマッピングで、温度一定の時に圧力勾配をつけた時の推定値である。いずれも図 6 の 16 枚の薄膜のデータのみから CombiGPT ② が連続的に予測したものをプロットしている。特に圧力勾配をつけたコンビ試料は実際に作ることはできないが、GPT による高い予測性能のため、仮想的に実現できている。

る可能性が高い。

軽量タイプの CombiGPT②の学習は図 3a-5 のように順調に推移し、 10^{-3} レベルの損失まで学習が進んだ。そして学習後にはすべてのデータを再現できていることが確認できた。次に汎化性能を評価するため、クロスバリデーションを行った。クロスバリデーション法とは、取得したデータの 1 つだけを取り除き、それを AI に見せないようにして、残りのデータを使って学習後にその取り除いたデータの予測を行い一致度をチェックする方法で、データ数が少ない場合に良く行われる手法である（図 3a-6）。このようにクロスバリデーションを行っても、多少のピーク強度の定量的な再現が乏しいデータはあるものの、ピークの位置や有無など、ほとんど再現できることが分かった。この程度であれば実用的に十分な範囲であり、かなり精度が高いと言える。次にこのモデルを用いて、測定していない箇所のコンビマッピングを行ったものが図 3a-7 である。実際のコンビ試料と同じように温度を連続的に変化させた場合の XRD データの変化のマッピングと、圧力を連続的に変化させたマッピングも行っている。温度勾配を付けた実際のコンビ試料を作るのは、温度校正などの下準備も必要なため結構大変であるが、CombiGPT による仮想的なコンビであればデータを流すだけで簡単に行えるため、プロセス最適化を大きく加速できると考えられる。さらに、圧力勾配をつけたコンビ試料は実際には作る

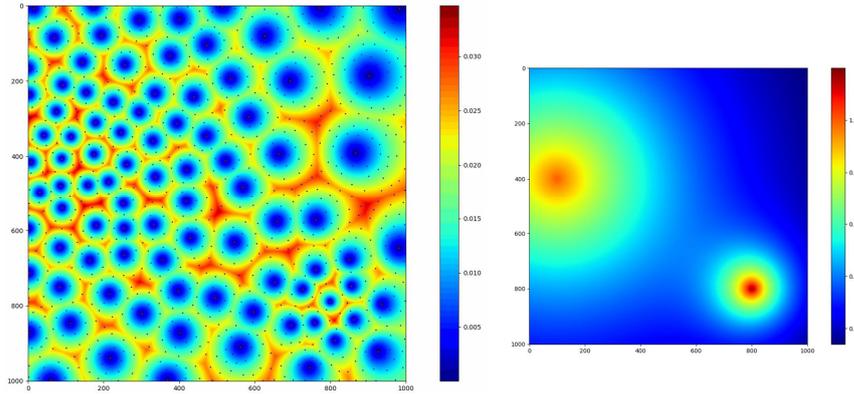


図 3a-8. 修正 Distance Field によるサンプリング。

右のサンプル関数を用いて変調させた修正 Distance Field を用いてのサンプリング。青い箇所がサンプリングされたので Distance Field の値が低下している場所。ピークのあるところほど点が密集しており、重点的に探索しているのが分かる。この図では分かりやすさを優先してモデルデータを使用したが、実際の運用時には関数値として GPT の予測値を用いる。

ことができないため、CombiGPT でしか実現できない最適化であり、実現できる実験条件に制約は全くないことが分かる。

次に、CombiGPT による予測値を用いて生成条件を決定する方法を考案した。これができるば、GPT の予測と次回候補の決定を自動でループさせることで自動 MI 探索システムを作ることができる。

次回候補点の決定は、ベイズ最適化の文脈では Acquisition Function を使い決定するが、もっと使い易いオリジナルのアルゴリズムを作成した。次回の候補点の作成は、既に調べた実験条件となるべく被らないようにしながら、GPT による予測値の良さそうな場所を優先的に探索すれば良い。既に調べた実験条件と新しい実験条件を区別するために Distance Field と呼んでいる場を導入した。この場は決定したい実験条件次元の空間に存在する場で次のように定義される。

$$D(\mathbf{p}) \equiv \min_j |\mathbf{s}_j - \mathbf{p}| \quad \mathbf{p} \in \mathbb{R}^n$$

ここで \mathbf{p} は実験条件空間の位置 (実験条件) で、 \mathbf{s}_j は既に探索済みの実験条件である。この関数の値が大きければ近くに測定された点がないことを意味し、まだ探索されていないので探索の必要があることを示している。逆に値が小さければ既に探索した点が近くにあるため、測定の優先度は低いことを示している。つまり、 D の大きい点から順番に選んでいけば探索のされていない場所から順番に実験条件を取り出すことができる。

次に、GPT による予測値の大きい点を優先にするために、 D に予測値のバイアスをかけて、予測値が優れている点ほど探索が行われやすいようにする。予測値をそのまま乗算するとバイアスがかかりすぎてしまうので、 $\log(1+x)$ の形をとって、予測値の桁によるバイアスをかけるようにした。 β をパラメーターとし、修正 Distance Field D' を次のように定義した。

$$D'(\mathbf{p}) = \log \left(1 + \frac{1}{\beta} R(\mathbf{p}) \right) \min_j |\mathbf{s}_j - \mathbf{p}|$$

ここで、 $R(\mathbf{p})$ は GPT による予測値である。この修正により、予測値が大きく見積もられている場所ほど Distance Field が大きくなるため、そこがサンプリングされやすくなる。図 3a - 8 がモデルデータ (図 3a - 8 の右) で変調させた修正 Distance Field を用いてサンプリングしたものである。この図では GPT の予測値の代わりにガウシアンをモデルデータに用いている。関

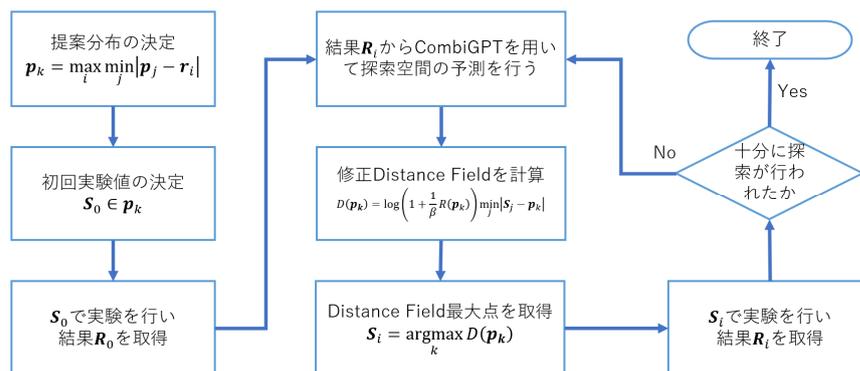


図 3a-9. 修正 Distance Field によるサンプリング戦略のフローチャート
 修正 Distance Field を用いた探索ループのフローチャートを示した。基本的には、「サンプリング→GPT による予測→修正 Distance Field を更新→候補点の決定」を繰り返して、探索を行いながら最適解に到達するアルゴリズムである。 β を大きめにとれば広範囲探索モード、小さめにとれば条件最適化モードになり、実験の目的に応じて設定する。

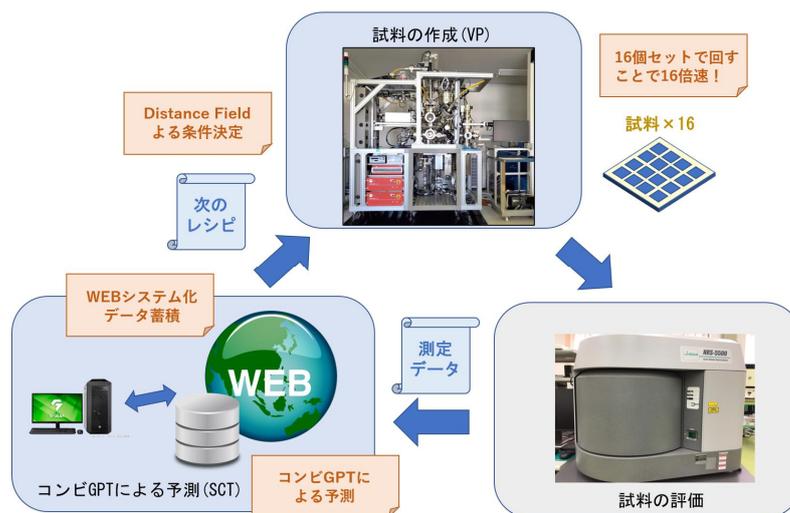


図 3a - 10 MI・AI 自動コンビナトリアル探索システム。

数値の大きい場所ほど頻繁にサンプリングが行われているのが分かる。修正 Distance Field 値の大きい場所が次のサンプリング候補となるので、そこでサンプリング（つまりその実験条件で試料を作り実験）し、GPT の予測値をアップデートし、次の修正 Distance Field が得られる。これをフローチャートに示したのが図 3a-9 である。このフローチャートに従ってループを回していけば、高速にプロセス探索が進められる。ここで β は定数で、通常は $R(\mathbf{p})$ の最大値にセットする。探索優先にしたい場合 β を大きくすれば、 \log の項の変化が少なくなり予測値の優先があまりされなくなる。一方、幅広く探索するよりも最適値だけが欲しいような、最適化優先探索をしたい場合は、 β をより小さい値にすることによって、最適解にまっしぐらに進むような探索も可能となる。

次にこの探索ループを自動で行うような MI 探索システムを構築した。VP 社が作成したコンビロボット装置と SCT 社のサーバーを、インターネットを介して結合し、次の作製条件候補を製膜装置のリクエストで自動的にダウンロードして図 3a-9 のフローチャートを自動で回せるようにした。今回のプロジェクトでは試料の評価装置が外部にあるため、製膜後、チャ

ンバーから外して評価装置にかけて結果をアップロードする作業は人手で行わなければならないが、そのかわりに 16 枚セットで作成と評価を行えるので、評価装置が外部であっても大きな障害にはならないと考えられる。

以上のような最新の AI 技術を取り入れた、材料探索・プロセス最適化システムの開発を行った (図 3a - 10)。AI を動かすにはそれだけのビッグデータが必要になるが、モデルの構造や仕組みを簡略化することで、少ないデータでも稼働できるようにでき、十分な精度も得られることが分かった。まだ、Web 上に投稿されたデータは自動で蓄積されていくので、将来的には Pretrain された GPT による予測も可能になる予定である。

参考文献

- [3a-1] Shish Vaswani, Noam Shazeer, Niki Parmar, Jakob Uszkoreit, Llion Jones, Aidan N. Gomez, Lukasz Kaiser and Illia Polosukhin (2017), Attention Is All You Need, arXiv:1706.03762 [cs.CL].
- [3a-2] Rishi Bommasani et al. (2021), On the Opportunities and Risks of Foundation Models, arXiv:2108.07258 [cs.LG].
- [3a-3] Tom B. Brown, et al. (2020), Language Models are Few-Shot Learners, arXiv:2005.14165 [cs.CL].

(3 b : 日本大学担当) 研究方法

要素技術 (3) に記載した、新規材料の探索及び最適化手法の開発、データを自動的に整理するアルゴリズムの開発、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主としてデータ生成・供給側の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、日本大学が実施するとともに最適な解析手法を確立させる。

(3 b : 日本大学担当) 研究成果

図 3b-1 のように、コンビナトリアル手法により薄膜ライブラリーを作製し、一括評価によって精密な評価を行うと、1つのライブラリー試料から膨大なスペクトルデータを系統的に取得することができる。例えば、組成が傾斜した薄膜を作製すると、それぞれの化学組成における XRD パターン、PL の発光スペクトル、光の吸収スペクトルなど、様々なデータが存在する。しかしながら、サンプルの位置と化学組成が一対一対応した時のみ、このようなコンビナトリアル解析は可能になる。また、得られた膨大な実験データをわかりやすく、一目で分類することを可能にするシステム構築も必要になっている。本研究では、コンビナトリアル手法で合成した薄膜ライブラリーを効率よく分析し、効率よくデータ収集しながら、次の実験研究の指針を立てることを可能にするシステム開発を進めてきた。ここでは、 Y_2O_3 に希土類元素を2成分以上ドーピングしたコンビナトリアルライブラリーを例にし、PL のスペクトルのデータ収集とデータ整理手法を確立した。

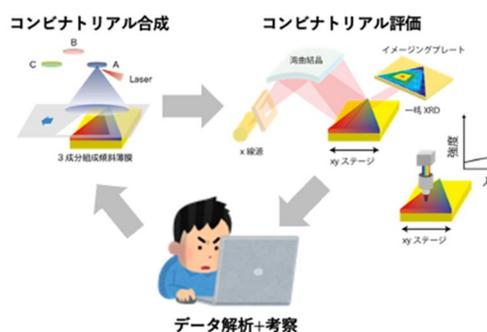


図 3b-1 コンビナトリアル手法で得られたデータ解析手法について

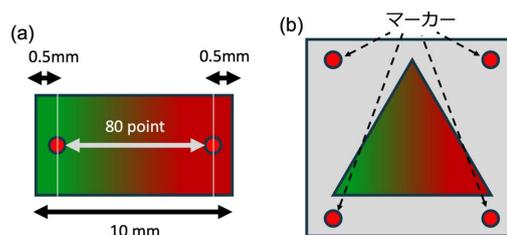


図 3b-2 コンビナトリアル手法で得られサンプルの構造について

- (a) 2成分組成傾斜薄膜、
- (b) 3成分組成傾斜

本プロジェクトでは2つのタイプのコンビナトリアルライブラリーを作製している。図 3b-2 (a, b)に示すように、2成分、または3成分の化学組成が連続的に変化したライブラリーである。2成分組成傾斜薄膜では、横の長さを10 mmの基板結晶を利用し、基板端から0.5 mmの位置から80点連続的にスポット測定しながら薄膜の特性をコンビナトリアル評価した。一方で、3成分組成傾斜薄膜では、基板加工機のドリルにより基板の上にマーカを付け、製膜実験を行っている。このマーカ位置を目印にし、合成時にはCCDカメラによりコンビナトリアルマスクの位置を規定し、特製評価の際には、測定箇所を精密に規定し、物性測定の場合と化学組成を一対一対応させながら実験研究を行う。このようなシステムを構築することにより、コンビナトリアル手法による組成傾斜薄膜から得られる実験結果の精度も大きく改善された。

コンビナトリアルパルスレーザー堆積装置を用いて Y_2O_3 -Eu 5% : Y_2O_3 -Tb 5% : Y_2O_3 の3成分組成傾斜薄膜を $\alpha-Al_2O_3$ (0001) 基板上に作製した。Eu 5% : Y_2O_3 と Tb 5% : Y_2O_3 は紫外線を照射するとそれぞれ赤色、緑色に発光する蛍光体材料である。二つの元素が混在することにより、希土類元素間のエネルギートランスファーも発生し、一つの希土類元素から構成される濃度消光とは異なる発光現象が予想される材料群である。

この組成傾斜薄膜に 254 nm の紫外光を照射した際の写真を図 3b - 3 (a)に示す。Eu がドーブされた組成エリアでは赤色、Tb がドーブされた組成エリアでは緑色に強く発光していることが確認された。このような発光現象を詳細に観察するために励起波長 266nm のレーザーを用いて PL スペクトルの組成依存性を評価した。図 3b - 3(b) にはその代表例として、 $Tb_{0.05}Eu_{0.024}Y_{1.926}O_3$ の組成位置における発光スペクトルを示しており、Eu と Tb 特有の発光ピークが観測されている。強い発光ピークは Eu による 611 nm と Tb による 544 nm の発光波長が挙げられる。そこで、図 3b - 3 (c, d) には Eu に由来する 611 nm、Tb に由来する 544 nm の PL 発光の強度分布をそれぞれ示している。各波長における強度分布だけを見ると、どの組成領域で一番、赤色または緑色に発光しているかを理解することは可能になっている。しかしながら、このような強度マッピングだけでは、Eu と Tb の発光ピークがそれぞれどのような割合で含まれているのかを理解することは難しいと言わざるを得ない。さらに、各組成点において図 3b - 3 (b) のようなスペクトルを全て一つずつ確認することも難しく、より簡便に効率よくデータを見せる方法が不可欠になっている。

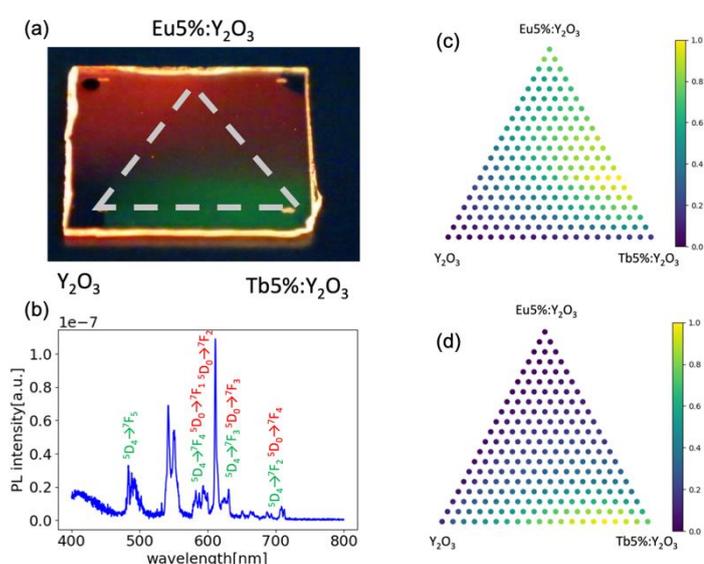


図 3b-3 コンビナトリアル手法で作製した Y_2O_3 -Eu5%: Y_2O_3 -Tb5%: Y_2O_3 の 3 成分組成傾斜薄膜の発光特性について (a) 254nm の波長の光照射下における試料の写真。(b) $Tb_{0.05}Eu_{0.024}Y_{1.926}O_3$ の組成位置において、励起波長 266nm のレーザーを用いて測定した PL スペクトル。3 成分組成傾斜薄膜の PL スペクトルにおいて、発光波長 611nm (c) と 544nm (d) における PL 強度分布。

そこでここでは機械学習の教師なし学習である非負値行列因子分解 (NMF) によるデータ可視化に取り組んだ。この NMF 手法は音声データの音源分離など、様々なデータを取り扱う際に利用されている機械学習の手法であり、図 3b - 3 (b) のように Eu と Tb の二つの発光成分に由来する複雑なスペクトルを簡便に分離するのに役立つものと期待される。

図 3 b - 4 (a-c) には $Tb_{0.05}Eu_{0.024}Y_{1.926}O_3$ の PL スペクトルについて、NMF を用いて 3 つのスペクトルの成分に分離した結果を示す。1 つ目の成分は Eu に由来する発光成分、2 つ目の成分は Tb に由来する発光成分、そして 3 つ目の成分がバックグラウンドの信号に由来するものと同定された。特に最初の二つの成分は典型的な Eu と Tb の発光に由来するスペクトルとほぼ同一であり、本研究で実施した NMF によるスペクトルの分離がうまく機能していることを意味している。さらに、この計算結果から、各成分の割合を円グラフにまとめたものが図 3 b - 4 (d) であり、この円グラフを使い、すべての組成領域における各成分の割合をデータ可視化したのが図 3 b - 4 (e) の計算結果になる。この結果を見ると、マッピングの底辺部分が緑色、左

下部分が青色、上側が赤色の色が強くなっていることがわかる。この結果は図 3b-3 で求めた紫外光照射下で取得した試料の写真の結果とも一致しており、NMF による機械学習のアプローチが、より簡便に非常に数が多いコンビナトリアル実験で得られたスペクトルのデータを可視化する手法として役立つことを物語っている。

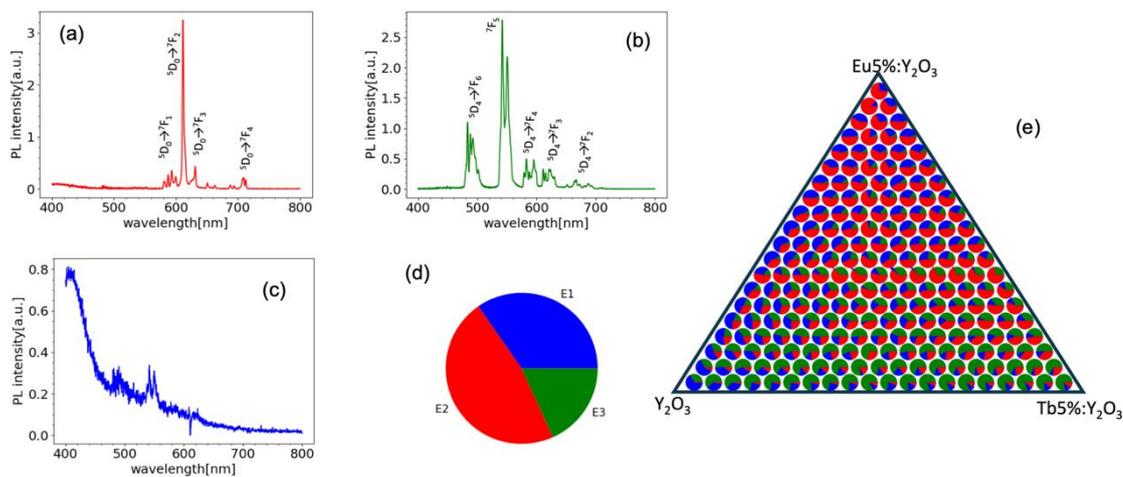


図 3b-4 (Tb, Eu, Y)₂O₃ の PL スペクトルの分離プロセス。Tb_{0.05}Eu_{0.024}Y_{1.926}O₃ の PL スペクトルについて、NMF の計算により、(a) Eu, (b) Tb, (b) バックグラウンドの信号に分類した。(d) 各信号の割合に関する円グラフ、(e) 各組成における 3 つのスペクトルの割合について

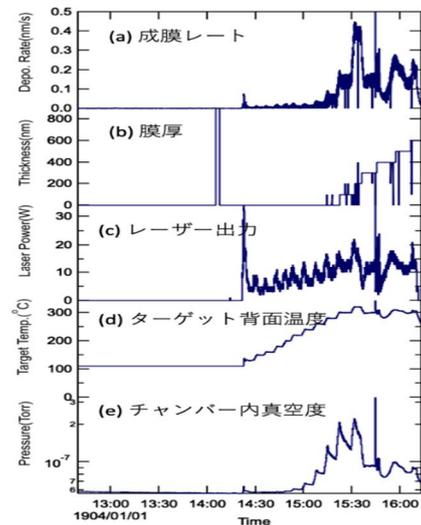
(3c: バキュームプロダクツ株担当) 研究方法

要素技術(3)に記載した、新規材料の探索及び最適化手法の開発、データを自動的に整理するアルゴリズムの開発、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主としてコンビナトリアル薄膜形成装置の制御・整備の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、エスシーティー株への協力を実行する。また、データ規格化にあたっては日大との協業が不可活であり、お互い協力しながら確立を目指す。

(3c: バキュームプロダクツ株担当) 研究成果

本プロジェクトはこれまでマテリアルズインフォマティクス(MI)における膨大なデータの効率的な取り扱いに向けたデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化にあたり、データの蓄積方法と、蓄えられたデータの解析に基づいた材料の探索および実験の効率化に着目しながらデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化を目指してきた。また、我々はロボット装置の設計、データ処理システムおよび高速通信技術の開発を行ってきた。さらには実際に装置を稼働させ、図3c-1に示す様な製膜時の圧力や温度といったパラメーターの取得、データの蓄積を行ってきた。

図3c-1 シーケンサ回路を介して獲得した成膜レート(a), 膜厚(b), レーザー出力(c), ターゲット背面温度(d), チャンバー内真空度(e)のデータ。



変換対応表

データタイプ	変換方法
マイナス値を持つデータ	32bitの2の補数を使った16進ダブルワードデータ
6桁以上の小数点以下のデータ (指数表示が必要となるデータ)	IEEE745基準の浮動種数点算術 単精度 桁数部: 23桁 指数部: -126~+126
上記以外で65536以下のデータ	変換無し16bitの16進ワードデータ

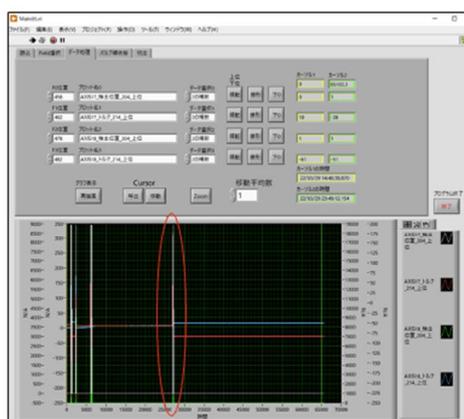
変換例

装置実測値	変換後のデータ
流量[scm]: -0.053505398	MFC1-流量モニタ_下位: 10362 MFC1-流量モニタ_上位: 48475
真空度[Torr]: 5.14E-08	IG1-圧力[Torr]_下位_単精度: 49893 IG1-圧力[Torr]_上位_単精度: 13148

図3c-2 コンビナトリアルレーザーMBE装置で使用されるデータ構造の変換について。

次に、取込んだデータを高速に処理(記録)できる様にデータ変換を実施した。真空装置特有のマイナス指数表示を IEEE75 基準の浮動種数点算術による形式を採用し、他のデータ変換と変わらない 16 進ダブルワードで変換できる様にした。(図 3c-2)

これにより、コンビナトリアルレーザー MBE 装置の測定可能な全データ 1074 項目を約 0.5 秒間隔でアウトプットする機能を装備することができた。しかしながら記録されたデータについては人間で読みとくことが困難になった為、装置で採用しているプログラム言語(LabVIEW)を使った簡易データ取込プログラム(図 3C-3)の導入も併せて実施した。この取込プログラムは全体のデータ閲覧や局部へのズームや切出しも行えるように工夫されている。



9時間全体



18:32:20~18:32:37のデータ

図 3c-3 簡易データ取込プログラムの画面について。

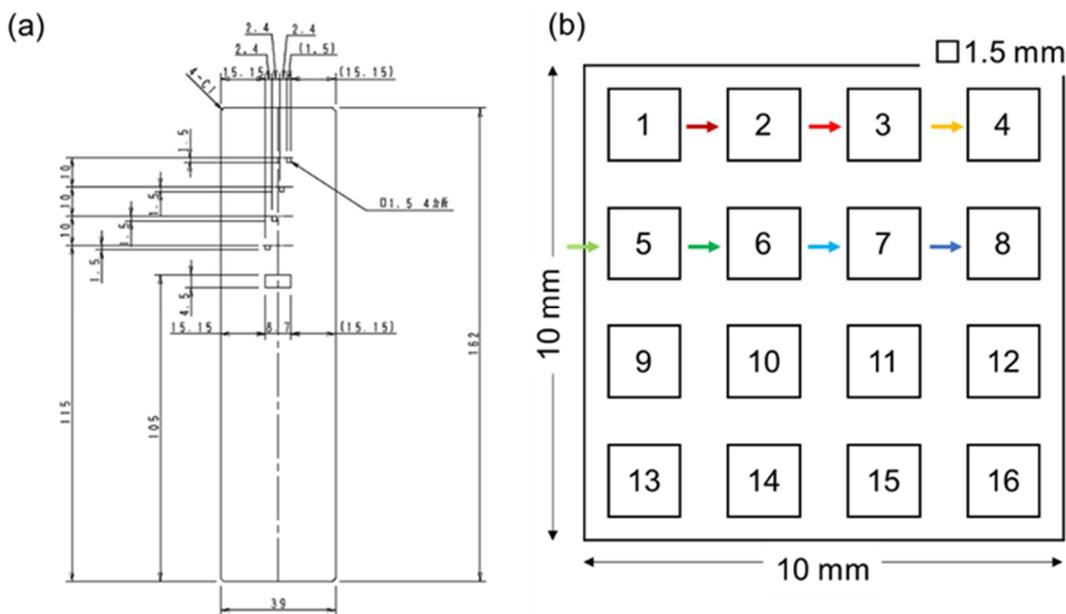


図 3c-4 (a)マスクの構造、(b)基板上的薄膜堆積位置。

さらに、図 3c-4 (a) に示すような穴の開いた上部ロングマスクを用いることで 10×10 mm の基板上に 1.5 ×1.5 mm の正方形を 4×4 = 16 か所に区切ることが可能となり、各々条件を変更した薄膜を作製して高速でデータを取得した。この際、図 3c-5 に示すような script コマンドを Labview 上で稼働させることにより自動化を行った。



/ 1段目 1列目マスク
 Move Mask M上=9.15
 Move Mask M下=-3.75
 Wait 1 sec (1)
 / 成膜
 / 圧力制御 **圧力の設定**
 圧力 Control 圧力PID Set Pressure 2.13E-3
 Goal Confirmation 圧力 2.13E-3 範囲内
 ±5.00E-4 Wait 10 sec (10)
 / 温度制御 **温度の設定**
 Temperature Control 温調PID
 Temperature Set 257.5
 Goal Confirmation 基板温度 257.5 範囲内 ±0.5
 Wait 10 sec (10)
 Mass Reset ALL
 Depo奥 Target Shutter ON
 Depo手前 Target Shutter ON
 Sample Shutter ON **成膜の開始**
 Goal Confirmation 膜厚 10.0 以上Wait 1 sec (1)
 Depo奥 Target Shutter OFF
 Depo手前 Target Shutter ON
 Sample Shutter OFF

図 3c-5 自動運転用スクリプト。

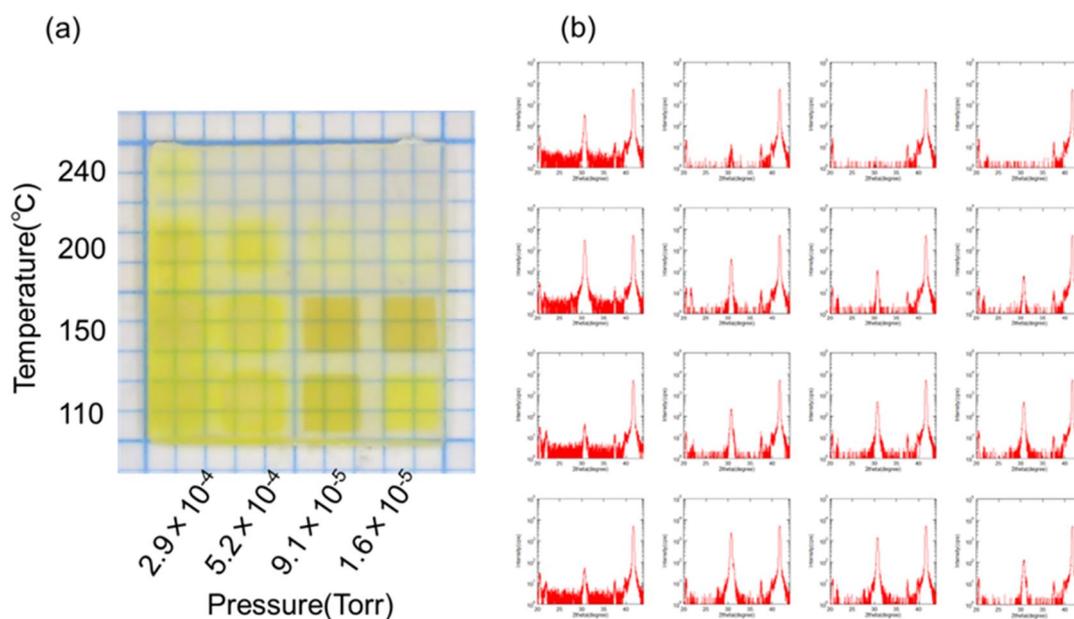


図 3c-6 4x4 マスクを使用して作製した (a) 試料画像と (b) XRD 測定結果。

目標値を設定，確認する“Goal confirm” コマンドを導入し手動に近い自動化を実現することができている。実際に自動運転により作製された薄膜の画像と XRD 測定結果を図 3c-6 に示す。

更に，既に報告した生成モデルを使用して解析を行った。入力データは圧力、温度の条件とその条件下における X 線回折データである。解析によって出力された結果を図 3c-7 に示す。

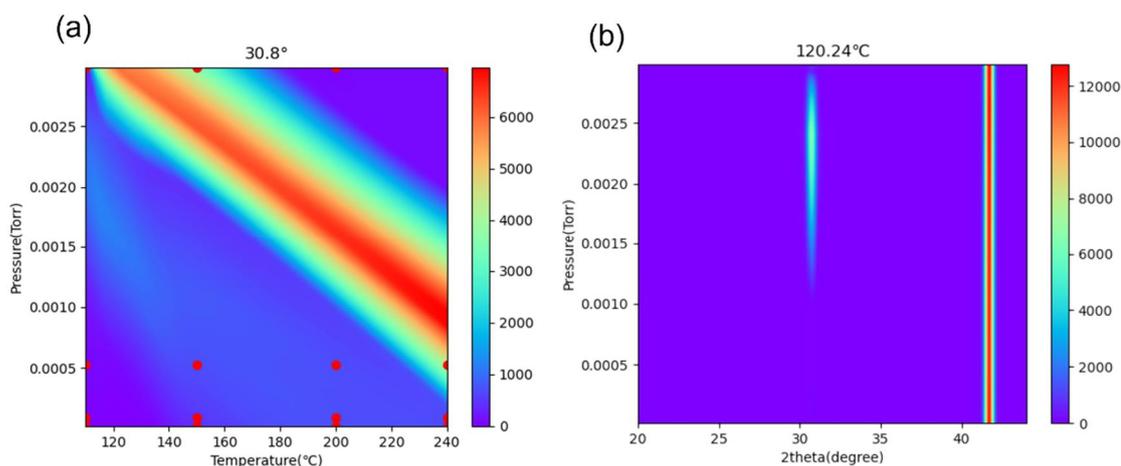


図 3c-7 生成モデルによって出力された XRD 結果。
 (a) $2\theta = 30^\circ$ における温度-圧カマッピング、
 (b) 120°C における圧カ- 2θ マッピング。

測定点が 4×4 の 16 点に対して、生成されたデータでは $128 \times 128 = 16,384$ 点もの XRD データが生成されている。このように生成されたデータを利用することで、複雑な実験条件の設定が容易になり、実験の試行回数を減らすことが可能であると考えられた。

最終的には、MI に対応した装置は、無人で動作することが前提となる。メンテナンス時期などの装置が停止する状態を事前に把握することができれば望ましい。そこで、蓄積したデータを前年度に製作した簡易データ取込プログラムを使用してメンテナンス時期の推測を行った。

赤外線レーザー MBE, コンビレーザー MBE に搭載するロボット駆動モータには、動作トルクを出力する機能があり、開発当初より以下の様な項目のデータを記録し保存している。

- ・ 現在アラーム
- ・ 指令座標
- ・ 検出速度 [Hz]
- ・ 選択番号
- ・ 指令速度 [Hz]
- ・ トルク
- ・ 運転番号
- ・ 検出位置
- ・ モータ温度

2023/7 月に大規模なロボットメンテナンスを実施した。実施理由として、製作から約 3 年を経過していること、ロボット搬送時に異音が発生していること、ターゲット機構の収納数拡張工事、及び搬送時のハンドリング改善部品への交換のタイミングがあること、が主なものとなる。また、具体的なメンテナンスの内容として、回転上下の動作をサポートするスライドブッシュを新品に交換する。このメンテナンス前後のトルクデータの変化を観察し、装置状態を推測できないかを確認した。

図 3c-8 のロボットアームのモータ伸縮動作に伴うトルク値の変化は図 3c-10 に示す様に、伸び動作中はプラス側に出力が発生し、縮み動作中はマイナス側に出力が発生している。トルク値の最大値、最小値をモニタすることによりアームの負荷状況が判断できると推測し、ロボット装置設置から約 1 カ月毎に動作値をプロットしたものを図 3c-11 に示す。このグラフの大きなプロットは、それぞれメンテナンス直後及び今回集計を実施した最新のデータをプロットしたものになる。更に、ロボットアームの公転方向で分割したものを図 3c-12, 図 3c-13 に示す。

加熱・TG 側の伸びトルクの変遷は傾向が弱いけれども、徐々にトルク値が上昇しメンテナンスを挟んで値が減少していることを確認することができ、メンテナンス時期を推測する可能性を示すことができた。しかしながら、装置が持つ単純な計測値ではメンテナンス時期を確認することが困難であることも分かったので、定期的に同じ動作を行うプログラムを導入し、その際に記録される値を蓄積することにより、メンテナンス時期を推測する方が良いと考える。



図 3c-8 ロボットアーム

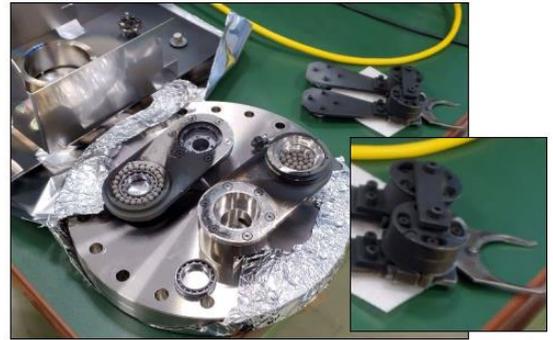
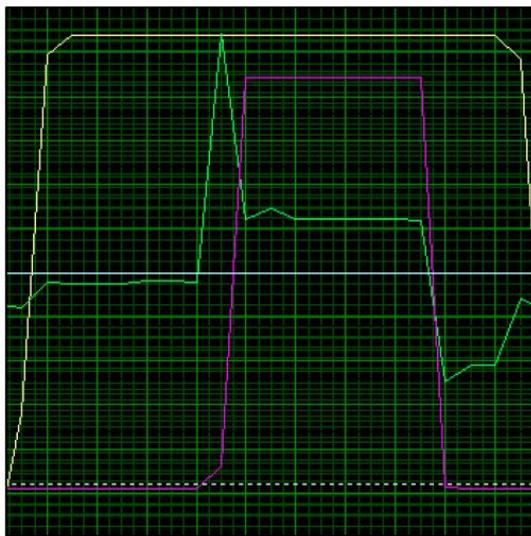


図 3c-9 メンテナンスの様子



緑色：トルク 赤色：伸縮モータ位置
赤色ラインの下限ラインが縮位置を
上限ラインが伸び位置を示している

図 3c-10 ロボットアーム伸縮時のトルク値

緑色：トルク 赤色：伸縮モータ位置
赤色ラインの下限ラインが縮位置を
上限ラインが伸び位置を示している。



図 3c-11 ロボットアーム伸縮モータのトルク
変遷値

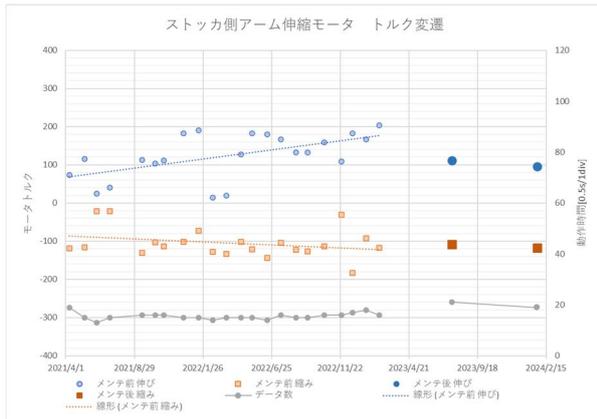


図 3c-12 ストッカ側伸縮モータのトルク変遷値。

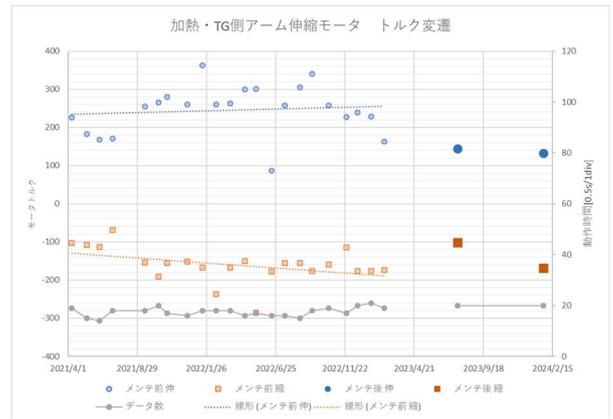


図 3c-13 加熱・TG側伸縮モータのトルク変遷値。

同時に、材料開発において問題点となっているのは薄膜作製からデータ取得までの速度である。実際に XRD や透過率測定といった構造解析、物性測定においては、測定時間を短くすることが困難である。そのためコンビナトリアル手法のように、一括で多くの条件を探索できる手法は、真空中における薄膜作製において、試料の搬入や搬出の頻度を減らし、時間の短縮にもつながる。そこで本年度は製膜時のパラメーターを自動で記録するソフトウェア（実験条件の状態確認ソフトウェア）を導入した。

図 3c - 14 に操作画面を示す。具体的にはプロセスを自動で行うスクリプトコマンド内に Process-Record コマンドを挿入することで、記録したいタイミングをコマンド挿入位置で指定し、その時の状態及び設定条件を自動で記録し、分析装置へのサンプル移行の手間を削減する。

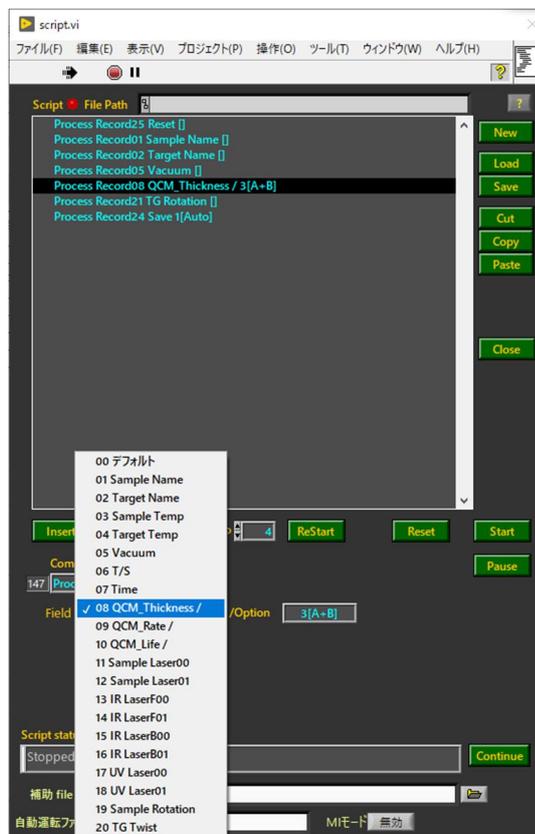


図 3c-14 自動運転用スクリプトの条件記録コマンド(ProcessRecord)。

現状のコンビナトリアル手法では、1 サンプルに 16 種類の堆積条件で繰り返し堆積を行う為、各設定条件、実行状態が 16 個存在する。これを自動で記録する本機能は有効である。初期に導入した常時実行状態を記録する Log ファイルデータは、各々の製膜タイミングの状態を検索することが容易でなく、メンテナンス時期などの日々の変化を観察する場合に適していた。

	A	B	C	D	E	F
1	項目	時間	単位1	値1	単位2	値2
2	07 Time	2024/2/14 9:57:12.3				
3	03 Sample Temp	2024/2/14 9:57:12.4	設定[°C]		110 モニタ[°C]	110
4	06 T/S	2024/2/14 10:05:56.7	[mm]		40	
5	05 Vacuum	2024/2/14 10:05:56.7	[Torr]		9.93E-06	
6	03 Sample Temp	2024/2/14 10:05:56.8	設定[°C]		450 モニタ[°C]	450.4
7	02 Target Name	2024/2/14 10:12:46.0	Main	T05_ZnO [twist8.8][shift-0.5][速度中速]	Sub	
8	02 Target Name	2024/2/14 10:31:48.5	Main	T01_Mg10%ZnO [twist8.8][shift-2.0][速度中速]	Sub	
9	02 Target Name	2024/2/14 10:55:24.3	Main	T01_Mg10%ZnO [twist8.8][shift-2.0][速度中速]	Sub	
10	08 QCM_Thickness	2024/2/14 10:55:24.4	[nm]		0 3[A+B]	
11	09 QCM_Rate	2024/2/14 10:55:24.5	[nm/s]		-0.004 3[A+B]	
12	08 QCM_Thickness	2024/2/14 10:56:37.0	[nm]		1.8 3[A+B]	
13	09 QCM_Rate	2024/2/14 10:56:37.0	[nm/s]		0.026 3[A+B]	
14	02 Target Name	2024/2/14 10:56:44.5	Main	T05_ZnO [twist8.8][shift-2.0][速度中速]	Sub	
15	08 QCM_Thickness	2024/2/14 10:56:44.6	[nm]		0 3[A+B]	
16	09 QCM_Rate	2024/2/14 10:56:44.7	[nm/s]		0.008 3[A+B]	
17	08 QCM_Thickness	2024/2/14 10:57:35.3	[nm]		1.6 3[A+B]	
18	09 QCM_Rate	2024/2/14 10:57:35.4	[nm/s]		0.03 3[A+B]	
19	02 Target Name	2024/2/14 10:57:43.5	Main	T01_Mg10%ZnO [twist8.8][shift-2.0][速度中速]	Sub	
20	08 QCM_Thickness	2024/2/14 10:57:43.6	[nm]		0 3[A+B]	

図 3c-15 自動運転用スクリプトの条件記録コマンドの実行例

図 3c-15 に実行例を示す。この様にサンプル基板に対して加熱温度、堆積物、堆積時間などのパラメーター 3 記録されている。これを管理し分析装置、MI 解析の実験条件として活用することができる。また、MI 解析、分析装置への条件移譲に必要な条件項目は実験者がフレキシブルに選択できる必要がある。これまで導入してきたプログラムは自動運転用の script コマンド内で自由に選択できる仕様になっている。

(3 d : 株コメント担当) 研究方法

要素課題 (3) 記した新規材料の探索及び最適化手法の開発、データを自動的に整理するアルゴリズムの開発、計算資源の有効活用による汎用されるマテリアルズインフォマティクスの構築を実現するため、膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、主として異なる世代の装置からのデータ生成・供給側の観点からデータ収集方式の開発とデータのフォーマット規格化について、エスシーティー(株)への協力を実行する。

膨大なデータの効率的な取り扱いに向けて、(株)コメントも共同で研究を実施する。コンビナトリアル解析により、広範な組成について発光特性や構造についての物性データを系統的にかつ高速に取得することが可能になってきた。コンビナトリアル手法によって得られる系統的な物性データをレーザー材料開発に活かすためのデータの解析手法についての研究を行う。

(3 d : 株コメント担当) 研究成果

コンビナトリアル解析により、発光特性や構造についての物性データを広範な組成について系統的に、かつ、高速に取得することが可能になる。これまで、固体レーザー媒質として最も広範に応用されている YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) を始めとしたガーネット系レーザー媒質材料について、コンビナトリアルライブラリー薄膜試料を用いた結晶構造や物性データの取得について継続して研究を行ってきた。

表 3d-1 PLD ターゲットの組成と対応するターゲット使用により製膜された Nd:YAG 薄膜の組成.

Composition of a target	Composition of a grown film
$Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_{5.0}O_x$	$Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_{4.0}O_x$
$Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_{6.0}O_x$	$Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_{4.7}O_x$
$Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_{8.0}O_x$	$Nd_{0.03}Y_{2.97}Al_{6.0}O_x$

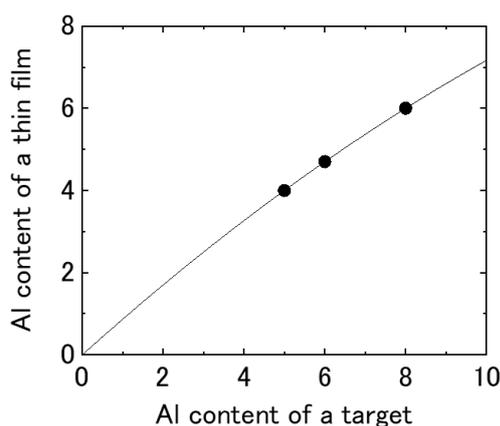


図 3d-1 ターゲットの Al 量と製膜された薄膜の Al 量の関係. 図中の曲線は 2 次関数でフィッティングしたターゲットの Al 量と薄膜の Al 量の関係。

ガーネット材料は構造的に $A_3B_2C_3O_{12}$ と示される複合酸化物である。一般に、酸化物材料の機能性は組成によって大きく影響される。また、ガーネット材料を PLD 法により製膜すると、ターゲット組成と膜組成には比較的大きな組成ずれが見られ、例えば Nd:YAG 薄膜においては、Al が欠損する傾向が見られることが予備的な実験により分かった。そこで、コンビナトリ

アル製膜法を用いて、組成を系統的に変化させた Nd:YAG 薄膜を製膜し、組成が物性に及ぼす影響についての検討を行った。

まず PLD に使用する Al 量の異なる 3 つのターゲット : $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{5.0}\text{O}_x$ 、 $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{6.0}\text{O}_x$ 、 $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{8.0}\text{O}_x$ を準備した。それぞれのターゲットを使用して YAG 基板およびカーボン基板を用いて製膜を行い、製膜後、カーボン基板上の薄膜について RBS (Rutherford Back-Scattering Spectroscopy) 測定を行い組成を調べた。結果を表 3d - 1 に示す。表 3d - 1 から分かるように、薄膜の組成はターゲットの組成に対して、Al 量が減少する傾向が確認された。一方、他のカチオン : Nd, Y についてはターゲットの組成とよく一致している。ターゲットの Al 量と製膜した薄膜の Al 量の関係を図 3d - 1 に示す。

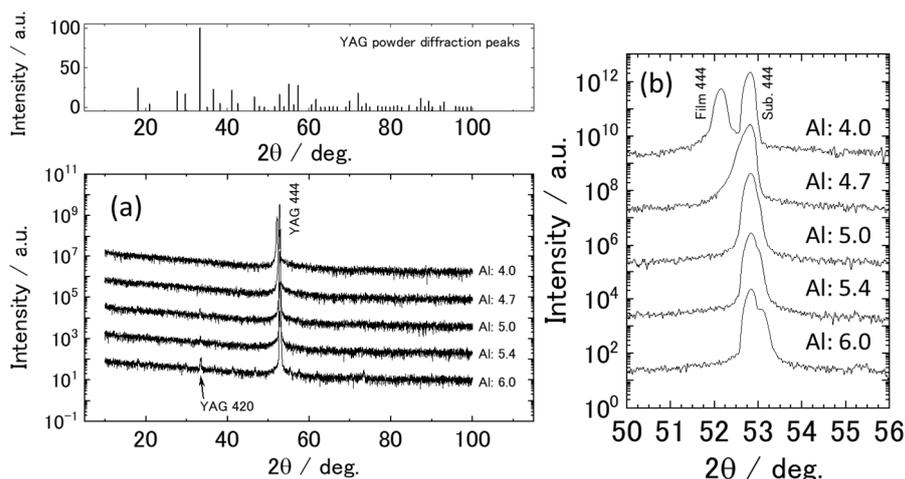


図 3d-2 Nd:YAG 薄膜の XRD $2\theta/\omega$ スキャン. (a) $2\theta=10^\circ \sim 100^\circ$ での広範囲スキャン結果. (b) YAG 基板 444 回折ピーク周辺の拡大図.

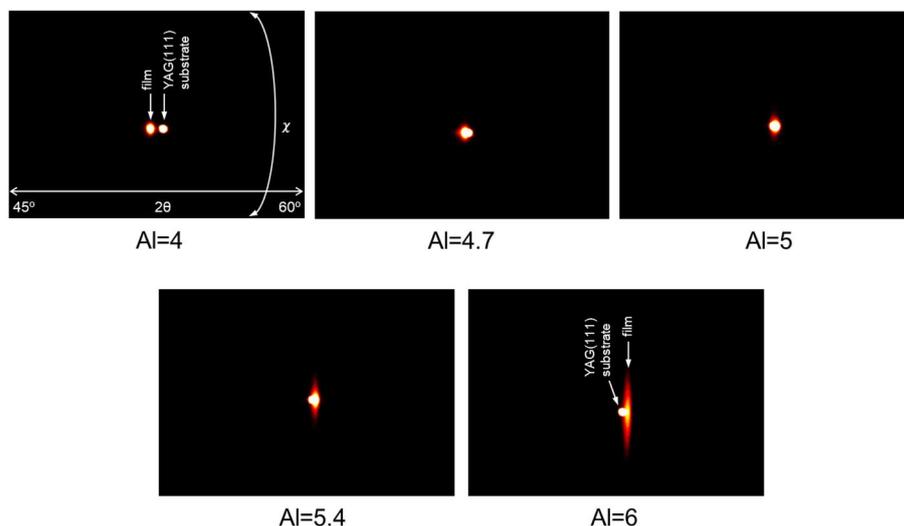


図 3d-3 5 サンプルの XRD $2\theta-\chi$ マッピング. 小さい点は YAG 基板の 444 ピークはスポット状に観測され、それよりも大きな回折が薄膜からの 444 ピーク。

フィッティングした関数をもとに、ストイキオメトリックな $\text{Al} = 5.0$ の Nd:YAG 薄膜をはじめとした、系統的に Al 量を変化させた Nd:YAG 薄膜の製膜を実施した。コンビナトリアル製膜法により、組成の異なる複数のターゲットを用いて組成を制御した化合物を製膜することが可能である。 $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{6.0}\text{O}_x$ と $\text{Nd}_{0.03}\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{8.0}\text{O}_x$ の Al 量の異なる二つのターゲットを用

い、それぞれのターゲットを図 3d - 1 の関係に基づいて計算されたショット数のパルスレーザーで交互に打つことで、薄膜中の Al 量を制御した Nd:YAG 薄膜の製膜が可能となる。結果として、以下の Al 量を 5 水準変化させたサンプルを取得した。組成は全て、RBS によって確認している。各サンプルの XRD 結果を図 3d - 2 に示す。

Al = 4.0 と 4.7 の YAG 薄膜において、広範囲において薄膜の Nd:YAG 444 回折ピークのみが観察され、面直方向の方位が揃っている事が分かる。Al = 5.0 以上になると、Nd:YAG の 420 を始めとする 444 以外の面方位の回折が観測され、多結晶的な結晶構造が現れている事が分かる。ただし、どの Al 量においても Nd:YAG にて指数付けされる回折のみ観測されており、薄膜はガーネット化合物の単相である事が分かる。図 3d - 2 (b) においては、薄膜から得られる Nd:YAG の 444 ピークの 2θ 位置が Al 量の増加に伴って高角側へシフトしている事が確認できる。ガーネット相単相であることを考慮すると、Al 量の変化によってガーネットの結晶格子が伸縮していると考えられる。

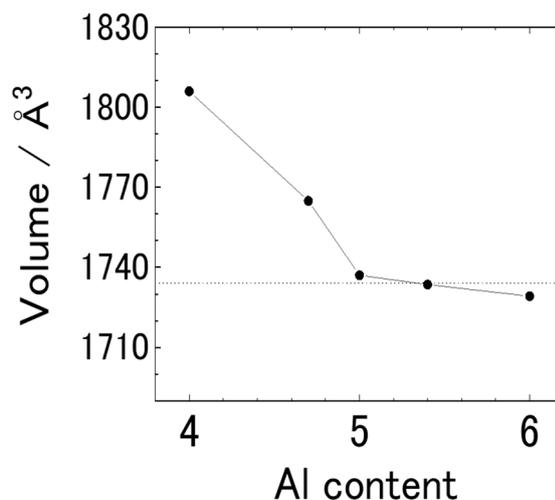


図 3d - 4 Nd:YAG 薄膜における Al 量と単位格子体積の関係。

図 3d - 3 に、X 線 2 次元検出器のイメージ像 (2θ - χ マッピング像) を示す。Al 量が少ない領域では、薄膜からの 444 ピークはスポット状になっており、面直方向の面方位が揃っている事を示している。一方、Al = 6.0 においては薄膜 444 ピークが χ 方向に大きく広がっており、多結晶性が強い事を示している。図 3d - 4 は、Nd:YAG 薄膜における Al 量と単位格子体積の関係を示している。ここで、Nd:YAG 薄膜の格子体積は、XRD の面内と面直の回折ピークから求めた。格子体積においては、Al 量が 5.0 を境に、Al 量依存性の振る舞いが大きく異なっている。Al 量に関わらずガーネット構造を保っている事を考慮すると、アンチサイトが生成されている事が予想され、Al-rich 側と Al-poor 側において異なるアンチサイト (Al_Y および Y_{Al}) が生成される事が原因と考えられる。

5 サンプルの蛍光スペクトル測定の結果を図 3d - 5 に示す。励起光には 808 nm を用いた。比較として、単結晶 Nd:YAG からの蛍光スペクトルも表示している。Al-rich および Al-poor な Nd:YAG 薄膜においては、蛍光が弱くピークの区別も不明瞭である事が分かる。一方、ストイキオメトリックな Nd:YAG 薄膜においては、単結晶と良く類似した発光スペクトルが得られた。1062 nm と 1064 nm の発光も明確に区別する事ができ、1068 nm の弱い発光も観測された。組成ズレしている Nd:YAG 薄膜においては、アンチサイトを始め、結晶欠陥が入っている事が予想される。これらの結晶欠陥によって、蛍光が抑圧されていると考えられる。

今回、コンビナトリアル解析手法を用いて得られた成果の一例として、Al 量を系統的に変化させた Nd:YAG 薄膜試料をコンビナトリアル製膜手法を用いて作製し、XRD を用いた構造解

析と蛍光スペクトルの測定を行った結果を示した。PLD 薄膜ではターゲットと製膜した薄膜の間で組成ブレが生じる事を確認したが、コンビナトリアル製膜法を応用し、組成を制御する事でストイキオメトリックな Nd:YAG 薄膜の製膜に成功した。組成分析や構造解析、および蛍光スペクトル測定の結果、ストイキオメトリックな組成からずれるとアンチサイトなどの結晶欠陥により蛍光が抑制される可能性があることなど、材料の特性を、その組成と結晶構造、発光特性などを結び付けて理解することができた。このようにコンビナトリアル解析手法はレーザー媒質材料開発において、非常に有効な手段であることが明らかになった。また、図 3d-5 に示す結果から、PLD 法を用いて製膜された Nd:YAG 薄膜は単結晶と同様な物性を示すことも明らかとなり、今後のガーネット系レーザー媒質のコンビナトリアルスクリーニングを実施する上で、その基盤となる製膜技術を確認することができたと考えられる。

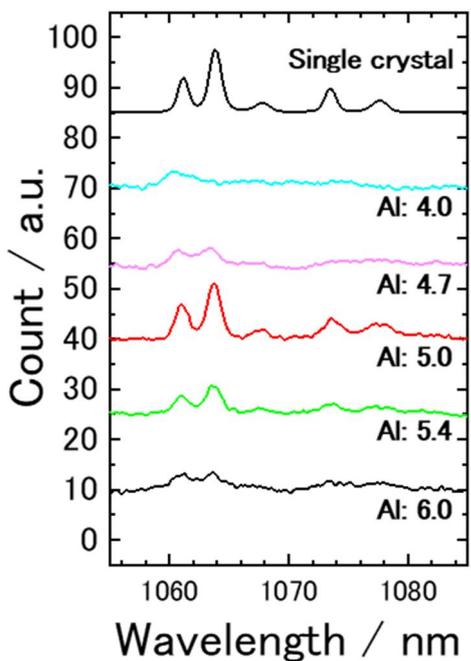


図 3d-5 五サンプルの蛍光スペクトル。

(4) 高速データ処理のためのコンビナトリアル材料探索システム構築

目標(1)、(3)、(4)では、それぞれの材料探索の効率的な実施が必要である。そこで、データ解析のためのアルゴリズム開発だけでなく、膨大なデータを人の手を煩わせることなく自動で集積できるような環境づくりが、必要となる。ハード面から、目標(1)、(3)、(4)の達成を目指すのが、(4a:バキュームプロダクツ株担当)である。マテリアルズインフォマティクス構築に向けて、物性評価データだけでなく、製膜条件や装置の状態など、あらゆるデータを、遠隔通信を介して収集されるような環境セッティングを目指すのが、要素課題(4b:株コメント担当)である。さらに、データのデジタル化と標準形式への規格統一化の開発実行が要素課題(4c:エシティー株担当)である。また、高速で取得したコンビナトリアルデータを高速で処理することを目指す手法開発するのが(4d:日本大学担当)である。

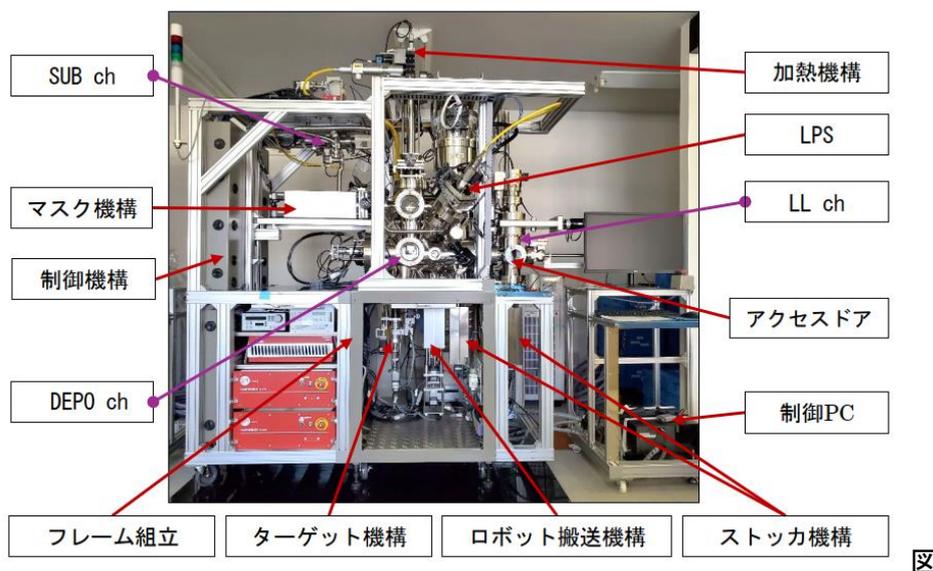
(4a:バキュームプロダクツ株担当) 研究方法

要素課題(4)に記載した、データの自動集積、遠隔通信、とそのデジタル化から標準形式への規格統一化までの開発を実現するため、主として装置使用・運用側の視点からこれまでの経験を活かして協力する実験・計測データが自動的にサーバーに集積されるような装置構成・技術の研究開発を実施する。

具体的には、X線結晶構造評価解析やin-situ反射電子線回折をまず導入設計し、SPM表面形状評価・光学特性評価・化学組成評価を高速コンビナトリアル対応で行う装置製造を開発する。この際、装置をロボット化し遠隔操作を容易にする観点から、搬送システムのタブレット操作、物性の自動取得を可能にするデータ取得・通信機構の仕組みを確立する。最終的には、課題(3a)マテリアルズインフォマティクスへのデータ解析法で開発するシステムに適合する装置とする。

(4a:バキュームプロダクツ株担当) 研究成果

ZnO-QCL およびハライドペロブスカイト固体レーザーの材料開発に使用するコンビナトリアル対応装置(コンビナトリアルレーザー MBE)の設計と製造を行ってきた。(図4a-1)



4a-1 製作したコンビナトリアルレーザーMBE装置の概要

この装置は、製膜チャンバー（DEPO ch）内に、堆積を避けるシールド付きストッカ機構、ロボット搬送機構を備え、複数の基板・ターゲットを交換しながら堆積を行うことが可能となっている。また、ZnOなどの酸化物の製膜には、酸素欠損を補う酸素ガス導入が不可欠であり、一般的な熱電子を使用した加熱方式（カーボンヒータ等）、蒸着方式（電子ビーム蒸着等）が利用できない為、IRレーザーを使用したレーザー加熱（図4a-2）、レーザー蒸着（図4a-3）を採用している。

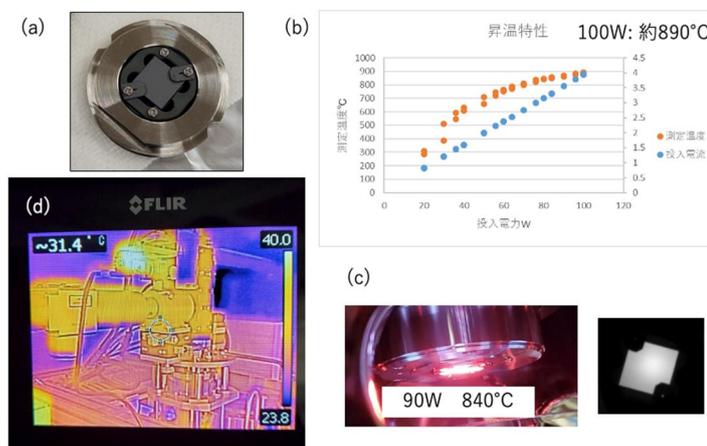


図 4a - 2 コンビナトリアルレーザーMBE 装置の加熱機構：(a) 試料ホルダーの写真、(b) 赤外線レーザーによって加熱された基板の温度と投入電力の相関について、(c) 840 度に加熱された基板の写真、(d) 装置へのレーザー導入機構の温度分布の結果。

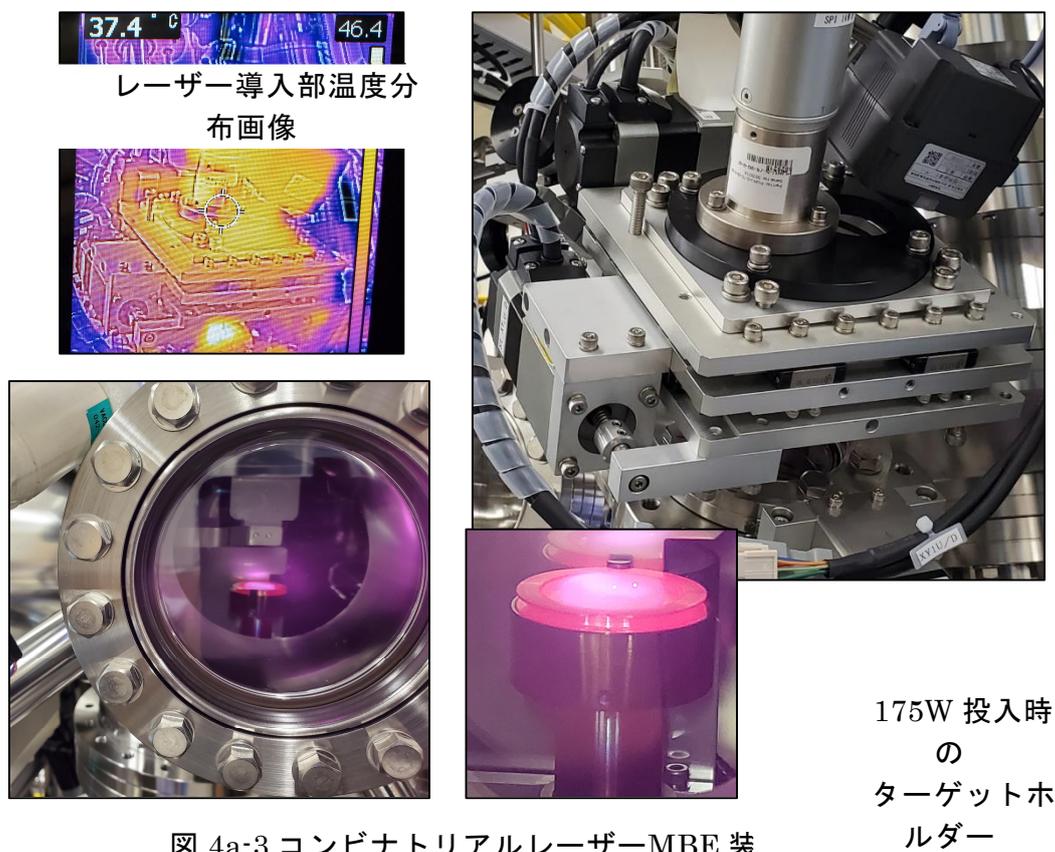


図 4a-3 コンビナトリアルレーザーMBE 装

後期には、反射高速電子回折（ Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED ）パターン観察結果、堆積テストの結果から基板～ターゲット間距離（ T/S 距離）を 300 mm から 60 mm に、基板とターゲット配置を 2 ターゲットの中間配置から 1 ターゲット直下配置に組替を行った。（図 4 a - 4 ）

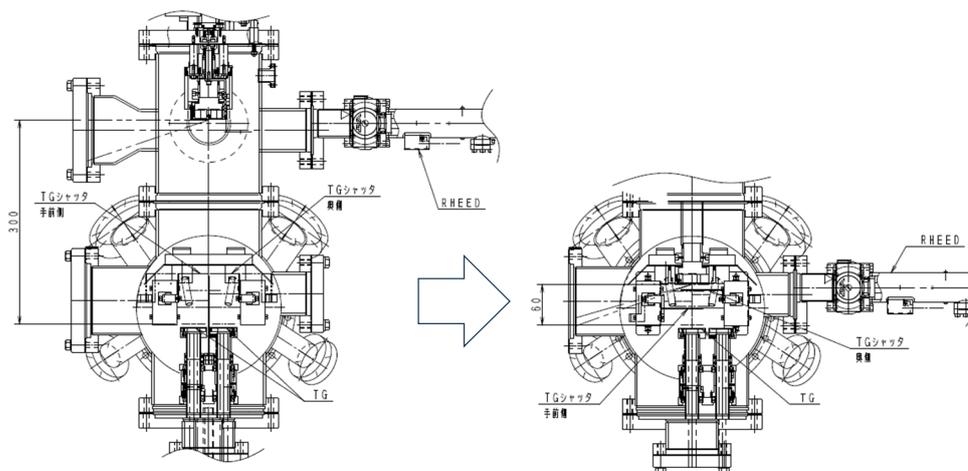


図 4a-4 コンビナトリアルレーザー-MBE 装置の配置組替

更に、装置の自動操作化の一環として真空中での製膜時に必要な酸素ガス圧用の流量制御機器（質量流量を測定し、設定した流量に自動的に制御する流量制御機器：マスフローコントローラー（MFC））を取り付けた。

図 4 a - 5 に酸素圧調整用のマスフローコントローラーの外観写真と酸素圧を制御したときの酸素流量と酸素圧力の時間曲線を示す。

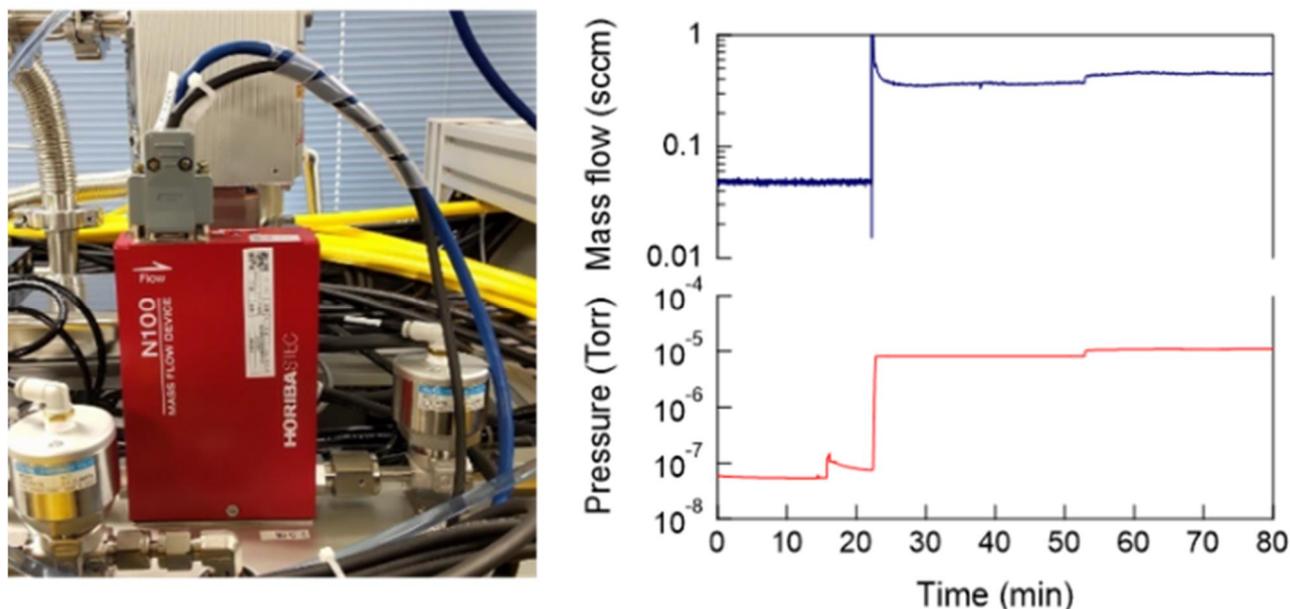


図 4a-5 マスフローコントローラーの外観写真と酸素流量および酸素圧

図 4a - 5 のグラフは酸素を供給していない 10^{-8} Torr オーダーの超高真空状態から、 1×10^{-5} Torr に設定したのち途中で 2×10^{-5} Torr へ圧力を変更したときの酸素流量と酸素圧の時間変動を示している。これにより酸素下での圧力制御が可能となり、製膜条件の自由度を拡張することができた。

又、得られる薄膜に対して、RHEED と水晶振動子の膜厚計を用いた基板由来からの回折パターンの変化、及び製膜レートおよび総膜厚のリアルタイム計測が可能となっている。これに加えて、in situ 観察で評価可能なエリプソメーターを取り付けた。図 4a-6(上)にエリプソメーターを設置したコンビナトリアルレーザー MBE 装置の外観写真を示す。図 4a-6 (a, b) には

エリプソメーターによる分光測定結果を示す。ガラス基板上的 AZO および ITO 透明電極の $\lambda = 525 \text{ nm}$ (CsPbBr₃ の発光波長) における屈折率の値はそれぞれ 1.795、1.85 であることがわかった。この値は発光層に用いる CsPbBr₃ の屈折率 (~ 1.9) よりも小さいため、これらの透明電極を用いることで光閉じ込め構造を形成することが可能であることが示唆され、多成分の積層構造から成るハライドペロブスカイト膜の膜厚や屈折率の評価用ツールとして使用された。

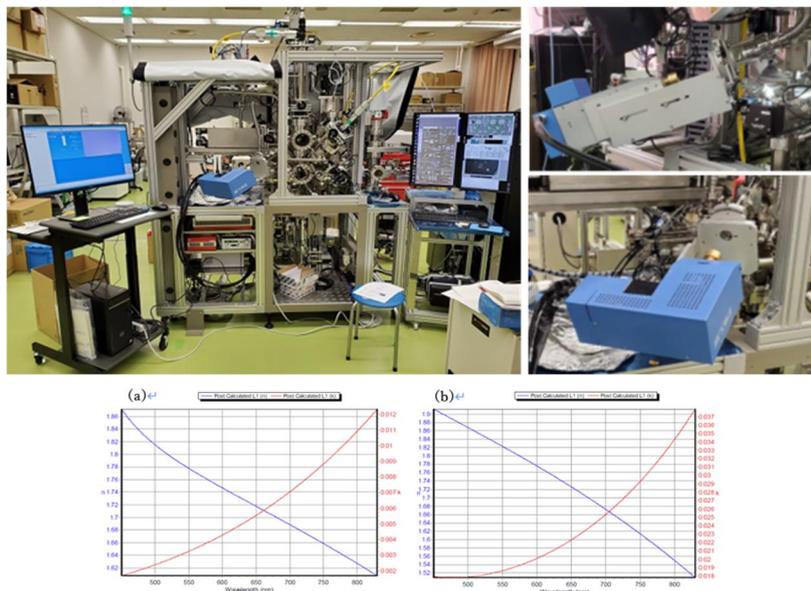


図 4a-6 エリプソメーターを取付けたコンパトリアルレーザー- MBE 装置の外観写真
エリプソメーターで測定した屈折率(左辺：青)と消光係数(右辺：赤)のデータ
(a) ガラス基板上的 AZO (Al:ZnO) 電極、
(b) ITO (In-Sn-O) 電極のデータについて

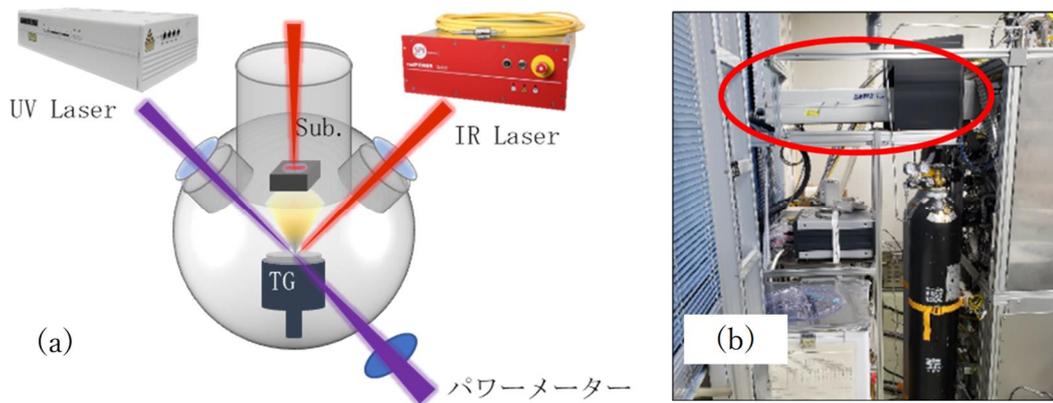


図 4a - 7 UV レーザーと IR レーザー導入イメージ (a) と UV レーザーの設置の様子。

さらに、ZnO 系、ハライドペロブスカイト系等の異なった熱的性質を持つ材料を同時に扱うことを念頭に、IR レーザーに加え紫外線パルスレーザーの導入を行った。(図 4a - 7)

UV レーザーの導入に伴い、レーザーエネルギーを調整するアッテネータ、レーザー光の導入を ON/OFF するレーザーゲートシャッター及びパワーメーターの設置も行った。特に、レーザーゲートシャッター機構は、開口部があるディスクを回転させレーザー光路を遮断する構造にした。これにより 0.1 msec 以下の高速で開閉動作が行えるようにできている。(図 4a - 8)

更に従来の自動運転では設定値 (温度、レート、膜厚、圧力) を PID 制御で行うまでに留まり、操作者が表示値を見ながら次の動作に移行するか、設定値に達してから wait コマンドで時間を開ける程度の自動製膜であった。遠隔操作による製膜作業では、操作者がリアルタイム

でモニタ値を確認することができないことがある為、自動運転のプログラムコマンドに目的値 (Goal) が到達したかどうかを確認 (confirm) する動作が必要である。この為、Goalconfirm コマンドを用意した。(図 4a - 9)

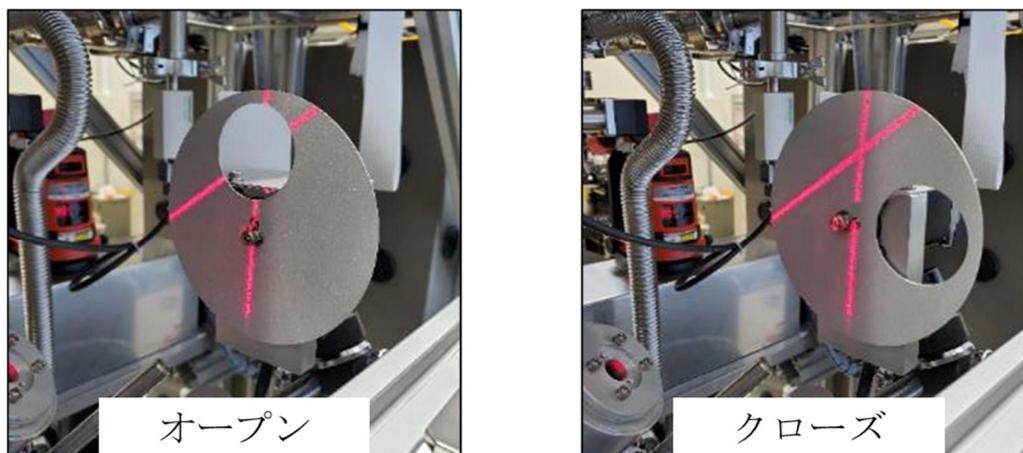


図 4a-8 レーザーゲートシャッター機構

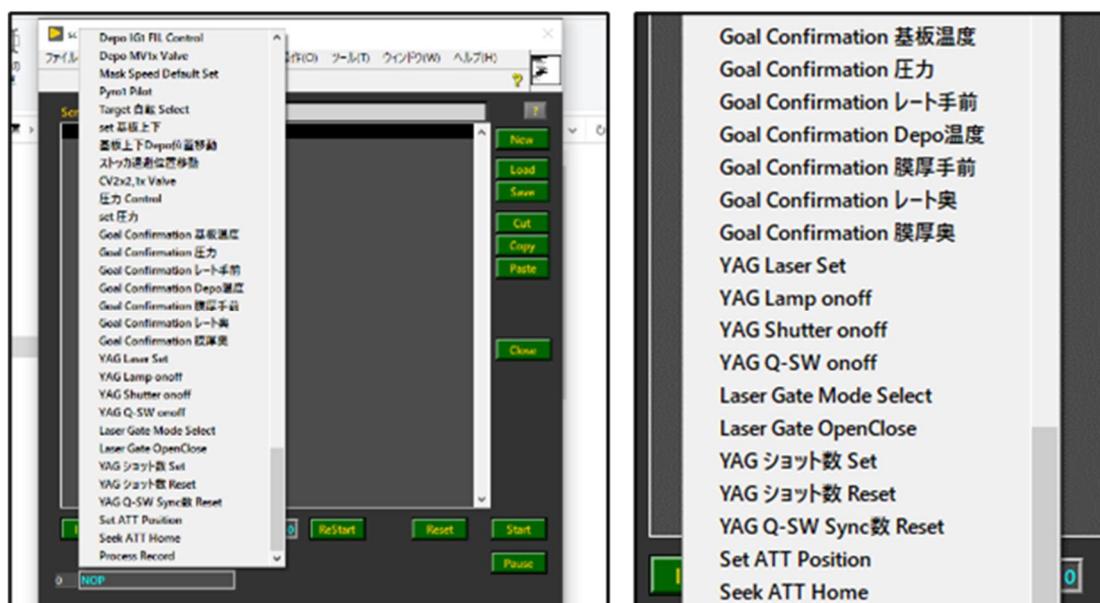


図 4a-9 自動運転画面の Goalconfirm コマンド。

このコマンドは次のような項目を設け、操作者が行う作業により類似した内容で自動化できるように配慮するものとした。(図 4a - 10)

設定項目：基板温度、ターゲット温度、真空内圧力、堆積レート、堆積膜厚

確認条件：目標値が実測値を上回る、下回る、指定範囲内に入る

経過時間：確認条件に到達してからの経過時間

次に、インターネット外部からの自動遠隔操作について基本構想の概念図を図 4a - 11 に示す。



図 4a-10 Goalconfirm コマンド設定画面。



図 4a-11 インターネット外部との指令・状況情報の交換方法。

これは通信を利用した専用プログラムを新規に製作することなく OS に設置されたファイルやホルダーの操作を行う既存ソフトウェア（WindowsOS では、エクスプローラーが該当）を利用し、インターネット外部との情報伝達が行える工夫である。但し、構築したシステムでは特定のインターネット外部から、装置の制御用 PC 内のハードディスクデータを閲覧することが可能となる機能を保有する必要がある。この環境下で予め“実行ホルダー”“完了ホルダー”を用意し、そこに指令ファイルを保存、削除をすることで指令の発生、実行、完了等の情報伝達を行う方法となる。これは、自動で指令ファイル(バッチファイル)を保存する以外に手動でも行う事が可能であり、完全自動の遠隔操作を行う前段階の手動での確認作業に対応している。例えば外部、内部の操作者がホルダー内のバッチファイルを閲覧することによる進行状況の把握や半自動の操作も可能である。

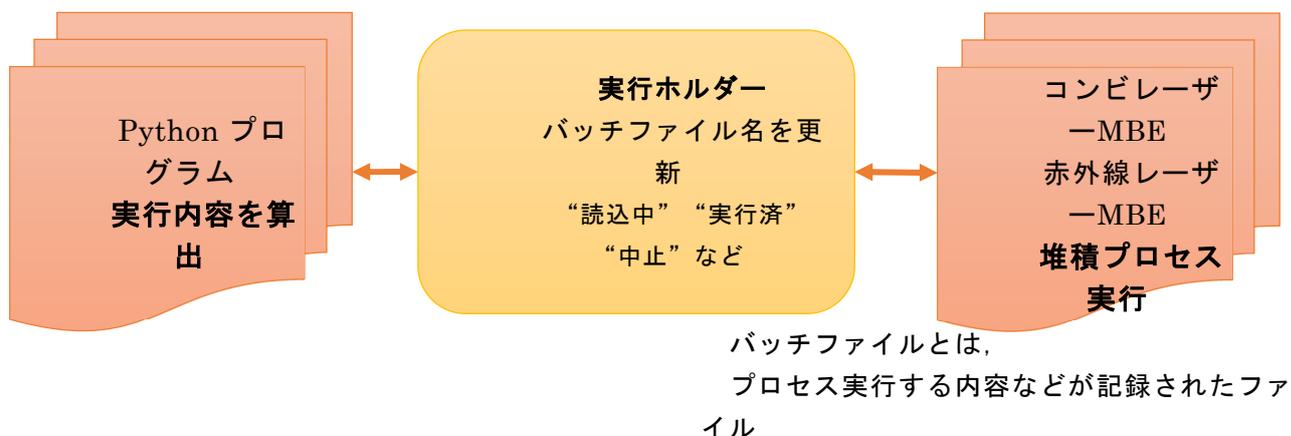


図 4a-12 現在のインターネット外部との指令・状況情報の交換方法。

現在では、図 4a - 12 に示す様に完了ホルダーを省略し、バッチファイルのファイル名を自動運転の進行状況に合わせて更新する方法を採用することになっている。1 か所のホルダーを確認することで状況把握が行える利点があり、修正をしている。

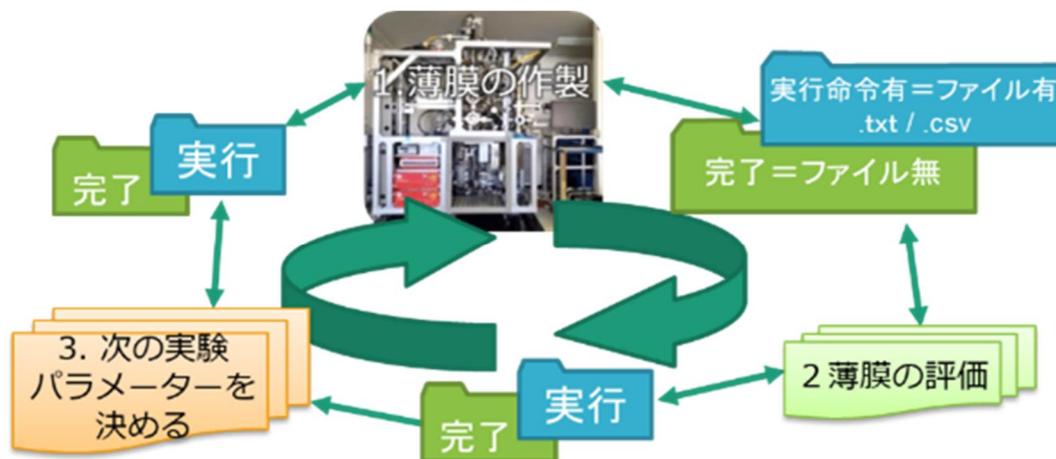


図 4a-13 Autonomous な遠隔操作の概念。

また、使用する堆積装置、測定装置は研究テーマに合わせて変更させることは明らかであり、これに対応する場合、各プロセス機器で独立したプログラムによる稼働可能であり、組合せも自由にできる必要がある。しかしながら、研究テーマにあわせた個別の組合せに対応した相手のみに行えば良く、シンプルなプログラムで対応可能となる。その為に、Autonomous (自律的) な自動遠隔操作の概念として図 4a - 13 に示す様な循環型の構成を採用することにした。

最終的には ZnO-QCL 積層製膜の材料種類の増加に伴う収納数の拡張と共に、製膜中の条件を記録しマテリアルインフォマティックによる製膜条件の自動取込ソフトウェアを導入した。



図 4a-14 ターゲット収納数を拡張したターゲット機構。

図 4a - 14 に示す様にターゲット機構の真空内部を変更し、ターゲットの収納数を 2 個から 5 個に拡張した。当初は、Zn, Mg の 2 種類ターゲットを交互に入替へ行く想定をしていた。ZnO, ZnO+MgO 10%, ZnO+MgO 20% の様に予め MgO の添加する量を変えたターゲットを複数個用意し堆積させる必要であることが提案された。しかし現状のまま複数個のターゲットを使用する場合、堆積時間が数秒と短いプロセスを 300 回以上繰返す今回の製膜条件では、

ロボット搬送の搬送時間の割合が長くなり積層膜に不利益をもたらす。これらを配慮してターゲット収納数の拡張を実施した。



図 4a-15 ZnO QCL 堆積層成膜

図 4a-15 に ZnO QCL の堆積層製膜時の膜厚レート(赤色), 堆積膜厚(緑色), ターゲットの公転位置(水色), レーザー照射シャッタの位置(黄色)を示している。膜厚を変更しながら 12 回の堆積を 1 周期として 30 周期を繰り返す自動運転(script 運転)を行った, これはその一部(約 3.5 周期)を拡大したものである。基板温度を 500 °C に設定した時の TEM 分析の結果も併せて記載する。(図 4 a - 16)最も薄い膜厚で約 1.6 nm となる制御を膜厚計の測定値から行い 360 層(1 周期 12 層で 30 周期堆積)繰り返したものになる。

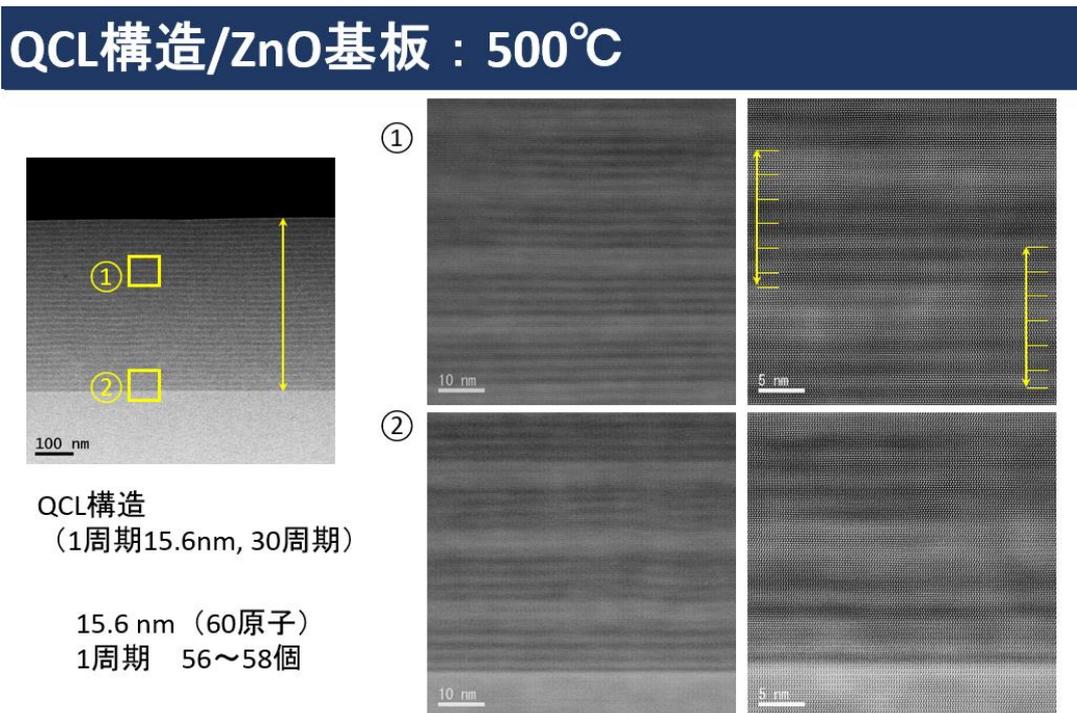


図 4a-16 ZnO QCL 堆積層成膜時の膜厚制御の様子。
TEM 分析。

併せて, 設定値に対して実行値が乖離していないか確認する為に条件記録コマンド (ProcessRecord)を自動運転 script コマンドに盛り込み ZnO QCL 積層膜を作成している。

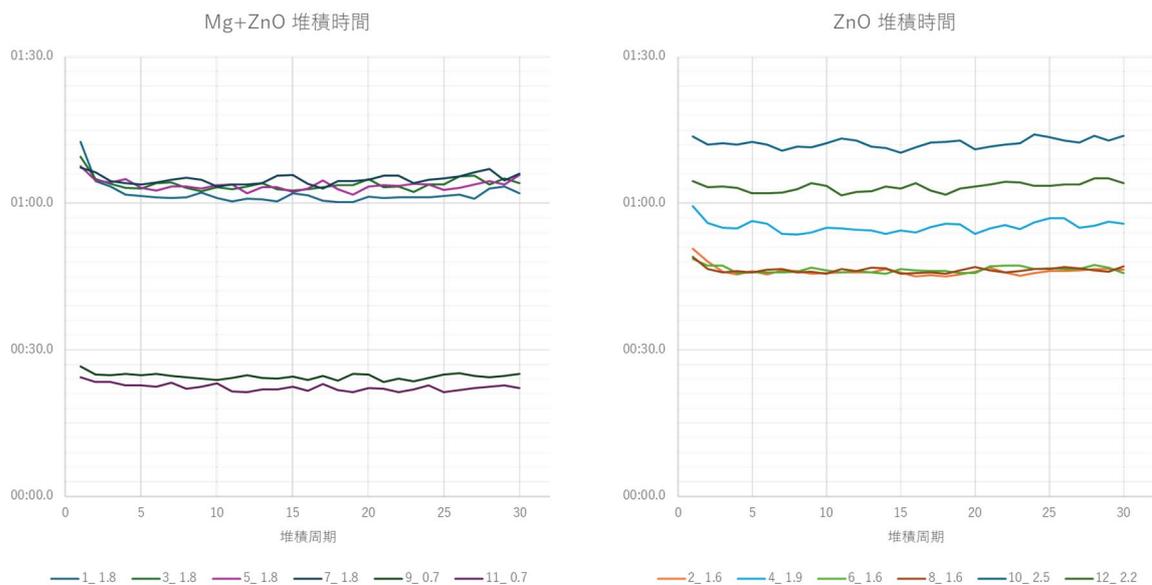


図 4a-17 ZnO QCL 堆積層成膜時間の変化。

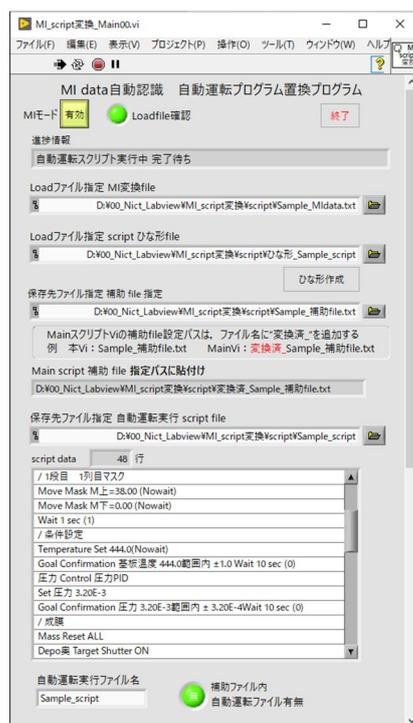


図 4a-18 自動運転 script コマンド置換プログラム。

ProcessRecord コマンドで得られたデータから 30 周期に対する 12 積層毎の堆積時間を、ZnO、MgO+ZnO 毎にプロットしたものを示す。(図 4a - 17) 初期の 5 周期はターゲット表面が真空にさらされている影響と捉えており、残り 5 ~ 30 周期で安定的な製膜が行えている。

Autonomous (自律的)な自動遠隔操作については、MI 解析から script コマンドファイルが発行される想定で導入したプロトタイプから、更に MI 解析から得られた製膜パラメーターのみを取込み自動運転が実施される置換プログラムを追加した。(図 4a-18)

運用にあたり、事前に自動運転するためのひな形である”script コマンドファイル”と”変換補助ファイル”は、管理者が製作する必要がある。そのためこれを簡単な作業で製作するサポートソフトウェアも同時に導入した。(図 4a-19)

図 4a-20 に示す Windows OS のファイル名の変化により、自動製膜のプログラム実行状況を判断させ、MI 解析からのデータ発生に伴う実行、発生までの待機、製膜実行中の待機等が行え Autonomous (自律的)な自動遠隔操作が行われるソフトウェアになる。同時に自動運転の様子を管理者が目視で確認できるという利点もあり、初期段階で行う手動操作による動作確認を容易に行うことができた。

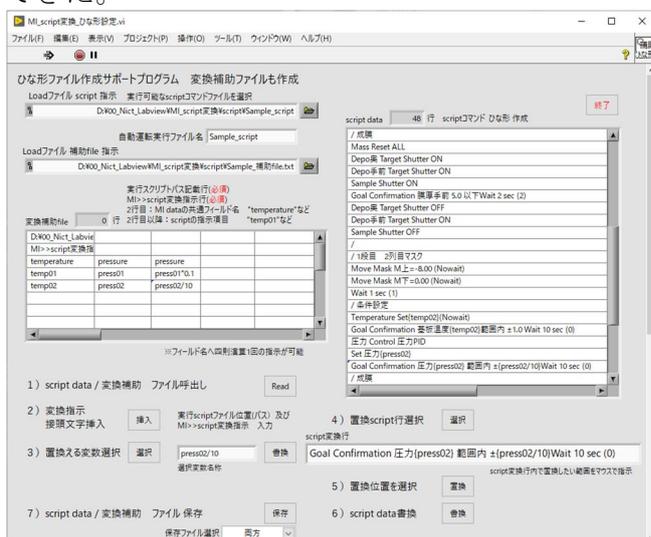


図 4a-19 ひな形 script コマンド, 変換補助ファイル製作サポートプログラム。

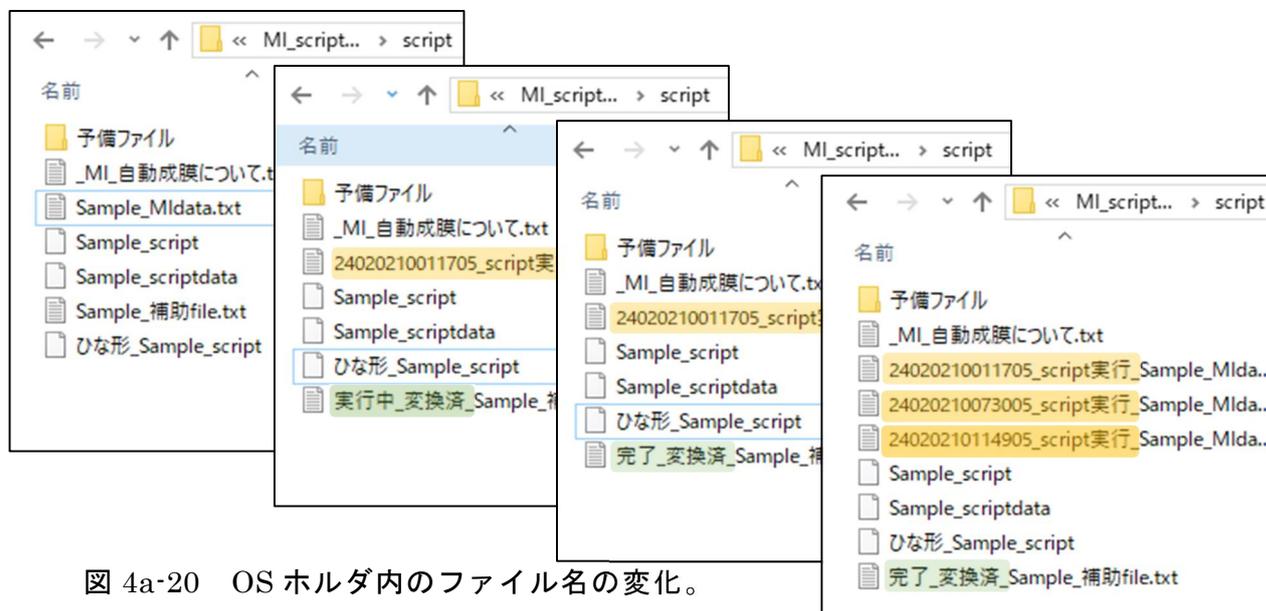


図 4a-20 OS ホルダ内のファイル名の変化。

ZnO 系用とハライドペロブスカイト系用に最適な装置開発を通して、タブレットなどの携帯端末からの遠隔操作を実現し、そこから生じた時差操作による問題点などを解決することにより柔軟な自動製膜を実現させた。更に外部からの指令による Autonomous (自律的)な自動遠隔操(自動連続製膜)を行うことができた。これにより外部で構築される多様な AI 解析シーケンスに組込むことができるシステムが構築できたと考える。

(4a: 株式会社担当) 研究方法

要素課題 (4) に記載した、データの自動集積、遠隔通信、とそのデジタル化から標準形式への規格統一化までの開発を実現するため、主として装置使用・運用側の視点からこれまでの経験を活かして協力する。とりわけ、人の作業を最小限に抑え、実験・計測データが自動的にサーバーに集積されるような装置構成・技術の研究開発に協力する。

具体的には、要素課題 (4) に示す課題について、製膜した材料の物性データの高速計測を実施する。コンビ XRD 装置を用いた結晶構造についてのデータ取得、日本大学と共同での発光・吸収特性のデータの取得を行い、コンビナトリアルライブラリーを用いた物性データの高速計測を実施する。広範な範囲で組成が変化した試料を用いることで、系統的な物性データを得る。組成と結晶構造、光学的特性を理論的に結びつけ、レーザー開発に役立てられる様なデータの評価手法について研究を進める。

(4a: 株式会社担当) 研究成果

コンビナトリアルライブラリー薄膜の高速計測のため、マッピング測定が可能で、かつ、短時間での測定を可能とする X 線二次元検出器を搭載したコンビ XRD 装置を導入し、薄膜の結晶性や結晶配向性、また、組成の変化に対して結晶の格子定数がどの様に変化するかなど、結晶構造に関する高速評価を実施した。さらに日本大学との共同でコンビナトリアルライブラリー薄膜における発光特性のマッピング測定を実施し、検出器の変更や励起波長についての検討を行い測定条件の最適化を進めることにより、より精密な光学特性データの取得が可能となった。

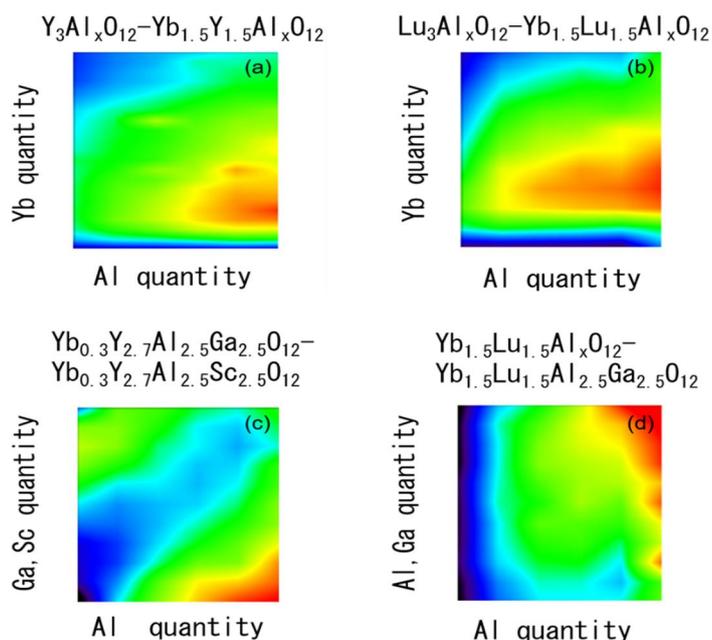


図 4b-1 種々のガーネット系コンビナトリアルライブラリー薄膜における、PL 発光強度 (波長: 1030 nm) のマッピング分析結果。

種々のコンビナトリアルライブラリー薄膜試料におけるマッピング測定の結果の例として、図 4b-1 に波長 1030 nm の発光強度 (Yb^{3+} に由来する発光) のマッピング分析結果を示す。Yb:YAG や Yb:LuAG コンビナトリアルライブラリー薄膜において、発光強度の全体的な振る舞いは YAG と LuAG とでよく類似しており、膜中の Al 量が増えると 1030 nm の発光強度

が増加する様子や、Yb 濃度が大きくなりすぎると発光強度が減少する様子（濃度消光）が観測されている。また、Al サイトを Ga や Sc で置換した試料（図 4b-1）においても、発光強度が薄膜の組成によって様々な振る舞いを示すことが分かる。これらの試料について XRD でのマッピングを行いその結果を図 4b-2 に示す。薄膜中の Al 量の変化や元素置換により、444 回折ピークのピーク位置が組成に応じて連続的に変化する様子が観測されている。従来のような、測定対象とする試料を組成毎に一つ一つ作っていきやり方では、上記のようなデータを得るために膨大な時間と労力を必要とするが、コンビナトリアルライブラリー薄膜を用いた高速計測により、大幅に短い時間でデータ取得が可能となる。また、試料作製時や評価時の僅かな環境や条件の違いが測定結果のデータのばらつきとして現れることが多々あるが、コンビナトリアルライブラリー薄膜を用いた評価では、そのようなデータのばらつきの小さい、非常に高精度なデータを取得することができる。

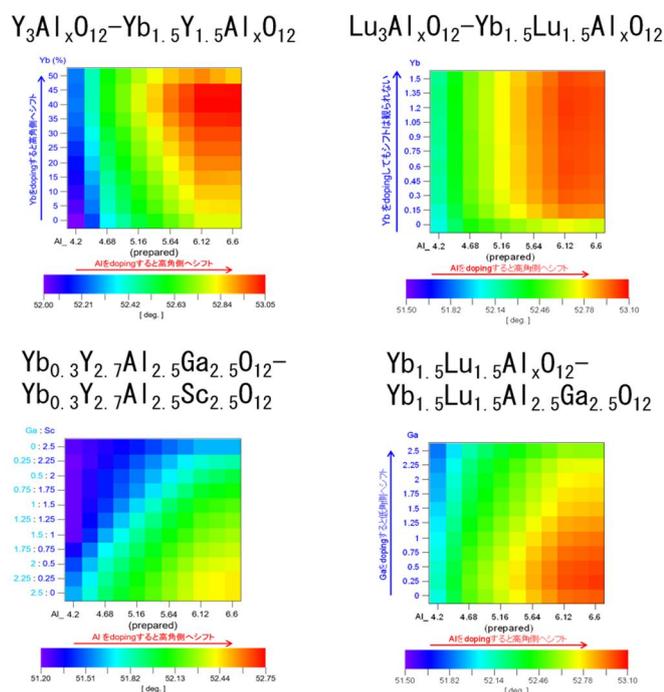


図 4b-2 種々のガーネット系コンビナトリアルライブラリー薄膜（図 4b-1 に示した発光特性の測定を行った試料と同一の試料）における、X 線回折の測定結果. 444 回折ピークのピーク位置についてマッピング分析した結果を示す。

図 4b - 3 には Nd:LuAG-Nd:GdAG 2 元系、Nd:YAG-Nd:GdAG 2 元系、Nd:YAG-Nd:LuAG 2 元系それぞれの試料における X 線回折測定の結果を示す。Nd:LuAG-Nd:GdAG 2 元系では Nd:LuAG 側から Nd:GdAG 側へ、444 回折ピークが単調に低角側にシフトする様子が観測され、イオン半径の小さい Lu をイオン半径の大きい Gd で置換して行く事で、連続的に格子定数が大きくなっている事が分かる。また、Y のイオン半径は Lu と Gd の中間に位置することから、Nd:YAG-Nd:GdAG 2 元系、Nd:YAG-Nd:LuAG 2 元系それぞれで見られるピークシフトについても、イオン半径の異なる元素で置換した事による格子定数の変化から理解することができる。

図 4b - 4 に、Nd:LuAG -Nd:GdAG 2 元系における PL 発光スペクトルを示す。444 ピーク位置について連続的なピークシフトが観測された XRD の結果と同様に、PL 発光スペクトルについても、組成に対応して、そのピーク位置やスペクトルの形状が連続的に変化している様子が観測されている。例えば最も発光強度の強い波長 1060 ~ 1065 nm 付近の発光スペク

トルは、Gd-rich 側から Lu-rich 側に組成が変化するにつれ、短波長側にシフトする様子が見られる。波長 1050 nm 付近、および、1070 ~ 1080 nm 付近の発光スペクトルについても、それぞれ、元素置換により連続的に変化する様子が観測されている。

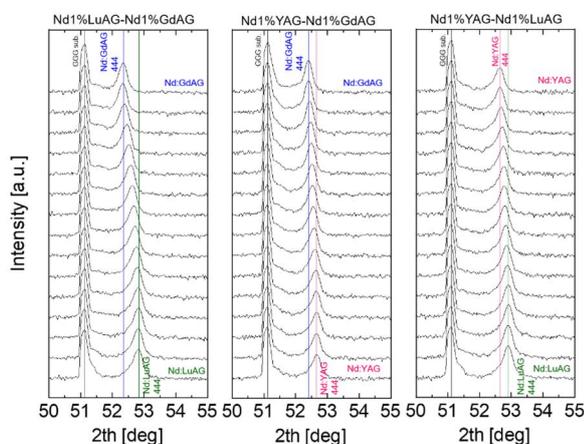


図 4b-3 3 種類の 2 元コンビナトリアルライブラリー薄膜における XRD 測定結果。

以上のように、コンビナトリアルライブラリー薄膜を用いることにより、例えば結晶の格子定数と発光特性とが関連付けられた系統的で大量なデータを、精密にかつ高速に得ることが可能になる。このようなコンビナトリアルライブラリー薄膜を用いた手法でのみ得られる大量かつ系統的な物性データは、レーザー媒質材料開発において、例えば材料設計の際のドーパントの種類や最適ドーパ量の決定などに活用できるほか、材料特性を理論的な観点から検討を行う際にも非常に有用なものとなることが期待される。

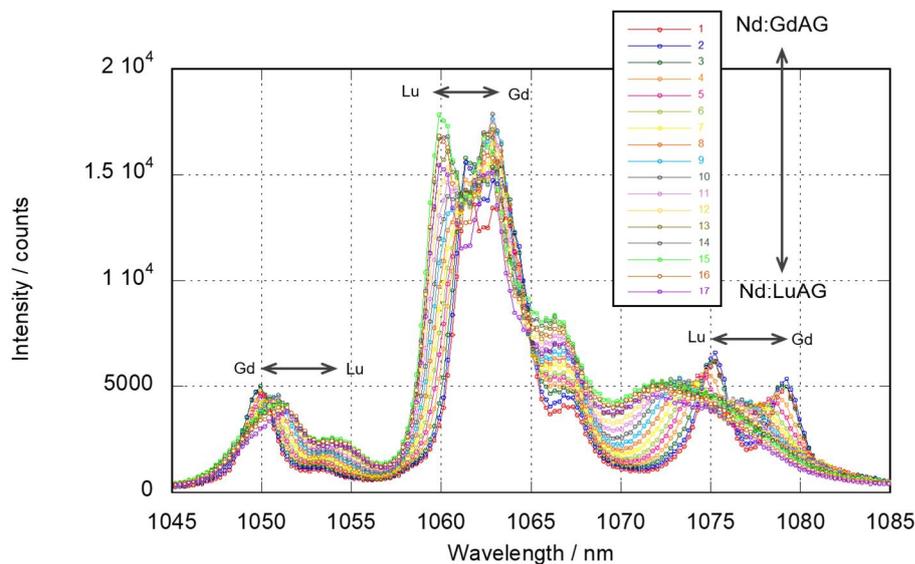


図 4b-4 Nd:LuAG-Nd:GdAG 2 元コンビナトリアルライブラリー薄膜における PL 発光スペクトル。組成変化にともない、発光スペクトルが連続的に変化する様子が観測されている。

(4c : エスシーティー(株)担当) 研究方法

要素課題 (4) に記載した、データの自動集積、遠隔通信とそのデジタル化から標準形式への規格統一化 (4C) までの開発を実現するため、主としてデータ規格化・通信・処理・付加価値付けの視点から、これまでの経験を活かして協力する。

製膜した材料の元素分布・濃度の高速分析、あるいは構造測定において、他機関と協力して行っていくが、分析機器によっては外部の共用プラットフォームや民間分析会社を有効に活用し、研究推進の効率化を図る。新しいレーザー関連材料の予測・開発に装置側から貢献すべく、データ規格化・通信・処理・付加価値付けの視点から、これまでの経験を活かしてまとめる。

(4c : エスシーティー(株)担当) 研究成果

図 4c-1 (a-c) のように、コンビナトリアル手法と顕微分析法を組み合わせた材料探索は欲しい物質群の全データを効率よく探索するのに役立つ方法である。例えば、Concurrent XRD のような評価手法では、材料の組成依存性をパラレルに評価することができ、全てのデータを系統的に網羅できる。しかしながら、測定手法によっては全ての組成における特性を1つずつ連続的に評価していかなければならない。欲しい特性を最適化する化学組成の探索という点では、必要ない実験データも取り込まなければならず、測定にかかる時間は組成点の増加に伴い、より長くなる。例えば、10 mm 幅の2成分組成傾斜薄膜に対して80点測定する実験では、1点あたり2分かかると仮定すると160分=2.7時間の時間を要する。3成分組成傾斜薄膜の評価においては、同じ測定点密度で測定したとすると2771点を測定する必要があり、測定時間は5542分=92.4時間と見積もられ、途方もなく長い測定時間になる。さらに、材料特性の温度依存性を評価すると、さらなる時間が必要で、より少ない点で最適組成を求めるためにも、コンビナトリアルマッピングの測定時間の短縮化が不可欠である。

こちらでは、組成傾斜薄膜におけるPL測定にかかる時間短縮を図るためにベイズ最適化を組み合わせたコンビナトリアルPL評価を試みた。ベイズ最適化は形状がわからない関数(ブラックボックス関数)の最大値または最小値を求めるための機械学習の手法の1つである。数多くある機械学習の中でもベイズ最適化は比較的少ないデータから推定を開始することが可能な方法であり、物質・材料研究に不可欠なプロセスパラメーターを最適化するのに適している。ベイズ最適化ではガウス過程回帰という手法を用いて、入力データに対して予測値を返す関数を作成する。ガウス過程回帰を用いることにより、線形回帰では表現できないような複雑な応答を表現することも可能である。ガウス過程回帰では実験データから予測値 μ とデータの標準偏差 σ を計算し、その μ と σ を考慮した獲得関数に基づいて、次の測定点を提案する。代表的な獲得関数として、UCB関数(UCB: Upper Confidence Bound)とEI関数(EI: Expected Improvement)の2種類が知られている。図4c-1(d)に示すように、これら2つの獲得関数を適用したベイズ最適化をコンビナトリアル手法に組み合わせることにより、材料が有する機能・物性を最大化する化学組成の最適化プロセスがさらに高速化するものと期待される。

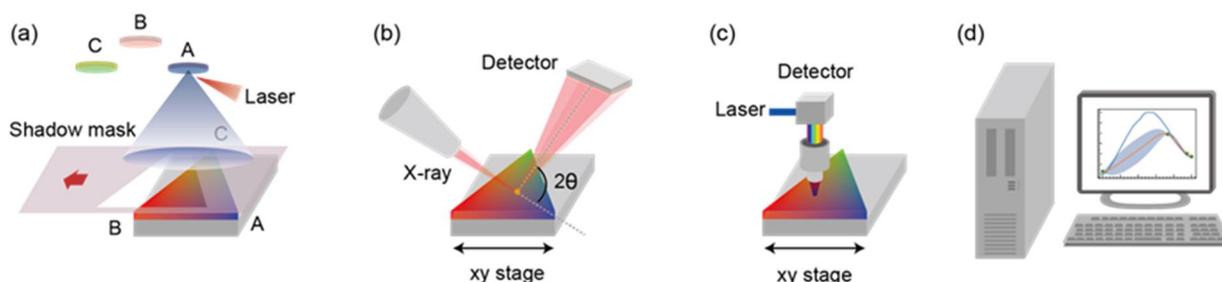


図4c-1 $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ 組成傾斜薄膜の (a) コンビナトリアル合成、(b) XRD 評価、(c) PL 評価、(d) ベイズ最適化による Autonomous PL マッピング。

構造評価結果については、SrTiO₃ 基板に起因する強い回折ピークに加え、c 軸配向した Eu:Y₂O₃ 薄膜のピークが観察された。不純物相に由来するピークは一切見られなかった。図 4c - 2 (b) は XRD パターンから計算された格子定数を示す。灰色の点線はバルクの Y₂O₃ と Eu₂O₃ から外挿した格子定数を表している。Eu のイオン半径は Y のイオン半径に対し大きいいため、Eu がドーパされることでイットリアの格子定数が大きくなる。Eu のドーパ量の増加に伴い、格子が大きくなる傾向が観察され、バルクの格子定数の傾向と一致した。しかしながら、堆積した薄膜の格子定数の絶対値はバルクの値に比べ 0.5 % ほど大きくなっていった。この薄膜は Nd:YAG レーザーによって作製されており、Nd:YAG レーザーのエネルギー密度が高いため、プラズマのキネティックエネルギーが高くなる。それゆえ、プラズマが堆積された薄膜をリスパッタしてしまい、Y₂O₃ 薄膜内に結晶欠陥が多く混入していることに起因している。

図4c-2 Eu_xY_{1-x}O₃ 組成傾斜薄膜の XRD 評価の結果。
 (a) 強度マッピング。
 (b) 格子定数。

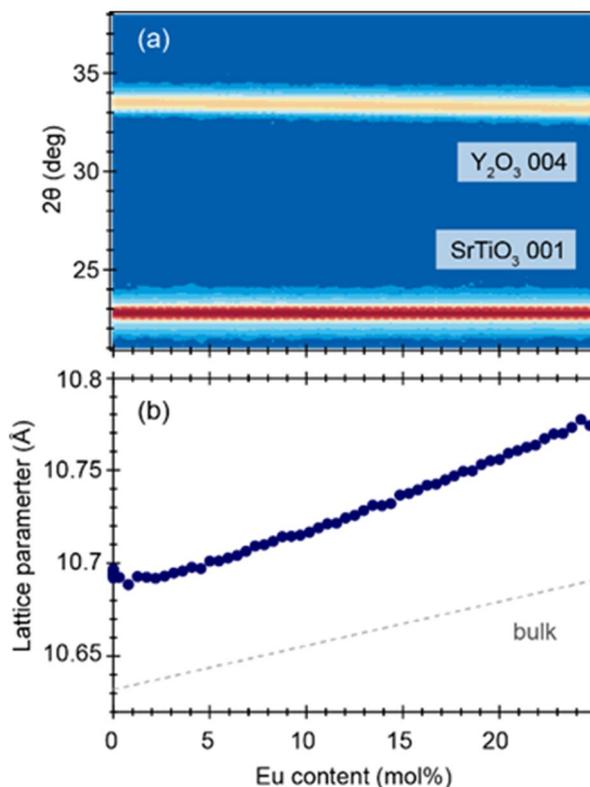


図 4c - 2 の組成傾斜薄膜を用いてベイズ最適化による Autonomous な PL マッピング評価を行った。ここではベイズ最適化の中でも典型的な獲得関数である UCB 関数を用いた。以下のように定義される。

$$UCB(x) = \mu(x) + \kappa\sigma(x) \quad Eq.(4c - 1)$$

$\mu(x)$ は予測平均値、 $\sigma(x)$ は標準偏差、 κ は UCB 獲得関数のハイパーパラメーターである。 κ の値によって最適化プロセスの結果を大きく変化し、本研究では κ の値を最適化した。 κ の値が小さいほど予測値の影響が大きくなり“活用(exploitation)”重視となるのに対し、 κ が大きくなるほど、標準偏差の影響が大きく“探索 (exploration)”重視となる。UCB のアドバンテージはハイパーパラメーターである κ の値により“探索”または“活用”のバランスを直感的に制御できる点である。

ここでは、まず初めに $\kappa=2.5$ の値を有する UCB の獲得関数を用いたベイズ最適化により、Autonomous PL マッピングを行った。初期点として Eu 組成の最小値 0 % と最大値 25 % の PL 評価を行い、ガウス過程回帰による予測値 μ とデータの標準偏差 σ を計算した。図 4c - 3(a) は初期2点の PL 評価を行った後の予測値 μ とデータの標準偏差 σ を示している。コン

ビナトリアルPL評価で得られたデータを水色の真値とし、Autonomous PL マッピングで得られたデータと比較している。PL 強度の値がコンビナトリアル手法から得られた真値と多少異なる原因は、評価値の測定誤差によるものである。本研究の PL 評価は顕微ラマン PL 分光装置を利用して行った。PL 強度はレーザー光のフォーカス距離に強く依存するため、コンビナトリアル評価で得られた真値とは異なっている。

図 4c-3(a) の bottom に獲得関数の結果を示す。Eu=24% において獲得関数は最大となり、このEu組成が3番目の測定点となる。PL 測定、予測値 μ とデータの標準偏差 σ 、獲得関数の計算をそれぞれ繰り返し行いながら、ベイズ最適化の計算、PL 測定を図 4c-3(b)-(f) のように行った。PL 評価時のフォーカス距離に由来する誤差があるものの、PL 評価が進むにつれ、confidence band の幅が狭くなる様子が見られ、予測値の値も図 4c-3(c) のコンビナトリアル PL 一括評価による強度の値と傾向がほぼ一致している。その結果、図 4c-6 で予測された通り、6 組成点において PL 評価することで Eu の最適組成を実験的に求めることができた。つまり、図 4c-3 のような 80 点全ての測定点をコンビナトリアル評価する必要がなく、1/10 以下の測定回数で、発光強度を最大化する Eu 組成=12.5% を Autonomous に見つけ出すことができた。

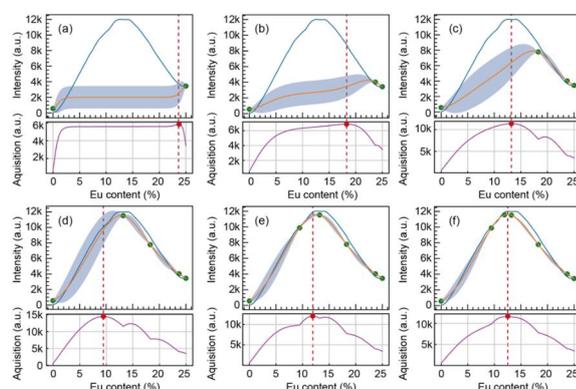


図4c-3 ベイズ最適化を用いた Autonomous なPL評価：UCB の獲得関数。

UCB の獲得関数と同様に、EI の獲得関数を用いたベイズ最適化を行った。獲得関数 EI は以下の式で定義される。

$$EI(x) = E [(f - \tau) I(f > \tau)] = (\mu - \tau) \Phi(t) + \sigma \phi(t) \quad \text{Eq. (4c-2)}$$

ここで、 τ はこれまで N 回の観測 $y_N=f(x_N)$ の中で、最大の y の値を示す。 μ は予測平均値であり、 σ は標準偏差である。 $t=(\mu-\tau)/\sigma$ は、各 x において μ と τ の差を標準偏差 σ で正規化したものである。 $I(f > \tau)$ は $f > \tau$ が成り立つときは 1、成り立たないときは 0 をリターンする指標関数である。 $\Phi(t)$ と $\phi(t)$ はそれぞれ累積分布関数 (cumulative distribution function: CDF) と密度関数 (probability density function: PDF) を表している。結果として、EI の計算では、ガウス過程における予測値と現状での最大値との差の期待値が最大となる点を次の測定点の候補として選択する。

この EI 関数を用いて PL 発光強度を最大化する Eu 組成を求める Autonomous PL マッピングした。その結果を図 4c-4 に示す。初期の PL 測定点として Eu 0%、25% の Eu 組成の測定点を選択した。図 4c-4 (a-f) に 2-7 回試行した際の測定結果と計算結果を示す。測定後、EI の獲得関数(図 4c-4 の bottom)が最大となる Eu 組成を次の測定点とし、PL 測定と計算を繰り返し行った。測定点数が増えるにつれ、コンフィデンスバンドの面積が狭まっていき、予測関数の平均値が真値に近づいていく傾向が見られ、ついに 6 回目の PL 測定で最適な Eu 組成 12.5% を得ることができた。EI の獲得関数においても、UCB の獲得関数と同様にコン

ビナトリアル評価の測定点より 10 分の 1 の実験量で発光強度を最大化する最適組成を見つけ出すことができることが実験的に示された。本研究では 2 成分の組成傾斜薄膜の解析に対し、Autonomous PL マッピングを適用したものの、3 成分や 4 成分の組成傾斜薄膜などより複雑化した材料の PL 評価に転用できる方法とも言える。Autonomous 評価がより高速に進むにつれ、コンビナトリアル合成、分析のスピードがより一層加速し、様々な組成を探索しながら、固体薄膜のコンビナトリアルライブラリーから材料に関連するビッグデータを生み出すことも可能になるものと期待される。

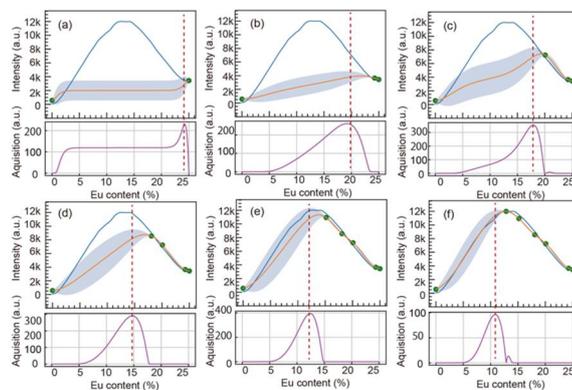


図4c-4 ベイズ最適化を用いた Autonomous な PL 評価 : EI の獲得関数。

(4d : 日本大学担当) 研究方法

要素課題 (4) に記載した、データの自動集積、遠隔通信とそのデジタル化から標準形式への規格統一化までの開発を実現するため、主として装置使用・運用側の視点から、これまでの実績・経験を活かして協力する。バキュームプロダクツ(株)と協力して、X 線結晶構造評価解析や in-situ 反射電子線回折を実施し、SPM 表面形状評価・光学特性評価・化学組成評価を高速コンビナトリアル対応で行い、これらからの生成データを高速処理できるシステムを開発する。

具体的には、コンビナトリアルレーザー MBE 装置で作製した薄膜ライブラリーの高速 PL 評価を行いながら、その測定結果を連続的に反映した材料探索プロセスを確立する。

(4d : 日本大学担当) 研究成果

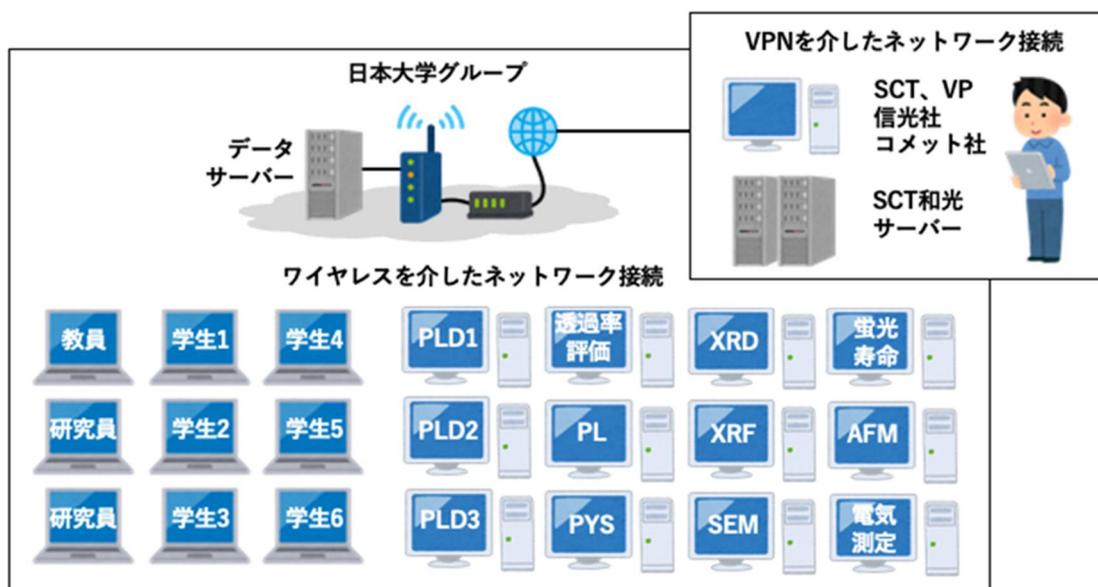


図 4d-1 日本大学におけるデータサーバーの構築の概要。日本大学グループが所有する実験装置と研究室個人が所有するコンピューターをワイヤレス接続したデータ蓄積システム。外部ユーザーは VPN 経由でデータサーバーにアクセスし、より広い領域でデータ管理できるシステムへの構築を図った。

日本大学グループではコンビナトリアル手法で得られるデータを効率よく蓄積し、新たな実験に活かせるシステムの構築を推進している。教員と学生が使用するコンピューターと製膜装置 (パルスレーザー堆積装置 3 台)、分析装置 (透過率測定、PL 測定、PYS 測定、XRD 測定、蛍光 X 線 (X-ray Fluorescence、XRF) 測定、SEM 測定、発光寿命測定、AFM 測定、電気測定) のコンピューターがワイヤレスを介したネットワークで接続され、データサーバーに実験データを逐一保存し、バックアップできる体制を整備してきた。また、このワイヤレスネットワークは外部の共同研究機関 (SCT、VP、コメット、信光社) のメンバーと VPN を介したネットワーク接続が保たれているだけでなく、SCT 社が所有するサーバーにもアクセスすることが可能になっている。外部の共同研究者が必要な時にデータにアクセスすることで、コンビナトリアルデータを使った共同研究を活性化するためのシステムへの拡張を図ってきた。さらに、日本大学グループのデータを SCT が所有するデータサーバーと共有させ、コンビナトリアル手法で取得したデータを機械学習にかけるための計算プロセスとのリンクも実施した。

(5) コンビナトリアル製膜法を利用した QCL 構造の高速最適化

新材料で量子カスケードレーザー (QCL) を設計する上で、バンドギャップ、バンドアライメントや格子の整合性、LO フォノンとの相互作用、キャリアドーピングの可能性、ドーパントの拡散など、多様な情報を抑えておかなければならない。それゆえ、本プロジェクトで狙った新材料 ZnO 系による QCL 設計には綿密な予備調査・実験が必須である。Mg_xZn_{1-x}O 系では混晶によるバンドの変化が申請者らと交流が深い研究者らにより、既に調べられている[5-1, 2]。光学特性や量子井戸構造の作製も行われており、酸化物 QCL に有望な材料である。本系での量子カスケードレーザー実現に際して、エネルギーサブバンド準位の寄与するリークを抑制した最適設計をすること、設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層 (MQW) を原子層レベルの精度で厚さと組成制御をすること、その制御が有効となるような原子層レベルで平坦な基板表面の準備法を開発すること、波長/屈折率程度 (~数マイクロン) の厚さまで積層した半導体 MQW を製作しマイクロ共振器構造内に加工するデバイス製作プロセスの設計・開発、が実現すべき要素課題を達成することが求められる。

要素課題達成にあたっては、(5a : 日本大学担当) の課題において、新材料 ZnO 半導体量子カスケードレーザーの最適構造設計に関し日本大学が主導的に推進する。この研究をサポートすべく、エスシーティーは (5b : エスシーティー担当) の項目で、デバイス製作プロセス・開発を行う。

参考文献

- [5-1] A. Ohtomo et al., *Appl. Phys. Lett.* 72, 2466 (1998).
[5-2] Y. Kozuka et al., *J. Appl. Phys.* 112, 043515 (2012).

(5a : 日本大学担当) 研究方法

要素課題(5)に記載した QCL の最適設計、積層層の原子層レベル精度での厚さと組成の制御、基板表面準備法の開発、デバイス製作プロセスの設計・開発を実現するため、以下を実施する。各 QCL 構成相の物性を新たに実測評価してそれを基に QCL を設計する。具体的には、リーク抑制に必要な結晶欠陥・界面欠陥の制御を研究する。各 QCL 構成相の物性を新たに実測評価してそれを基に QCL を設計する。設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層 (MQW) については、原子層レベルで平坦な基板表面の前処理法の研究、原子層レベルでの厚さと組成の制御条件の研究を実施する。

このために、製膜装置の開発を担当するバキュームプロダクツ社と協力し、高品質酸化亜鉛薄膜をコンビナトリアル合成する装置を開発する。薄膜の不純物純度を減少させ、より高い結晶性を有する酸化亜鉛薄膜を作製すべく、従来法である紫外線のレーザーを適用したパルスレーザー堆積だけでなく、赤外レーザーによって原料を蒸発させ、原料を供給する製膜技術を構築する。ZnO 基板上を基板とし、MgZnO 薄膜を堆積したヘテロ構造を作製し、その光学物性の評価を実施する。

(5a : 日本大学担当) 研究成果

本要素課題では ZnO 系 QCL の具現化を目指し、1. QCL デバイスの最適な構造設計、2. 積層層 (MQW) の原子層レベル精度での厚さと組成の制御、3. デバイス製作プロセスの設計・開発、4. レーザー発振あるいは検出、5. ZnO 系 QCL の将来性の予測を実現することが求められている。QCL デバイスを実現するための工程としては、量子井戸構造に必要な MgZnO 薄膜の作製とその物性を評価したのち QCL 構造の堆積に取り組んできた。

まず、コンビナトリアルレーザー MBE 装置によってサファイア c 面基板上に MgZnO 薄膜の作製を行った。サファイア基板は購入時に平坦ではないため、電気炉で高温アニールすることで、原子層ステップを観測することができる。本研究ではサファイア基板をステップ処理した基板を用いて製膜実験を行った。Mg 濃度が 20% の MgZnO ターゲットと ZnO ターゲットを打ち分けることで、Mg 濃度が 30% から 0% まで変化した MgZnO の組成傾斜薄膜を堆積した。酸素圧力は 1×10^{-5} Torr の雰囲気中で、基板温度は 600°C と 700°C に固定して製膜実験を行っている。図 5a-1(左)には XRD を用いた構造評価の結果を示す。横軸が 2θ、縦

軸が試料の位置に対して、回折強度をマッピングした結果を表している。ZnO 002 ピークが観測され、サファイア基板上において ZnO 薄膜が c 軸配向していることがわかる。より詳細にその変化を観察するために、Mg 濃度が 0%、10%、28% の試料について、XRD 強度マッピングの断面プロファイルを図 5a-1 (右)に示す。2θ が 32 ~ 44° の範囲において、ZnO 002 ピーク、α-Al₂O₃ 006 ピークが観察されていることがわかる。ZnO 薄膜に Mg がドーピングされていくことで、ZnO 002 ピークの 2θ の値が高角度側にシフトし、c 軸長が短くなる傾向が観察された。Mg が 28% ドープされた試料については、MgO 111 ピークが観察され、Mg の固溶限界を同時に検出することができた。

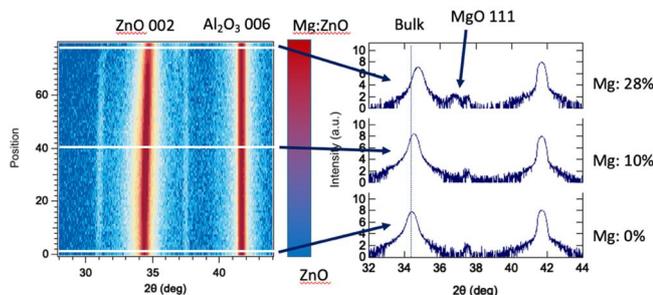


図 5a-1 MgZnO 組成傾斜薄膜の XRD 強度マッピングの結果(左)。XRD プロファイル (右 : Mg 濃度 28%, 10%, 0%)。

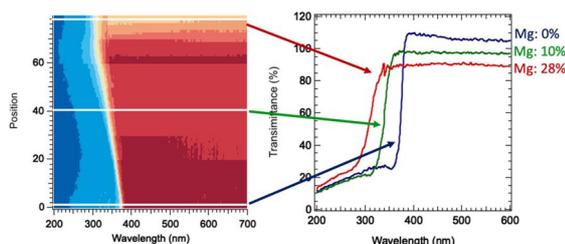


図 5a-2 MgZnO 組成傾斜薄膜の透過率マッピングの結果(左)。透過率のプロファイル (右 : Mg 濃度 28%, 10%, 0%)。

コンビナトリアルレーザー MBE で堆積した MgZnO 薄膜のバンドギャップを測定するために、透過率の一括評価を行った。その結果を図 5a-2 (左)に示しており、横軸が測定波長、縦軸が試料の位置である。マッピングの色は透過率の大きさを示し、赤色から青色にかけて透過率の大きさが連続的に変化している。系統的なマッピングの中から、Mg 濃度が 0%、10%、28% の箇所のプロファイルを切り取った結果を図 5a-2 (右)に示す。長波長側で 100%近い透過率が、250-360 nm 付近の吸収端付近で大きく変化していることがわかる。その吸収端波長は Mg のドーピングにより紫外線側に連続的にシフトしていることがわかる。膜厚の値を含めて紫外線側の吸収係数を計算すると、Mg 組成に関係なくその値は $1 \times 10^{+5} \text{ 1/cm}^3$ の値を大きく超え、直接遷移半導体特有の大きい吸収係数であることが示された。

XRD の構造評価の結果と透過率測定から計算されたバンドギャップの値を、蛍光 X 線測定から求めた Mg 濃度に対してプロットした結果を図 5a-3 (左、右) にそれぞれ示す。600 °C、700 °C の二つの堆積温度で堆積した試料について同時に示したが、Mg 組成に対し、格子定数、バンドギャップ共に同じ傾向を示し、堆積温度に強く依存しないことがわかった。また、この図には大友らによって報告されている MgZnO の格子定数とバンドギャップのデータを緑色でプロットしている。今回得られたデータはこれまでの報告例とほぼ一致した格子定数、バンドギャップが得られていることが確認された。

酸化亜鉛を用いた量子カスケードレーザー開発に向け、コンビナトリアル手法により Mg をドーピングした ZnO 薄膜の組成傾斜薄膜を堆積し、レーザーの設計する上で重要となるパラメーターである電子親和力の精密測定を進めた。組成傾斜薄膜は ZnO と Mg_{0.2}Zn_{0.8}O の焼結体ターゲットを打ち分けながら Mg_xZn_{1-x}O の堆積を行った。堆積温度は 600 °C と 700 °C とし、結晶

性が高い $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜がサファイア c 面基板上で堆積する温度を採用した。また製膜中、シャドーマスクを動かしながらそれぞれの薄膜を堆積し、1 nm の厚さを持つ膜厚傾斜を作製する。この傾斜薄膜を 80 回それぞれ堆積し、80 nm の厚さを有する $Mg_xZn_{1-x}O$ の組成傾斜薄膜を、図 5a-4 (a) のように 8 mm の幅に作製した。図 5a-4 (b) には蛍光 X 線による組成分析の結果を示す。薄膜堆積中、揮発性のある ZnO の蒸発が観察され、ZnO から $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ の組成が傾斜した薄膜になったことが確認された。このように堆積した $Mg_xZn_{1-x}O$ の組成傾斜薄膜の逆格子マッピングを X 線回折で評価した結果を図 5a-4 (c-e) に示す。Mg のドーピングに伴い c 軸長が連続的に小さくなる傾向が観察された。この傾向は堆積温度に抛らず再現よく観察された。一方で面内の格子定数は Mg のドーピングに伴い大きくなる傾向が観測された。これらの値から 1 ユニット当たりの体積値を計算し、Mg のドーピング濃度依存性を調べたところ、堆積値は Mg の濃度に対して一定であることがわかった。つまり、 Mg^{2+} イオンは Zn^{2+} のサイ

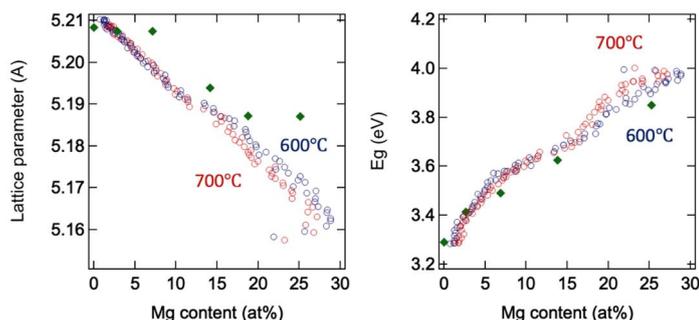


図 5a-3 $MgZnO$ 組成傾斜薄膜の c 軸長(左)とバンドギャップ(右)の Mg 濃度依存性について。緑色のプロットは論文値 [5a-1] との比較。

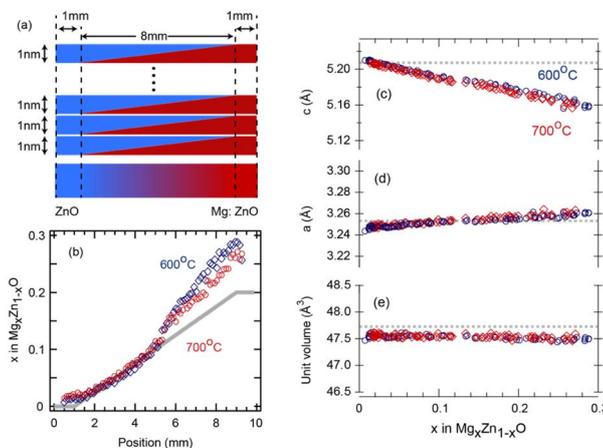


図 5a-4 (a) $Mg_xZn_{1-x}O$ 組成傾斜薄膜ライブラリーの作製プロセス、(b) 組成傾斜薄膜ライブラリーの組成分布について。グレーのラインはデザインした組成濃度。(c-e) XRD による逆格子マッピングから測定した面直 (c)、面内 (d) の格子定数と ZnO 格子 1 ユニットの体積値を示す。図中の点線は ZnO のバルク値を意味する。

トを占有し、この組成領域では Mg のほとんどが Zn のサイトを置換していると考えられる。

図 5a-5 (a) には $Mg_xZn_{1-x}O$ 組成傾斜薄膜の光学バンドギャップの組成依存性を示している。ZnO のバンドギャップが 3.3 eV なのに対し、Mg のドーピング量に比例して、バンドギャップが広がっている傾向が観察され、これまでの報告例の結果 (点線) とも一致した。次にこの薄膜のイオン化エネルギーを PYS 測定から求めた。薄膜の表面一部に Au/Ti 電極を堆積し、真空下において紫外線の単色光を照射し、その時に発生する光電子の量を測定することで真空準位から価電子帯上端までのエネルギーを計測することができる。図 5a-5 (b-d) に $Mg_xZn_{1-x}O$

x O 組成傾斜薄膜の各組成のスペクトルデータを示す。それぞれのプロットを赤の点線のように外挿することでイオン化エネルギーが求まり、どの組成においても 7.4 - 7.5 eV 程度のイオン化エネルギーであることがわかった。

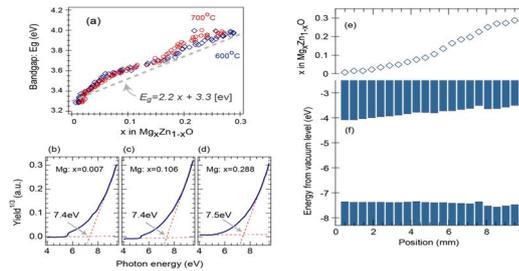


図 5a-5 (a) $Mg_xZn_{1-x}O$ 組成傾斜薄膜の光学バンドギャップ。(b-d) $Mg_xZn_{1-x}O$ 組成傾斜薄膜から得られた PYS データ。(e, f) $Mg_xZn_{1-x}O$ 組成傾斜薄膜の化学組成(e)とバンドラインナップ(f)。

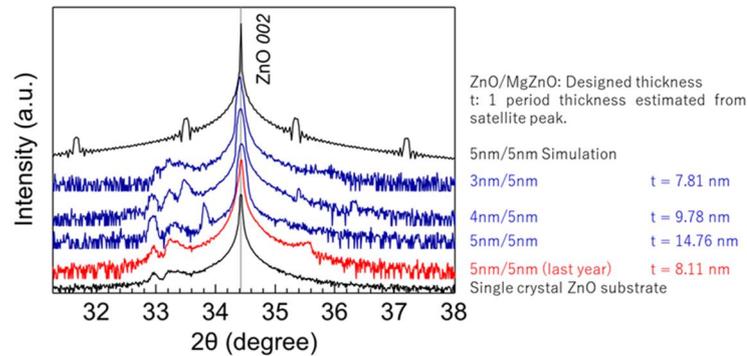


図 5a-6 ZnO/MgZnO 超格子膜の XRD パターン。上から ZnO/MgZnO = 5 nm/5 nm のシミュレーション、ZnO/MgZnO = 3 nm/5 nm、4 nm/5 nm、5 nm/5 nm、5 nm/5 nm (昨年度)、ZnO 単結晶基板。t は第一サテライトピークから求めた ZnO/MgZnO 超格子膜の 1 周期分の厚さを示す。

光学バンドギャップとイオン化エネルギーの測定結果に基づき $Mg_xZn_{1-x}O$ 組成傾斜薄膜のバンドラインナップを描いた結果を図 5a-5(e, f) に示す。Mg のドーパ量の増加に伴いバンドギャップが 3.3 eV から 4 eV 近くまで広がっているが、価電子帯上端の位置がほぼ一定であるため、伝導帯下端の位置が 3.5 eV まで浅くなる傾向が観察された。ZnO の電子構造を考えると、価電子帯は酸素 2p 軌道から構成されるのに対し、伝導帯は亜鉛の 4s 軌道から構成される。この亜鉛のサイトに Mg がドーピングされることにより、価電子帯下端が浅くなる現象と一致する傾向といえる。また、伝導帯下端の位置が 3.5 eV まで浅くなると、電子親和力が 3.5 eV であり、EL 素子に使用される電子輸送層として有望であることを示唆している。この結果は、ハライドペロブスカイトの $CsPbBr_3$ の発光素子の結果とも一致した。

ZnO/MgZnO の量子カスケードレーザーを作製するため、ZnO/MgZnO 超格子膜を作製した際は、膜厚をレーザー照射回数(時間)で制御してきた。しかしながら、(5b)で後述する TEM、STEM で断面を観察すると製膜開始後(基板側)の膜厚は設計値に近いものの、製膜終了時(表面側)の膜厚は設計値に対して半分ほどの厚さであることが分かった。これは、製膜レートが時間に対して均一でないことを示している。製膜レートが低下する原因はいくつかの要因が考えられるが、主にはレーザーパワーの減衰、ターゲット表面の組成変化の影響が大きいと考えられる。特に、ターゲット表面はレーザーが照射されるとその近傍が酸素欠損により褐色となるため製膜レートに及ぼす影響は大きいと想定される。本年度は量子カスケードレーザーを作製するため高精度に膜厚を制御できるようにすべく、水晶振動子膜厚計(QCM)を用いた自動膜厚制御について検討した。

図 5a - 6 に ZnO/MgZnO 超格子膜の XRD パターンを示す。これまでは、後述する図 5b-9 に示した ZnO/MgZnO 多層膜のように照射回数（時間制御）で作製した結果、レーザーパワーと製膜レートが時間経過に伴って減少しているため表層側の厚さが薄くなっている。超格子膜の作製もすべての周期を時間制御で作製しているため、設計値に対して表層側ほど 1 層の厚さが薄くなっていることは明白であり、XRD のサテライトピーク位置から算出した 1 周期の厚みも薄くなっていた。最終的には QCM 膜厚計で製膜レートと堆積厚さをモニタリングし、時間による製膜レートの低下を補完して 1 周期ごとの膜厚の精度を向上させた。その結果、各膜厚に応じたサテライトピークから 1 周期の厚みを求めると、ZnO/MgZnO = 4 nm/5 nm の膜厚制御でシミュレーションと同じ厚さであることが分かった。これは、QCM 膜厚計を用いたプログラム操作により基板側から表層までの厚さを精密に制御できた結果であるといえる。一方で、QCM 膜厚計の表示値と実際の堆積厚さの設定が厳密に一致しておらず、ZnO 膜の厚さによって設計値と実測値がずれていた。

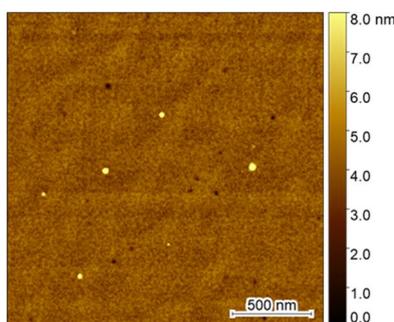


図 5a-7 ZnO/MgZnO = 4 nm/5 nm の設計で作製した超格子膜の表面 AFM 像。

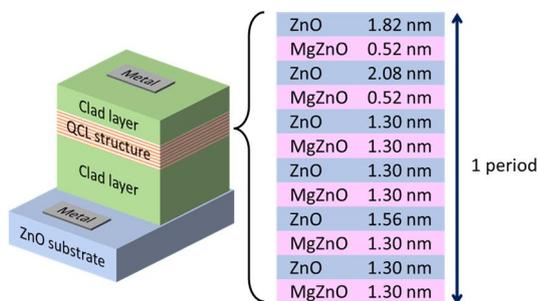


図 5a-8 ZnO-QCL デバイスの全体構造の模式図および QCL 構造 1 周期の構成と厚さ。

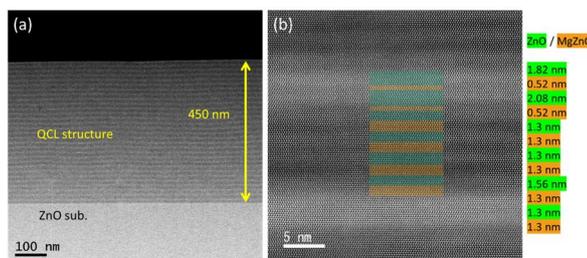


図5a-9 基板温度500°CでZnO基板上にQCL構造 (ZnO/MgZnO) を30周期積層したときの断面STEM像。(a) QCL全体像。(b) QCL構造1周期の高倍率像と対応するZnO/MgZnOの設計値。

図 5a-7 に ZnO/MgZnO = 4 nm/5 nm で設計した超格子膜の AFM 像を示す。この条件は 1 周期の厚さが 9.78 nm であり、当初の設計値である 5 nm/5 nm の 1 周期分とほぼ同じ構造である。このサンプルは高角度側にもサテライトピークが鮮明に検出され、5 nm/5 nm のシミュレーション位置とほぼ一致していた。表面にはドロップレットやピットがあるものの粗さ (RMS) は 0.4 nm であり十分に平坦であった。

以前は、ZnO/MgZnO の量子カスケードレーザーを作製するため、ZnO/MgZnO の厚みが 1 : 1 の単純な超格子構造を作製して XRD のサテライトピーク位置から設計値通りに堆積されているか検証してきた。その結果、サテライトピークから得られた厚さは設計値とずれており、2 次イオン質量分析法 (SIMS) を用いた深さ方向の元素分布分析より表層ほど 1 層の厚みが段階的に薄くなっていることが分かった。これは堆積時にレーザーの出力が徐々に低下しているため、堆積レートも低下していることが原因であった。そこで最終的には、設計値の量子井戸構造をより高精度に積層するため、紫外線 (UV) レーザーを使用した堆積において水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) で堆積厚さを制御しながら ZnO と MgZnO の積層を試みた。

図 5b-8 に ZnO-QCL デバイスの全体図と 1 周期分の QCL 構造を示す。ZnO 基板上的クラッド層には高品質な QCL 構造を堆積するため Ga をドープした GaMgZnO を用いて数十 μm の厚さを想定している。QCL 構造の上層側クラッド層には片側プラズモン導波路として金属を堆積し、金属電極を蒸着した状態を最終的な構造とした。QCL 構造は 1 周期 12 層からなる ZnO/MgZnO を 30 周期繰り返した。

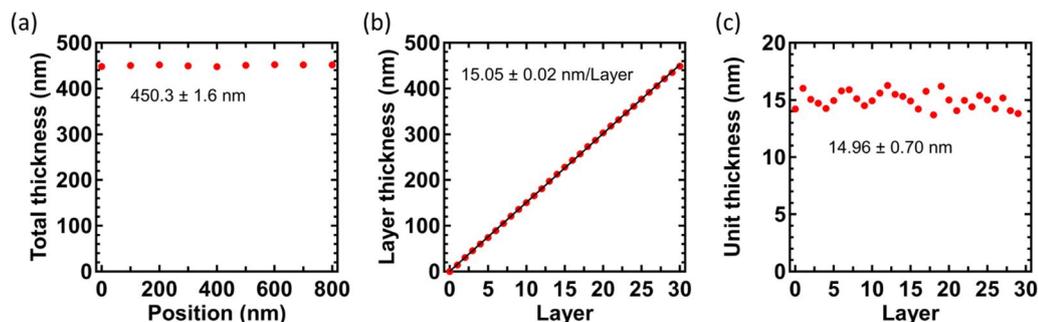


図 5a-10 断面 STEM 像から求めた (a) QCL 構造全体の厚み。 (b) QCL 構造 1 周期ごとの積算厚み。 (c) QCL 構造 1 周期ごとの厚み。

従来の製膜では事前に単膜を堆積し、単位時間当たりの膜厚から堆積レート一定とみなして時間制御で厚さを制御してきた。しかし、実際には製膜時間とともにレーザー出力がわずかに低下し、ターゲットの回転により照射面が変わるため堆積レートは徐々に低下しバラつきが生じる。そのため、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) を用いてリアルタイムで堆積レートの微小な増減をモニタリングし、設計値の厚さまで制御するツールとして利用することで 1 層の厚みおよび繰り返し精度の向上を図った。図 5a-9 に基板温度 500 °C で ZnO 基板上に QCL 構造を 30 周期堆積したときの断面 STEM 像を示す。ZnO 基板上へ堆積させた QCL 構造は ZnO と Mg_{0.2}Zn_{0.8}O による 30 周期分のコントラスト差が鮮明に確認できた。1 周期 12 層 (Mg_{0.2}Zn_{0.8}O / ZnO, 1.3 / 1.3 / 1.3 / 1.56 / 1.3 / 1.3 / 1.3 / 1.3 / 0.52 / 2.08 / 0.52 / 1.82 nm) で構成された構造を 30 周期堆積した多層膜は ZnO 基板に対して平坦に堆積されていた。図 5a-9 (a) に示した量子カスケード構造全体の水平方向に対する平均厚さを測定すると、図 5a-10 (a) に示すように平均厚みが 450.3 nm となった。さらに、図 5a-9 (b) に示した高倍率の STEM 像から 1 周期の厚さ (15.6 nm、原子 60 個) を測定すると、画像内では原子が 58 個で平均の厚さが 14.96 nm となり、設計値に対して非常に精度の高いナノメートルオーダーの堆積が実現していた。この堆積精度は、図 5a-10 (b) に示す 1 周期ごとの積算厚みから 1 周期ごとに精度よく堆積されていることが分かる。また、30 周期の各厚みを比較した場合も図 5a-10 (c) に示す通り、基板界面から表層まで均一に堆積することができた。従来の時間制御で積層した場合、表層側ほど経過時間とともにエネルギー出力が低下することで堆積レートが減少していくため断面像から見たときの厚さが徐々に薄くなっていた。一方で、膜厚計を利用す

るとレーザーのエネルギー出力が低下したとしても設計値まで堆積時間を自動調整できることから原子層レベルでの繰り返し制御が大幅に改善された。

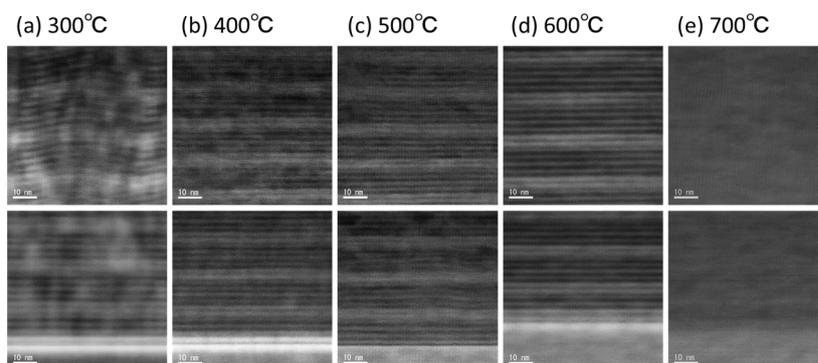


図5a-11 各基板温度で ZnO 基板上に堆積した QCL 構造の断面 STEM 像。(上段) 中間層、(下段) QCL 構造/ZnO 基板界面。

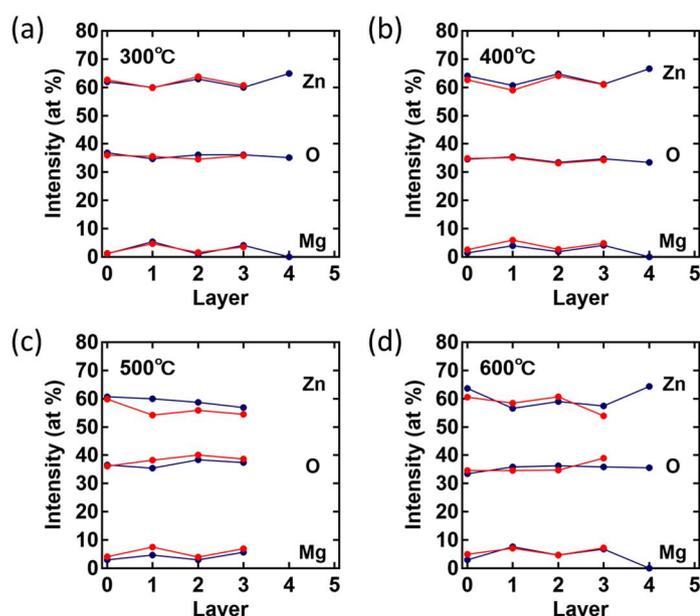


図5a-12 QCL構造1層ごとのEDS分析。赤線：中間層、青線：QCL構造/ZnO基板界面（Layer4はZnO基板）。

図 5a - 11 に基板温度を 300 °C から 700 °C に変えて QCL 構造を作製したときの断面 STEM 像を示す。基板界面では水平方向に堆積されているが、温度が低いほど 1 層あたりの厚さが均一でないことが分かる。特に、300 °C は中間層で層全体に歪みが生じながら堆積されていた。表層まで均一な厚さを保ちながら積層可能な温度は 400 °C から 600 °C であり、700 °C では ZnO および MgZnO が一様に斑状となって混ざり合っていた。

図 5a - 12 に 300 °C から 600 °C における QCL 構造 1 層ごとの EDS による元素分布分析結果を示す。Mg の濃度に注目すると、低温である 300 °C では ZnO 層が 1 ~ 2%、MgZnO 層が 4 ~ 5% であり、600 °C では ZnO 層が 4 ~ 5%、MgZnO 層が 7 ~ 8% であった。MgZnO 膜中の Mg 量は基板温度の高い 600 °C が多くドーピングされているため Mg の拡散も考慮する必要があるが、ZnO と MgZnO の差がいずれの条件においても同じことから数ナノメートルオーダーの厚さを EDS で測定している際の測定位置および X 線の侵入深さによる誤差も存在する。一方で、Mg_{0.1}Zn_{0.9}O のターゲット組成を用いて堆積した MgZnO 膜中の Mg ド

ープ量が相対的に少ない傾向にあった。図 5a-4 に示すように Mg が 10 % の ZnO ターゲットを使用すると得られた MgZnO 膜中の Mg 量は約 2 倍の 20 % 程度になることが分かっている。しかしながら、本 QCL 構造の 1 層における Mg 量はターゲットの Mg 量よりも相対的に低い値を示した。これは MgZnO 膜を堆積する基板が ZnO の単結晶であるため ZnO が優先的に成長しやすい可能性があり、Mg のドーパ量が少なかったと考えられる。QCL 構造は MgZnO 膜と ZnO 膜を交互に積層する関係上、組成傾斜膜のように Mg ドープにより歪んだ応力が逃げられる高さ方向の領域が存在せず、1 層が非常に薄いことから ZnO へ堆積するために常に Mg ドープ量がいままでの結果と比べて少ない傾向にあるといえる。

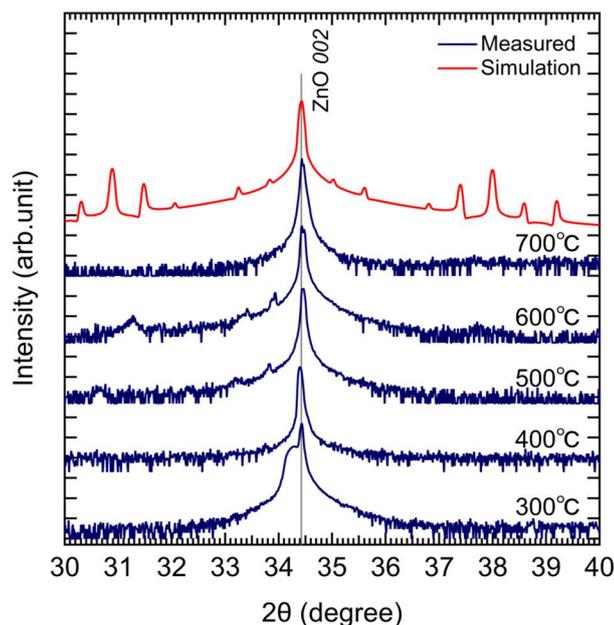


図5a-13 各基板温度で ZnO 基板上へ堆積した QCL 構造の XRD パターンとシミュレーション結果。

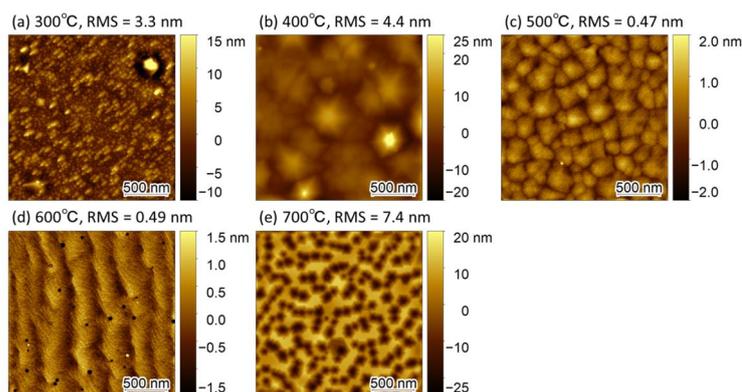


図5a-14 基板温度 (a) 300°C、(b) 400°C、(c) 500°C、(d) 600°C、(e) 700°C で ZnO 基板上へ堆積した QCL 構造の表面 AFM 像と表面粗さ。

得られた QCL 構造の最適な基板温度を調べるため XRD および AFM で超格子構造の評価と表面構造と粗さを評価した。図 5a-13 に基板温度 300 °C から 700 °C で作製した QCL 構造 / ZnO 基板の XRD パターンと設計値のシミュレーションを示す。基板温度 300 °C で作製した場合、シミュレーションにみられるサテライトピークが見えず、バルクのピークである低角側にブロードなピークが検出された。図 5a-11 に示した STEM 像では QCL 構造が確認

できるが、上層では水平方向に波打つ構造を示しているためと考えられる。また、図 5a-14 に示した各基板温度で作製した QCL 構造の表面を見ると、300 °C では微細な粒状として堆積しているため ZnO 基板のステップテラス構造を反映せずに成長していた。400 °C から 600 °C ではバルクのピークに加えて低角度側に鮮明なサテライトピークが検出された。これは図 5a-11 に示した STEM 像からもわかるように基板界面から表層まで QCL 構造が水平に堆積されていることと一致している。サテライトピークの強度は 400 °C、500 °C、600 °C の順に温度が高いほど強くなっている。これらの温度による結晶成長の違いを AFM により表面形態から詳しく観察した。400 °C では成長モードが ZnO の六方晶に由来する六角錐の島状へと変わり、島状成長した間隙部は結晶粒界となっている。500 °C では 400 °C に見られた結晶粒が小さくなり粗さも約 1/10 となり平坦な構造であった。600 °C で堆積すると単膜に見られたバンチングしたステップテラス構造が得られ、粗さも 0.5 nm 程度であることから QCL 構造に適した温度であるといえる。これらの表面像より、30 周期の堆積を繰り返した表面構造は ZnO の成長モードの違いを反映していた。700 °C では平坦な面に六角錐のピットが発生しており、断面 STEM 像で Mg が拡散していることから QCL 構造を作製するには不適當である。この 700 °C にみられる六角錐の面方位は AFM 像と断面 STEM 像により $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ または $\langle 11\bar{2}4 \rangle$ 方向と見積もられた。100 °C ずつの変化をみたとき、ステップテラス構造が得られた 600 °C の条件が適しているが、700 °C で六角錐のピットが発生しているため 500 °C ~ 600 °C の範囲においてより最適な条件があるといえる。

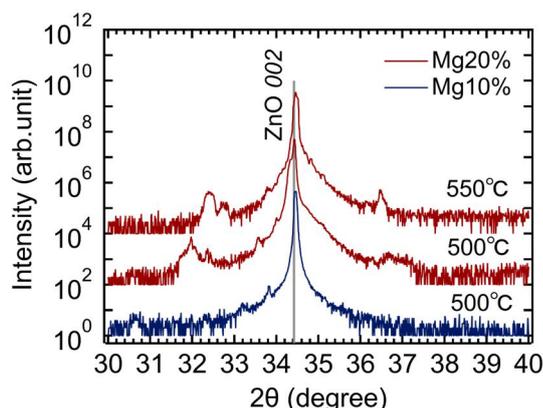


図5a-15 MgZnO 膜の堆積用ターゲットの Mg 組成を変えて各基板温度で ZnO 基板上へ堆積した QCL 構造の XRD パターン。

これまで MgZnO 膜を製膜する際は Mg 組成量 10 % のターゲット ($\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$) を使用してきた。Mg 組成を 10 % とした理由は、MgZnO 膜中の Mg 濃度がターゲット組成量の約 2 倍程度になることが明らかになっているためである。しかしながら、図 5a-12 の EDS の結果より、いずれの基板温度においても相対的に ZnO と MgZnO の Mg 量の差が小さいため MgZnO への Mg ドープ量が少ないと考えられる。そこで、Mg ドープ量を設計値である 20 % にするためターゲットの Mg 組成量も 20 % を用いて堆積を検討した。図 5a-15 に MgZnO 膜を堆積するターゲットの Mg 組成量を 20 % に替えて QCL 構造を積層したときの XRD パターンを示す。QCL 構造の厚さについては詳細に制御していないため、サテライトピーク位置については一旦考慮しないものとする。基板温度が 500 °C のとき、Mg 10 % のターゲットを用いて製膜した条件と比較すると、高角度側に高次のサテライトピークとみられるピークが検出された。QCL 構造表面がステップテラスとなっていた 550 °C で堆積すると、高角度側の低次ピークが鮮明に検出され、ピーク波形がよりシャープで強度の高いパターンを得た。これは MgZnO 膜中の Mg ドープ量が増えたことにより量子井戸中のバンドギャップ差が広がったためと考えられる。MgZnO 膜中の Mg 濃度は 100 nm ほどの厚い膜の分析結果を参照しているため QCL 構造のようなサブナノオーダーの膜ではターゲット組成と同じ量の Mg が堆積されていると考えられる。

図 5a-16 にサファイア基板上へ QCL 構造または 5 nm/5 nm の超格子構造を 80 周期堆積したときの (a) 垂直および (d) 水平入射時のラマンスペクトルを示す。比較として ZnO 基板のスペクトルを並べた。垂直方向からの入射では 100 cm⁻¹ 付近に E_{2L} (図 5a-12(b))、440 cm⁻¹ 付近に E_{2H} のピーク (図 5a-12(c)) が得られた。100 cm⁻¹ 付近に見られた E_{2L} モードは ZnO 由来であるが、ZnO 膜中の Zn が軽元素である Mg に置換されると振動数が高くなるため高波数側にシフトすると考えられる。そのため、高波数側にみられるショルダーなピークは MgZnO 膜と推定される。E_{2L} モードはその他のモードと異なり、低波数側で圧縮応力、高波数側で引張応力にそれぞれシフトすることが知られている。そのため、QCL 構造のサンプルは ZnO 膜に引張応力、MgZnO 膜に圧縮応力が生じていると考えられる。80 周期の超格子サンプルについては MgZnO 層の Mg 量が QCL 膜と同等であると考えたと応力が逆転していると推察されるが、図 5a-12 の結果から述べたように数ナノメートルオーダーの MgZnO 膜は Mg 量が少ない可能性があるため詳細に調べる必要がある。440 cm⁻¹ 付近の E_{2H} モードは ZnO に対して大きく高波数側にシフトしているため分離できず、ZnO と MgZnO の信号が重なっていると考えられる。この高波数側へのシフトの原因は MgZnO 膜の Mg ドープおよび圧縮応力と推察される。また、80 周期堆積した超格子構造のみ観測された 380-390 cm⁻¹ に存在するブロードなピークは、ZnO における (0001) 面の測定において禁制なモードであるため堆積時の面方位が異なっている可能性が考えられる。断面方向から入射した場合、100 cm⁻¹ 付近に E_{2L} (図 5a-12(e))、380-390 cm⁻¹ 付近に A₁(TO) のピーク、410-420 cm⁻¹ 付近に E₁(TO) のピーク、440 cm⁻¹ 付近に E_{2H} のピーク (図 5a-12(f)) が得られた。このうち各モードについては垂直入射と同様に MgZnO 膜が ZnO 膜より高波数側にシフトしている結果となった。380-390 cm⁻¹ 付近の A₁(TO) は c 軸方向の振動モードであり、ZnO のピーク幅がもともと大きいため ZnO と MgZnO が重なっていると考えられる。

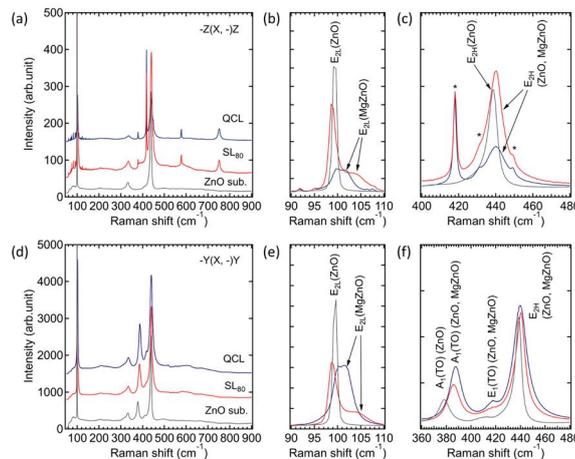


図 5a-16 Al₂O₃ 基板上へ QCL 構造または 5 nm/5 nm の超格子構造を 80 周期堆積したときの (a) 垂直および (d) 水平入射時のラマンスペクトル。(b, c) は (a)、(e, f) は (d) の各スペクトルのピーク位置の拡大図を示す。図中の (X, -) は入射光と散乱光の偏光方向を示し、散乱光の偏光子なしを意味する。* は Al₂O₃ 基板由来のピークを意味する。

参考文献

[5a-1] A. Ohtomo et al. *Appl. Phys. Lett.* (1998).

(5b : エスシーティー(株)担当) 研究方法

要素課題(5)に記載した QCL の最適設計、積層層の原子層レベル精度での厚さと組成の制御、基板表面準備法の開発、デバイス製作プロセスの設計・開発を実現するため、以下を実施する。各 QCL 構成相の物性を新たに実測評価してそれを基に QCL を設計する。具体的には、リーク抑制に必要な結晶欠陥・界面欠陥の制御を研究する。各 QCL 構成相の物性を新たに実測評価してそれを基に QCL を設計する。設計された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層 (MQW) については、原子層レベルで平坦な基板表面の前処理法の研究、原子層レベルでの厚さと組成の制御条件の研究を実施する。

具体的には、エスシーティー株式会社の研究員が、分担・協力機関に赴き、ZnO 薄膜形成と QCL 開発を開始する。EU の ZnO 量子デバイス研究プロジェクト ZOTERAC の成果を踏まえ、量子デバイス設計や成長条件についての情報を得て、デバイス設計研究の加速を図る。さらに、ZnO 系 QCL 開発に向けた具体的なプロセス最適化についての試験を実施する。

(5b : エスシーティー(株)担当) 研究成果

本項目では ZnO 系 QCL 構造のシミュレーションを設計したのち、ZnO/MgZnO 超格子を作製してその評価を実施してきた。酸化亜鉛 (以下 ZnO) は、3.37 eV とバンドギャップが広い直接遷移透明半導体である。ZnO の LO フォノンエネルギーは 74 meV であり、これは GaN の 90 meV の値に匹敵し、室温での QCL 動作の可能性がある。基本的なデバイス構造は、図 5b-1 に示したものが想定されているが、1 層は数 nm オーダーとなっている。この厚さは、最初に実用化しているヒ化物系 QCL の 1/10 程度の大きさになっており、プロセスが格段に難しくなることが想定される。また、ZnO 自体が典型的な不定比化合物であるため、キャリアの制御が非常に難しくなってくる。

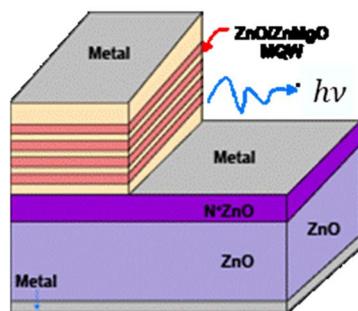


図 5b-1 想定されるデバイス構造とその基本となる量子井戸。

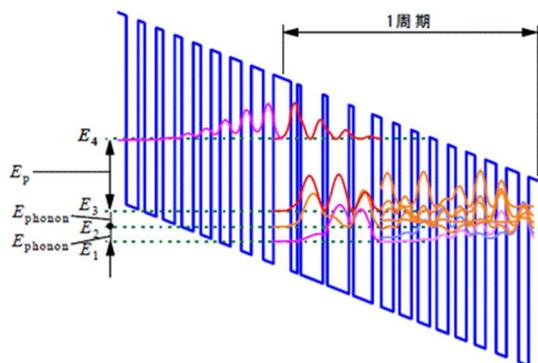


図 5b-2 QCL における波動関数 (の絶対値の 2 乗)。

QCL については、電子のコヒーレンス長（平均自由行程）を考慮して、局所的な波動関数を求めた。図 5b-2 には QCL の両側で波動関数が減衰していることを踏まえた波動関数の絶対値の 2 乗は電子の存在確率を示している。中赤外（4 μm～8 μm）の QCL ではフォノンエネルギーによる散乱が速いことを利用して、3 準位あるいは 4 準位レーザーとし、反転分布の形成を可能にしている。図 5b-2 の例では E4→E3 に遷移した電子は速やかに E3→E2→E1 へと遷移し、[E4 の電子密度>E3 の電子密度]という反転分布が形成される。フォノンエネルギーが大きい ZnO QCL をデザインするにあたっては、このフォノンエネルギーの活用に関して検討する必要がある。

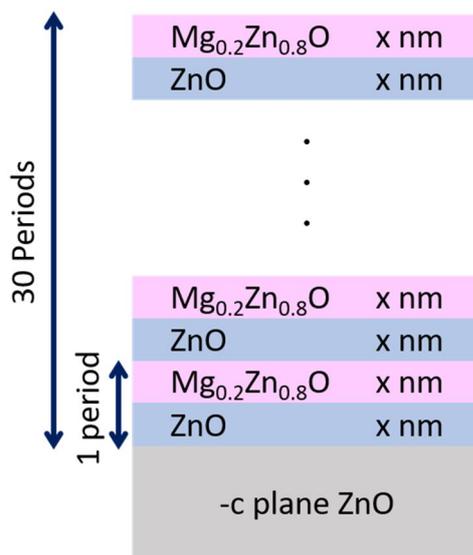


図 5b-3 ZnO/MgZnO 超格子構造の模式図。

ZnO 系 QCL の実現化を目指すため、これらの積層膜のシミュレーション結果をもとにパルスレーザー堆積（PLD）装置を用いて ZnO/MgZnO の超格子膜を作製し、フォトルミネッセンス（PL）装置などで光学特性を評価した。図 5b-3 に ZnO/MgZnO 超格子薄膜の模式図を示す。超格子膜を作製する際の基板は -c 面の ZnO を 1150 °C で 3 時間アニール処理し、原子レベルで平坦に制御したものを使用した。超格子膜の厚さは ZnO:MgZnO = 1:1 となるよう交互に製膜し、各膜厚は $X = 1.5$ から 7 nm に設計した。ZnO と MgZnO が 1 層ずつ製膜された構造を 1 周期としてすべての条件で 30 回繰り返し積層した後、XRD を用いて超格子薄膜の結晶構造を評価した。

図 5b-4 に ZnO 基板上へ積層した ZnO/MgZnO 超格子膜の XRD および X 線反射率 (X-Ray Reflectivity: XRR) パターンを示す。XRD のパターンからは、設計した膜の厚さが厚くなるほど ZnO のピーク寄りにサテライトピークがシフトしていることが確認された。図 5b-2 と比較すると、設計通り超格子の周期を制御できていると言える。サテライトピークの形状がシャープであるため超格子構造特有の性質を顕著に持つことが期待できる。加えて、XRR によるパターンからも超格子由来のピークが検出された。このピークは膜厚が厚くなると低角側に検出され短周期となっているため、図 5b-2 に示したシミュレーションの結果ともよく一致している。

図 5b-4 の XRD パターンから得られたサテライトピークを用いて算出した膜厚と設計値の膜厚との関係を図 5b-5 に示す。この膜厚は、ZnO のピークおよび両端のサテライトピーク位置を利用してブラッグの式を整理した (5b-1) 式に代入して求めた。

$$d = \lambda / (2(\sin\theta_A - \sin\theta_B)) \quad (5b-1)$$

超格子の膜厚を 3 nm から 6 nm に設計して作製した結果、設計値に対してすべての膜で約 1 nm 薄い構造となっていた。この厚さは XRD と XRR のシミュレーション結果から得られたピーク位置ともよく一致している。膜厚が薄くなった要因としては、製膜時にレーザーの出力値が徐々に低下していくことや蒸着源の表面にコンタミが生じることで製膜レートが低下していることが考えられる。

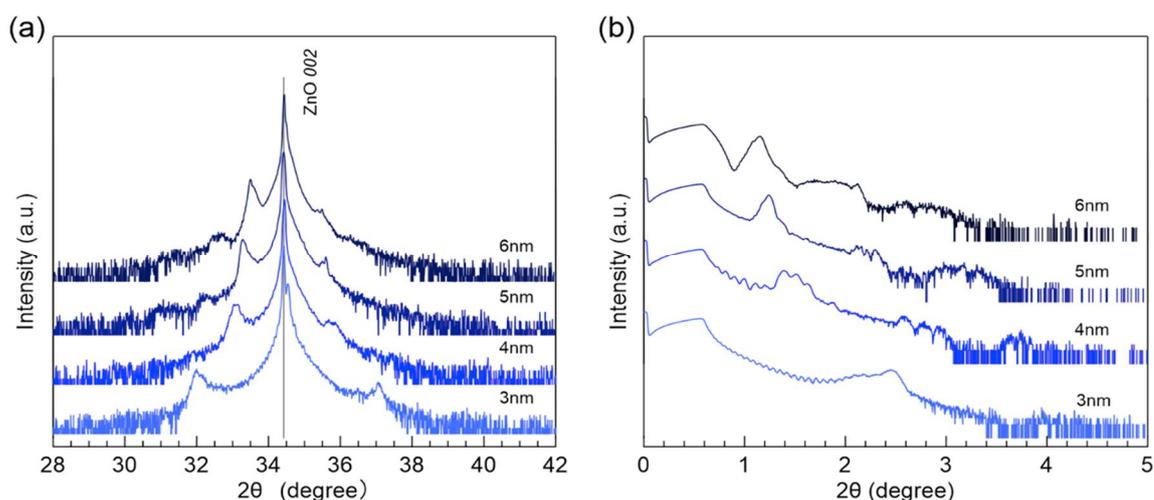


図 5b-4 ZnO 基板上へ積層した ZnO/MgZnO 超格子膜の (a) XRD および (b) XRR パターン。図内の数値は ZnO/MgZnO の膜厚を示している。

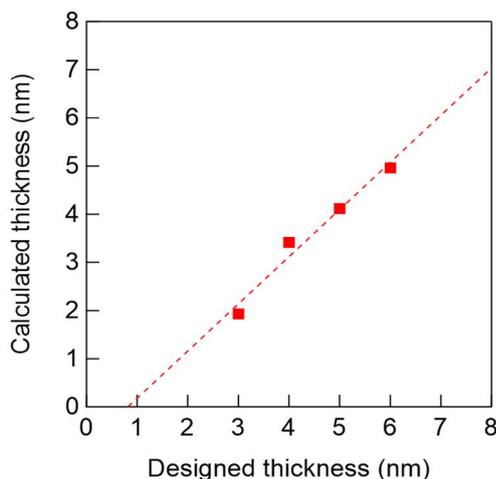


図 5b-5 XRD のサテライトピークから算出した超格子膜の膜厚と設計値との関係。

コンビナトリアルレーザー MBE 法によって得た ZnO/MgZnO 超格子の光学評価を行った。バンドギャップが 3.3 eV の ZnO と 4 eV の MgZnO の超構造を堆積することで、電子の閉じ込め効果によるサブバンドギャップが発生し、その準位に由来する発光現象を観測することができる。このような発光は一般的にフォトルミネッセンスの測定から検出することができる。これまでの報告例では、サファイア基板上、または ScMgAlO₄ 基板などの薄膜と異なる基板材

料の上に堆積された超構造において発光特性が報告されている。一方、本研究では ZnO 基板を利用して超格子の作製を行っているため、もし発光現象を観測しても、薄膜と基板の発光を分離することが難しくなる。そこで、フトリフレクタンス法というユニークな評価方法を用いて超構造の生成によって発生するサブバンドギャップ準位の精密測定を行った。測定の概要を図 5b-6(a) に示す。薄膜試料にモノクロランプを用いて単色光を照射し、反射光を測定する。さらに、チョッパーを介してレーザーを間欠照射することで、反射信号が変化し、その反射光の強度の微分変化をロックインアンプで検出する手法する測定方法になる。反射光の微小信号を変化から、サブバンドギャップ準位や超構造の生成によって発生する新たな準位を計測することができる。

図 5b-6(b) に、 $[(\text{ZnO})_x(\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O})_x]_{30}$ の超格子サンプルのフトリフレクタンスを室温で測定した結果を示す。トータル周期が 30 周期を下回る場合、フトリフレクタンス測定の結果に基板の成分が観察されることがわかったため、本実験ではトータル 30 周期として超格子の堆積を行った。また、ZnO、 $\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ の周期 x はそれぞれ $x=4$ uc (unit cell)、8 uc、12 uc として 1 つの基板上に、3 つの超格子を集積して作製した。 $x=4$ uc、8 uc、12 uc のどのサンプルにおいても、バンドギャップである 3.3 eV 付近において、エキシトンの発光と思われる変化が観測された。スペクトルの形を見ると、 $x=4$ uc のデータと $x=8$ uc、12 uc の 2 つのデータにおいて形が大きく変化していることがわかる。 $x=4$ uc の試料では電子が量子井戸に閉じ込められることでサブバンドギャップの準位が発生し、3.42 eV 付近に上に凸のピークが観察されていることがわかった。一方で、 $x=8$ uc、12 uc の 2 つのデータでは、周期が広い場合量子閉じ込めによる準位は発生していなかった。3.42-3.45 eV 付近に下に凸のブロードなピークが観察された。GaAs/AlAs の超格子の報告例とも比較すると、このピークは超格子の電子と重い正孔のミニバンド分散によるピークだと考えられる。

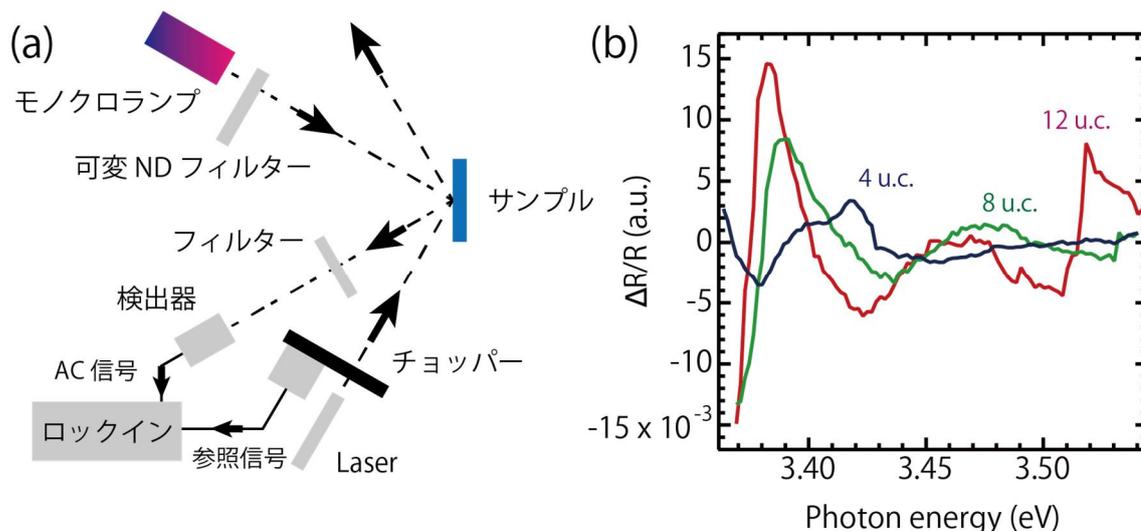


図 5b-6 (a) フトリフレクタンス測定の概要。
(b) ZnO/ $\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ 超格子のフトリフレクタンス測定の結果。

図 5b-7(a) および (b) に加熱処理によりステップテラス構造を持つ $+c$ および $-c$ ZnO 基板の AFM 像を示す。線分析で $+c$ 面の ZnO 基板のステップ高さを評価したところ、RMS は 0.5~1.3 nm であり、1 分子から 2 分子相当の厚さであった。一方、 $-c$ 面は 0.5 nm であり、1 分子層の高さを持つ表面が広範囲にわたって形成されていた。平坦化した $-c$ 面 ZnO 基板を 500 °C に加熱して 1 時間 PLD によって ZnO 薄膜を堆積したときの表面 AFM 像を図 5b-7(c) に示す。表面は基板全体に堆積していることから FM モード (層状成長機構) で成長していた。基板温度を 500 °C で堆積したときの ZnO 膜の表面粗さは 0.28 nm と非常に小さく、基板のテラス幅と一致するステップ構造が観察されている。このテラス幅の平面はステップテ

ラス方向に対して垂直に数 10 nm 間隔で <1.0 nm の原子層レベルでステップ状になっており、XRD においても鮮明なフリンジが見られた。基板温度を 550 °C にすると微細なステップテラス形状はよりシャープに成長しており、この基板温度までに堆積した薄膜は基板の表面粗さと同様であった（図 5b - 7(d)）。また、この基板温度以上で堆積した膜表面には無数の微細なピット（黒い点）が観察され、XRD でフリンジは見られなかった。基板温度を 600 °C に上げると表面粗さはバンチングしたステップ構造により表面荒さは 0.44 nm と大きくなった（図 5b - 7(e)）。この温度では、基板温度の上昇に伴い微細なピットが六角錐状に成長していた。基板温度を 700 °C にすると表面に ZnO の結晶構造に由来する深さ 40 nm 以上の六角錐の晶癖が無数に存在していた（図 5b - 7(f)）。これは、600 °C ~ 700 °C にかけて ZnO 薄膜の成長が FM モードから VW モード（島状成長機構）へ変化しており、この影響で表面粗さは 10 倍以上に増加した。

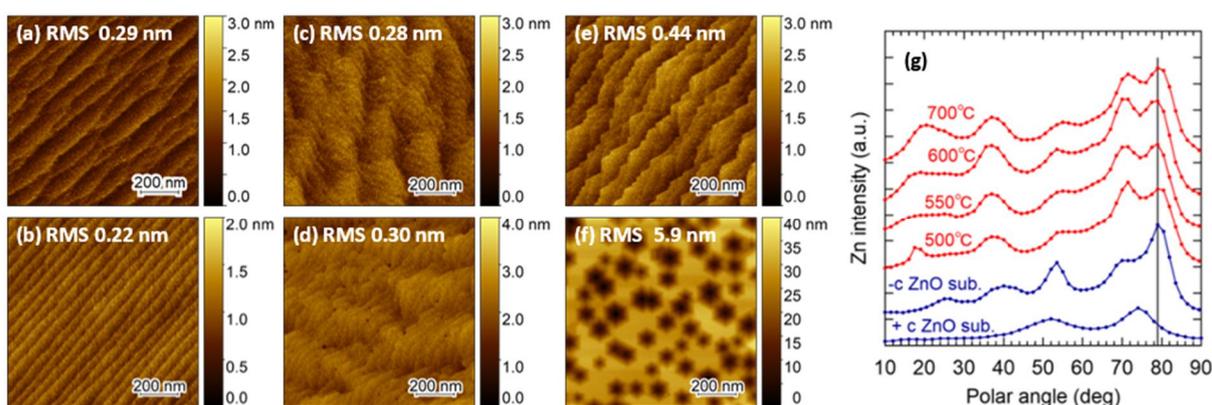


図 5b-7 (a) 1150°Cの熱処理により平坦化した+c 面、(b)-c 面 ZnO 単結晶基板の AFM 像。(b) の -c 面上に基板温度 (c) 500 °C、(d) 550 °C、(e) 600 °C、(f) 700 °C で堆積した ZnO 薄膜の表面 AFM 像。(g) + c 面および -c 面 ZnO 単結晶基板と各基板温度で堆積した ZnO 薄膜表面の Zn 強度の極角依存性。

図 5b - 7 (g) に ZnO 基板と ZnO 薄膜試料の同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) の結果を示す。既報において ZnO のシミュレーション結果より、-c ZnO は 70° と 79°（1 層目と 2 層目）に結晶の深さ方向に対する後方散乱ピークを持つことが報告されている。本結果においても ZnO の極性はこの散乱ピークの強度によって判別した。500 °C で堆積した ZnO 薄膜の表面は 72° と 79° に最大ピークが検出された。このピークが検出されたことにより ZnO 薄膜は O 面であることが分かり、膜の成長方向は基板と同じであった。ZnO の極性は基板温度 700 °C まですべて 79° にピークが検出されていることから、すべてのサンプルは -c 面に成長していることが確認できた。一方で 70° 付近のピークは基板よりも薄膜の方が鮮明となっている。これはアンリッチな Zn 表面であるために、薄膜に比べて第 1 層の秩序が悪い可能性を示している。

ZnO 単膜の成長方向が基板面と同じ方向であることを確認できたため、ZnO 基板上へ ZnO/MgZnO 多層膜を積層した。図 5b - 8(a) に ZnO/MgZnO 多層膜の断面 TEM 像を示す。得られた多層膜は全体の厚みが約 165 nm であり表層側ほど薄くなっていた。これは、製膜時のレーザーパワーがわずかに減少している影響であるが、主な原因は時間経過に伴う製膜レートの低下であると考えられる。本条件では事前の製膜結果で厚さと堆積時間から堆積レートを算出して照射数を決めているが、QCL を作製するときには精密な厚さが要求されるため、QCL 膜厚計や RHEED 振動による堆積厚みを制御したアプローチが必要となる。図 5b - 8(b) に ZnO 基板の収束電子回折 (CBED) パターンを示す。ZnO は構成原子である Zn と O の原子散乱因

子の差がやや離れているため $[0002]$ と $[000\bar{2}]$ の回折パターンの違いから極性を判定できる。 $-c$ 面のシミュレーション結果 (図 5b - 8(c)) と比較すると $[0002]$ の濃淡分布および $[0000]$ と $[000\bar{2}]$ の縦縞形状が良く一致しており、極性が $-c$ 方向に成長していることが分かる。同様に、 ZnO 層 (図 5b - 8(d)) の回折パターンを比較すると ZnO 基板と同じパターンが得られた。細かなパターンの違いは分析に用いるために加工したときの薄片サンプル厚さによるものである。さらに、図 5b - 2f に示した MgZnO 膜においてもシミュレーションの CBED 回折パターンから $-c$ 面に成長していることが明確になった。この結果は CAICISS の結果とも一致している。以上のように、ウルツァイト構造を持つ ZnO および MgZnO においては、少なくとも $-c$ 面上への成長では極性が保存されることを意味しており、デバイス設計上、一つの懸念点が払拭されたことを意味している。

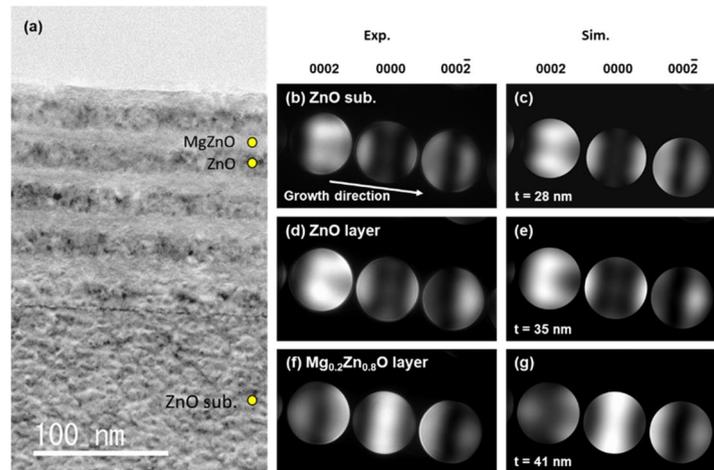


図 5b-8 (a) ZnO/MgZnO 多層膜の断面 TEM 像。図中の黄色い点は CBED の測定場所を示している。CBED による (b) ZnO 基板、(d) ZnO 層、(f) MgZnO 層の収束電子回折パターンと (c) ZnO 基板、(e) ZnO 層、(g) MgZnO 層のシミュレーション回折パターン。左下に示した数値はシミュレーションから得られた計算上の薄片状に加工したときのサンプル厚さを示している。

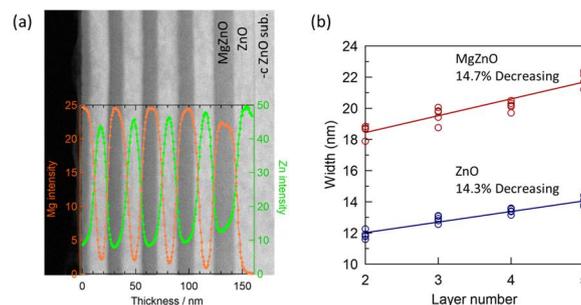


図5b-9 (a) ZnO/MgZnO 多層膜の断面 HAADF 像。像内のグラフは SIMS 分析により多層膜中の Mg および Zn 強度を示す。(b) SIMS から求めた ZnO および MgZnO 各層の厚み。層の番号は表面側から基板側に向かって1から5とした。

図 5b - 9(a) に ZnO/MgZnO 多層膜の断面の高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 (STEM-HAADF) 像と SIMS で分析したときの深さ方向の Mg および Zn 強度を示す。基板温度 500°C 堆積した多層膜の界面は鮮明に維持されており、原子レベルで規則的に配列していることが確認できた。SIMS 分析の結果からも MgZnO 層で Zn 強度が減少しており、HAADF 像の深さ方向に対しても対応していた。この強度から求めた各層の厚さを図 5b - 9(b) に示す。

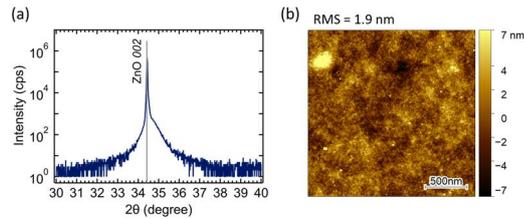


図 5b-10 ZnO 基板上へ堆積したクラッド層の (a) XRD パターンと (b) 表面の AFM 像。

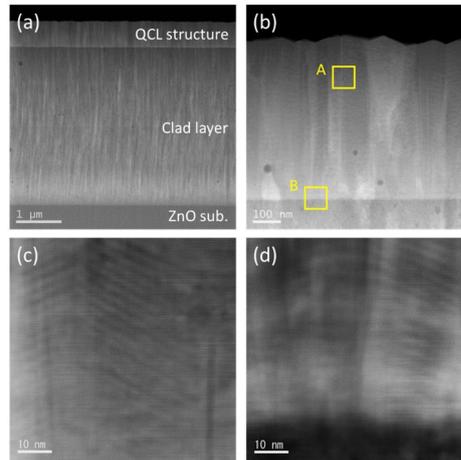


図5b-11 QCL構造／クラッド層／ZnO基板全体の (a) 断面STEM像、(b) QCL構造全体の拡大像、(c) QCL構造中間層A部の高倍率像、(d) QCL構造下層B部の高倍率像。

HAADF 像からもわかるように表面側ほど各層の厚さが薄くなっており、その減少割合は最表面を除いて ZnO、MgZnO 膜共に 14% であった。多層膜は予め単膜を堆積したときの製膜時間と厚さから求めた各層の製膜レートを用いて作製している。堆積レートは一定として照射回数（堆積時間）を設定していたが、両者の減少割合が近いことを考慮するとレートが徐々に低下していると推測される。超格子膜や量子カスケードレーザー構造の作製には Å オーダーの高精度な膜厚制御が必須であるためレートを管理しながら堆積時間を調整する必要があることが分かった。

以前はレーザー発光部である活性層の積層を優先に ZnO 基板上へ直接堆積し、薄膜の極性方向や熱処理温度による拡散の影響を評価してきた。一方で、量子カスケードレーザーを作製するためには QCL 構造の上下をはさむクラッド層が必要不可欠である。そのため、最終的には図 5a-8 に示すデバイス構造へ修正を行い、実際にクラッド層を堆積した上に QCL 構造を作製し、その評価を行った。理論計算によるクラッド層の理想的な厚みは数十 μm であるが、本製膜装置における堆積レートは 100~140 nm/h で厚膜化に時間を要するため 1 日 8 時間を 4 日間堆積して 3 μm の厚さとした。クラッド層の堆積に使用したターゲットの組成は MgZnO へ Ga を 1% 加えた $\text{Ga}_{0.01}\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.89}\text{O}$ を用いた。

図 5b - 10 に ZnO 基板上へクラッド層を堆積したときの XRD パターンと表面の AFM 像を示す。クラッド層のピーク位置は Mg ドープの影響により ZnO のバルク (34.42°) に対して高角度側 (34.65°) へシフトしているため ZnO 基板に対して垂直な c 軸方向に成長していることが分かる。段差計で測定したクラッド層の厚さは約 3.5 μm と十分な厚さであるが、ピーク形状が非常にブロードで強度もバルクの 1/600 程度のため膜内部の歪みが大きいと考えられる。また、クラッド層の表面は微細な粒状が成長しており、凹凸構造やドロップレットが見られるものの $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ で RMS が 1.9 nm であった。堆積時間が長く、断続的な製膜であることを考慮すると平坦な構造が維持されているといえる。

図 5b-11 に ZnO 基板上にクラッド層を堆積したのち QCL 層を形成したときの断面 STEM 像を示す。クラッド層は 4 日間断続的に製膜しているため、層内に 3 つの界面が見られた。クラッド層と QCL 構造の界面は平坦であり、クラッド層は平坦に堆積することができた。しかしながら、QCL 構造は中間部付近から層が屈折するなどしてひずみが生じ、表面は凹凸が発生していた。この原因は、断面 STEM 像に見える同一層中のコントラスト差や高倍率像の QCL 構造の屈折から結晶成長中にずれや回転に伴う歪みが発生している影響と考えられる。この結晶成長の歪みはクラッド層のコントラスト差に見られる歪みを受け継いで発生していた。QCL 層を平坦に堆積できなければレーザー発光は困難なため、クラッド層の結晶成長について詳細に評価した。

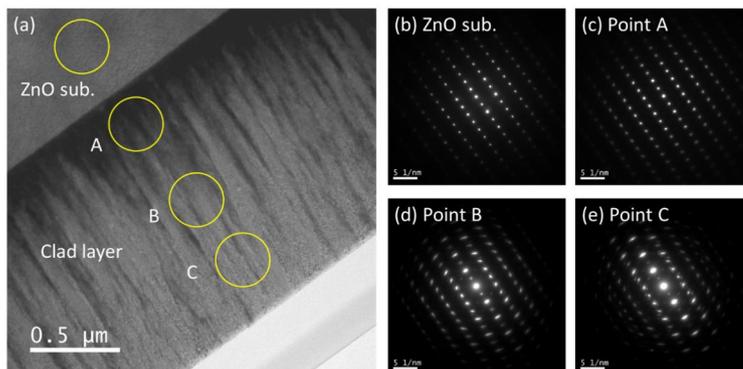


図5b-12 (a) クラッド層/ZnO基板の断面STEM像。(b) ZnO基板およびクラッド層の(c) 下層部、(d) 中層部、(e) 表層部の制限視野電子回折像。

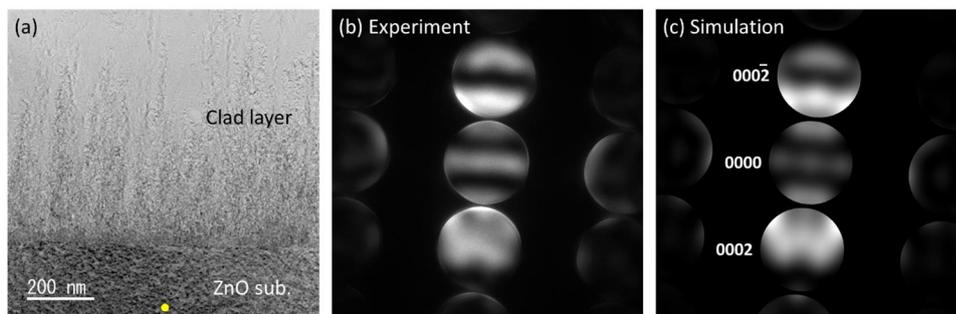


図5b-13 (a) クラッド層/ZnO基板界面の断面STEM像。(b) ZnO基板(黄点部)の収束電子回折像。(c) シミュレーションによる収束電子回折像。

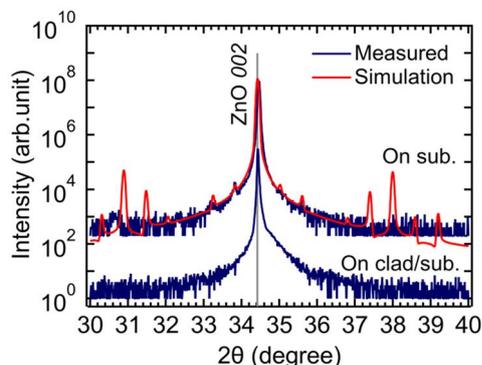


図 5b-14 ZnO 基板上とクラッド層/ZnO 基板上へ QCL 構造を堆積したときの XRD パターンとシミュレーション。

図 5b - 12 に断面 STEM 像に対して制限視野電子回折を示す。ZnO 基板および QCL 構造の深さ方向に対して 3 点の制限視野電子回折を行ったところ、ZnO 基板および製膜初期の基板界面に近いクラッド層では鮮明なスポットパターンが得られた。一方で、中間層と表層側ではスポットパターンではあるもののやや円弧状に伸びている。これは下層から中間層にかけて歪みながら c 軸成長しているためと考えられる。クラッド層の断面像には成長方向に対してコントラストの異なる縦状の筋があり、回転や歪みに由来していることを示している。図 5b - 13 にクラッド層を堆積した ZnO 基板の収束電子回折を示す。測定結果とシミュレーション像との比較により ZnO 基板が $-c$ 面であることが分かる。クラッド層にも深さ方向に対して複数の領域で収束電子回折を試みたがいずれの場所においても鮮明なパターンが得られなかった。ZnO 基板に近い下層では $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 入射の回折パターンが得られたが、電子線の透過方向に対して構造が均一でない（結晶の回転、傾斜、歪みなど）ため鮮明なパターンが得られなかった。中層以上では方位がかなり乱れており、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 入射条件のみの回折パターンが得られなかった。サンプル片を薄くして測定すると重なりが減るため、観察場所を選ぶことで $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ のパターンは得られるが、歪みなどの影響とサンプル片が薄すぎて判定が困難な状況であった。

図 5b - 14 に ZnO 基板上またはクラッド層 / ZnO 基板上へ QCL 構造を堆積したサンプルの XRD パターンを示す。ZnO 基板上に直接 QCL 構造を堆積した場合、シミュレーションのサテライトピーク位置と一致したピークが検出された。ZnO のバルクよりも高角度側のピークは鮮明ではなかったが低角度側は強度の強い 1 次、2 次、5 次に相当するピークが得られた。一方、クラッド層を介して QCL 構造を堆積させるとサテライトピークは得られず、図 5b - 1 に示したクラッド層に由来する高角度側へのショルダーピークのみであった。この結果は、クラッド層が回転や傾斜、歪みを持ちながら成長しているため鮮明な電子線回折像が得られないことと一致している。

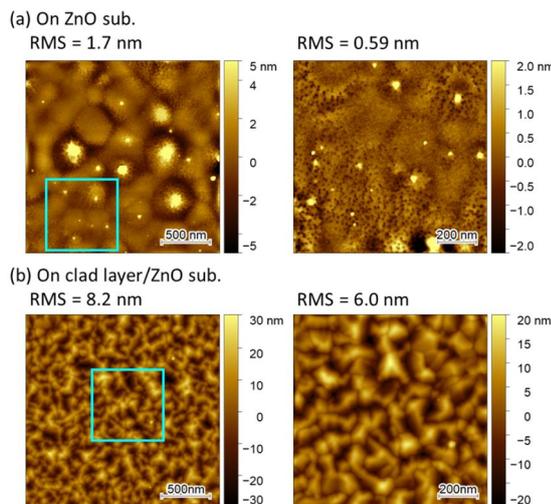


図 5b-15 (a) ZnO 基板上と (b) クラッド層 / ZnO 基板上へ QCL 構造を堆積したときの表面 AFM 像と表面粗さ。右図は左図青枠部の高倍率像。

図 5b-15 に QCL 構造の表面 AFM 像を示す。ZnO 基板上へ直接 QCL を堆積すると島状成長に伴う数百ナノメートルオーダーの結晶粒界が観察された。一部の粒界は数ナノメートルの突起状に成長しているため表面粗さは 1.7 nm とやや大きくなった。突起のない領域を拡大すると表面粗さは 1 nm 未満であったが、図 5a - 11(d) の 600 °C で堆積した QCL 構造の表面にみられる逆六角錐の初期発生状態とみられる微細なピットが無数に観察された。一方、クラッド層を介して QCL 構造を堆積した場合、ZnO 基板上に直接堆積したときに比べて表面粗さが 5~10 倍大きくなっていった。この粗さは図 5b - 2(b) の断面 STEM 像にみられる表層の屈曲した構造と一致しており、拡大すると表面全体が結晶構造の歪みに起因してポリゴニゼーション化していた。QCL 構造の表面粗さがクラッド層より大きい理由は ZnO および MgZnO

の数ナノメートルオーダーの薄膜を数百回積層しているため容易にクラッド層で生じた回転、傾斜、歪みを吸収して成長するためと考えられる。それゆえ、QCL のデバイス構造を作製するためには歪みのないクラッド層の堆積が必要となる。今回作製したクラッド層は断続的に製膜したためその界面が歪みの起点となる可能性も考えられるが、ZnO 基板界面近くのクラッド層を CBED で評価した際、鮮明なパターンが得られていないため製膜初期から歪みを持って成長していると示唆される。このことから、平坦な QCL 構造を得るために高品質なクラッド層の堆積が必要不可欠であることが分かった。

図 5b-16 に Al_2O_3 基板上へクラッド層を堆積したときの (a) 垂直および (d) 水平入射時のラマンスペクトルを示す。偏光測定時の変更条件はポルトの表式に従って表記した。このとき、Z は QCL 構造／基板の高さ方向、X、Y は QCL 構造／基板の平面方向を示している。入射光をサンプルに対して垂直方向に入れると 105 cm^{-1} に E_{2L} 、 380 cm^{-1} に $A_1(\text{TO})$ 、 435 cm^{-1} に E_{2H} のピークが得られた。このうち E_{2L} 、 E_{2H} は ZnO 単結晶の (0001) に帰属されるものであるが、 $A_1(\text{TO})$ は (0001) 面のとき禁制モードであるため通常は検出されない。しかしながら、断面 STEM 像よりクラッド層は回転や傾斜を伴って (0001) 方向に成長していることから、歪みによる他の面方位として検出されたと考えられる。一方、断面方向から入射した場合、 105 cm^{-1} に E_{2L} 、 380 cm^{-1} に $A_1(\text{TO})$ 、 415 cm^{-1} に $E_1(\text{TO})$ 、 435 cm^{-1} に E_{2H} のピークが得られた。これらのピークは全て膜由来の (0001) 面方位であり、他の方位に帰属されるピークは見られなかった。これらの結果より、 c 軸方向に膜が成長しているが、垂直方向から入射した際のスペクトルには (0001) 面以外のピークが見られることから、STEM 像のコントラスト差にみられる他の面方位が存在することが分かった。それゆえ、ZnO-QCL デバイスを作製するためには高精度な QCL 構造の堆積プロセスに加え、粗さが少なく c 軸方向に対して歪みのないクラッド層の作製が必要である。

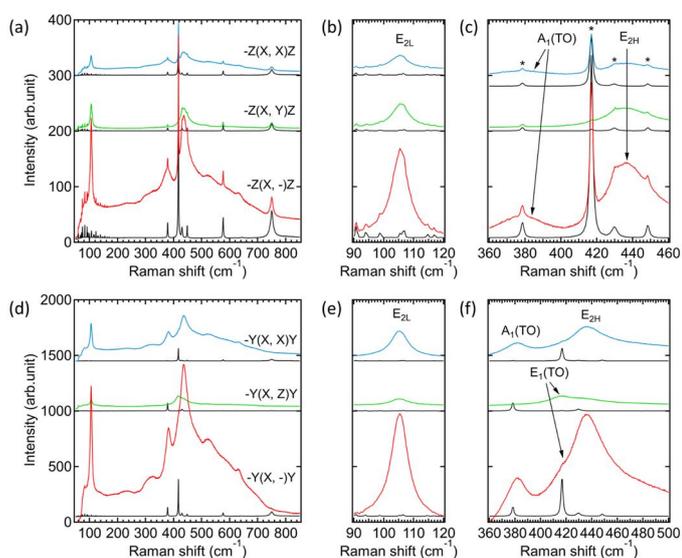


図 5b-16 Al_2O_3 基板上へクラッド層(GaMgZnO)を堆積したときの (a) 垂直および (d) 水平入射時のラマンスペクトル。(b, c)は(a)、(e, f)は(d)の各スペクトルのピーク位置の拡大図を示す。図中の (X, X)、(X, Y)、(X, -)は入射光と散乱光の偏光方向を示し、それぞれ平行、垂直、散乱光の偏光子なしを意味する。図の黒線は各サンプルの基板面のみのでるスペクトルを示し、*は Al_2O_3 基板由来のピークを意味する。

(6) 高出力に適するレーザー単結晶媒質の探索

要素課題としては、目標(2)に関連してエネルギー利得だけでなく高出力発振を見据えた構造安定性や熱膨張性に加え、単結晶育成技術による結晶性の違いや育成可能なインゴットの大きさ、精密研磨技術への適合性などまで考慮した上で、大出力発振に向けて最適な単結晶レーザー媒質を選定する。さらに、非常に繊細な一連の製作プロセスの開発と最適化をしていく必要がある。この際、ドーパントの分布の均一性を確保することが、質の良いレーザーを発振の肝となる。従って、単結晶育成において、不純物分布の制御が非常に重要な要素課題となる。

要素課題(6)を実現するため、(6a: 株信光社担当)では、高出力に適するレーザー単結晶材料のスクリーニングをより実施し、関連したマテリアルズインフォマティクスの構築を目指し、コンビナトリアル探索から推奨された材料も含めて大型レーザー媒質単結晶を育成する。(6b: エスシーティー株)では、要素課題(6)に記載した事項を実現するため、上記(6a)の実施を、主としてマテリアルズインフォマティクス面、計算、材料特性計測、レーザー発振試験の観点から支援する。

(6a: 株信光社担当) 研究方法

要素課題(6)に記載した、大出力発振に向けた最適な単結晶レーザー媒質の選定、製作プロセスの開発と最適化、不純物分布の制御を実現するため、高出力に適するレーザー単結晶材料のスクリーニングを実施し、マテリアルズインフォマティクスの構築を目指す。材料的な観点からは、大型単結晶の育成可能性を検討する。候補媒質はコンビスクリーニングとマテリアルズインフォマティクス研究との関連で選択されるが、実績と将来に鑑み、Nd-doped YAG や Yb-doped YAG 単結晶のテスト育成、大型化に注力する。得られた結晶については、研究分担機関の協力で基礎物性を測定し、高出力に適するレーザー媒質になり得るかを検証する。レーザー媒質結晶での組成が物性に及ぼす影響を明確にする。レーザー結晶の発光特性についての理解を深め、より高効率な新規材料を開発するための基盤モデルを構築する。これら知見を基に大型単結晶の育成を行う。

(6a: 株信光社担当) 研究成果

6a-1 Cz によるノンドープ YAG 結晶の取得

レーザー媒質とするには発光種となる希土類元素のドーパが必要となるが、発光種となる元素がドーパされていないホスト材料の大型結晶も必要となる。そこで、従来の Czochralski (Cz) 法を用い大型単結晶育成を実施したが、使用した装置を図 6a-1 に示す。

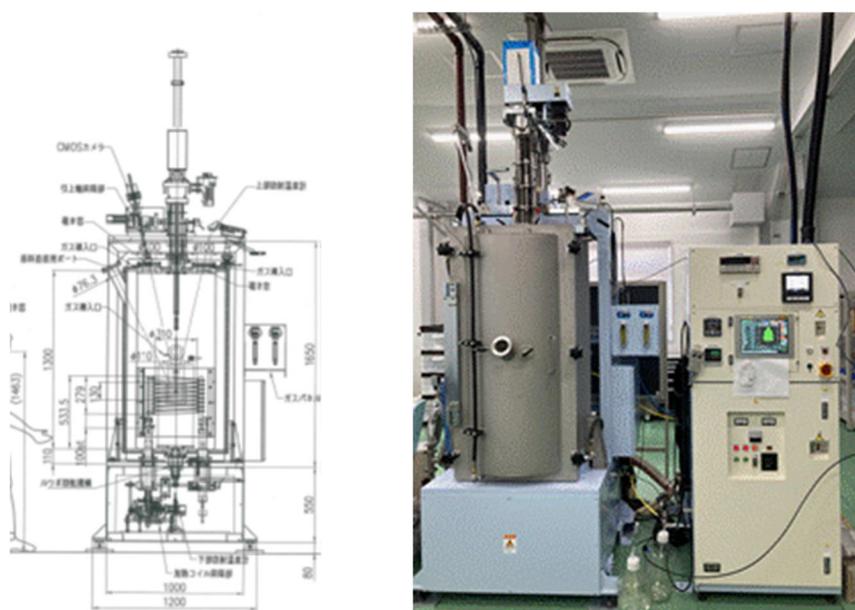


図 6a-1 Cz 法 2 インチ単結晶育成装置の炉体外形図(左)と外観写真(右)

この育成装置によって取得した有効径 $\phi 60 \text{ mm}$ のノンドープ YAG 結晶（育成軸方位 $\langle 111 \rangle$ ）の写真を図 6a-2 に示す。構造歪を観察するために、X 線トポグラフ（XRT）による結晶の構造歪観察を行った。結果を図 6a-3 に示す。XRT 観察から格子間隔の半周期的な変動であるストリエーションと、結晶のファセット成長に起因する構造歪が観察された。H. Hayakawa らによると[6a-1]、ストリエーションの原因として、炉への入力電力の変化に依存したもので、更に小さな変動を伴った内部構造があるとされている。

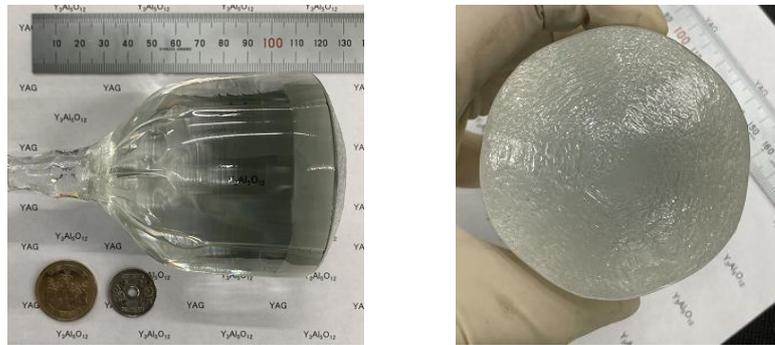


図 6a-2 2 インチ単結晶育成装置によって取得したノンドープ YAG 結晶の写真。

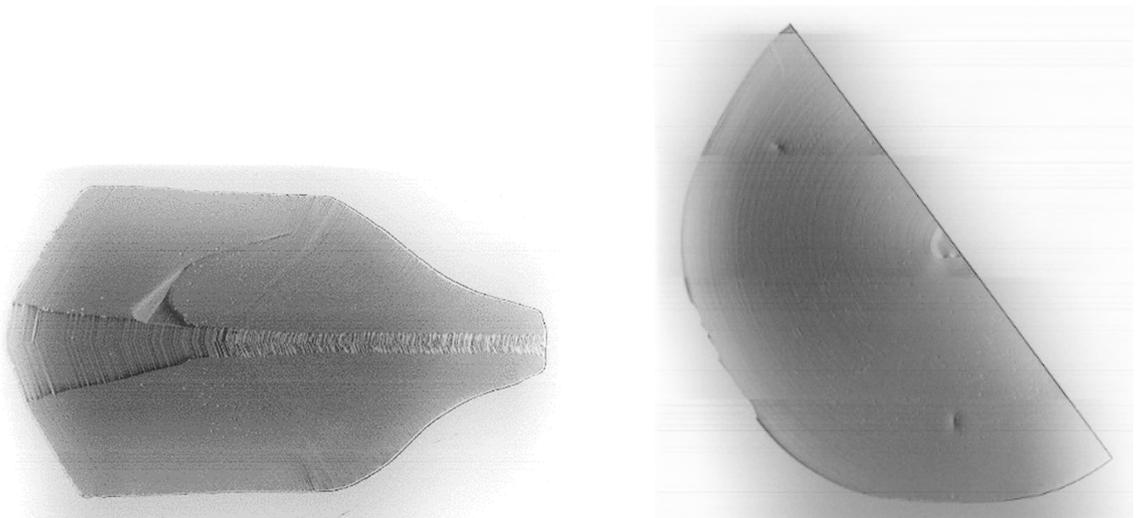


図 6a-3 XRT 観察の結果。

XRT の結果より、同条件での育成結晶において、 $\Phi 50 \text{ mm}$ のノンドープ YAG のディスクなど取得可能とする結晶の切り方が判明し、実際に取得した面方位 $\{211\}$ の $\Phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm t}$ の YAG ディスクのクロスニコル像を図 6a-4 に示す。ファセットとして現れやすい $\{211\}$ 面に注目すると、 $\langle 100 \rangle$ 軸方向での育成は成長界面についてやや下凸状に成長させることで成長界面にファセット面の発現を抑圧して結晶を成長させる可能性が考えられる。そこで、 $\langle 111 \rangle$ 軸育成した結晶と $\langle 100 \rangle$ 軸育成した結晶の直胴部の 5 mm t のスライス板について、光学歪をシュリーレン観察した結果を図 6a-5 に示す。 $\langle 100 \rangle$ 軸育成時の YAG 結晶では、 $\langle 111 \rangle$ 軸育成時の結晶と比較して光学歪の影響が小さく見えている。結晶育成方位を制御する事で、歪の効果を抑圧可能である事を示している。

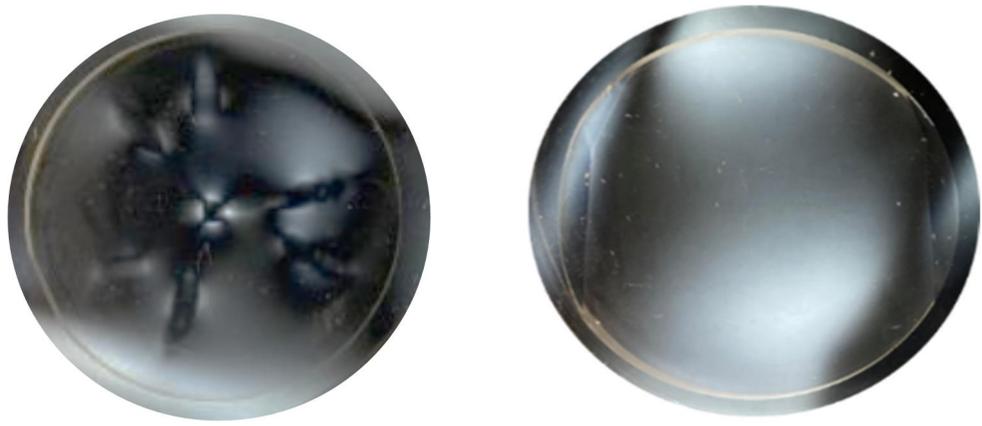


図 6a-4 $\Phi 50 \times 5$ mm t 一般的な $\Phi 50$ mm の YAG ディスク (左) と光学歪を避けて取得したディスク結晶 (右)。

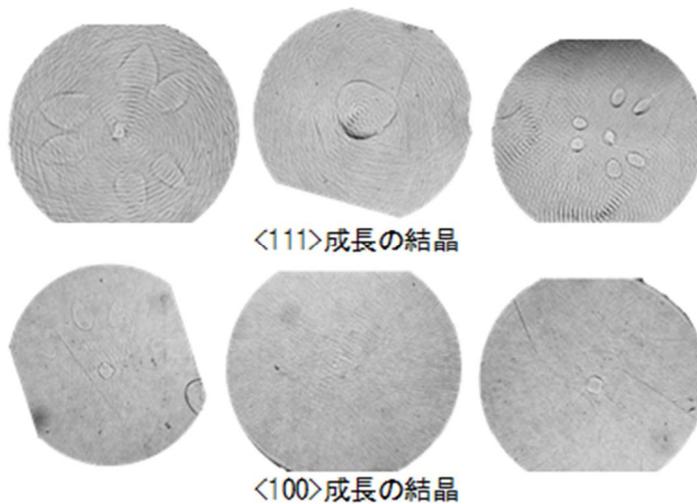


図 6a - 5 YAG 結晶の直胴部から取得した 5 mm t のスライス板のシュリーレン観察。

6a-2 Cz による Nd:YAG 結晶の育成

6a-1 節での Cz による大型ノンドープ YAG 育成の実験と評価に基づき、Nd ドープ YAG の育成を行った。ノンドープ YAG と比して、成長速度を遅く設定し、1at% ドープ Nd:YAG の大型単結晶の育成実験を行った。得られた Nd:YAG 結晶の写真を図 6a-6 に示す。有効径は $\Phi 65$ mm、直胴部長は 65 mm の単結晶を得る事ができた。



図 6a-6 2 インチ単結晶育成装置によって取得した Nd:YAG 結晶の写真。

内部品質確認のため、結晶全体のクロスニコル観察を行った。結果として、図 6a-7 に示すように中心部の構造歪を確認したが、Nd:YAG 単結晶をレーザー媒質用途でディスク化した際には、厚みは 0.2 mm 程度に薄くする必要があり、光学歪の影響も小さくなる事を想定している。

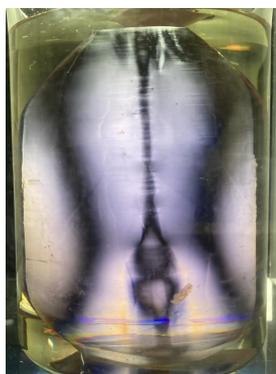


図 6a-7 Nd:YAG 結晶のクロスニコル像。

6a-3 TSMG による YAG 結晶

TSMG (Top Seeded Melt Growth) 法による YAG 育成の技術的な懸念点として、以下の項目が挙げられる。これらの点に留意して成果をまとめる。

- 1) 還元雰囲気での結晶育成
- 2) 原料の蒸発
- 3) 3 成分系結晶において目的組成への制御
- 4) ルツボ材であるモリブデンと材料の反応

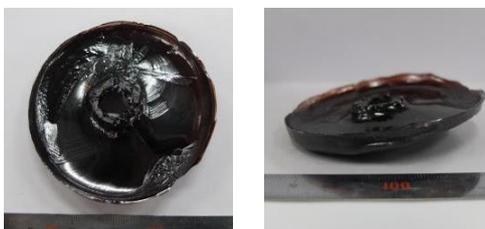


図 6a-8 TSMG 炉で育成した YAG 結晶



図 6a-9 一部大気熱処理した YAG 結晶。

育成の可否を確認するため、 $\phi 100 \times 100$ H のモリブデン製のつぼを用いた結晶育成実験を行った。シードを固定しているタングステン製のシャフトを着液し、徐々に出力を下げながら引き上げを行った。引き上げ開始後に急激に径方向に結晶が拡がり、つぼとの接触がみられ育成を中断した。その結果、図 6a-8 に見るように長尺の結晶は得られなかったが、径としては $\phi 80$ mm と、大型の結晶が得られた。育成結晶には茶色の着色があり、何らかの点欠陥の存在が示唆された。この結晶を大気中 1600 °C で 10 時間熱処理したところ、図 6a-9 に示す通り無

色・透明となったことから結晶の着色は酸素欠損が原因と考えている。Haneda らはAs-grown-YAG 単結晶をシリカガラスチューブ中に金属アルミとともに真空封入した後、1100℃ で焼鈍した。その結果、F-センター形成物質によくみられる着色した YAG 単結晶を得ている。その酸素拡散係数を計測したところ、十分焼鈍した試料に比して少なくとも二けた大きな拡散係数を示した[6a-6]。なお、彼らは、着色処理によって、重量の変化認められず、その結果から、着色した結晶中の酸素空孔は、最大数百 ppmにとどまるとしている。本報告の結果は、Haneda らの結果と良く符合している。この結晶についての XRD 分析結果を図 6a - 10 に示す。XRD 解析によると組成は YAG であった。

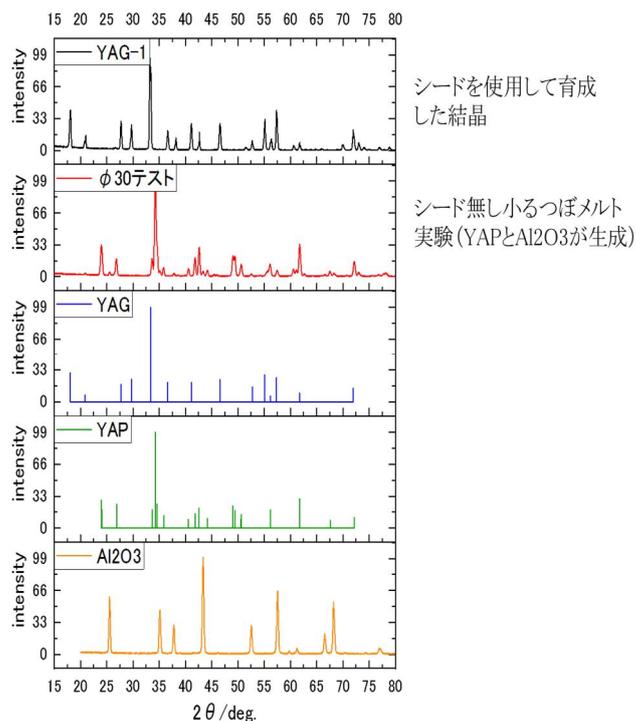


図 6a-10 結晶育成の粉末 XRD 分析結果。
シードの有無と文献値の比較。

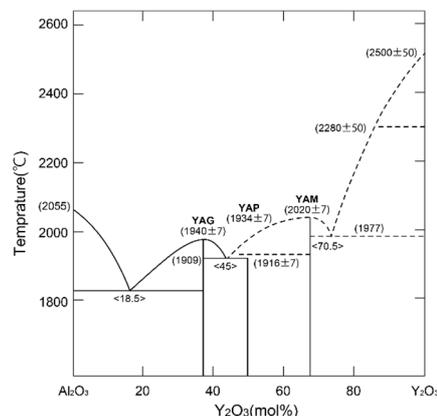


図 6a-11 Y₂O₃-Al₂O₃系の代表的な相図。

Y₂O₃-Al₂O₃ という基本的な系ではあるが、その高温状態図は確定しているとは、必ずしも言えない。標準的な状態図を、図 6a - 11 に示す[6a-1]。この相関係図に見るように、YAG 以外の相に関しては、点線で示されている。このことから明らかなように、YAP 相は平衡論的な位置づけが十分に確定していない。YAP は、そもそも、準安定相であり、平衡的には存在しないとする説が古くからある（例えば、[6a-2]）。例に掲げた相図も Y₂O₃ 側が、明確でないことを示している。一方、Naka et al.[6a-3] は、YAP 組成を太陽炉で熔解したのち、冷却すると単相の YAP が出現することを報告している。また、一般に YAP 組成の単結晶が市販されてもいる。YAG と YAP の融点が近いことに起因していると思われるが、YAG 組成の熔融物であっても、熔融状態から融点直下でいったん Al₂O₃ と YAIO₃ (YAP)の 2 相に相分離を起し、更に冷却することで YAG が生成するという報告もいくつかなされている（例えば、[6a-4]）。このことは、相の出現は、プロセスに強く依存していることを示しており、プロジェクトの結果では、シードを使用することで、YAG 相が安定に成長する条件が成立したため、単相の YAG を得ることができたと結論できる。

モリブデンをルツボ材として使用した TSMG 法では、結晶が黒化することはすでに述べたが、この着色は、熱輻射への影響もあるため、結晶成長条件に直接影響を及ぼすことが想定できる。そこで、この影響について、育成シミュレーションを使用し、結晶の内部透過率が変化した場合の結晶成長の変化について調査した。シミュレーション結果を図 6a - 12 に示す。結晶の透過係数が小さくなると、結晶の下方方向への成長が妨げられている事が分かる。これは、

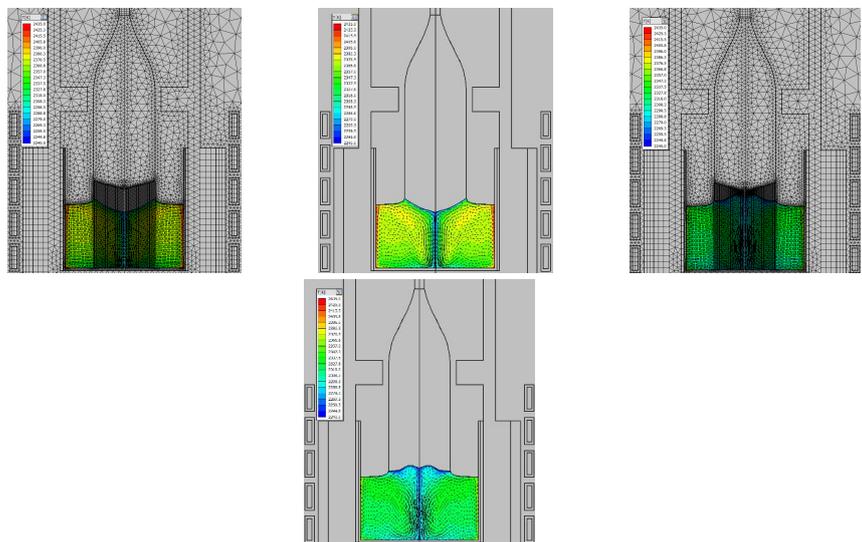


図 6a-12 材料の内部透過率変化による界面形状と結晶成長のシミュレーション。材料の内部透過率を 30 m^{-1} (YAG の想定値) にて計算した結果 (a) と、光を完全に吸収する場合の計算結果 (b) 。

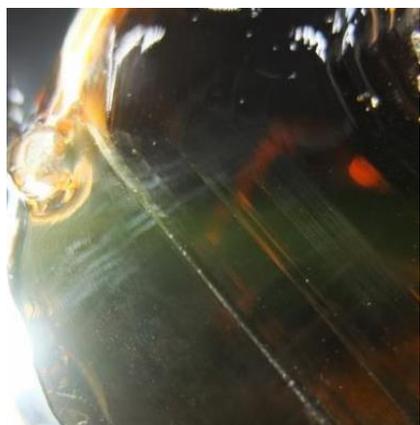


図 6a-13 TSMG-YAG-9 の寸法，リネージの観察。

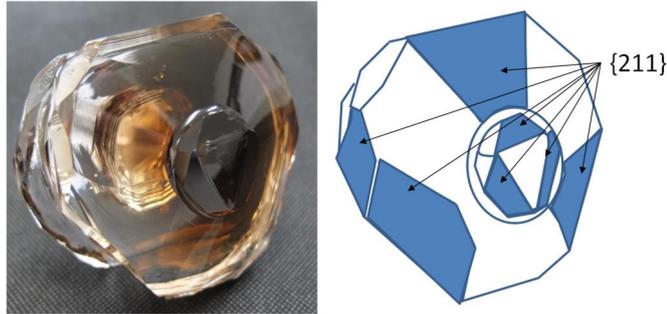


図 6a-14 TSMG による YAG の裏面のファセット，
面方位の模式図。



図 6a-15 TSMG-YAG-9 の大気熱処理後。

結晶の吸収係数が大きくなると輻射の吸収が促進され、結晶から熱が逃げにくくなるために成長が妨げられるためと考えられる。すなわち、酸素欠損によって黒く着色した結晶は透明な結晶に比べて吸収係数が大きく、結晶が短尺になる事を説明している。下方向への育成を促すためには、酸素欠損の生成を妨げなければならないと予想された。

以上の知見にも基づき、径方向に拡がりをもち、かつ長尺の結晶を得るには、酸素空孔に由来する黒化を抑制することが必要である。この目的のために、ホットゾーンとガス流量などを最適化することで、結晶の着色を抑えつつ、これまでよりも大きな結晶を育成できた（図 6a - 13 上）。育成した結晶について、頭部の拡がり箇所には泡があり、ライトを照射して観察すると部分的にリネージと思われる線が見える（図 6a - 13 下）。あまり下凸で成長しないためかこのリネージは底部付近まで続いていた。結晶は育成できたものの、リネージや泡が発生しにくいように育成条件（例えば CZ 法のように育成初期では緩やかに結晶径を拡げるなど）を調整する必要がある。泡やリネージが発生しているものの、側面および底面はファセットが大きく発達した形状となっている。このファセットの面方位を測定したところ、 $\{211\}$ であることがわかった（図 6a - 14）。ファセットに囲まれた形状は、温度勾配の緩い環境で育成した高品質な結晶の特徴として見られるものであり、高品質な結晶が得られていることが期待される。今後、詳細な品質の評価を行う。また、この結晶を大気中で熱処理した結果、酸素が補填され無色になった（図 6a - 15）。

以上の結果をまとめると、TSMG 法での YAG 結晶育成について、保温構造および雰囲気ガスを変更し、結晶の着色の抑制と大型結晶の育成を目指した。るつぼ上部に円筒を設置することとガス流量の変更では還元抑制が不十分で、径方向に結晶が成長し短尺となった。これらの条件変更に加え、原料を変更して結晶育成を行った結果、YAG 結晶の着色低減に効果があり、図 6a-15 に示す結晶の育成に成功した。

6a-4 TSMG による Yb:YAG 結晶

高出力発振に向けて大口径の Yb:YAG 結晶の開発が必要である。Yb は Y とイオン半径がほぼ等しく、偏析係数も 1 に近い。TSMG によって大型高品質結晶の取得を目標に、ノンドーブ YAG 育成条件と同等条件にて、大型結晶の育成を目標に $\Phi 160\text{ mm}$ のルツボを用いて育成を行った。Ar ガス流量 3 L/min とし、Yb 濃度 5 at\% で育成した。取得した結晶を図 6a-16 に示す。結晶内部には泡が発生しており、特に結晶の中心とシード直下に泡が観察された。今後は泡を低減する育成条件を求める必要があった。泡の発生原因を調べるために、泡の部分の X 線 マイクロアナライザ分析 (XMA) を実施した (図 6a-17)。その結果として、泡の周辺で部分的に Al-rich になっている箇所が観察された。組成ずれが泡の原因の一つになっていると予想される。



図6a-16 TSMG で育成された Yb 5 at % ドープ YAG 結晶 (as-grown) 。

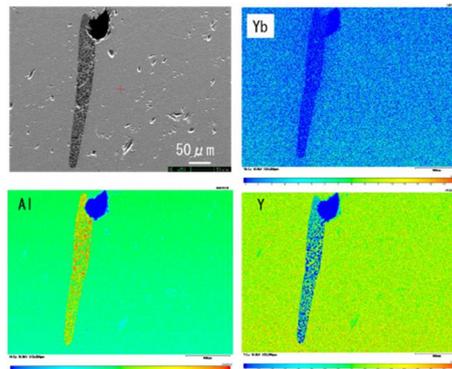


図6a-17 Yb 5 at % ドープで育成した結晶の欠陥部分の XMA 分析。

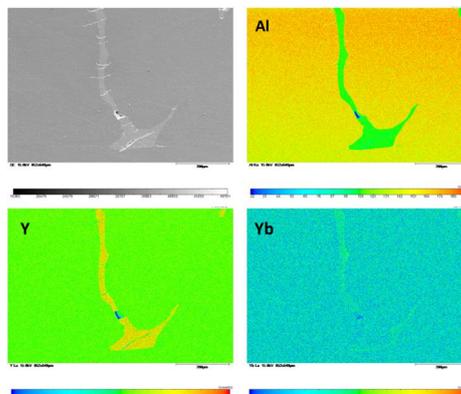
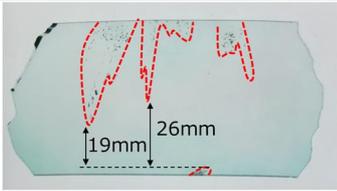


図 6a-18 Yb5at%ドープ、Y サイト 8%rich で育成した結晶の欠陥部分の EPMA 元素マッピング

Al-rich 相が確認されたことを受けて、Y サイトを過剰にした原料を用いた育成実験を行った。Y サイトを3, 5, 8 % rich とし、得られた結晶を縦にスライスして泡の分布を確認した（表 6a-1, 赤い点線で囲った領域は泡が発生している箇所）。Y サイト 5 % rich のとき、最も泡が少なく、インゴット下部で泡の無い領域が 19 mm 得られた。

Y サイト 8 % rich とした場合には、泡が多く発生した。泡の発生の程度には、制御が難しい育成初期の成長速度等でばらつきが発生することがある。そこで、Y サイトを過剰にしたことで泡が多く発生したのかどうか確認するため、Y サイト 8 % rich で育成した結晶について、欠陥部分の組成分析を行った。目視で見えていた欠陥は細かいクラックであり、クラックの周辺で Y および Yb が過剰になっていることがわかった（図 6a - 18）。このことから、Y サイトが過剰すぎる場合にも欠陥の原因になることが確認された。Al サイトが過剰であっても欠陥が発生し、Y サイトが過剰であっても欠陥が発生することから、欠陥の少ない中間の仕込組成で育成を行う必要があることがわかった。

表 6a-1 Yb5at%ドープ, Y サイト 3~8%rich で育成結晶を育成方向<111>に平行に切断した試料

組成	断面の観察
Y サイト 3%rich	
Y サイト 5%rich	
Y サイト 8%rich	

Y サイトの組成を振って育成した Yb:YAG 結晶の格子定数を、XRD ピーク位置を用いて測定した。図 6a - 19 の赤丸が Y サイトの組成比を振った単結晶から得られた値を示している。白丸は文献[6a-5]から算出した値、黒丸は組成を変えた薄膜の測定値である。測定した単結晶 Yb:YAG における格子定数から算出した単位格子の体積は 1729 ~ 1731 Å となり、化学両論組成のときの文献値とほぼ一致した。薄膜では Y サイト rich の組成に関して文献値と同様に Y が過剰になるにつれて体積が大きくなる（Al サイト rich では Al₂O₃ が析出し、YAG の格子体積はあまり変わらない）が、単結晶では仕込組成を変えても得られる結晶の組成は変化しない事が明らかになり、出発組成を変更しても単結晶では組成がほぼ化学両論組成となった。大きく出発組成が化学両論組成からずれた場合には、温度環境および成長速度のゆらぎにより組成がずれた原料が結晶中に取り込まれ、欠陥の原因になると考えられる。

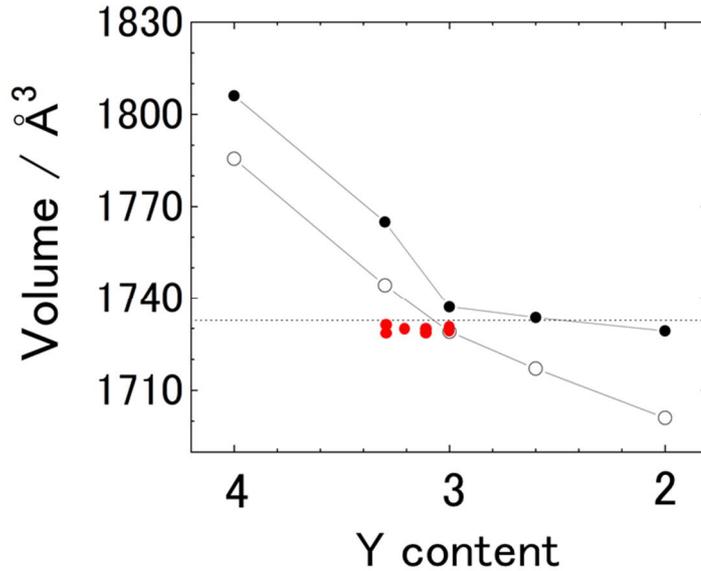


図 6a-19 Yb5at%ドープ，Y サイト 0~8%rich で育成した結晶，文献値，薄膜の単位格子の体積の比較

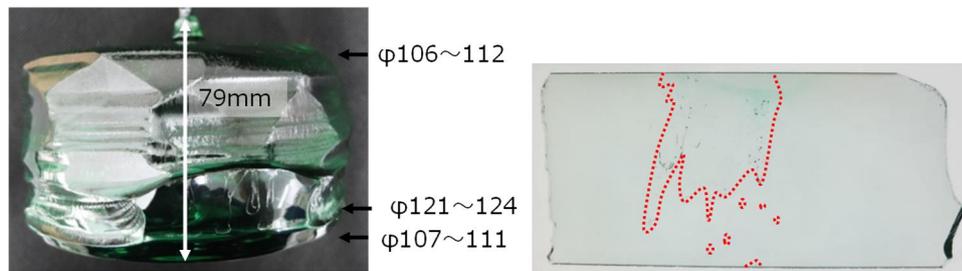


図 6a-20 TSMG-YAG-50 (Yb2at%ドープ，Y サイト 5%rich で育成)
左：育成結晶 (as-grown)，右：育成方向<111>に平行に切断した試料

また，TSMG法について欠陥の少ない結晶を育成できる出発組成が化学両論組成と異なる原因については，YとYbが一部蒸発したり，るつぼ材のMoと反応しているのではないかと推測している。Yサイトrichで結晶を育成した場合，大きい結晶を取得しやすい一方，結晶の組成が化学両論組成からずれた場合に，レーザー特性の低下が懸念されていた。しかし，単結晶の組成は化学両論組成からずれにくいという良好な結果となった。

Yb 5 at % ドープのとき Y サイト 5 % rich で泡の少ない結晶が取得することができた。Yb 濃度を変えても同様に泡の少ない結晶が得られるか調べるため，Yb 濃度 2 at % で育成を行った。図 6a - 20 に育成した結晶の外観と，育成方向に平行に切断した試料の写真を示す。外観・結晶サイズは Yb 5 at % の場合と同等であった。泡が点在しており，泡なしで φ 100 の円板を取得することはできないが，全体として泡は比較的少ない結晶が取得できた。前述の通り，育成初期の成長速度等によって泡の発生量にばらつきがあり，同じ育成条件の設定でもより泡の少ない結晶を取得できる可能性はあるが，Yb 濃度により最適な組成が異なる場合も考えられる。

これらの結晶の育成に使用した φ 160 るつぼは，育成炉に対して小さく，温度勾配の小さい環境で育成を行っているため，成長速度の制御が難しいという課題があった。るつぼを大きくすることにより，制御性が向上する可能性がある。また，育成初期で泡が発生しやすいため，るつぼを大きくして結晶長を長くすることにより，泡の無い領域を大きくできると考えた。そこで，Yb 2 at % ・ Y サイト 5 % rich の組成を一旦基準とし，るつぼおよび結晶の更なる大型化を試みることにした。

るつぼサイズを $\phi 160 \times 115 \text{ L}$ から $\phi 225 \times 300 \text{ L}$ に変更し、Yb 2 at%・Y サイト 5% rich で育成を行った。この結果、最大径 $\phi 177$ 、全長 172 mm、結晶重量 15.6 kg の大型結晶の取得に成功した(図 6a-21)。泡の点在が見られるが、るつぼの大型化に伴い、原料の総重量やるつぼと原料の接触面積、原料とガスの接触面積が変わっていることで、最適な原料組成が $\phi 160$ るつぼの場合と変わっている可能性が考えられる。そのため、泡の発生は原料組成の調整により、さらに低減しうるものと見込んでいる。



図 6a-21 $\phi 225 \times 300 \text{ L}$ Mo ルツボを使用して育成した最大径 $\phi 177$ mm、全長 172 mm の Yb:YAG 結晶

参考文献

- [6a-1]: H. Hayakawa et al., *JPN. J. Appl. Phys.*, 24, L614-L616 (1984).
- [6a-2]: T. Mah et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2006-09 (1992).
- [6a-3] S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 65A, 345 (1961).
- [6a-4] 中 他、*工業化学雑誌*、69、28-32(1966).
- [6a-5] B. Cockayne et al., *J. Cryst. Growth*, 46, 371-78 (1979).
- [6a-6] R. H. Langley, and G.D. Sturgeon, *Journal of solid state chemistry*, 30,79-82 (1979).
- [6a-7] H. Haneda et al., *J. Cryst. Growth*, 68, 581-588 (1984).

(6b : エスシーティー(株)) 研究方法

エスシーティーでは、製作された単結晶の基礎物性を測定評価し、高出力に適するレーザー媒質になり得るかを検証する。計算と実験の結果を相互にフィードバックする協力で、更なる材料探索を進める。すなわち、製作された単結晶の特性を測定評価し、ビーム結合に適するレーザー媒質になり得るかを検証する。

具体的には、基本的な電子構造を第一原理シミュレーションによる明らかにするとともに、信光社が育成したイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) の物性面と構造組成のキャラクタリゼーションについての検討を担当した。とりわけ重要な接合界面のキャラクタリゼーションとセラミックスとの比較に注力する。

(6b : エスシーティー(株)) 研究成果

6b-1 第一原理法による電子構造シミュレーション

レーザー単結晶媒質の有望な候補材料は、希土類添加の酸化物結晶である。我々の材料開発戦略では、レーザー発振のための発光中心はドーピングで得ることとし、当面ドーパント元素種は Yb あるいは Nd に固定し、結晶媒質をガーネット系で広汎に探索して高出力レーザー材料を目指すこととしている。

コンビナトリアル製膜実験では、 $\text{Yb:A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ において A、B 元素を多様に変化させて材料探索するが、併行して、DFT理論計算によって発光中心Ybの存在状態を調べて材料探索の指針を得る。後述するが、A、B 元素の比は理想的には 3:5 であるはずだが、実結晶ではこれが定比にならないことが多い。とりわけ、A 元素が過剰であることが多く、この影響による電子状態を調べておく必要がある。

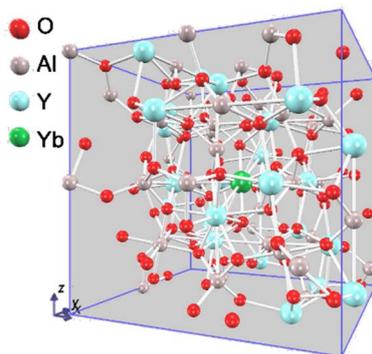


図 6b - 1 第一原理計算による Yb:YAG の原子配置。

Yb:YAG 結晶においてドーパント Yb を Al 原子と置換させた場合に、構造緩和した原子配置の DFT 計算の結果を図 6b - 1 に示す。この計算より、Yb が Al 原子と置換した際の電子構造変化が計算できた。その結果、禁制帯内に不純物準位を形成することが判明した。これは無輻射中心として作用する可能性があり、結晶育成にあたっては常に、A/B 比をチェックする必要がある事が判明した。そこで、次に育成した単結晶の主成分分析を行った。

6b-2 ガーネット単結晶の主成分分析

希土類元素過剰組成におけるガーネット相は、熱伝導率を著しく低下させるとともに、発光強度を低下させる。この原因としては、ガーネットのアルミニウムサイトに希土類元素が置換固溶することに起因している。SCT では信光社と協力し、Yb-YAG の発振と組成の関係を究明してきた。ここでは、高出力レーザー単結晶媒質を得るにはガーネットの陽イオン比を制御することがキーの一つとなってくる。そこで、SCT では、まず高出力レーザー媒質としてターゲットとしている希土類-ガーネットの組成相関係を明らかにすべく、Re(希土類):YAG 単結晶、無添加 YAG 単結晶の主成分、ならびに添加元素の分析を実施した。分析手法としては、金属

元素に関しては ICP 発光分析法を用い、酸素成分に関しては不活性ガス融解-赤外吸収法によった。

分析に供した試料を表 6b-1 に示す。今回の試料のうち No.2 と No.8 以外は、本プロジェクトでチョクラルスキー法により育成した試料である。比較として No.2 と No.8 は他の国内機関により育成された市販品である。ただし、育成方法は同じチョクラルスキー（ CZ ）法である。一般に、定比組成が一致溶融組成ではない物質においては、育成された結晶の組成は、育成パラメーターに強く依存する。

また、No.3-5. の試料は同一 boule からとったもので、3 が初晶に近く、5 は切り離しの直前の部分である。もし、一致溶融組成が、Al 側にあった場合、分析値は 3 ～ 5 になるに従い Al 濃度が大きくなる。Y 側（希土類酸化物）にあった場合は、逆になる。No1. ～ No.5 の試料の分析値によって、ある程度、固溶範囲の程度を知ることが、可能である。本プロジェクトでは、パワーレーザーに単結晶レーザー媒質を用いることが特徴となっている。発元素としては Nd あるいは Yb が有望であることから、この結晶の育成に注力しているが、本分析においてもこの二種の希土類元素添加物について実施した。

表 6b - 1 化学分析に供した YAG 単結晶

試料		備考
試料番号	試料	
No.1	YAG1	無添加YAG単結晶 1 本研究
No.2	YAG2	無添加YAG単結晶 比較品
No.3	YAG31	無添加単結晶 2 初晶 本研究
No.4	YAG32	無添加単結晶 2 中間部 本研究
No.5	YAG33	無添加単結晶 2 終端部 本研究
No.6	YAG-Yb	Yb-YAG単結晶 本研究
No.7	YAG-Nd	Nd-YAG単結晶 本研究
No.8	YAG-Nd	Nd-YAG単結晶 比較品

表 6b - 2 各種 YAG の分析結果.

試料 試料番号	予想品位(wt.%)					予想総量(wt.%) Total wt.%	分析品位(wt.%)					分析総量(wt.%) Total(wt.%)
	Y wt.%	Al wt.%	O wt.%	Yb wt.%	Nd wt.%		Y wt.%	Al wt.%	O wt.%	Yb wt.%	Nd wt.%	
No.1	44.93	22.73	32.34	0.00	0.00	100	44.60	22.70	30.80	0.00	0.00	98.100
No.2	44.93	22.73	32.34	0.00	0.00	100	44.90	22.40	30.50	0.00	0.00	97.800
No.3	44.93	22.73	32.34	0.00	0.00	100	45.00	22.70	31.40	0.00	0.00	99.100
No.4	44.93	22.73	32.34	0.00	0.00	100	44.90	22.60	30.60	0.00	0.00	98.100
No.5	44.93	22.73	32.34	0.00	0.00	100	44.80	23.20	31.10	0.00	0.00	99.100
No.6	38.79	21.80	31.02	8.39	0.00	100	38.20	22.12	29.30	8.77	0.00	98.390
No.7	44.36	22.66	32.25	0.00	0.73	100	44.20	22.70	31.00	0.00	0.58	98.480
No.8	44.36	22.66	32.25	0.00	0.73	100	44.30	22.50	30.00	0.00	0.76	97.560

ICP 分析結果を表 6b-2 に示す。左のピンク色の欄が予想品位であり、薄緑色で示した部分が分析結果を示している。概ね予想通りの値となっているが、酸素の分析結果だけが総じて小さい。これは、分析方法に起因するものであり、酸素だけは不活性ガス融解-赤外吸収法によっている。この分析法では分析中、全ての試料が還元されることが求められる。しかしながら YAG は典型的な耐火物材料であることから、短時間ですべて還元することは難しいと思われる。そのため、一部の構成酸素が、無視された可能性が強い。例えば、No.1. の試料が、仮に予

想品位と同様の酸素量を持っていると仮定すると、総量は 99.6%~100.3% の範囲に入り、ICP の精度から推定して、ほぼ妥当な値であると考えられる。

以上の考察から、ICP 化学分析による金属元素の値は、分析の精度内で妥当な値であることが明らかとなった。そこで $(Y+R)_3Al_5O_{12}$ の希土類ガーネットの陽イオン定比組成から、どの程度ずれているか、分析値より求めた（ただし、R はイットリア以外の希土類元素をあらわす）。その結果を表 6b - 3 に示す。表 6b - 3 においてガーネット中で総陽イオンサイト数のうち希土類イオンの占めるサイト数を求めたものが“希土類サイト数”である。この値が 3 であれば、希土類は定比である。その値は 2.96 から 3.03 の範囲にある。定比からのずれを最後のカラムに示したが、この値は -1.48 ~ 0.86% の範囲にある。

表 6-3 分析による各種 YAG 中の希土類イオン.

試料 試料番号	備考	希土類サイト数	定比からのずれ (%)
No.1	無添加YAG単結晶 1 本研究	2.99	-0.39
No.2	無添加YAG単結晶 比較品	3.03	0.86
No.3	無添加単結晶 2 初晶 本研究	3.01	0.17
No.4	無添加単結晶 2 中間部 本研究	3.01	0.31
No.5	無添加単結晶 2 終端部 本研究	2.96	-1.47
No.6	Yb-YAG単結晶 本研究	2.96	-1.48
No.7	Nd-YAG単結晶 本研究	2.99	-0.45
No.8	Nd-YAG単結晶 比較品	3.01	0.40



図 6b - 2 結晶の位置と定比組成からずれの関係 (表 6b - 3 参照)。

図 6b - 2 に試料 No.3~5. の同一の Boule 中での位置の違いによる定比組成のずれの関係を示した。もし、一致溶解組成が、Al 側あるいは希土類元素側にずれていたために定比組成のずれが生じたとすれば、正か負の勾配をもつ単調な変化を示すはずである。図では、依存性をほとんど持たないことを示している。すなわち、一致溶解組成が $[R]/([R]+[Al])=3/8$ からずれていたとしても、たかだか 1% 程度であると推定される。

ところで、次の「(7)大型単結晶媒質育成と発振媒質製作」では、無添加 YAG 単結晶において、X 線トポグラフにより、Striation の存在が確認されている。この歪のオーダーは 10^{-6} である。大きな格子定数を持つガーネットにおいては、内部応力によって転位が導入されることは考えづらいことから、おそらくはこの歪は、定比からのずれに起因していると考えられる。ただし、ICP の精度から、この差異を検出することはほぼ難しい。

6b - 3 熱拡散率の測定結果

パワーレーザーは膨大なエネルギーが結晶内に蓄積されるため、熱的性質は重要な物性値である。そこで、本プロジェクトで育成された YAG 結晶を中心に、熱伝導率 (熱拡散率)、比熱、線熱膨張係数について評価を行った。この際、単結晶と競合となる材料としてセラミッ

クスとの熱物性の違いについて着目した。ここでは、まず、熱拡散率の測定結果について記述する。

試料の詳細を表 6b-4 に示す。片面に Mo コーティング、もう一方に Au コーティングを行い、その上にカーボンプレーを塗布し黒化処理を行った。なお、化学組成は ICP 法により求めた。熱物性の測定方法、はキセノンフラッシュ法に依った。

表 6b-4 使用した単結晶試料

	化学式	比重 (計算値)	比重(実測値)
YAG1	$Y_{3.00}Al_{5.00}O_{12}$	4.56	4.52
YAG2	$Y_{3.04}Al_{4.96}O_{12}$	4.58	4.53
YAG3	$Y_{2.89}Yb_{0.14}Al_{4.97}O_{12}$	4.67	4.63

測定データの典型例を図 6b-3 に示した。フラッシュ法においては、一定温度に保たれた平板状試料の表面が一様にパルス加熱される。その結果、瞬間的に昇温した試料表面から裏面に向かって一次元的に熱が拡散し、最終的には試料全体が均一温度となる。試料裏面の温度変化の速さは熱拡散率に比例し、試料の厚さの 2 乗に反比例するので、試料の厚さと熱拡散に要する時間から熱拡散率が算出される。

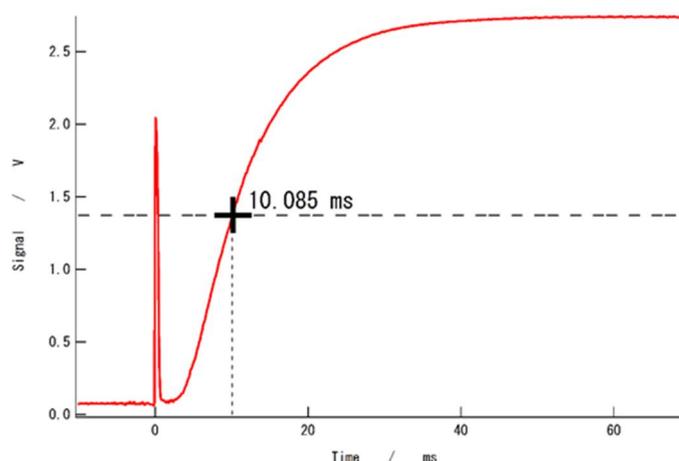


図 6b-3 キセノンフラッシュ法の結果。

熱拡散率 α (m^2/s)、試料厚み L (m)、加熱光を照射してからの経過時間 t (s)、時刻 t における裏面の温度上昇幅 ΔT ($^{\circ}C$)、 ΔT の最大値 ΔT_m ($^{\circ}C$) と定義する。さらに、 ΔT_m の 2 分の 1 に達するまでの時間 (ハーフタイム) を $t_{1/2}$ とすれば、 $\alpha \cdot t_{1/2} / L^2 = 0.1388$ となる。図 6b-8 のような温度上昇曲線を測定し、 $t_{1/2}$ を求めることにより、式 (6b-1) から熱拡散率 α を求める (ハーフタイム法、[6b-1])。

$$\alpha = 0.1388 \times \frac{L^2}{t_{1/2}} \times K \quad (6b-1)$$

ここで K は形状等に起因する補正係数で、今回の試料形状では $K=0.999$ とした。この手法で求まるのは熱拡散率 α であり、レーザー媒質のような発熱、抜熱の解析をするにあたっては、熱伝導率、 κ ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) の値が必要となる。 α と κ とは次式の関係がある。

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (6b-2)$$

ここで、 ρ : 密度 (kg m^{-3})、 c_p : 比熱容量 ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) である。密度は、試料の形状を計測して求めたが、表 6b-1 の通りである。密度の温度依存性は無視できる量であるが、室温近辺の比熱容量 c_p 温度依存性は大きい。そこで、各試料の c_p を 差走査熱量測定 (DSC) 法により求めた[6b-2]。

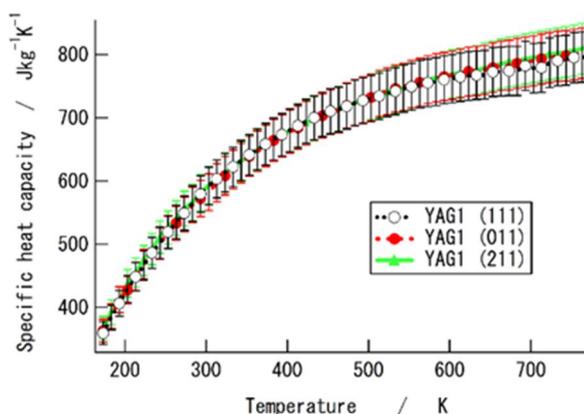


図 6b-4 YAG1 単結晶試料の比熱容量の温度依存性。

DSC 法により求めた比熱例を図 6b-4 に示した。独立した三回の測定を行ったが、全て 5% の確度の範囲で一致している。それゆえ、今後は、比熱容量としては平均値を利用する。この平均値を同じ無添加 YAG の参考文献値[6b-3]と比較したものを、図 6b-5 に示した。値の一致は誤差の範囲内で、良好である。なお、各試料の比熱をモル比熱に換算したデータを他の試料とともに図 6b-6 に示す。総じて高温になるに従い、Dulong-Petit law の値に近づいている。希土類元素とアルミニウムの陽イオン比が 3/5 より大きい YAG2 と YAG3 のモル比熱が、やや大きめに出ている。このデータから、Debye 温度としては、一応、YAG1 Debye Temp.=792 K、YAG2 Debye Temp.=754 K、YAG3 Debye Temp.=755 K (Satos' Debye Temp[6b-3、])=795 K) と見積もることができるが、DSC 法の誤差 5%を勘案すると、この差が優位な差があるものとは必ずしも言えない。

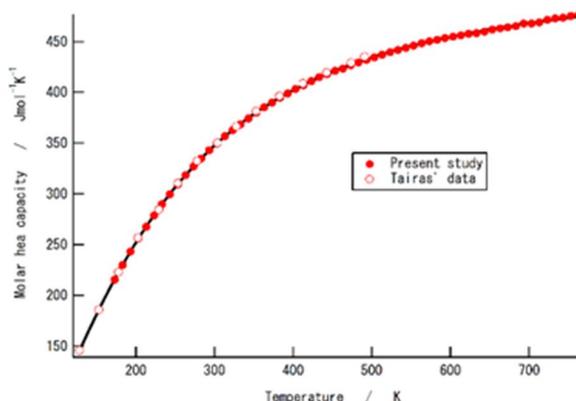


図 6b-5 YAG 単結晶のモル熱容量. 文献値[6b-3]との比較。

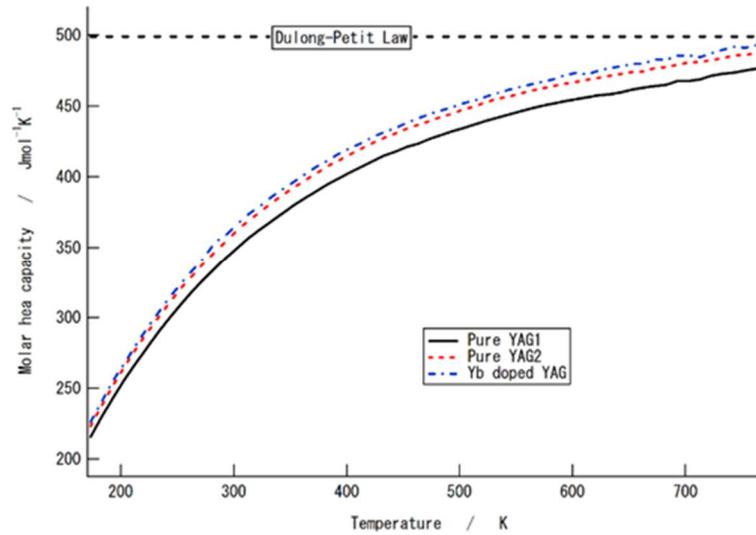


図 6b-6 各試料のモル熱容量の温度依存性。

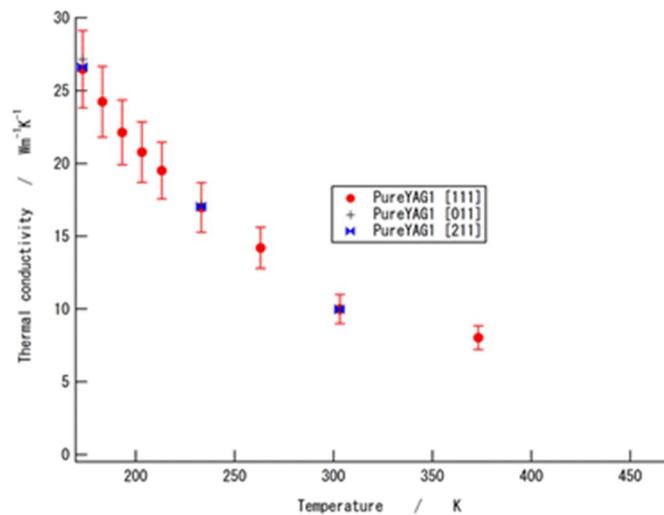


図 6b-7 無添加 YAG1 試料の熱伝導率温度依存性。

各試料の密度、比熱のデータを式 (6b-2) に代入する事より、熱伝導率の温度依存性を求めた。図 6b-7 に YAG1 の算出結果を示した。YAG は空間群 $Ia\bar{3}d$ [6b-4] の立方晶ガーネット構造であるため、上記の三方向の熱伝導率は等しいはずである。しかしながら、結晶成長時に生ずる Striation 等の歪場に誘起され、その値に変化がある可能性が予想される。今回のプロジェクトでは、異なった方位の結晶の接合を予定していることから、熱伝導率に誘起異方性が生じた場合には、熱レンズ効果、応力誘起複屈折、熱収差にも大きな影響を与える可能性がある。そこで今回の熱伝導の評価では、[111]、[011]、[211]の三方向の熱伝導を測定した。図 6b-7 に見る通り実験誤差範囲で三方向とも全て一致している。これは希土類過剰の無添加 YAG 2、ならびに Yb 添加した YAG 3 でも同様であった。尚、図中には、比熱の計測の 5% の誤差、熱拡散率計測の 5%の誤差を勘案して推定した 10% のエラーバーも示してある。

Yasuhara ら[6b-5]は、次式に示すような Callaway モデル [6b-6] を使用してデータを整理している。

$$\kappa(T) = C_1 + \frac{C_2}{T^3} + \frac{C_3}{T^2} + C_4 T^{\frac{1}{2}} \quad (6b-3)$$

ここで、 C_1 、 C_2 、 C_3 、および C_4 は、材料特性に依存する定数である。 κ の温度依存性を式 (6b-3) でフィッティングした結果を図 6b-8 実線で示した。求められたパラメーターは、無添加 YAG 単結晶の場合、 $C_1 = -0.91$ 、 $C_2 = 7.1 \times 10^4$ 、 $C_3 = 8.6 \times 10^2$ 、および $C_4 = 0.39$ であり、Yb 添加の YAG 3 では、 $C_1 = 1.1$ 、 $C_2 = 3.3 \times 10^3$ 、 $C_3 = -1.0 \times 10^{-10}$ 、および $C_4 = 4.1 \times 10^{-2}$ と求められた。Numazawa ら [6b-7] が、単結晶の κ を報告している。その値を図 6b-8 中の黒三角のシンボルで示した。ほぼ一致していることから、液体窒素温度域まで、外挿しうるものと思われる。

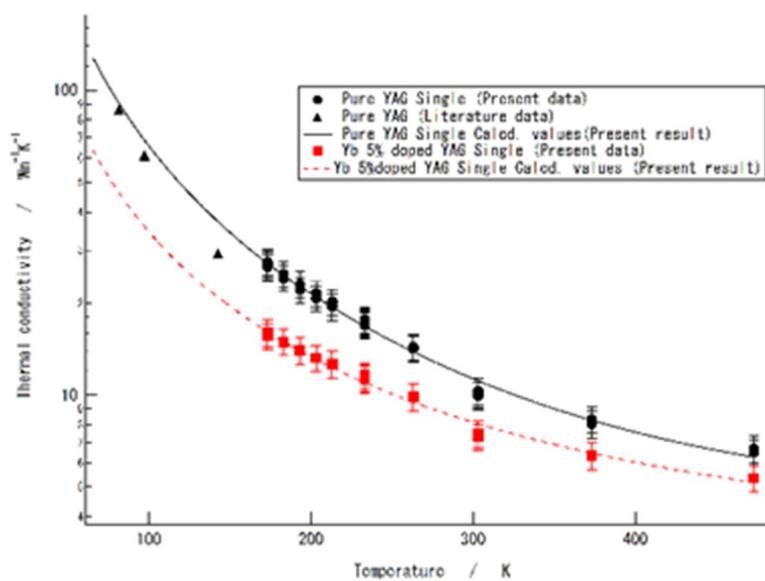


図 6b-8 無添加 YAG 単結晶、Yb 添加単結晶熱伝導率温度依存性。▲は文献値 [6b-7]

無添加のセラミックの熱伝導率を、文献値と比較した結果を図 6b-9 に示す。セラミックスと比較すると、低温においては 5 倍ほどの高い値となっている。また、ドライアイス温度程度でも数倍高い熱伝導率となっている。また、Yb を添加した試料との比較を図 6b-10 に示した。無添加同様、低温においてより顕著に差が顕れている。特徴的な点は、セラミックスは最大値が潰れている。これは、多結晶特有の粒界による散乱に起因していると考えられる。

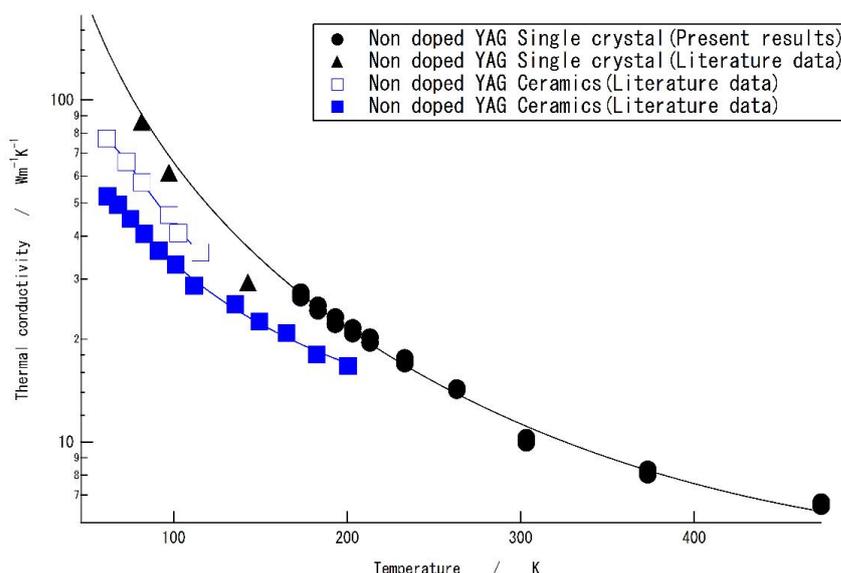


図 6b-9 無添加 YAG 単結晶とセラミックスの熱伝導率の比較 [6b-5]。

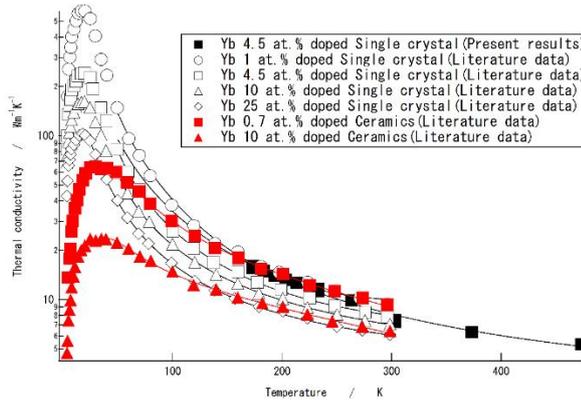


図 6b-10 Yb-添加 YAG 単結晶、セラミックの熱伝導率の比較[6b-10]。

一般に Yb の濃度が多くなると急激に熱伝導率が小さくなる。今回の結果でも同様の傾向がある。これを整理したものが図 6b - 11 である。これは室温付近での結果を整理したものであるが、単結晶においては Yb の濃度が増すに従って、指数関数的に減少している。セラミックも、データ数は少ないものの、同様の傾向にある。また、室温付近においても単結晶のそれより小さな値となっている。

T. Y. Fan [6b-9] は、熱レンズ性能指 FOM_D と熱複屈折の性能指数 FOM_B を次のように定義している。

$$FOM_D = \frac{\kappa}{\chi_{QL} \left(\frac{dn}{dT} + n\alpha \right)} \quad (6b-4)$$

$$FOM_B = \frac{\kappa}{\chi_{QL} \alpha} \quad (6b-5)$$

ここで、 χ_{QL} は、理想的な場合 [6b-8]、(i) ポンプ光子が誘導放出光子に変換されるときに残されるエネルギーからの熱負荷と (ii) 誘導放出光子によって運ばれるエネルギーの比率である。 χ_{QL} は 300 K から 70 K の温度範囲内で一定であると仮定し [6b-5]、 FOM_D と FOM_B は、 α 、 dn/dT 、および κ の値から評価しうる。ドープされたサンプルとドープされていないサンプルの間で α と dn/dT の違いはほとんどないとされている [6b-5, 6b-7]。すなわち、 FOM_D と FOM_B は、熱伝導率 κ に比例する。図 6b - 10 より、Yb-YAG では室温近辺でも 1 割から 2 割程度単結晶の性能指数の方が良いということが出来る。なお、この差は低温になればさらに顕著となり、液体窒素温度では一桁ほど有利になり、その分高い熱負荷に耐えることができるといえる。

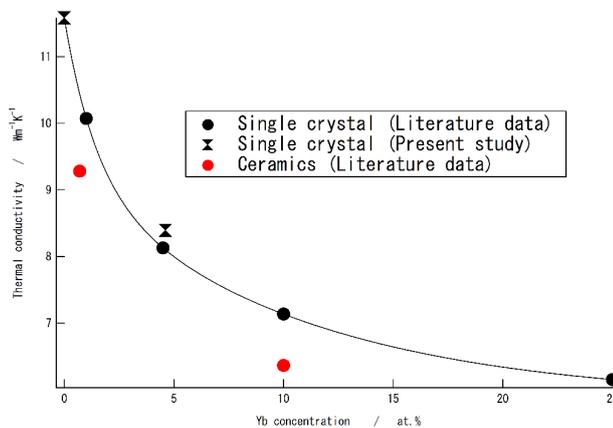


図 6b-11 室温付近の熱伝導率の Yb 濃度依存性。

6b - 3 YAG 単結晶の線熱膨張率の評価

本プロジェクトのパワーレーザーの開発においては、主として YAG 単結晶をレーザー媒質に用いることとしている。システム的には、希土類イオンを添加した活性層 YAG に無添加 YAG をクラッドした構造となっている。この構造を得るにあたって、(7a) 課題において述べたように固相拡散接合法を適用する。この接合では、R:YAG と無添加 YAG を接合する際、方位が異なったもの同士を接合することも想定され線熱膨張係数の差が接合構造に影響を与え、さらに残留応力場レーザー増幅時の効率に関係してくる。すなわち、線熱膨張係数の差が物性に大きな影響を与えると想定される。そこで、本年度で基礎的影響をみるために、三種の YAG の線熱膨張係数を評価した。

6b - 4 線熱膨張係数の計測方法

試料は、既に述べた熱伝導率の計測と同様のバッチから取得した、YAG1、YAG2、YAG3 を用いた。試料の大きさ（初期試料長: L_0 ）は表 6b - 5 に、試料形状を、図 6b - 12 に示した。

測定方法は、図 6b - 13 に示したように、二重光路式マイケルソン形干渉法を用いた [6b-11]。図のように、試料を平行移動する 2 枚の反射板(金蒸着)に挟み込み、両反射板にレーザー光を照射し、その反射光を干渉させると光路長差により位相差を生じ干渉縞が形成される。上記室温状態から昇温・降温すると、試料は膨張・収縮するが、これに比例して反射板間の光路長が変化し干渉縞が移動する。つまり、試料の長さ変化、光路長の変化、干渉縞の移動量は相互に比例関係にあるので、干渉縞の移動量を温度の関数として精密測定すれば、式 (6b-6) により試料長さの温度変化量 $\Delta L(T)$ を求めることができる。

$$\Delta L(T) = \frac{\lambda}{4} \cdot N(T) \quad (6b-6)$$

ここで、

$\Delta L(T)$: 温度 T での試料の膨張長さ

$N(T)$: 温度 T での干渉縞の移動量

λ : レーザー光の波長 (632.8 nm)

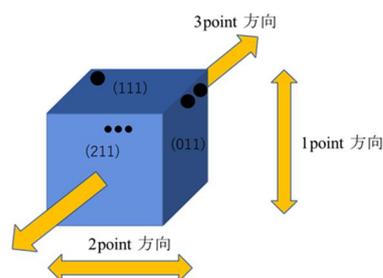


図 6b-12 線熱膨張係数評価に用いた試料。それぞれの片は室温で $L=6$ mm である。

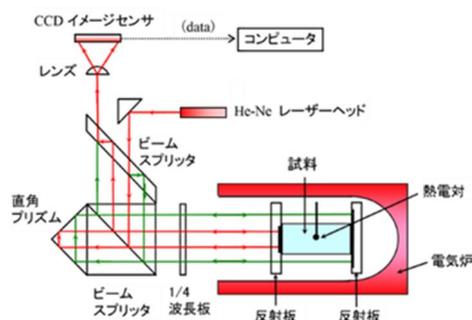


図 6b-13 二重光路式マイケルソン形干渉法を用いたレーザー熱膨張計の光学系の原理図。

上記で求めた各温度での試料の膨張長さ ΔL と室温の試料長さ L_0 から、長さの変化率 $\Delta L/L_0$ (線膨張率と呼称) を定義した。この線膨張率 ($\Delta L/L_0$) 温度曲線に基づき、(6b-7) 式および (6b-8) 式により、線膨張係数 α および平均線膨張係数 $\bar{\alpha}$ を求めた。ここで、 α は、 $dT=20^\circ\text{C}$ (測定開始直後および終了付近では $dT=10\sim 20^\circ\text{C}$) で中心差分法により計算した。

$$\alpha = \left(\frac{1}{L_0}\right) \cdot \left(\frac{dL}{dT}\right) \quad (6b-7)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\left\{ \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_1} - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_2} \right\}}{(T_1 - T_2)} \quad (6b-8)$$

ここで、 L_0 : 室温での試料長さ

$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_1}$: 温度 T_1 での線膨張率

$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_2}$: 温度 T_2 での線膨張率

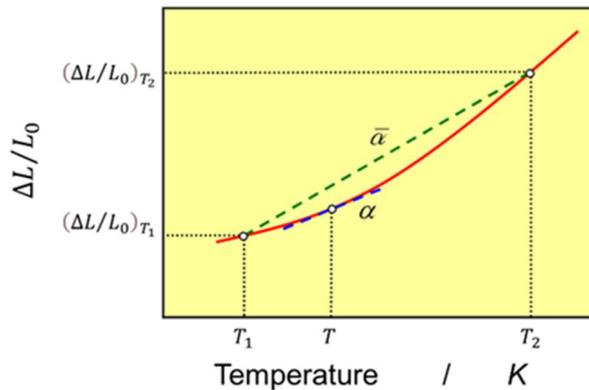


図 6b-14 $\frac{\Delta L}{L_0}$, α , $\bar{\alpha}$ の関係。

表 6b-5 熱膨張測定に用いた試料の厚み

試料名	測定方向		
	1 point	2 point	3 point
YAG 1	6.009	5.998	6.009
YAG 2	6.001	6.009	6.004
YAG 3	5.997	5.999	5.991

$\Delta L/L_0$, α , $\bar{\alpha}$ の関係を図示すると、図 6b - 14 のようになる。すなわち、 α は $\Delta L/L_0$ 温度曲線 (赤実線) の温度微分値 (温度 T の α は図中の青破線)、 $\bar{\alpha}$ は $\Delta L/L_0$ 温度曲線の温度 T_1 と温度 T_2 を結ぶ直線 (緑破線) の勾配に相当する。

試料(3 検体、各 3 方向)の線膨張率 $\Delta L/L_0$ 温度曲線を測定した。前熱処理温度は 200 °C である。その他の測定条件等は以下の通りである。

【測定条件】

- (1) 装置：アルバック理工(株)製 レーザー熱膨張計 LIX-2 型
- (2) 測定モード：等速昇降温測定
- (3) 測定温度範囲：-150°C ~ 200°C
- (4) 昇降温速度：5 °C/min (降温時は自然冷却+液体窒素によるマニュアル冷却)
- (5) 測定雰囲気：ヘリウム中
- (6) 負荷荷重：約 17 g
- (7) 測定 n 数：1
- (8) 測定方向：1 point、2 point、3 point 方向*1
- (9) データ取り込み間隔：5 sec

図 6b-15 に線膨張率($\Delta L/L_0$)を示す。また、全ての線膨張率を一括して示したものが、図 6b-16 である。図 6b-14 で述べたように、-150 ~ 200 °C の温度範囲で (6b-8) 式を用いて、平均線膨張係数 α の値を求めた。表 6b-6 に、-150 ~ 200 °C 間の α を示す。測定精度を考慮すると、試料間差はなく、いずれの試料においても異方性はないと考えられる。

表 6b-6 -150~200°C間の平均線膨張係数

試料	測定方向	昇降温モード	平均線膨張係数 $10^{-6}K^{-1}$
YAG1	[111]	昇温	5.69
		降温	5.97
	[011]	昇温	5.66
		降温	5.97
	[211]	昇温	5.58
		降温	6.09
YAG2	[111]	昇温	5.54
		降温	5.84
	[011]	昇温	5.70
		降温	5.84
	[211]	昇温	5.77
		降温	6.06
YAG3	[111]	昇温	5.82
		降温	5.97
	[011]	昇温	5.81
		降温	5.92
	[211]	昇温	5.75
		降温	5.94

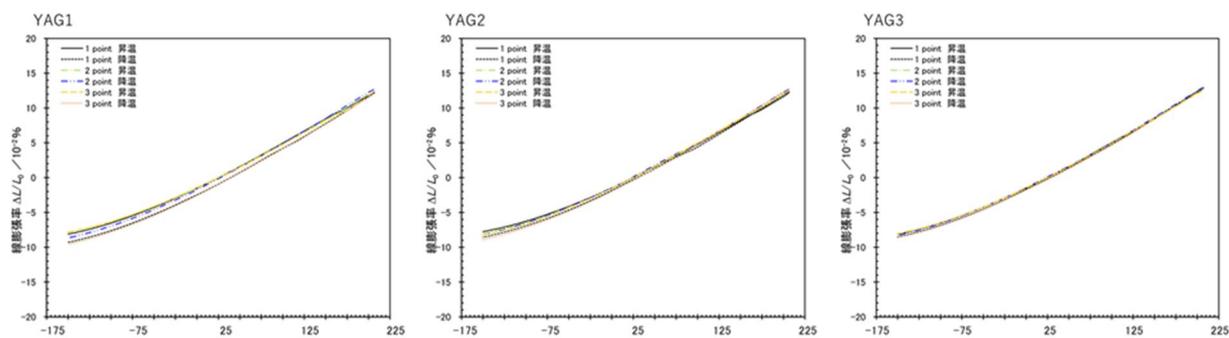


図 6b-15 線膨張率 ($\Delta L/L_0$) 温度曲線。

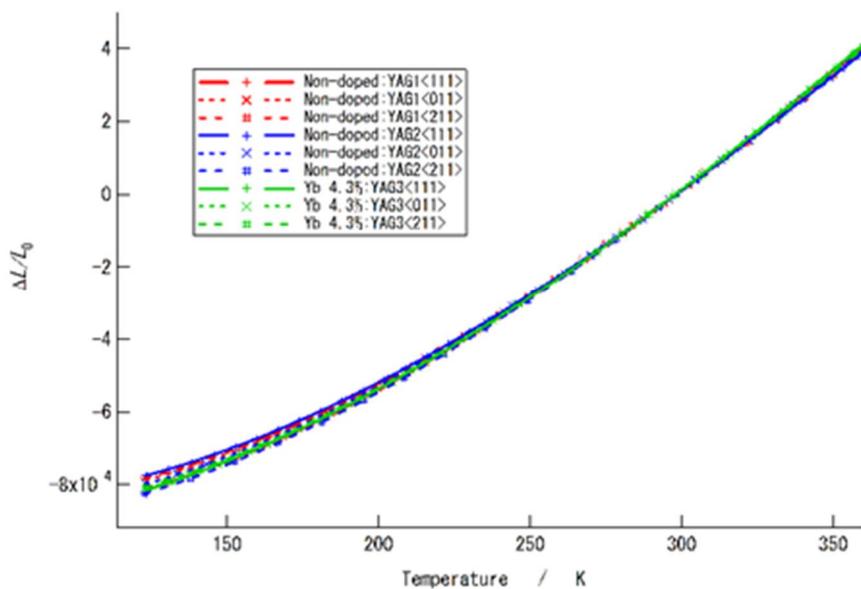


図 6b-16 本研究で育成した無添加 YAG, Yb:YAG 単結晶の線膨張率 ($\Delta L/L_0$) 温度曲線。

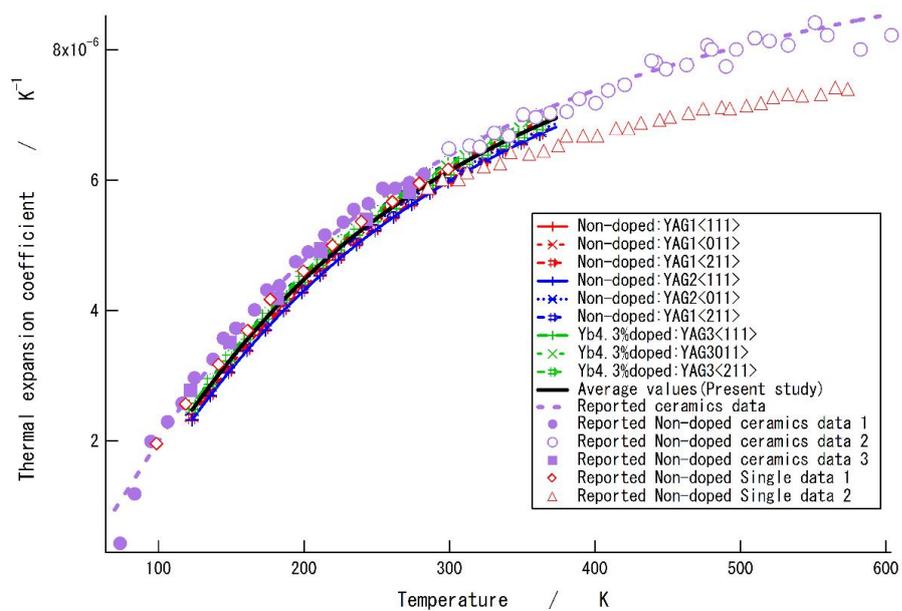


図 6b-17 単結晶ならびにセラミックスの線熱膨張係数の温度依存性 $\alpha(T)$.

図 6b-16 に、本プロジェクトで育成した無添加 YAG、Yb:YAG 単結晶の線膨張率 ($\Delta L/L_0$) 温度曲線を示す。方位、試料によらず線膨張率 ($\Delta L/L_0$) はほぼ等しいことが明確に示されている。本図のデータから、(6b-7)式を用いて線膨張係数 α の温度依存性、 $\alpha(T)$ を求めた図が、図 6b-17 である。なお、本図には文献から求めた単結晶 YAG、セラミックス YAG のデータも併せて示されている。

Yasuhara らによれば[6b-5]、 $\alpha(T)$ はこの温度域では、ほとんど比熱の温度依存性に支配されているとしており、その結果、 $\alpha(T)=A\exp(-B/T)$ のような実験式が適当であるとしている。それゆえ、比較のため、本図では、本式を使用して改めてまとめている。Furuse らは[6b-8]、フィゾー干渉計を用いて YAG セラミックスの $\alpha(T)$ を得ている。図 6b-22 の紫白抜き丸がそれである。また、紫丸は Yasuhara らのデータ [6b-5] であり、紫四角は Cardinali ら [6b-12] の報告値である。一方、単結晶については、Aggarwal ら [6b-13] が、80-300 K の温度範囲で、Sato ら [7b-6] が 273 K から 573 K の温度範囲で計測した結果を報告している。Sato らを除き、他のデータは干渉計を用いており、Sato ら [6b-14] は熱機械分析を用いたものとなっている。Sato らのデータは若干低めに示しているものの、総じて、多結晶の線熱膨張係数より、単結晶は低めに出ている傾向があるが、実験の誤差範囲で互いに一致しているとして良い。

以上、二重マイケルソン干渉計を用いて YAG の熱膨張率を評価した。Yb を添加した試料を含め全て、実験の誤差範囲内で同じ線熱膨張係数の温度依存性を示した。方位依存性も全くないことから、接合に際して熱膨張の差異が接合性に影響することはないものと思われ、大型の接合体を得るには都合が良い。また、線熱膨張係数の違いによる残留歪の影響は、さほど考慮する必要はないものと思われる。

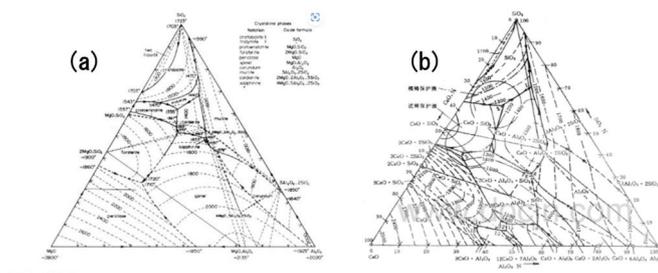


図 6b-18 (a) : MgO-SiO₂-Al₂O₃ 三元相図。(b) : CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元相図。

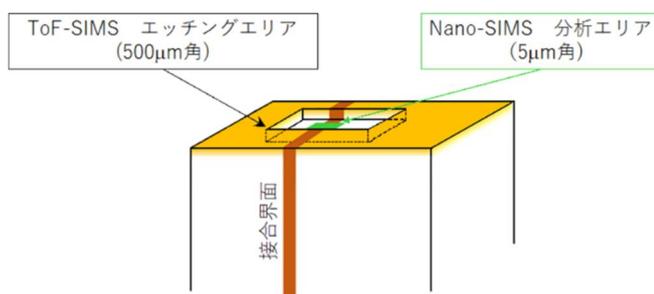


図 6b-19 二次イオン質量分析計による分析時の対象領域。

6b-6 単結晶中の微量不純物の分布

ここでは、大型単結晶製造プロセスの開発を最適化し、不純物分布の制御を実現し、さらに、後述する無機接合助剤の成分最適化にも貢献すべく、主に、不純物の拡散特性に関して調査し、レーザー媒質に適した材料開発に資することを旨とした。

無機化合物合成においては、主たる不純物は、セメント、ガラス、あるいは耐火物の主成分を構成するクラーク数でも上位にランクされる Si、Na、Al、Ca、Mg であるが、このうち Na 成分は、

Si 半導体のみならず多くの機能性材料のパフォーマンス向上に障害となるため、極力排除される傾向が強い。そこで、今回は Na を除く Si、Al、Ca、Mg の四つの陽イオンに着目し、それらのガーネット格子内での振る舞いを二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて調査した。これらの元素は、全て典型元素であることから、光学的な性質も穏やかであり、接合助剤としても適当である。

本 SLM プロジェクトで中心的扱っている固体媒質は $Y_3Al_5O_{12}$ ガーネットであるが、この物質は天然には存在しない完全な人工鉱物である。ガーネット構造を持つ化合物は、ケイ酸塩ガーネットである。ここで扱う四元素を含むガーネットは、極、ありふれた鉱物であり、理想端成分として、 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (grossular) と $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (pyrope) であるが、典型的な高压相 [6b-15] であり、大気圧下では平衡的な合成はできない。図 6b-18 に $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ と $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ の大気圧の三元相図を示したが、この相図にはガーネット相は存在しない [6b-15]。特徴的なのは共晶点が $1300\text{ }^\circ\text{C} \sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ と比較的低い温度になっており [6b-16], [6b-17]、接合助剤としては最適な系と言える。今回のスパッタ製膜では、イットリウム、アルミニウムについては加えていない。これらのイオンは、単結晶と反応することで供給される。

構造と不純物分布解析対象試料としては、7a で報告されている接合体試料である。二次イオン質量分析計 (SIMS) による分析、走査透過電子顕微鏡 (STEM) による観察を検討した試料のリストを表 6b-7 に示す。また、SIMS 分析領域等を示したものが図 6b-19 である。まず、表面汚染除去を目的とし、IONTOF 社製 TOF.SIMS 5 を用いて深さ方向分析を行った。この際、エッチング用として 2 kV で加速した O_2^+ $500\text{ }\mu\text{m}$ 領域で走査照射し、一定時間ごとに Bi^+ を一次イオンとして対象二次イオンの強度を計測した。注目イオンのプロファイルが深部方向にほぼ一定の分布を示すか、もしくは検出下限に達した深さで、分析を終了している。なお、分析中のチャージアップを回避する目的で、金属薄膜をコートするとともに、電子銃により中和した。微小領域の分析には、CAMECA 社製 NanoSIMS 50L を用いた。この際、走査領域は $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$ とし、一次イオンは 16 kV に加速した O^- を用いた。帯電対策はメタルコートのみである。

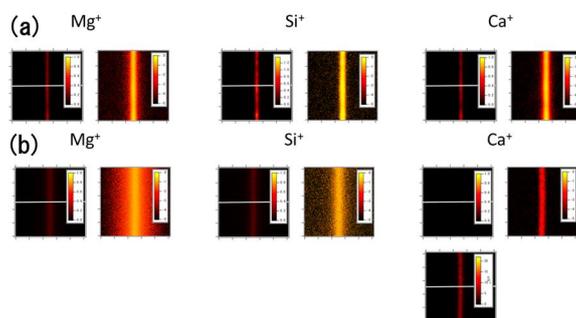


図 6b-20 Nano-SIMS により分析したイオン像。各イオン像では左が線形表示、右が対数表示であり、色スケールは (a), (b) と同じである。ただし、(b) の Ca 像は判別しがたいため、フルスケールを落としている。
 (a) : 試料 ⑤ $MgSiO_3/ CaSiO_3$ _HIP 処理 あり [分析領域: $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$]。
 (b) : 試料 ⑥ $MgSiO_3/ SiO_2$ _HIP 処理 あり [分析領域: $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$]。

表 6b-7 SIMS 分析対象試料。

Sample No.	試料詳細	HIP 処理
①	YAG (111)/(111)	なし
③	$CaSiO_3$ - $MgSiO_3$ コンビ膜	なし
④	$CaSiO_3/ SiO_2$	あり
⑤	$MgSiO_3/ CaSiO_3$	あり
⑥	$MgSiO_3/ SiO_2$	あり
⑦	$MgSiO_3/ CaSiO_3$	なし

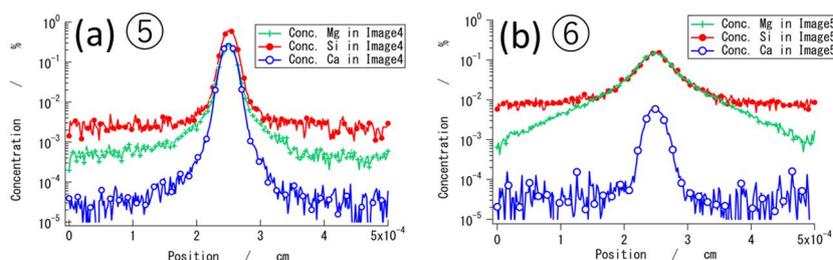


図 6b-21

図 6b-20 のラインスキャン。赤は Si イオン濃度、青緑は Mg イオン濃度、青は Ca イオン濃度を示している。濃度軸は % である。

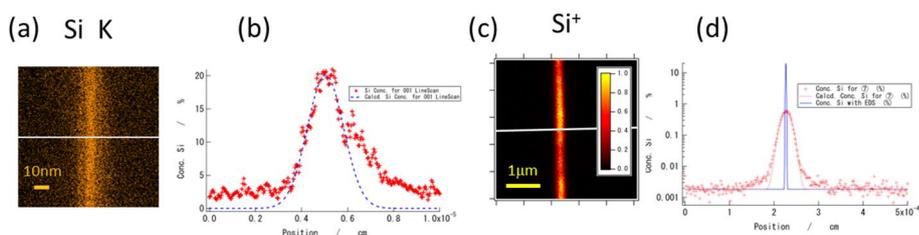


図 6b-22 STEM-EDS 分析の Nano-SIMS 分析の比較。

- (a) : STEM-EDS Si K 線像。
- (b) : STEM-EDS の結果。点線は中央値付近の当て嵌め値。
- (c) : Nano-SIMS による Si⁺ イオン像。
- (d) : Nano-SIMS と STEM-EDS の比較。赤 : Nano-SIMS、青 : STEM-EDS 当て嵌め分析。

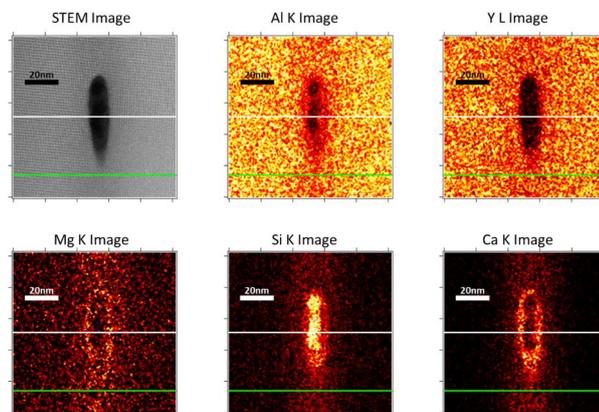


図 6b-23 STEM 像と EDS 像。

図 6b - 20 に試料 ⑤と⑥ の SIMS による各イオンの濃度換算イオン像を示した。Mg、Si、Ca 全てのイオンが界面近傍に偏析している。試料 ⑥ では Mg と Si イオンが幅広く分散しているのが特徴となっている。各イオンの右図中に白線で示したように、界面に対して垂直の方向に沿って、線分析を実施した。ただし、精度を上げるため、全てのピクセル点を活用している。その結果を図 6b - 21 に示した。

両試料とも Ca イオンは界面に狭く分布しているが、⑥ の試料は Si、Mg とも広がっているのが特徴である。⑤、⑥の Ca や ⑤ の Si、Mg の分布は大体 70 nm の標準偏差位で分布している。これは、拡散による広がりではなく、一次イオンビームの広がりを反映したものであ

る。事実、このビーム径は、50~70 nm 程度である。⑤ と ⑥ の違いは、CaSiO₃ 成分を加えている (⑤) か、否か (⑥) の違いである。結果へのこの違いの影響については、のちに議論する。一方、(7a) 節で詳述するように、STEM の EDS 分析によれば、EDS の分析精度内で、全てのイオンは 10nm 程度に界面に偏析している。図 6b-22 に⑦試料の解析結果を示した。(a) が STEM-EDS 像で、(c) SIMS イオン像で、スケールの違いに注意されたい。また、(b) 図の y 軸が線形表示、(d) のそれが対数表示となっている。(d) のように見掛け上、広く分布している Si は、SIMS 分析の分解能に依存したものである。

⑤ と ⑥ の違いを明確にする目的で、⑤ 試料の STEM 像を詳細に観察した。これを整理したものが、図 6b-23 である。STEM Image 像で黒くなっている部分は、非晶質析出相である。接合後、Si の大部分は非晶質部分に存在する。その周辺に Ca、Mg が多く存在している。非晶質でない結晶質においても、Ca、Mg、Si が存在しているが、周囲への拡散は顕著でない。これは grossular、pyrope と YAG の混晶として存在しているものと思われる。

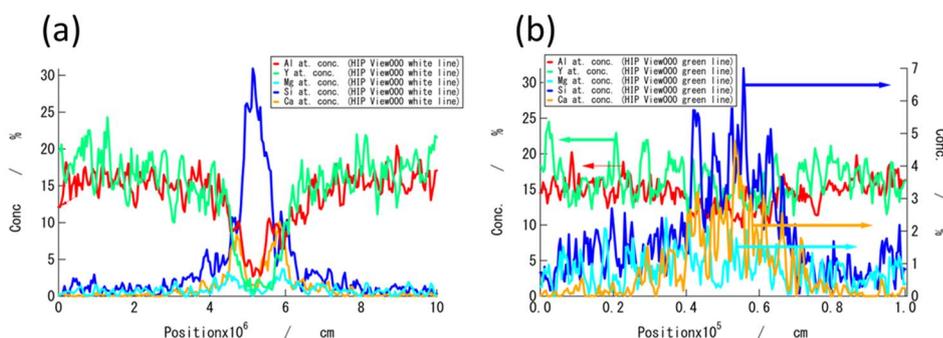


図 6b-24 前図の各元素のラインスキャン。

- (a) : 非晶質を含む図 6b-22 の白線に沿った元素濃度。
- (b) : ガーネット結晶相界面の緑線に沿った元素濃度。

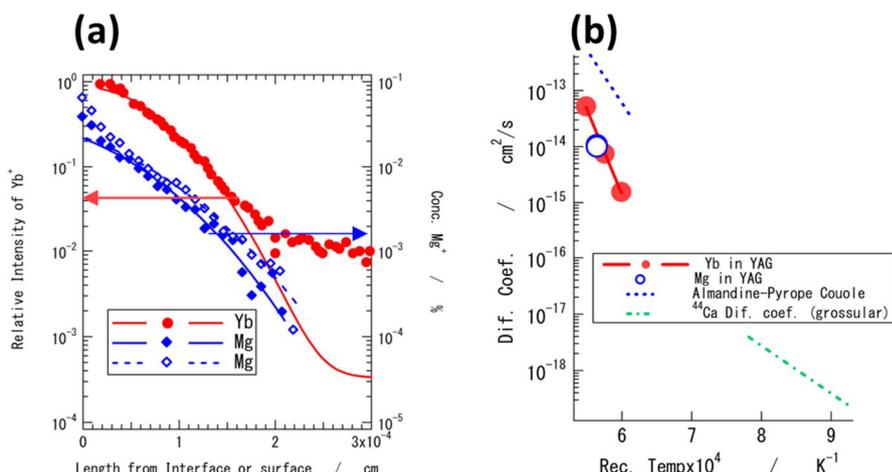


図 6b-25 YAG 中の Mg イオンの拡散挙動

- (a) : Mg イオンの界面からの拡散プロファイル (1550°C)。
- (b) : Yb イオンの表面からの拡散プロファイル [6b-19]。

Si、Mg、Ca の挙動を定量的に明らかにする目的で、非晶質の析出している白線と結晶質界面を形成している緑線のライン分析を試みた。この結果を図 6b-24 に掲げる。(a) に見る通り、Si は非晶質相に大部分が存在している。ガーネット相にも Si は存在するものの、界面エピレイヤーの厚さは 10~20 nm にとどまっている。ガーネット相は Mg よりむしろ Ca の方が多

いが、YAG に対して数%程度の固溶に留まる。図 6b - 20、図 6b - 21、図 6b - 24 で注目すべきは、grossular 固溶体層は、Mg、Si の拡散を妨げる不働態層として機能している点にある。この相が無いと、Si、Mg は容易に拡散している。図 6b - 21 から、Si、Mg が同じ量、拡散していることから、Al イオンとの置換反応が進行していると判断される。

図 6b-21 より、次式を使用して拡散係数を見積もった[6b-14]。この解析結果を図 6b - 25 に示した。

$$\frac{c(x)-c_1}{c_0-c_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6b-1)$$

ここで、 c_0 はバルクの初期濃度で、 $x=0$ の濃度は c_1 であり、拡散焼鈍中一定である。

Ca イオンが無い試料では、(a) に見るように、ほぼ同条件の Yb イオンの拡散プロファイル⁶⁾と比較した。非常に似たプロファイルを示している。Eq. (6b-1) によりもとめた拡散係数を Yb のそれと併せて図 6b - 7(b) に示した。青い点線は pyrope-almandine garnets 間の相互拡散係数であり[6b-20]、緑の一点鎖線は、grossular 中の ^{44}Ca の自己拡散係数である[6b-21]。YAG 中の拡散係数は、これらの値より活性化エネルギーが大きく、高温では比較的小さな拡散係数であるものの、十分、均一化して散逸してしまう値である。本調査では grossular との混晶ガーネット層が Si、Mg の拡散を阻害することで、高温において界面に液相を形成することが可能となる。これにより、次項に示したように、ボイド軽減化に有利になるものと考えている。

【参考文献】

- [6b-1] JIS R1611:2010, 「ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率測定方法」
- [6b-2] S Sagi, S Hayun, “High-temperature heat capacity of SPS-processed $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) and Nd:YAG,” *J. Chem. Thermodynamics*, 93, 123-126 (2016).
- [6b-3] Y.Sato, T.Taira, 「第 67 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集」 03-079
- [6b-4] A. Nakatsuka, 「ガーネット構造における近接陽イオン斥力の重要性」、*岩石鉱物科学*, 31, 23-36 (2002).
- [6b-5] R. Yasuhara, H. Furuse, A. Iwamoto, J. Kawanaka, and T. Yanagitani, “Evaluation of thermo-optic characteristics of cryogenically cooled Yb:YAG ceramics,” *Opt. Express*, 20, 29531-29539 (2012).
- [6b-6] J. Callaway, “Model for lattice thermal conductivity at low temperatures,” *Phys. Rev.* 113(4), 1046-1051 (1959).
- [6b-7] T. Numazawa, O. Arai, Q. Hu, and T. Noda “Thermal conductivity measurements for evaluation of crystal perfection at low temperatures,” *Meas. Sci. Technol.* 12, 2089-2094 (2001).
- [6b-8] H. Furuse, R. Yasuhara, and K. Hiraga, “Thermo-optic properties of ceramic YAG at high temperatures,” *Opt. Mat. Express*, 4 1794-1799 (2014).
- [6b-9] T. Y. Fan, D. J. Ripin, R. L. Aggarwal, J. R. Ochoa, B. Chann, M. Tilleman, and J. Spitzberg, “Cryogenic Yb³⁺-doped solid-state lasers,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 13(3), 448-459 (2007).
- [6b-10] 時田茂樹、河村準二、藤田雅之、川嶋利幸、柳谷高公、八木秀樹、井澤靖和：第 66 回応用物理学会学術講演会(2005) 10a-H-8.
- [6b-11] JIS R3251-1990 低膨張ガラスのレーザー干渉法による線膨張率の測定方法
- [6b-12] Cardinali, E. Marmois, B. Le Garrec, and G. Bourdet, “Determination of the thermo-optic coefficient dn/dT of ytterbium doped ceramics (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 , YAG), crystals (YAG, CaF_2) and neodymium doped phosphate glass at cryogenic temperature,” *Opt. Mater.* 34(6), 990994 (2012).

- [6b-13] R. L. Aggarwal, D. J. Ripin, J. R. Ochoa, and T. Y. Fan, "Measurement of thermo-optic properties of $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $LiYF_4$, $LiLuF_4$, BaY_2F_8 , $KGd(WO_4)_2$, and $KY(WO_4)_2$ laser crystals in the 80-300 K temperature range," *J. Appl. Phys.* 98(10), 103514
- [6b-14] Y. Sato and T. Taira, "Highly accurate interferometric evaluation of thermal expansion and dn/dT of optical materials," *Opt. Mater. Express* 4(5), 876-888 (2014).
- [6b-15] K.Kawai, T.Tsuchiya, *J.Geophys. Res.*, 117, 1-8 (2012).
- [6b-17] 池田ら、*日本機械学会論文誌(A)*, 78 679-683 (2012).
- [6b-18] J.Crank, in pp.33-38, "Mathematic of Diffusion," 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford(1975).
- [6b-19] M. Jime'nez-Melendo *et al.*, *J.Am.Ceram.Soc.*, 84, 2356-60 (2001).
- [6b-20] S.C.Elphick *et.al.*, *Mineralogy and Petrology*, 90, 36-44 (1985).
- [6b-21] S.S. Craig *et.al.*, *Am.,Mineralogist*, 81, 448-451 (1996).

(7) 大型単結晶媒質育成と発振媒質製作

固体レーザーの活躍する場面は、ファイバーレーザーでは難しい 10 kW を超えた大出力領域である。これまで、ロッド方式、スラブ方式、薄型円盤方式、アクティブミラー方式（多段増幅）等が提案されてきている。その内、Thin DISK と呼ばれるうすい板状のレーザー結晶を利用することで、十分な利得が得られ、また熱的に安定な状態を達成しやすく、さらに台形状の光路結晶に張り付けることで機械的応力にも耐えられる媒質構造にできる。10 kW 以上は、世界的にも報告がない出力領域である。従って、高出力化に適する方式を考案できればそれ)を採用し、光路結晶と増幅結晶に大型結晶を用いることで、出力限界がどれくらい向上できるか技術的予測が課題として挙げられる。レーザー結晶熱歪みの抑制のためには、結晶の熱膨張と同じ特性を持った固体を通して冷却する工夫が必要であり、従って、大型結晶の融着技術の開発も要素課題となっている。

(7a: ㈱信光社) の課題では、励起源の配置や冷却機構、そこから制限されるレーザー媒質のデザインを行い、材料と媒質・発振機構を結びつけて、育成結晶媒質の加工技術を確立する。特に結晶の融着技術の開発を行い、異なる結晶に鏡面研磨加工を行い、さらに融着させて高負荷でも安定な接着界面を作製する。Doped-YAG ディスクの融着固定を行い、大出力のための増幅結晶を完成させる。(7b: エスシーティー㈱) の課題では、最適な発振用媒質構造を検討する。レーザー発振の設計も含めた最適な材料の組み合わせを検討し、(7a: ㈱信光社) で育成・加工・製作されたモジュラーのレーザー発振試験技術を確立する。

(7a: ㈱信光社担当) 研究方法

『(6) 高出力に適するレーザー単結晶媒質の探索』にて開発を行った大型単結晶について、レーザー特性の評価のために、10 W オーダーでの中出力での発振実験を行う。レーザー特性の評価システムを設計運用し Nd ドープ YAG や Yb ドープ YAG など開発した結晶の評価を行う。また、高出力実現に向けたシステム検討の一環としてディスクレーザーの発振システムやスラッシュ窒素を用いた極低温での発振システムなどの設計も行い、高出力発振時に課題となる抜熱に秀でたシステムの研究を行う。

また、高出力用途のレーザーシステムにおける単結晶材の運用のために、レーザー媒質の自由な複合構造の作製技術が求められる。具体例としては、大型レーザー媒質の薄いディスク単結晶とヒートシンクとなる大型のノンドープディスク単結晶の接合が挙げられる。媒質とヒートシンクの間で強固で高い熱伝達を得るために、結晶格子レベルで欠陥の無い接合がレーザー媒質の接合体に求められる。そこで、結晶の高精度加工技術や結晶面や接合のためのフラックス材料に対するコンビナトリアルスクリーニングを活用し、プロセスと接合条件の最適化を行う。

(7a: ㈱信光社担当) 研究成果

7a-1 発振評価 Nd:YAG

育成した Nd:YAG 結晶のレーザー発振特性を確認するため、得られた結晶から 5×5×5 mm の立方体 Nd:YAG 結晶を切り出し、レーザー発振実験を行った。評価ベンチは、エンドポンプ型のファブリ・ペロー型の共振器構造を採用した。図 7a-1 に発振テストベンチの写真を示す。

結晶ホルダーは水冷式となっており、マウント部を交換する事で Φ 50 の結晶や 5×5×5 mm の結晶などをマウントする事が可能である。共振器は、ポンプミラーと出力ミラーから構成される。また、レーザー結晶は、共振器に対して角度を変更する事ができるようになっており、レーザー結晶の傾きをブリュスター角に設定することも可能となっている。励起光はファイバー結合型の LD を用いており、806 nm の励起光を最大出力 8 W まで得る事ができる。励起光はファイバーから射出後にコリメートされ、フォーカスレンズにてレーザー結晶上に集光される。励起光の集光時のビーム径は、168 μm である。

本レーザー特性評価ベンチを用いて、Nd:YAG 結晶のレーザー評価を行った。育成した Nd:YAG を使用し、5x5x5 mm の結晶を切り出した。励起光・発振光が透過する両面について AR コート (R<0.5% @ 806 nm、R<0.25% @ 1064 nm) を施した。ポンプミラーは平面、出力ミラーは曲率半径 R = 300 mm のものを使用した。共振器長

は 130 mm とした。測定用のレーザー結晶は育成した Nd:YAG 結晶から 3 個を切り出し、それぞれ No.1, 2, 3 として評価を行った。

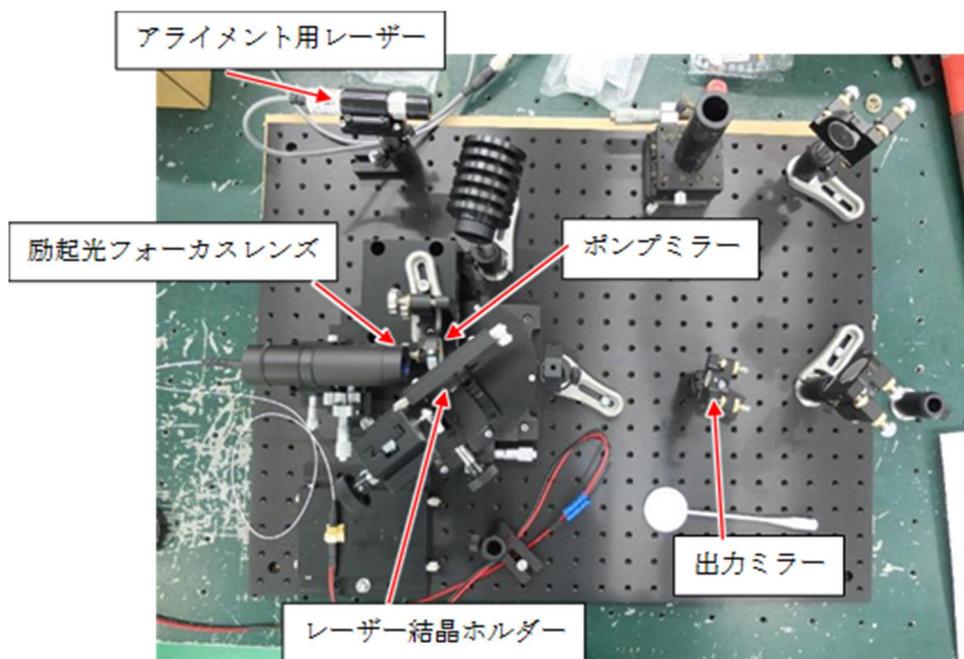


図7a-1 Yb:YAG単結晶レーザー発振評価ベンチ。

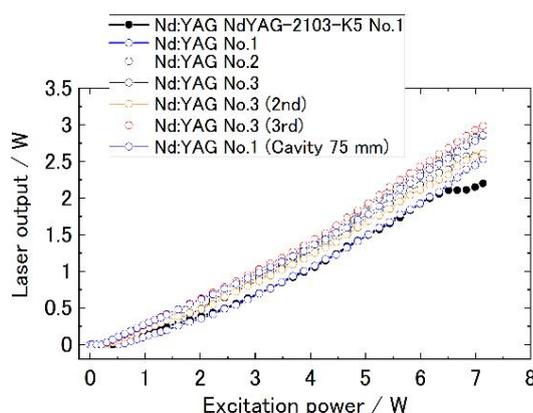


図7a-2 Nd:YAG結晶3サンプルのレーザー発振特性. 再現性を確認するために、サンプルのマウントと調整を繰り返し行った結果。

評価の精度を確認するために、No.1 の結晶は 2 回、No.3 の結晶は 3 回、測定を繰り返した。結果として得られたレーザー発振特性を図 7a - 2 に示す。繰り返す際には、一度結晶をホルダーから外し、アライメントを再度行った上で測定している。また、キャビティの環境による因子を抑圧する目的でキャビティ長を 75 mm に設定したレーザー発振実験も行い、プロットを加えている。得られたレーザー特性は全てのサンプルにおいて緩やかに非線形なカーブを示している。更に、黒丸で示された No.1 結晶の測定において、励起光出力が 7 W の領域では顕著に見られるように、傾きが唐突に変化する点が現れている。全体として、出力を上げた際に高次のモードが立っている可能性など示唆しており、出力を上げた時のプロファイルやスペクトルの解析を行う必要がある。

一方で、線形近似して求めたスロープ効率は、図中、上の測定から順に、35.0 %、38.5 %、40.6 %、42.3 %、39.2 %、43.8 %、41.9 % となった。およそ40 % のスロープ効率が出ている事と、特性評価の再現性が確認された。Nd:YAG (No.1) 結晶の低出力発振時のレーザープロファイルを図 7a - 3 に示す。強度プロファイルはほぼガウシアン分布を示している事が判る。

次に、ここで発振確認を行った Nd:YAG 結晶とノンドープ YAG 結晶を接合した構造の素子のレーザー発振検証について報告を行う。

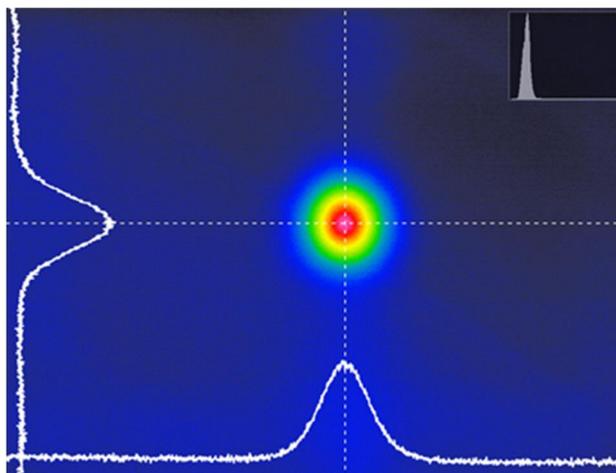


図7a-3 Nd:YAG結晶から得られたビームのプロファイル。

Nd:YAG/YAG接合単結晶のレーザー評価

ノンドープ YAG と接合された Nd:YAG 結晶の発振評価を行うために、2種類の接合体サンプルを準備した。

一つは 10 mm 角 × 1.5 mm t のノンドープ YAG 基板と 10 mm 角 × 1.5 mm t の Nd 1 at % - doped YAG 基板を接合したコンポジットであり、図 7a - 4 左に形状を示す。接合後に、両面をメカノケミカル研磨した後、808 nm と 1064 nm に対して AR コートをを行った。もう一つは、接合後に 5×5×5 mm の立方体に整形したレーザー素子であり、仕様は図 7a - 4 右に示す。Nd:YAG の厚みは 1 mm t となっており、両面光学研磨の後に同様に AR コートを施した。これらの接合体レーザー素子について、レーザー評価ベンチを用いて発振実験を行った。得られたレーザー出力の励起光出力依存性を図 7a - 5 に示す。

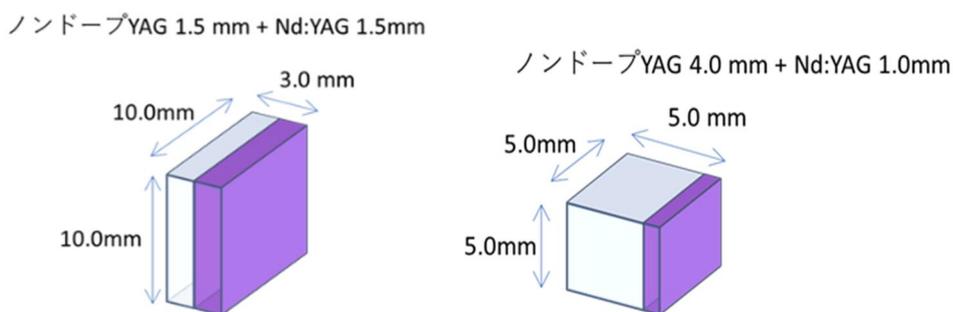


図 7a-4 10x10x3 mm t Nd:YAG/YAG 接合体および 5x5x5 mm Nd: YAG/YAG 接合体の形状。

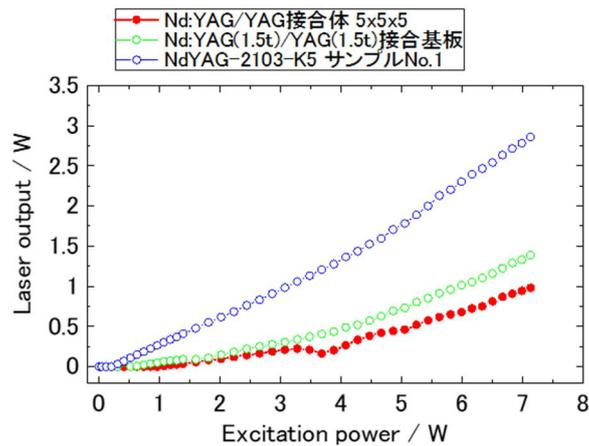


図7a-5 Nd:YAG/YAG接合体のレーザー発振特性および参照のためのNd:YAG単結晶の発振特性。

図7a-5には、Nd:YAG 5×5×5 単結晶の発振特性が比較のために加えられている。この線形近似によって得られるスロープ効率は、5×5×5 単結晶では 41.9 % であるのに対して、Nd:YAG(1.5t)/YAG(1.5 t) 接合体では 21.4 %、Nd:YAG(1 mm t)/YAG (4 mm t) の接合体では 16.5 % となった。Nd:YAG 層の厚みが薄くなるほどスロープ効率が小さくなっており、媒質長が短くなることで効率が悪化している事が判る。



図7a-6 Φ 50 Nd:YAG/YAG 接合体。両面ARコート済み。

次に、Φ 50 の接合体の評価を示す。接合体の仕様としては、Φ 50 のノンドープ YAG 4 mm tとΦ 50 の Nd 1 at%-doped YAG 厚み 1 mm t の接合体で、接合体としては Φ 50×5 mm t となる。両面は光学研磨され、同様に AR コートされている。接合体の外観写真を図 7a - 6 に示す。レーザー共振器の構造としては小型結晶評価時と同じ構成を活用し、Φ50Nd:YAG/YAG 接合体の中央に励起光を集光して発振実験を行った。得られた発振出力の励起光出力依存性を図 7a - 7 に示す。線形近似した際のスロープ効率は 14.9 % となった。先の Nd:YAG (1 mm t)/YAG (4 mm t) の接合体での 16.5 % と同程度の結果となり、Nd:YAG 層が 1 mm t の際の変換効率についてほぼ一致した結果となった。次に、Φ 50 接合体の発振によって得られたレーザーのビーム品質評価を行った結果を図 7a - 8 に示す。

ビーム品質は、水平方向に $M^2_x = 1.1$ 、垂直方向に $M^2_y = 1.0$ という結果が得られた。今後は、Φ50Nd:YAG/YAG 接合体からの発振においてビーム品質の部位依存性を調べ、Φ 50 接合体の物性を詳細に評価してゆく。また、ここで接合した試料は、(8b) 大型単結晶レーザー媒質による発振検証 (担当：三菱重工業株) の研究項目においてハイパワーのレーザー特性評価に供された。

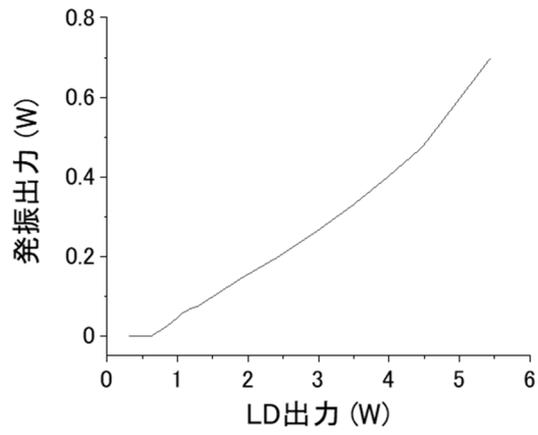


図7a-7 Φ50 Nd:YAG/YAG 接合体を使用した発振特性測定。

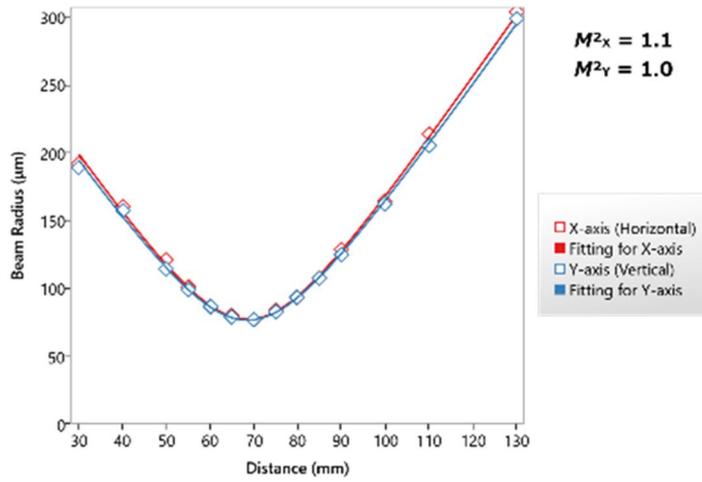


図7a-8 Φ50 Nd:YAG/YAG接合体の発振から得られたレーザーのビーム品質評価。

(7b : エスシーティー(株)担当) 研究方法

要素課題 (7) に記載した、大型結晶を用いることによる出力限界向上の技術的予測、大型結晶の融着技術の開発、合計最大出力を安定に出射できる固体結晶増幅機構の開発を実現するため、エスシーティー(株)が、材料の構造・組成評価を実施し、シミュレーションにより得られる最適な発振用媒質構造を検討する。

事項の実現にあたっては、具体的には、大型結晶同士の融着状態を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を駆使し、構造・組成の観点から接合界面評価することで、ハイパワーを安定に出射できる固体結晶増幅機構システムの開発に資する。ハイパワーレーザー有識者を議長とするハイパワーレーザーアドバイザリーボードを設置し、専門家、あるいは公的レーザー研究機関、民間のナレッジに基づいたハイパワーレーザー研究を指導・総攬し、最適な発振用媒質構造をデザインする。

(7b : エスシーティー(株)担当) 研究成果

7b-1 レーザー媒質としての単結晶接合界面の STEM 分析

信光社の基盤的な調査から、大型の結晶の接合を想定した場合、ある程度、高温下での処理が想定される。すなわち、一方の端面から逆側の端面の全平面において、室温接合で求められる原子オーダーでの平坦性を得ることは非常に困難で、それゆえ本プロジェクトではホットプレス法・熱間等方性プレス (HIP) 法を併用したプロセスを想定している。この場合、融着反応は実態的には拡散接合と同様の機構で接合が進むことになる。従って、プロセス中における界面での組成的な緩和について評価しておく必要がある。SCT では、接合界面における歪の解析や原子オーダーの緩和を評価するため、TEM 観察、STEM (走査型透過電子顕微鏡法) の EDS 分析を試みた。無添加 YAG と Nd:YAG の 1200 °C (20 h) 接合界面近傍の Y と Nd

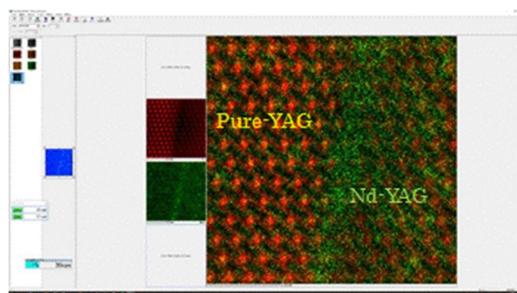


図 7b - 1 Pure-YAG と Nd-YAG の特性 x 線像。

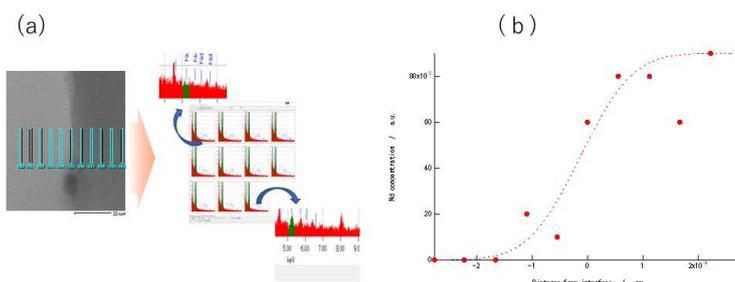


図 7-22 界面近傍の Nd 濃度の変化

(a) 積算ゾーンの位置と積算強度

(b) 界面近傍のゾーンの位置とそこにおける Nd の濃度.

の特性 X 線像を図 7b - 1 に示した。Y では結晶構造を反映した強度変化がみられる。Nd に関しては、位置を決定づけるまでの強度は無いものの、Nd-添加側では若干強度が強くなっていることがうかがえる。図 7b - 1 の検出強度だと定量的な議論は難しいため、図 7b - 2 に示したようにゾーンに分けて、それぞれのゾーンで 30 分ほどの信号を積算した。その結果を。図 7b

- 2 (a)に示した。図 7b - 2 (b) は、Nd の相対的な組成（強度を相対濃度に換算した値）を位置に対してプロットしたものである。この結果より、1200 °C の接合では、nm オーダーの急峻性が維持されていることが判明した。

図 7b - 2 (b) の赤点線は誤差関数を想定して変化の傾向を求めたものである。この曲線から拡散係数が求まるが、Nd の YAG 格子中の拡散係数は、 $3.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ であると推定された。なお、イットリウムは ^{89}Y が存在比 100 % の安定同位体であり、放射性同位体にも拡散係数を得るには適当なものがなく、YAG 中の自己拡散係数の報告はない。Jimenez-Melendo et al.は、YAG 中の Yb の拡散係数 ($D_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$) を報告しており、次式の温度依存性を示すとしている[7b-1]。

$$D_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} = 8.7 D_{\text{Yb}}^{\text{Nd}} = 8.7 \times 10^2 \exp(-565 \pm 85(\text{kJ/mol})/RT) \text{ cm}^2/\text{s},$$

この関係から求められる Yb の拡散係数を本研究で求めた Nd の拡散係数を比較した図が図 7b-3 である。概ね、一致しており、求めた拡散係数は確かに YAG 中の体積拡散係数の値であることを示している。1200 °C における値は $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ 台で急峻性を保つのは十分であるが、1500 °C で同時間処理すると λ のオーダーになり、接合プロセスで何らかの工夫が求められる。

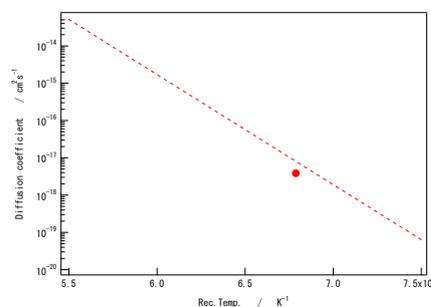


図 7 - 3 YAG 中の Yb および Nd の拡散係数。
点線は Yb の拡散係数の温度依存性[7b-1]。
赤丸は本研究で求めた Nd の拡散係数。

7b-2 界面構造解析の意義と概略

本プロジェクトでは、ハイパワーレーザーの固体媒質として主として YAG 単結晶を用いることを特徴としている。単結晶として優れた点は、熱的性質にあることは既に述べたところである。ただし、媒質に単結晶を用いるところとはいえ、希土類を添加した活性層と無添加 YAG のクラッドを接合する構造となっている。すなわち、光学的な特性との関係において、接合界面の構造を知ることは極めて重要である。そのため、透過型電子顕微鏡により原子サイズからの微細構造を観察した。

一方、単結晶とセラミックスとの熱的性質・光学的性質の影響の比較に当たっては、粒界の構造を調査することが肝要である。比較に当たっては、モデル界面として最も対応性の良いねじり $\Sigma 3$ 粒界を選択し、その界面の電子的な構造を第一原理計算に基づき評価した。この結果については、8a で述べるが、ここでは、二つの立場から、最も単純な粒界である $\Sigma 3$ 界面をもった接合体を作製し、そのイオン配置構造を観察した結果について報告する。

7b-2.1 電子顕微鏡試料作製

試料は、(6a)、(7a) の項目で述べた方法により融着界面を形成した。この界面含む部分を適宜切り出し、集束イオンビーム (FIB) 加工を行った後、Ar イオンシニングによる薄膜化と TEM/STEM 観察を繰り返すことにより、所望の界面を的確に捉え、薄膜化する試料作製を実現した。今回では、YAG $\Sigma 3$ ねじり接合体の結晶方位を基にした薄膜試料を得るための FIB 加工工程と Ar イオンシニングによる薄膜化を行った。

断面試料の STEM 観察に使用した主な装置は、JEOL 製の球面収差補正装置搭載の走査透過電子顕微鏡 JEM-2400FCS であり、加速電圧 200 kV における STEM 像の点分解能は 0.08 nm 以下である。

7b-2.2 界面に観察されるポイド

図 7b-4 に、電子線入射方向を $[1\bar{1}0]_{\text{YAG-1}}//[10\bar{1}]_{\text{YAG-2}}$ 方向から入射し観察した、YAG $\Sigma 3$ ねじり界面の低倍 STEM 像を示す。図 7b-14 (a) に示した高角散乱環状暗視野 (HAADF) 像には接合界面に沿って楕円形の暗いコントラストが多数点在していることが分かる。反対に、図 7b-14 (b) に示した環状明視野 (ABF) 像では、同じ領域に HAADF 像とは反転したコントラストが観察される。以上の事実から、界面に沿って点在するコントラストは、ポイドと判断される。ポイドは、 $2.7\ \mu\text{m}$ の観察視野内に 18 個観察されており、直径 $16\sim 50\ \text{nm}$ 程度の大きさを有していることが判明した。このサイズのポイドは、対象とするレーザーが関連する波長から、ミー散乱に影響する大きさではない。光の波長より小さな粒子からの散乱現象は、レイリー散乱によるものとなるが、今後、かような粒子とレーザー発振との関係を探っていく必要がある。

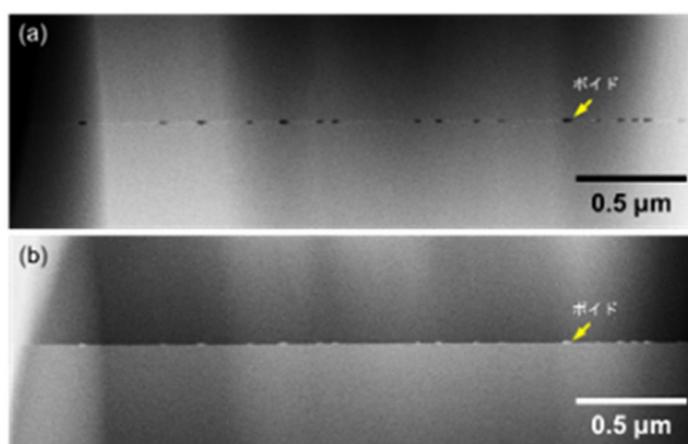


図 7b-4 YAG 単結晶 $\Sigma 3$ ねじり接合界面の低倍 STEM 像。
 (a) HAADF 像,
 (b) ABF 像, 試料: 断面試料, 装置: JEOL JEM-2400FCS, 倍率: 60,000 倍

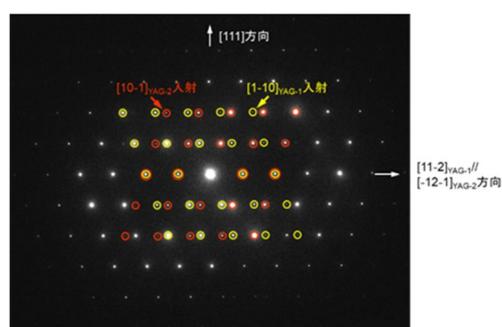


図 7b-5 YAG $\Sigma 3$ ねじり界面の SAED パターン(実験像, 識別マークを付記).
 試料: 断面試料, 装置: JEOL JEM-F200, 電子線入射方位: $[1\bar{1}0]_{\text{YAG-1}}//[10\bar{1}]_{\text{YAG-2}}$ 方向.

7b-2.3 融着接合界面の方位関係

YAG $\Sigma 3$ ねじり界面を挟んだ上下の YAG 結晶から取得した制限視野電子線回折 (SAED) パターンを図 7b-5 に示す。この観察に使用した装置は、JEOL 製の電界放射型透過電子顕微鏡 JEM-F200 であり、観察時の加速電圧は 200 kV である。(電子線入射方位: $[1\bar{1}0]_{\text{YAG-1}}//[10\bar{1}]_{\text{YAG-2}}$)

1//[10 $\bar{1}$]YAG-2) 図 7b-5 に YAG $\Sigma 3$ ねじり界面を挟んだ上下の YAG 結晶から取得した制限視野電子線回折 (SAED) パターンを示す。図 7b-6 に、電子線入射方位 [1 $\bar{1}0$]方向の YAG 結晶から得られる SAED パターンのシミュレーション像に基づいて、各回折スポットの同定した結果を召す。この回折パターンより、接合界面を挟んだ 2 つの YAG 結晶が、以下に記す $\Sigma 3$ の界面方位関係を有していることが明らかとなった。

$$\begin{aligned} &(111)_{\text{YAG-1}} // (111)_{\text{YAG-2}} \\ &[1\bar{1}0]_{\text{YAG-1}} // [10\bar{1}]_{\text{YAG-2}} \end{aligned}$$

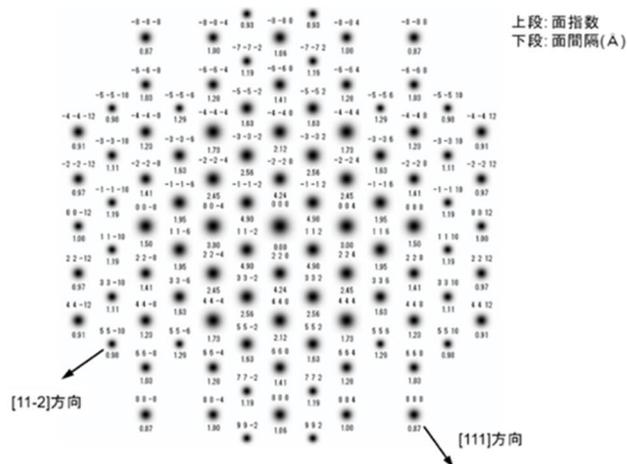


図 7b-6 YAG 結晶の SAED パターン(計算像). シミュレーションソフトウェア: TotalResolution Tempas, 電子線入射方位: [1 $\bar{1}0$]方向.

7b - 2.4 融着界面原子構造

YAG $\Sigma 3$ ねじり界面の HAADF-STEM 像を分類した結果、2 種類の界面原子構造が存在することが明らかとなった。図 7b-7 は、その界面原子構造の一つである。図中に矢印で示したように、界面を挟む上下の YAG 結晶の Y 格子は対応関係にあり、横方向の並進は生じていないことが分かる。このような界面をここでは対称界面と呼ぶ。

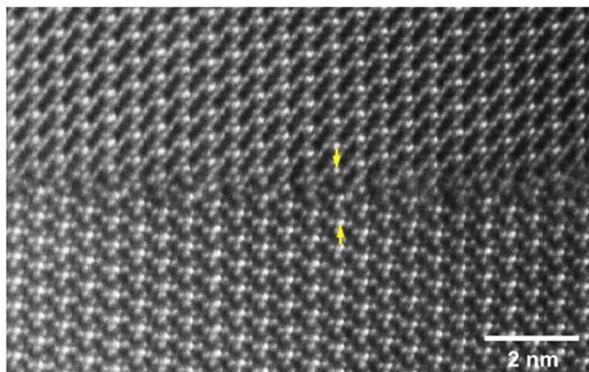


図 7b - 7 YAG 単結晶 $\Sigma 3$ ねじり界面の HAADF-STEM 像(対称界面-1)。試料: 断面試料, 装置: JEOL JEM-2400FCS, 倍率: 15,000,000 倍。

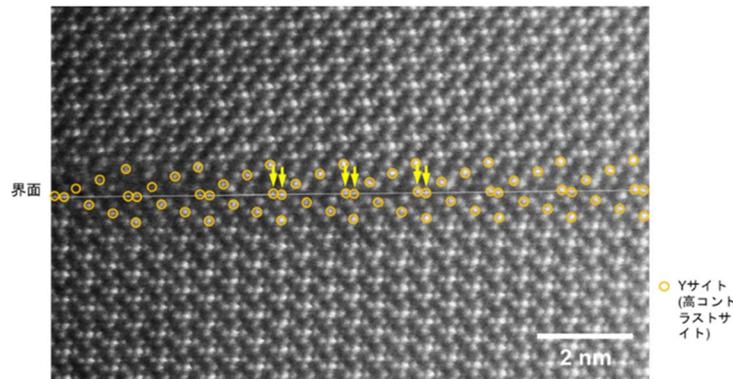


図 7b - 8 YAG 単結晶 $\Sigma 3$ ねじり界面(非対称界面-1)における界面原子構造. 試料: 断面試料, 装置: JEOL JEM-2400FCS, 観察像: HAADF-STEM 像, 倍率: 15,000,000 倍.

一方、もう一つの界面原子構造を示したものが図 7b-8 である。この界面は先に述べた対称界面とは異なり、上下の YAG 結晶の $(11\bar{2})$ 面に沿う Y (高コントラスト)サイトの結晶格子が面内方向にわずかに並進していることが分かる。そのため、このような界面をここでは非対称界面と呼ぶ。この非対称界面について、界面周辺の Y (高コントラスト)サイトに丸印を付記した。上下の YAG 結晶内の Y (高コントラスト)サイトの周期構造は、界面において鏡面对称になっておらず、さらにこの Y 原子は界面においてダンベル状に並ぶ投影像となっていることが分かる。今回の高分解能 HAADF-STEM 像観察によって得られた界面原子構造は、全てこの 2 種類に分類される。

7b - 2.5 界面ひずみ

図 7b-9 は、YAG 断面試料の $\Sigma 3$ ねじり界面から取得した SAED パターンおよび明視野 (BF)-TEM 像である。SAED パターンは、図 7b-9 (a)に収録したが、図 7b-9 の BF 像に対応している。電子線は、 $[1\bar{1}0]$ YAG-1/ $[10\bar{1}]$ YAG-2 晶帯軸に沿って入射し、撮影は、透過波のみを選択するストロングビーム条件で行った。これは、界面近傍のひずみ場のみを可視化するためには有効な撮影条件となる。図 7b-9 の BF-TEM 像では、界面近傍にのみ約 25 nm 間隔の周期的なひずみコントラストが観察される。

次に、平面試料においても同様なストロングビーム条件での明視野透過電子顕微鏡 (BF-TEM) 像観察を行った。その結果は、図 7b-10 に示す通りである。SAED パターンは、図 7b-10 (a)に収録したが、図 7b-10 の BF 像に対応している。

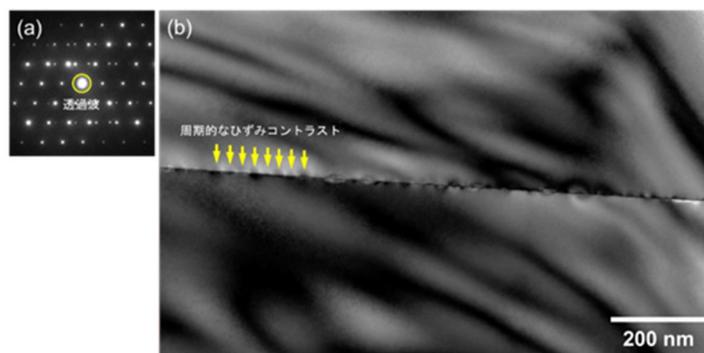


図 7b-9 YAG 単結晶 $\Sigma 3$ ねじり界面の (a) SAED パターンおよび (b) 断面 BF-TEM 像-1。試料: 断面試料, 装置: JEOL JEM-3000F, 倍率: 40,000 倍, 撮影条件: ストロングビーム。

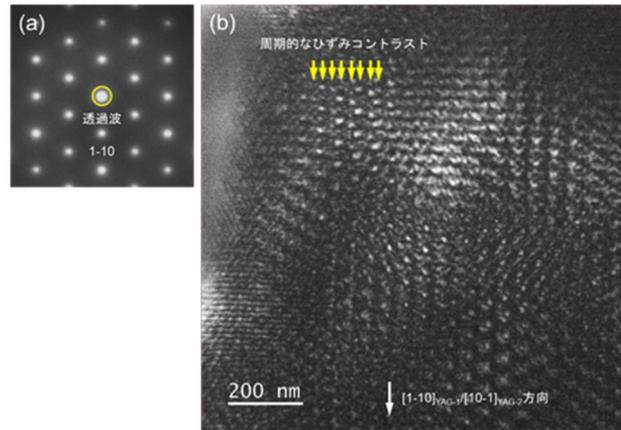


図 7b-10 YAG 単結晶 $\Sigma 3$ ねじり界面の (a) SAED パターンおよび (b) 平面 BF-TEM 像-1。
試料：平面試料，装置：JEOL JEM-3000F，倍率：40,000 倍，撮影条件：ストロングビーム。

周期的なひずみコントラストとの関連性が高いと思われるモアレパターンについて述べる。ここで、YAG 結晶における理想的な $\Sigma 3$ ねじり界面の原子周期を考慮してみる。単一の YAG 結晶において、モアレパターンは発生しない。この結果から、界面では理想的な $\Sigma 3$ の方位関係に対してミスオリエンテーションを含んでいることが分かる。

次に、このミスオリエンテーション角を導出する。モアレパターンが生じる Δg の方向が直交関係にある点も整合する。ローテーションモアレフリンジ間隔 d_{rm} の算出式を式 (7b-1) に示す。

$$d_{rm} = \frac{1}{g_{rm}} = \frac{1}{2g \sin \frac{\beta}{2}} = \frac{d}{2 \sin \frac{\beta}{2}} \quad (7b-1)$$

ここで、 g_{rm} はローテーションモアレフリンジの逆格子ベクトル、 g はモアレフリンジを構成する二つの逆格子ベクトル(同じ値)、 β はモアレフリンジを構成する二つの逆格子ベクトル間の角度、 d はモアレフリンジを構成する二つの格子面間隔(同じ値)である。ローテーションモアレフリンジ間隔 d_{rm} が 25 nm、 $(-220)_{YAG}$ 結晶面の格子面間隔が 0.424 nm であるため、モアレフリンジを構成する二つの逆格子ベクトル間の角度 β は約 1° という値が導かれた。

以上の事から、 $\Sigma 3$ 接合界面には、ボイドの形成が見られ、今後、レーザー特性に対するこの影響について明確にしていく必要がある。 $\Sigma 3$ 接合界面を最も単純な粒界として見立てた場合、モノレイヤ程度の領域で、大きな構造の乱れが生ずること、あるいは、小傾角なずれがあった場合大きな歪場が発生することが判明した。これらの欠陥は、当然、フォノンの散乱中心として働くことが想定される。

7b-3 HIP 処理による接合界面のボイドの削減

YAG 透明セラミックスの作製などで HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理がボイドをなくすのに有効なことから、接合に際して生じるボイド低減化を目的に、接合後の試料に対して HIP 処理を実施した。図 7b-11 に、ケイ酸塩薄膜をコートして接合した試料の HIP 処理後の界面 SEM 写真を示す。CaSiO₃ コート YAG/CaSiO₃ コート YAG 接合体、CaSiO₃ コート YAG/SiO₂ コート YAG 接合体にボイドが観察されるが、HIP 前に比べるとボイドが減少していた。MgSiO₃ コート YAG/CaSiO₃ コート YAG は、HIP 処理前にもボイドがなく、HIP 処理後もボイドが観察されなかった。SiO₂ コート YAG/SiO₂ コート YAG および MgSiO₃ コート YAG/SiO₂ コート YAG については、HIP 処理前には成長した大きなボイドが存在したが、HIP 処理後はボイドが観察されなかった。これらの実験結果から、SiO₂ などの薄膜をコートすることにより、界面付近の拡散が活発になり、HIP 処理をすることでボイドをほとんど消滅さ

せることが可能なことがわかった。

MgSiO₃ コート YAG/CaSiO₃ コート試料においては、HIP 無しでも、SEM 観察では、ボイドが観察されず、HIP の効果は顕著には現れない。そこで、その HIP 処理有無の違いを、微構造の観察から明らかにするために、STEM および TEM 観察を行った。低倍率像を図 7b-12 に示す。左図は HIP 前、右図が HIP 後であり、SEM 観察同様ボイドは、ほぼ見られない。さらに、両者とも界面近傍に白いコントラストを持つ非晶質相が観測されている。この量は、右図の HIP 後の方は、明らかに減少しているように見みられる。その量を定量したところ、HIP 前では界面の56% が非晶質相であるのに対し、HIP 後では 38% まで減少している。さらにその存在状態が、図 7b-12 に示すように、HIP 前では層状に析出しているものが、HIP 後では孤立した非晶質相となっている場合が多い。

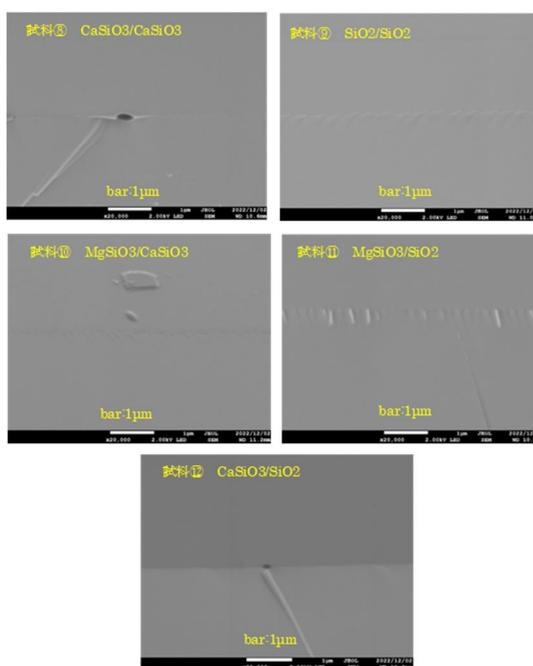


図 7b-11 HIP 処理後の界面 SEM 写真。

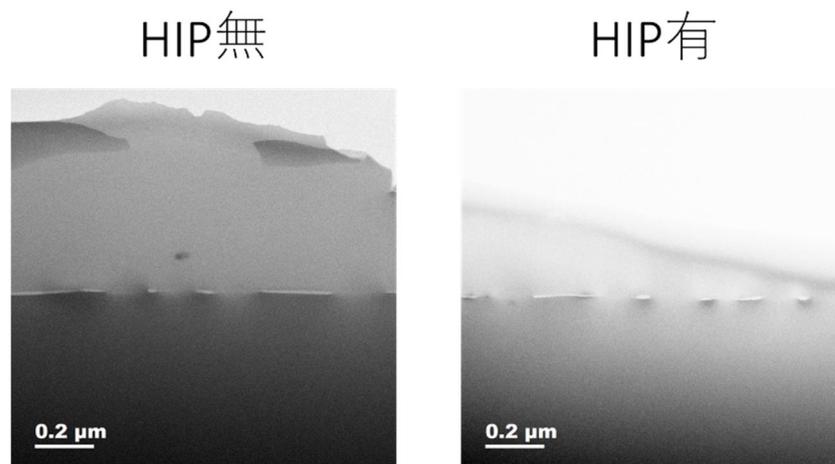


図 7b-12 CaSiO₃ コート YAG/SiO₂ コート YAG 接合界面の 低倍 TEM 像。

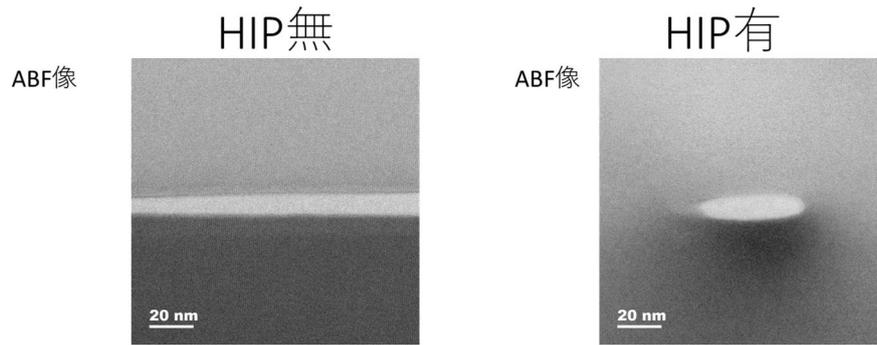


図 7b - 13 CaSiO₃ コート YAG/SiO₂ コート YAG 接合界面の高倍 STEM 像。

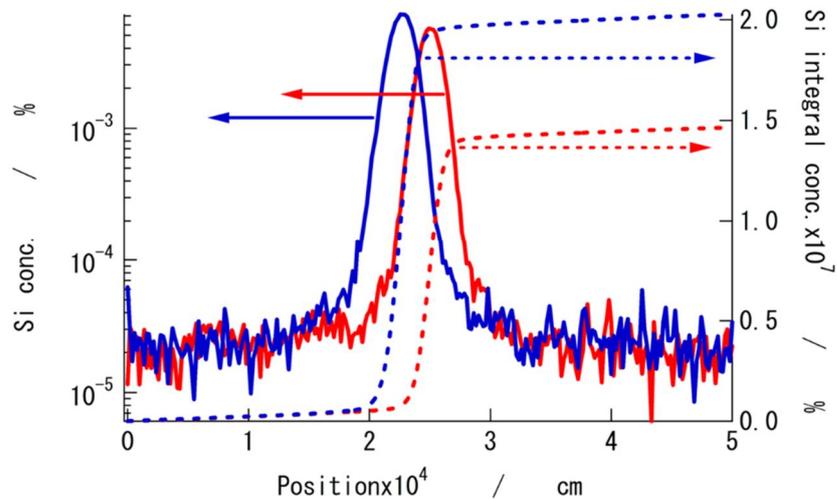


図 7b-14 CaSiO₃ コート YAG/SiO₂ コート YAG 接合体の界面 SIMS ラインスキャン。
青：HIP 前。赤：HIP 後。

HIP の効果を Nano-SIMS 分析により明らかにしたものが、図 7b - 14 である。STEM の非晶質相の減少分位に相当した Si 成分が HIP により試料中から減少している。図 7b - 12 の TEM 観察では、HIP 前に比較して、32 % ほど非晶質相が減少している。図 7b - 13 の Si イオン全量では、28 % ほど減少していることになる。以上の事から、Si イオン全量の減少は非晶質相量の減少に対応しているといえる。すなわち、接合に寄与した添加物成分は接合界面を経て、系外（表面等）に排除されることが明らかとなった。最終的には、ガーネット構造が直接結合したボイドの無い界面形成が可能なが実証された。

【参考文献】

[7b-1] Jimenez-Melendo et al., J. Am. Ceram. Soc., 84, 2356-60 (2001).

(8) 大型単結晶レーザー媒質による発振検証

要素課題(7)に記載した励起・冷却を含めた中出力レーザー発振についての研究で得た知見に基づき、(8a: エスシーティー株担当) 課題では、レーザー結晶材料と形状を最適化することで、30 kW を超えるシステムの開発を行う。既存技術の冷却システムをスケールアップして適用し、レーザー媒質に対して励起光を照射することで固体レーザーの発振を実証する。安定に出射できる固体結晶増幅機構の開発を行う。さらに、(8b: 三菱重工業株担当) 課題では、既存技術の冷却システムをスケールアップして適用し、レーザー媒質に対して励起光を照射することで固体レーザーの発振を実証する。

(8a: エスシーティー株担当) 研究方法

要素課題(7)に示す課題については、励起・冷却を含めたレーザー発振機構は極めて専門的かつ技術的な領域であるため、エスシーティー株式会社がレーザー装置研究の機関・専門家との連携を視野に入れつつ、大型媒質からの大出力発振のための技術研究開発に取り組む。特に大口径固体結晶の特徴が活かすことができる、アクティブミラー方式が現状の第一候補であるが、本方式にとらわれず、業界での利用可能な機器の開発動向も注視しつつ、レーザー増幅システムを研究する。

具体的には、高品質・高強度の 1 μm 帯の固体増幅用のシード光も含めた高出力レーザー光源の製造を進めることで、固体レーザー技術の総合設計の妥当性を実証する。さらに、レーザー媒質に対して励起光を照射し既存の冷却技術と組み合わせることで共振器構造を構成することで発振試験を行う。最終的には、マテリアルズインフォマティクス等の技術を駆使し、レーザー結晶材料と形状の最適化を図り、ハイパワー固体レーザーにおいて実現すべく、固体結晶増幅機構を提案し、そのシステムの総合的な評価を行う。

(8a: エスシーティー株担当) 研究成果

8a-1 固体増幅用シード光の開発

最大出力 2 kW の Yb 添加ファイバー増幅器に必要なファイバーシーダーの製造と動作確認を行った。このファイバー増幅器は Yb^{3+} を活性媒質として添加されたファイバーである。本プロジェクトにおけるファイバー増幅器は後段の固体増幅器での増幅度を考慮して最大出力 2 kW の米国 IPG 社製を導入した。波長については 1064 nm のレーザー光と波長結合することを想定しているため、ファイバー増幅器の波長は 1030 nm とした。波長が 1030 nm の Yb 添加ファイバー増幅器は加工用では一般的に使用されない。波長が 1064 nm より長いものが加工用には用いられる。この波長が用いられない要因はいくつかあるが、1030 nm は Yb^{3+} の自己吸収による再吸収が大きいこと、波長が短い場合、それに伴ってファイバーのコア径を細くしないと、ファイバー中の伝搬モードが劣化し、空間に出た後のビーム品質が低下するからである。

2 kW という出力はファイバー増幅器の出力としては非常に大きいため、通常では問題とならないような現象が発生する。条件にもよるが、最も顕著に表れるのは誘導ブリルアン散乱である。ブリルアン散乱とは光電界によって発生したフォノンによって光がドップラーシフトして散乱する非線形効果の一つである。この誘導ブリルアン散乱によりファイバー増幅器内の素子が損傷を受けてしまい、出力が制限される。ブリルアン散乱を抑制するには主に二つの方法が知られている。パルス幅を数 ns 程度以下のパルス列にする方法、もう一つはスペクトルを拡げるという方法である。パルスレーザーにすると他の非線形効果である誘導ラマン散乱や自己位相変調などの非線形効果が顕著に表れてしまうことが予測される。またパルス動作は本プロジェクトの目的とあわないため、今回はスペクトルを拡げ、連続波としてファイバー増幅器を使用することにした。誘導ブリルアン散乱の利得幅は非常に狭いため、この利得幅に入っている波長成分の出力が誘導ブリルアン散乱の閾値以下になればよい。この誘導ブリルアン散乱を抑えるために必要なスペクトル幅は、今回の出力 2 kW とファイバーのコア径からスペクトル形状がガウシアン分布を仮定した場合、半値全幅で 30 GHz 以上となる。

スペクトルを拡げるのに最も簡便な手法はスペクトルの広いレーザーをシーダーにすることである。しかしながら、レーザーのスペクトルは通常縦モード構造を持つため、連続的ではなく、離散的である。離散的であることから誘導ブリルアン散乱の利得幅に入る成分を小さくするためには、連続的なスペクトルを持つレーザー光より広いスペクトル幅が必要となる。この手法では、将来的に行う多波長のレーザー光を合波する際の妨げになってしまう可能性がある。

今回はスペクトルが離散的ではない単一縦モード発振しているレーザー光を用い、このスペクトルを拡げることが最も効果的な方法であり、かつ合波の妨げにならないと考えたため、採用した。

スペクトルを拡げるには、音響光学効果や電気光学効果を利用するなどいくつか手法がある。音響光学効果では GHz オーダーのシフト量を得ることは非常に困難であることから、電気光学効果を利用した LiNbO₃ (LN) 位相変調器を用いることが最適であると判断した。電気光学効果とは印加した電圧に対して、屈折率の変化量が線形的に変化する現象である。電気信号を高速に変調させ、屈折率を高速に変化させることにより、レーザーのスペクトル幅を拡げることが可能となる。

次に単一縦モード発振するレーザーが必要となる。いくつかの候補の中で DFB レーザー (Distributed feedback laser) はファイバーカップルしたものが市販されているためにこれを用いることとした。通信で用いられる 1.5 μm 帯の DFB レーザーは歴史が古いものの、1 μm 帯の DFB レーザーは歴史が浅く、市販されるようになって 10 年ほどであるが、進歩は目覚ましく、出力や耐久性は向上し、コストも低下し、現在国内を含めて世界中で多くのメーカーによって製造されている。ただし、その製造方法から所望の波長で製造するにはマスクから製造しなくてはならない。固体レーザーの一つである Nd:YAG レーザーの波長 1064 nm の DFB レーザーは容易に手に入るものの、今回のような 1030 nm の DFB レーザーは一般的な波長でないため、入手性が悪く、コスト高となる。

今回は入手性がよくないことを考慮して、波長が 1030 nm の DFB レーザーを 4 台導入した。各 DFB レーザーの波長、出力等を確認した。同じマスクを使用して製造しても、若干の波長や出力の違いは避けられない。この DFB レーザーは最大 50 mW の出力である。スペクトル幅は 5 MHz (0.015 pm) 程度であると言われているが、今回購入した光スペクトラムアナライザでは分解能が 20 pm と十分ではなく、そこまでの確認はできていない。少なくとも、分解能以下のスペクトル幅すなわち単一縦モード発振であることは確認できた。DFB レーザーの正確なスペクトル幅を確認する必然性はなく、測定するためには非常にコストがかかるため、必要な測定器の準備は行わなかった。いずれの DFB レーザーも所望の波長と出力、スペクトル幅 (単一縦モード発振) していることを確認した。また、モードホップ (突然波長がジャンプする。) や 2 モードで発振するような現象もみられることなく、通常の使用条件では安定に動作することが確認された。このような現象がみられると、最終段のファイバー増幅器で非線形効果が発生し、ファイバーや素子の損傷の要因になる可能性がある。また、発振波長の温度依存性および出力依存性も測定した。±0.5 nm 程度の波長については可変であることが分かった。また、今回 2 台のファイバー増幅器を用意したが、この 2 台のファイバー増幅器から得られるレーザー光は偏光結合させることを考慮しているため、波長を可能な限り正確に合わせることを望ましい。これについても可能であることがわかった。また、50:50 に分岐可能なカップラーも市販されているので、これを用いて単一の DFB レーザーを用いて二つの Yb 添加ファイバー増幅器のシード光にすることも可能である。

スペクトルを拡げるための LN (LiNbO₃) 位相変調器は挿入損失が大きく、3 dB 以上ある。つまり入力したパワーに対して出力されるパワーは半分以下である。この変調器に加えてアイソレータなどを挿入すると、ファイバー増幅器に最低必要なパワー 20 mW を得ることができなくなってしまう。そこでこれを補うために中間増幅器を構成した。この波長域における中間増幅器は Yb 添加ファイバー増幅器だけでなく、半導体増幅器も市販されているが、価格と性能面を考慮して Yb 添加ファイバー増幅器を用いた。この中間ファイバー増幅器についても最終段のファイバー増幅器のシーダーとして十分なパワーが得られることを確認した。またこのファイバー増幅器の出力でわずかな ASE (増幅自然放出光) が確認されたものの、問題となるほどではなく、中心波長のスペクトルに変化が見られないことも確認した。

LN 位相変調器は、スペクトルを拡げるためには電圧を印加する必要がある。今回の変調器はスペクトルを 1 GHz 拡げるためには 2.0 V が必要である。電気光学効果における電圧と屈折率の変化量は 1 次の関係であるため、周波数のシフト量は電圧に比例する。したがって、誘導ブリルアン散乱を抑えるためのスペクトル幅 30 GHz を得るためには 60 V 以上 (pk-pk) つまり ± 30 V 以上が必要となる。前述したように誘導ブリルアン散乱の影響を抑えられる数 ns 以下の周期で変調する必要がある。通常の LN 位相変調器は 0.1 ns までの周期での変調は保証されているため問題はない。今回用いた電気ノイズ源 (電圧変調器) はパワーが 10 dBm と小さく、これはインピーダンスが 50Ω では実効値が約 0.7 V に相当するが、これでは明らかに不十分であるため、増幅器を用いた。増幅器は 50 dB の増幅率を持つが、増幅率が可変のものは高額で装置が大きくなってしまふことから、固定の増幅器の前に減衰率の異なる複数のアッテネータを入れてその出力を調整した。

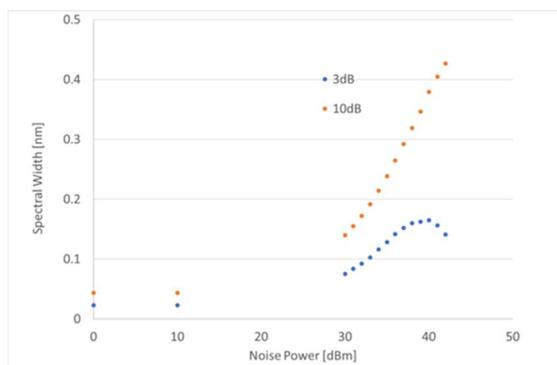


図 8a-1 LN 変調器への印加パワーとスペクトル幅の関係。

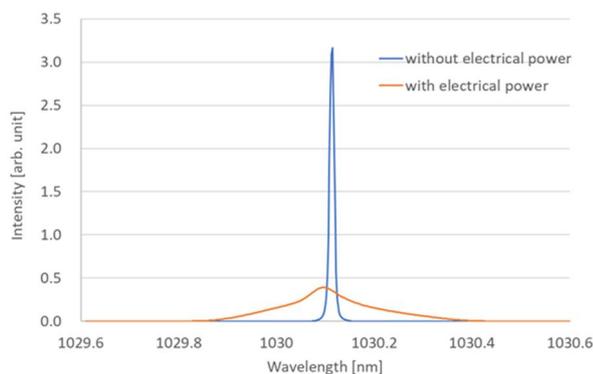


図 8a-2 LN 変調器に電圧を印加時および非印加時のスペクトル形状。

このノイズ源の電気信号はオシロスコープで観測し、高速フーリエ変換をおこなってみても周期は一定でなく、1 ~ 3 ns 程度の周期の再現性が見られない電気波形であった。また、減衰器によって電気波形が変化しないことも確認した。増幅後の出力信号は非常に大きく、オシロスコープに入れられないため、増幅器によって電気波形が変化しないかは確認していない。メーカーの仕様では 1 GHz の周波数では使用可能となっているためそのまま使用した。また、減衰器もこのような大きなパワーを耐えられるような仕様のものを用いていないため、増幅器後にも減衰器は入っていない。電気ノイズ源も 2 台用意したが、特に違いは見られなかった。

LN 変調器に印加するパワーとスペクトルの関係を図 8a - 1 に示す。3 dB はピークの半値における全幅、10 dB はピークの 10 % における全幅を示す。位相変調器へ入力する電気信号のパワーを上げていくと、あるパワーで半値幅は狭くなった。これはスペクトルの形状は裾がひろがっていくようないびつな形状になったためである。すなわち半値幅は広くないものの、半値以下から急に広がる裾が非常に広い形状であり、10 dB でのスペクトル幅が 0.4 nm 以上

となった。この時のスペクトルを広がる前のスペクトルと合わせて図 8a-2 に示す。しかしながら、広がる前のレーザーは単一縦モード発振しており、スペクトル幅は前述したように約 0.015 pm（仕様値）とスペクトラムアナライザの分解能（20 pm）よりもはるかに狭い。

このスペクトル形状から見積もって、誘導ブリルアン散乱を十分抑えることが可能であると予測された。また、スペクトルは非常に安定していることも確認した。中心波長が若干シフトしていることが確認されたものの、シフト量は 10 pm 程度であり、特に問題とはならない。シフト原因はノイズ発生源が正負どちらかでわずかに対称でないことが考えられる。もしくは変調器の特徴である可能性もある。変調器は 2 台購入したが、シフトする現象は両者に見られた。また、スペクトルの広がりには数 % の違いがみられたものの、シード光源として問題になる程度ではなかった。

さらに、LN 位相変調器によってスペクトルが時間的に変動するが、時間的な出力変動を伴うと、後段のファイバー増幅器で異なる非線形の現象が現れる問題が発生するため、高速フォトダイオードで時間波形を観測した。しかしながら、変動は全く見られず、シード光源として問題とはならないことを確認した。

Yb 添加ファイバー増幅器は量子欠損が小さいことから、効率は非常に高く、電気-光の効率は 30 % を超える。しかしながら、2 kW のレーザー出力を得るために約 5.5 kW の電力が必要である。これは通常の単相 AC 100 V の電源からとることは不可能である。今回用意したファイバー増幅器は電源が別になっており、3 相 200 V の電源で動作する DC 電源を準備した。この電源の DC 電圧は 60 V であり、電流は最大出力を得るときには 90 A を超える。

また、レーザー光として得られた 2 kW の残りの電力は最終的にはすべて熱となる。したがって、発生する熱量は 3 kW 以上となり非常に大きい。これを空冷で冷却するには非常に巨大なヒートシンクとファンが必要となり、振動が発生するため、水冷となっている。水冷も冷却能力の非常に大きなチラーが必要となり、3 kW 以上のパワーが必要である。こちらも同様に 3 相 200 V の電源で動作するチラーを準備した。ただし、チラーの冷却自体は空冷である。チラーを冷却した後の温度の上昇した空気がファイバー増幅器本体に影響を与えないように、5 m ほど離してチラーを使用した。また、発生したレーザー光も最終的には熱に変換する必要がある。そのためのパワーメーター、ビームダンパーも準備した。これらはレーザー光を受光したあと、熱に変換し、水道水で冷却した。



図 8a - 3 ファイバー増幅器。

ファイバー増幅器の出力はレーザー光のデリバリーの容易さを考慮して、ファイバーとなっている（図 8a-3）。出力ファイバーのコアは一般的なシングルモードファイバーのコア径よりは大きいとは言え、直径 20 μm という非常に細いものである。ファイバー出射端と空気が触れ合う部分は、空気中のわずかなゴミなどがあると、容易に焼損してしまう。特に透過用の反

射防止膜はレーザーの電場によりほこりを引き寄せやすい。これを避けるために、エンドキャップという技術が用いられている。これはファイバーの先端にコアのないガラス棒を融着し、ビームを大きく広げることにより、出力端でのパワー密度を小さくする技術である。これによってファイバー先端が焼損することを防いでいる。しかしながら、2 kW という高出力においては出力端でのパワー密度は大きく、わずかなゴミでも焼損することが推測される。そのため、ファイバー先端はゴミが入らないようにふさいで使用する。

最初にパワーを下げたモード（最終段の励起 LD が OFF のローパワーモード）での確認を行った。ローパワーモードでは出力は最大でも約 8 W であった。スペクトルについても観測し、入力と出力で変化していないことを確認した。ローパワーモードでは出力の妨げとなる誘導ブリルアン散乱は理論上、ほとんど発生しない（閾値は 100 W 以上）はずであるが、実際に発生していないことも確認した。誘導ブリルアン散乱の発生量を測定する検出器はファイバー増幅器中に取り付けられている。誘導ブリルアン散乱は後方散乱であるため、発生したとしてもファイバー出射口からはほとんど観測されないが、後方散乱したものが途中の素子やファイバーを融着接合した箇所等により、一部反射して戻ってきて出射口から観測されることは十分考えられる。誘導ブリルアン散乱のシフト量は波長が 1030 nm では 13.3 GHz であり、これは 47.1 pm に相当する。したがって、今回導入した光スペアナの分解能が 20 pm であり、中心スペクトルと完全に分離可能であるが、測定されることはなかった。

8a-2 ファイバー増幅器立ち上げと偏光結合

最大出力 2 kW の IPG フォトニクス製の Yb 添加ファイバー増幅器 2 台の立ち上げを行った。このファイバー増幅器は 4 段の増幅段を持つ。連続波の高出力のファイバー増幅器は誘導ブリルアン散乱による出力制限を避けるためにスペクトルを広げたシード光を用いて、増幅を行った。最初に偏光を制御しないで、パワーを測定した。パワーの測定はオフィール社製のパワーメーター 10K-W-BB-45-V4 を用いた。その時の入出力特性を図 8a - 4 に示す。ファイバー増幅器は出力ファイバーにコリメートレンズが付属されておらず、コリメートレンズ無しでは、出射ビームの発散角は大きく、ビームが広がってしまうため、コリメートレンズを別に準備した。ファイバー増幅器の出力部であるファイバー端面は常に高いレーザー強度に達する。ファイバーのコア径は 20 μm 程度あり、ここに 2 kW のパワーが集中した状態で、空気中に触れると端面は破壊される可能性がある。これを避けるためにエンドキャップと言われる端面のビーム径を広げるコアレスのファイバーが融着されている。数十 W 程度の出力のファイバー増幅器ではエンドキャップはせいぜい数倍に広げる程度であるが、このファイバー増幅器の出力はキロワットに達するため、エンドキャップも非常に大きく、ビーム径を数十倍にしている。また、コリメートレンズマウントはレンズに対するわずかな吸収やレンズの反射散乱などによって、温度が上がるために水冷機構が備えられている。水冷を行わない場合、最大出力で動作させた場合、コリメートレンズは 10 分ほどで 60 °C 以上に上昇する。温度が上がると屈折率が変化して、ビームプロファイルが変化する。さらに上昇するとレンズが破損してしまうこともある。

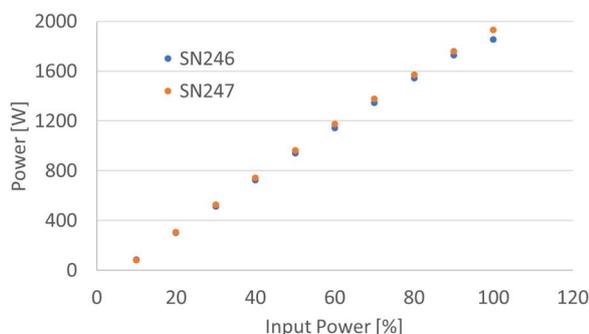


図 8a-4 ファイバー増幅器の入出力特性。

2台のファイバー増幅器から得られたレーザー光を偏光合成するために、シード光をファイバー偏光コントローラーによりファイバー増幅器の偏光の制御を試みた。今回使用したファイバー増幅器は偏光保持タイプのものでなく、そのままでは偏光状態は不明であり必要な偏光状態にすることができず、偏光合成ができない。波長板を用いて偏光制御する方法もあるが、出力がキロワットにもなるため、ダメージ閾値の大きな特殊な波長板が必要である。またキロワットのレーザー光の光路中に波長板を挿入して調整するのは危険であることから、今回は波長板による制御は行わないこととした。

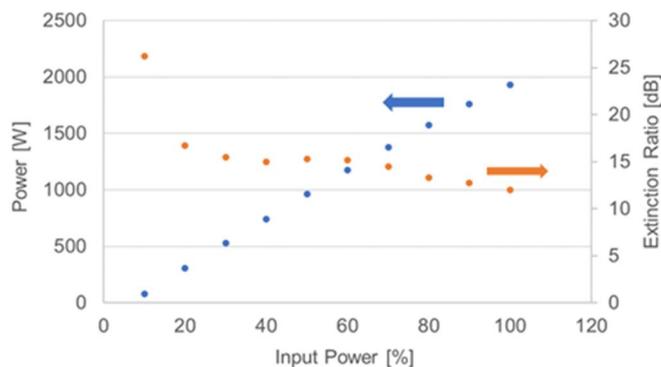


図 8a-5 偏光の出力依存性。

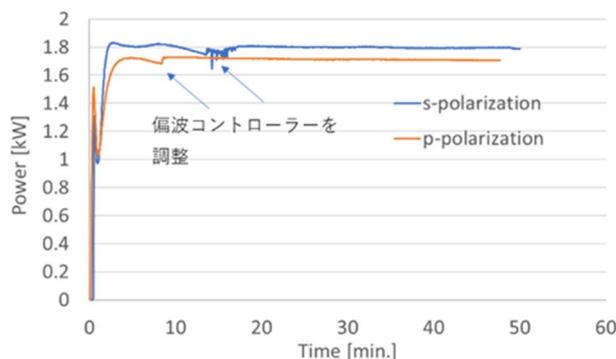


図 8a-6 最大出力時の偏光の時間変化。

偏光コントローラーによって得られる非偏光保持のファイバー増幅器の偏光消光比を測定した。薄膜偏光子を用い、その反射と透過により評価した。その時の結果を図 8a-5 に示す。また、その消光比が時間的に維持されるかを確認した。偏光消光比は出力を上げていくと、徐々に低下していき、最大出力の時 約 13 dB であった。また、偏光は、入力パワーに依存して変化することが分かった。入力パワーによって、ファイバー増幅器内部の温度は変化するため、内部でファイバーに加えられる応力が変化するためであると推測される。また、偏光は安定するまでに 10 分以上の時間を要するものの、その後は 30 分以上安定することがわかった。(図 8a-6) 偏光が安定するまでに時間を必要とするのは内部温度の安定に時間を要するためである。ただし、偏光安定後、ファイバー増幅器の励起を 0 にして、十分に温度が下がってからコールドスタートを行っても、偏光は若干変化し、偏光コントローラーにより入力ファイバー中の偏光を再制御する必要があることが分かった。

偏光消光比は出力が上がるにつれて低下していくが、その原因について調べた。原因として自然放出増幅光の増大である可能性が高いと考え、スペクトルを測定した。スペクトル測定は横河計測器製の光スペクトラムアナライザ AQ6373B-12-L1-D を用いた。この光スペクトラムアナライザは測定する光を光ファイバーに入力させる必要があることから、得られたレーザー

光を複数のウェッジ板で減衰させ、光ファイバーに結合させた。測定したスペクトルを図 8a-7 に示す。出力が上がるにつれて、1030 nm 光以外のいわゆる自然放出増幅光が増加していくことがわかる。自然放出増幅光はファイバー増幅器への入力パワーが低いほど大きくなる傾向があるが、この増幅器の最終段へ入る入力光のパワーの調整を行うことはできないため、この自然放出増幅光を減らす方法はない。また、一般的に利得ファイバーが長いほど自然放出増幅光が小さくなるが、長くすると誘導ブリルアン散乱によって出力が制限され、自己吸収もあるため、ファイバー長は最適化されていると思われる。

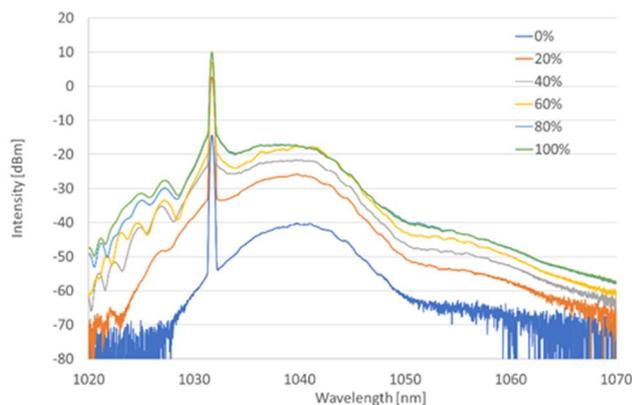


図 8 a - 7 入力パワーを変えたときのスペクトル変化。

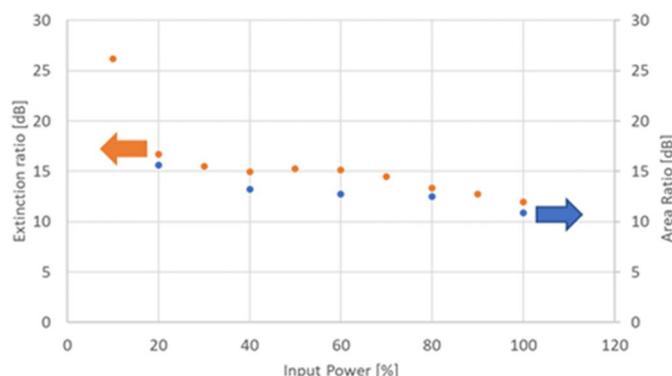


図 8a - 8 自然放出増幅光の割合の変化。

この自然放出増幅光と 1030 nm の光のパワーの比率をスペクトルの面積から求めた。これを図 8a-8 に示す。これからみてもわかるように、自然放出増幅光の増加につれて偏光消光比が低下していることがわかる。自然放出増幅光は最終段の増幅器で発生していることから、無偏光の状態であり、これが偏光消光比を低下させていると予測される。次に偏光合成を行った。実験装置の写真を図 8a-9 に示す。その時の出力を図 8a-10 に示す。最大 3.5 kW 以上の合波ができることがわかった。合波を精度良く行うために、一方のレーザー光の調整をミラー 2 枚用いて行った。

合波後のレーザープロファイルは CMOS カメラで測定した。その時のプロファイルを合波前のプロファイルと合わせて図 8a-11 に示す。CMOS カメラで測定するにはレーザー光を減衰させる必要があるため、偏光依存性の非常に小さな AR コート付きのウェッジ基板 3 枚を用いてレーザー光を減衰させて測定した。重なり状態が悪いと、レーザー光を長距離飛ばすと分離してしまうことから数十 rad 以下の精度で合わせる必要があり、CMOS カメラを用いて合波の調整を行った。合波前後の M^2 値の測定も行い、合波前後で M^2 値に大きな変化がないこともわかった (図 8a-12 参照)。

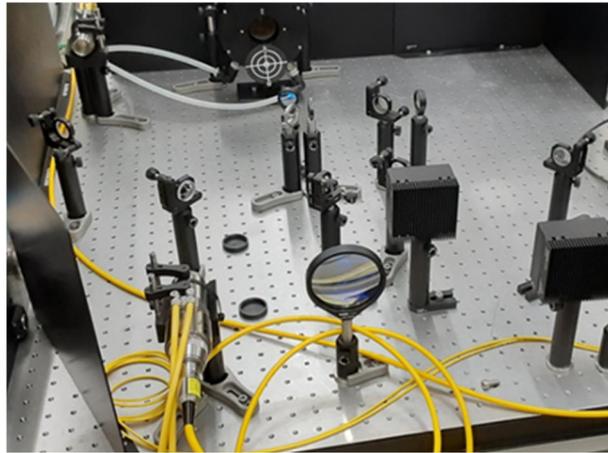


図 8a - 9 実験装置配置写真。

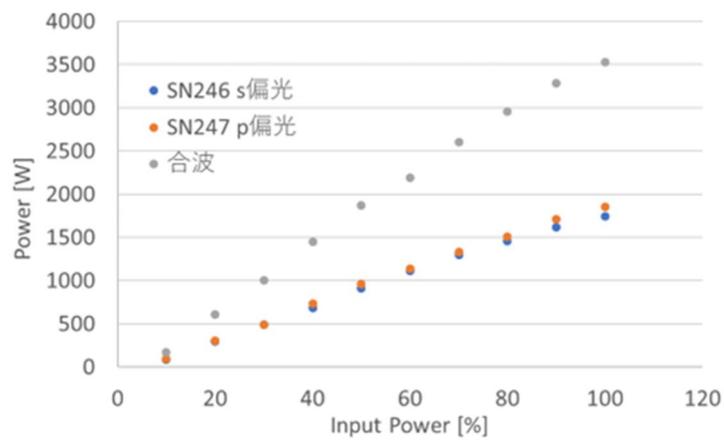


図 8a - 10 合波前後のパワー。

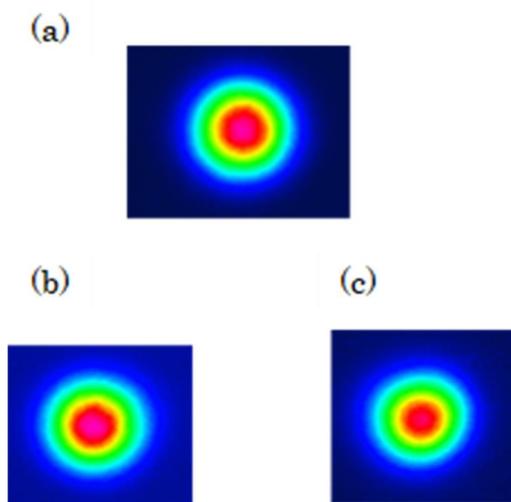


図 8a-11 合波前後のプロファイル。
 (a) 合波前
 (b) 合波後 0.8m
 (c) 合波後 2.1m

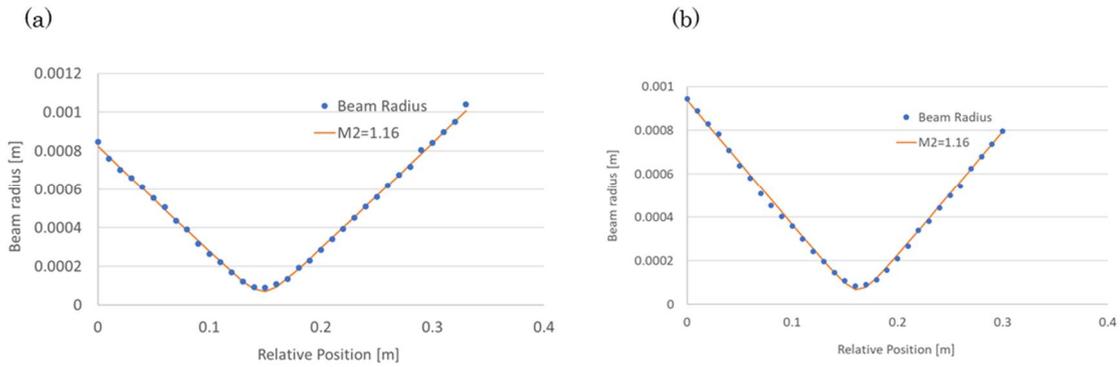


図 8a-12 合波 (a) 前 (b) 後の水平方向の M^2 値。

8a-3 固体増幅器励起用レーザーダイオード

ファイバー増幅器で得られたレーザー光を固体増幅器で増幅する。1030 nm のシングルモードではさらなる高出力の Yb 添加ファイバー増幅器は製造が難しく、非常にコストがかかる。また、ファイバー中の出力が上がると、誘導ブリルアン散乱の影響がでるため、さらにスペクトルを広げる必要があり、波長結合を行うには好ましくない。固体増幅器で増幅すると、ファイバー増幅器と比較してビーム径が桁違いに大きく、伝搬距離も短くなるため、誘導ブリルアン散乱などの影響はなく、スペクトルを広げる必要はない。したがって、低コストでビーム品質を落とさずに増幅させることができる。

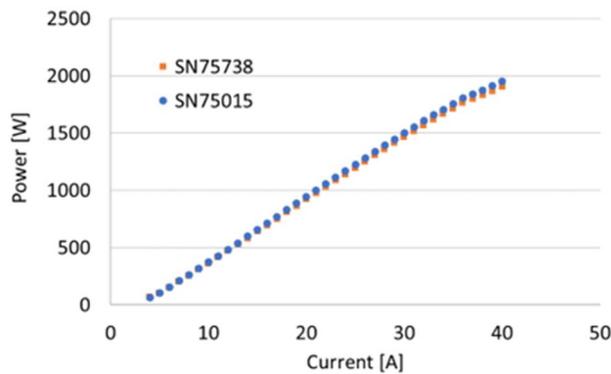


図 8a-13 固体増幅器用レーザーダイオード入出力特性。

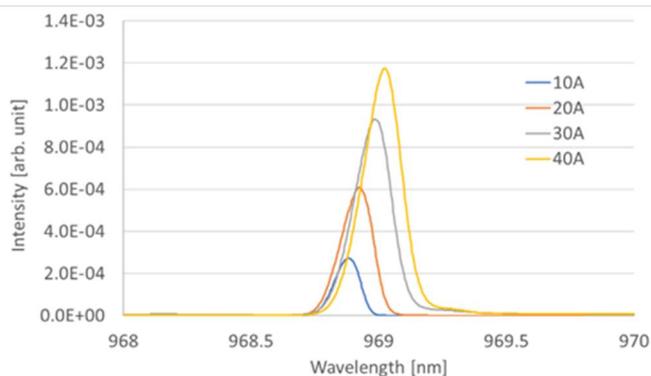


図 8a-14 固体増幅器用レーザーダイオードスペクトル。

固体増幅器で増幅するには 1030 nm の波長では同じく Yb^{3+} を利用するのが最も効率が高い。ホストとなる材料により励起波長は異なるが、本研究では YAG 結晶を用いた。Yb:YAG は 969 nm の波長で励起可能である。またこの励起波長はいわゆるゼロフォノン励起であり、発熱量が抑えられる。発熱量を抑えることにより、固体増幅器の熱レンズ効果による、ビーム品質の低下を抑えることができる。今回は波長 969 nm のレーザーダイオードを用意した。969 nm の Yb^{3+} の吸収スペクトルは非常に狭いため、スペクトルの狭い励起レーザーダイオードが必要である。そこで、今回は体積ブラッググレーティング（以下 VBG）により、狭帯域化と波長安定化させたレーザーダイオードを用いることとした。レーザーダイオードのスペクトル、出力を確認した。スペクトルを図 8a-13 に入出力特性を図 8a-14 に示す。スペクトルは出力を上げていくと中心波長が長波長側にシフトするものの、Yb 添加固体材料を効率よく励起することが可能であることが分かった。また、出力も最大 1.9 kW と十分であることがわかった。

8a-4 波長結合

ファイバー増幅器から得られる 1030 nm の光と別のファイバーレーザーから得られる 1070 nm の光を結合するために、必要な波長結合素子についての検討を行った。波長結合素子にはいくつか候補が考えられる。一般的に高出力のレーザー光を結合させる光学素子として回折格子、体積ブラッググレーティング（以下 VBG と記す）、プリズム、二色性ミラーが考えられる。その中で、効率、安定性、耐久性、調整しやすさを重視して検討した。

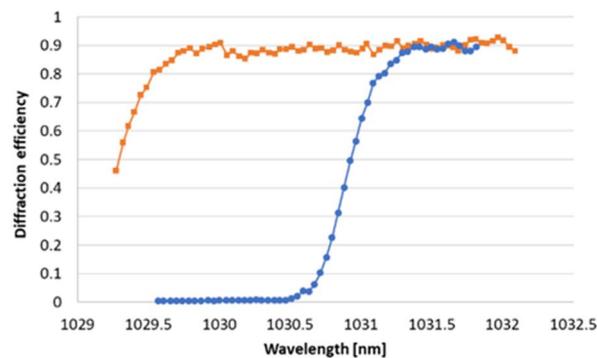


図 8a - 15 VBG 回折効率の波長依存性。青色と赤色の違いは VBG 角度。

回折格子は波長による合波では良く用いられるものの、耐久性で劣り、効率も 80 ~ 95 % 程度とばらつきがある。耐久性を上げるためには、特殊なコーティングが必要であり、高コストで入手が困難である。また、調整は非常に難しいが、多波長のレーザー光を一つの回折格子で同時に合波できるという利点がある。しかしながら、一般的な回折格子は反射率に偏光依存性があるため、偏光合成後の合波には適さないと考え、採用を見送った。

VBG はレーザー光に対する耐久性は高く、調整が容易、偏光依存性がほとんどないという利点があり、効率も 90 % 以上が期待できるが、波長ごとに1個の VBG が必要となり、多波長では非常に効率が悪い。一方で、非常に近い波長の光でも合波が可能であるという利点がある。例えば波長が 1 nm 違えば、合波が可能である。一方回折格子でも 1 nm 違う波長のレーザー光の合波は可能ではあるが、回折角の違いが小さいため、非常に長い光路長を要する。プリズムと二色性ミラーは非常に耐光強度が高く、調整も容易であるが、この波長領域では波長差が 1 nm の 2 種類のレーザー光を合波することは非常に困難であり、現実的ではない。特にプリズムは分散が小さすぎて、近赤外のレーザー光を合波するには波長が数十 nm 離れていても、数十 m の距離が必要となり、適しているとは言えない。二色性ミラーは 1 μm 帯では 20 nm

程度の波長が離れていないと高効率で合波できない。また、これらは偏光依存性があるものの、コーティングなどで偏光依存性を小さくすることは可能である。

今回は波長の離れた二つのレーザー光を合波することを目指すことから、VBG と二色性ミラーを用いることとした。VBG の性能確認のため、DFB レーザーの波長を温度により変化させ、波長 1029~1032 nm の回折効率の波長依存性を測定した。その結果を図 8a - 15 に示す。この結果から示されるように、本研究におけるファイバー増幅器の増幅可能な波長領域 (1028~1032 nm) 内の異なる2波長のレーザー光、例えば 1029 nm と 1031 nm のレーザー光を高効率で合波させることも可能であることがわかった。また、今回は波長が 40 nm ほど離れているため、二色性ミラーも準備した。二色性ミラーでも 90 % 以上の効率での合波が期待できる。

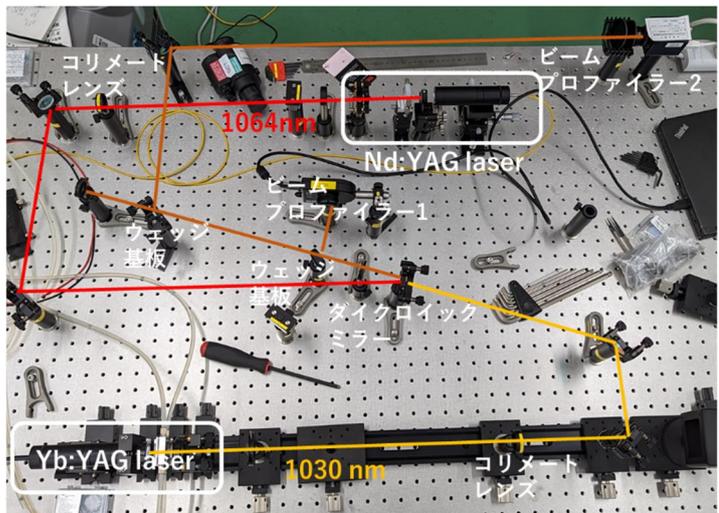


図 8a - 16 V 合波実験装置写真。

表 8a - 1 合波実験結果。

	合波前 1030nm パワー	波長結合 素子後 1030nm パワー	効率	合波前 1064nm パワー	波長結合 素子後 1064nm パワー	効率	平均
VBG	476 mW	424 mW	89.1%	488 mW	480 mW	98.4%	93.8%
		反射 (回折)	最大92%		透過		
ミラー	502 mW	486 mW	96.8%	511 mW	476 mW	93.2%	95.0%
		透過			反射		

最初に中出力のレーザーで合波を試みた。信光社で得られた波長が 1030 nm の Yb:YAG レーザーと波長が 1064 nm の Nd:YAG レーザーを用いて合波を行った。この時の実験装置の写真を図 8a - 16 に示す。合波のために用いた素子は VBG と二色性ミラーを使用した。二色性ミラーは入射角が 10° のものと 45° のものを製造した。45° のものの方が調整やレーザー光のデリバリーは行いやすいが、10° のほうが波長の分離が優れているため、10° のものを用いた。VBG は特殊なガラスに紫外線を照射して、屈折率を変化させて回折格子を書き込むものである。そのため、波長幅、中心波長などはガラスの透過が可能な範囲で自由に設定可能である。また、角度を変えると、わずかではあるが、中心波長を変えることも可能である。VBG は角度依存性が大いだが、二色性ミラーは 10° という設計角度であるが、±5度程度のずれでは波長分離に対する影響はほとんど見られなかった。

波長合波したときの結果を表 8a - 1 に示す。VBG も二色性ミラーでも 90 % 以上の効率で結合が可能であることが分かった。合波後のビームプロファイルについて

測定した結果を図 8a-17 に示す。良好な結果が得られたことが示された。この結果をもとに高出力での実験を行った。

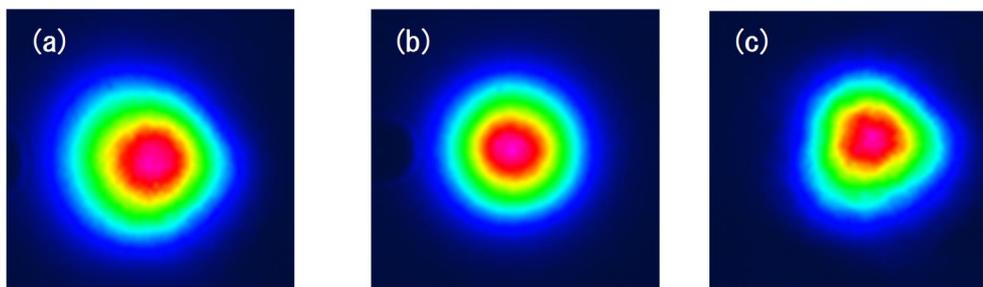


図 8a - 17 合波前後プロファイル
(a) 1030 nm (b) 1064 nm (c) 合波後。



図 8a - 18 ファイバーレーザー。

次に高出力での波長合波を行った。高出力での波長結合はこれまで使用してきた波長が 1031 nm のファイバー増幅器と波長が 1075 nm のファイバーレーザーを用いた。1075 nm のファイバーレーザーは IPG Photonics 製の最大出力 10 kW のものである。これは三菱重工業㈱から借用した。このファイバーレーザーの外観写真を図 8a-18 に示す。10 kW のレーザーを動作させるには非常に大きな電力を必要とする。また、冷却にも大きなチラーが必要である。これまで使用してきたファイバー増幅器と合わせると、非常に大きな電力を必要となる。

10 kW のファイバーレーザーのスペクトルであるが、非常に広いスペクトルになり、また残留励起光と思われる 1017 nm 近傍にも出力がみられる。入力パワーを変えて測定したスペクトルを図 8a-19 に示す。また、入力と出力の関係を図 8a-20 に示す。実験室の電力の関係で最大パワーでの動作ができず、90% に制限された。また、ファイバーレーザーとチラーのみで実験室の電力をすべて使用してしまうため、ファイバー増幅器とそのチラーの電力供給は、隣の実験室から行った。

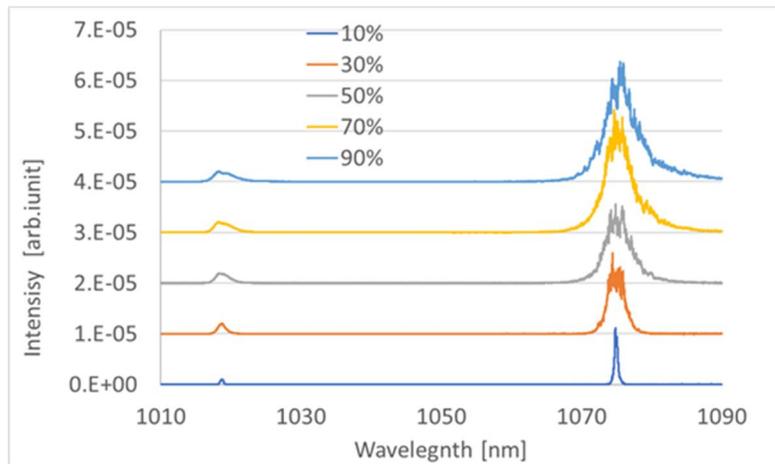


図 8a - 19 波長合波時のパワー特性。

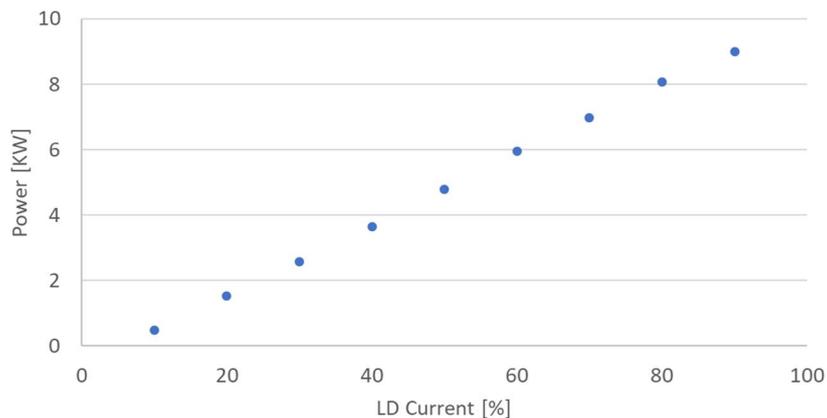


図 8a - 20 ファイバーレーザー入出力特性。

中出力で行った結果をもとに、二色性ミラーと VBG の両方を用いて行った。中出力での波長よりもより長波長側のファイバーレーザーを用いているため、二色性ミラーによる波長の分離は容易であると考えられたが、ファイバーレーザーから得られるレーザー光のビーム径 15～20 mm と大きく、用意した二色性ミラーの径が 25 mm であり、有効径を考えるとそのまま通すことができない。そのため凸レンズと凹レンズを組み合わせることでビームを約 50% ダウンサイズした。また、VBG は 8 mm 角と非常に小さいため、さらにビームを小さくしたものの、パワー密度が高くなりすぎて、ミラーが損傷してしまい、出力が制限された。ただし、ミラーの損傷閾値は今回のパワー密度よりも十分高いものを用いている。また VBG に関しても損傷閾値は十分に高く、メーカーの保証では 10 kW 以上ということであったが、若干の吸収があるため冷却が必要であることがわかった。また、吸収が原因と思われる熱レンズ効果も見られるため、1 kW を超えるような高出力領域では非常に使いにくく、ハイパワーで使用するためには特殊な冷却の技術が必要であると思われた。

今回はハイパワーでは二色性ミラーを用いて行った。二色性ミラーでは損傷や吸収などによるビーム径の変化などはみられず、容易に行えた。ファイバー増幅器の出力を最大パワーにしてファイバーレーザーの入力パワーを 10% から 90% まで変化させて測定したパワーの結果を図 8a-21。最大で 10.5 kW のパワーが得られた(図 8a-22 参照)。その時の効率約 93%

であった。中出力時と効率には大きな違いは見られなかった。また、ファイバーレーザーの出力によって結合効率に変化は見られなかった。

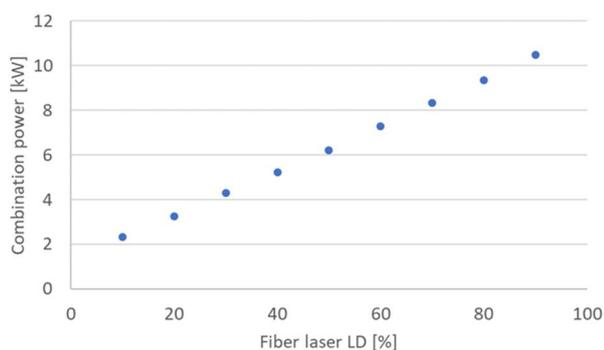


図 8a - 21 波長合波時のパワー特性。

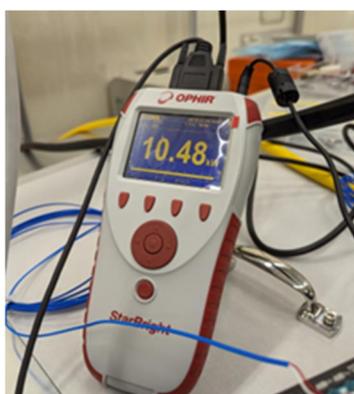


図 8a - 22 最大パワー時のパワーメーター写真。

8a-5 ディスクによる高出力レーザー発振と増幅

Dausinger + Giesen 社製の thin disk 増幅器を用いて共振器を構成しレーザー発振を試みた。用いた増幅器は TDM3 というものである。Dausinger + Giesen 社製の TDM3 の励起は 48 パスであり、最大励起可能なパワーは 3kW である。励起光は結晶表面上で放物面鏡によって集光され、その時の集光径はファイバーコア径の 11.9 倍となっている。ファイバーコア径は 600 μm であることから、今回の集光径は直径 7.14 mm となっている。ビーム径の定義はスーパーガウシアン の 5 次とした。

Yb:YAG 結晶の厚みは 200 μm である。結晶の Yb ドープ量は 7% である。結晶はダイヤモンドヒートシンクに接着剤によって張り付けられているが、詳細は不明である。この増幅器の外観写真を図 8a-23 に示す。励起光の波長は 940~970 nm まで可能なコーティングを用いている。今回はゼロフォノンである 969 nm の励起光を用いた。969 nm のほうが発生する熱量は小さく、効率も高いため、有利であると考えたからである。しかしながら、Yb:YAG の 969 nm の吸収線は狭いため、励起LDの中心波長を正確に合わせかつ、狭いスペクトル幅が必要である。今回使用した励起 LD は Coherent Dilas 社の最大1.9kWのものを用いた。この LD の波長は VBG により安定化されており、条件によって大きく異なることはない。わずかに入力パワーの増大により中心波長はシフトしていくものの、励起光としては問題ないことが分かった。

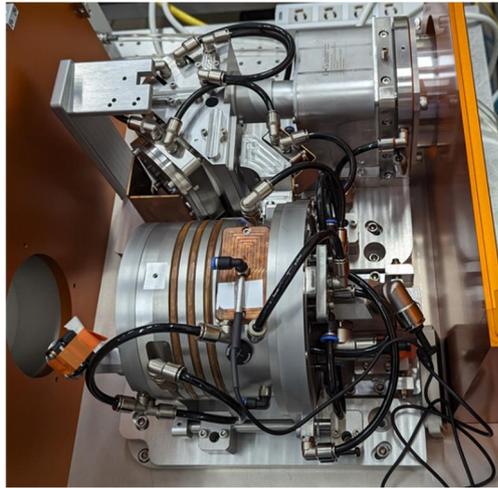


図 8a-23 thin disk 増幅器外観写真。

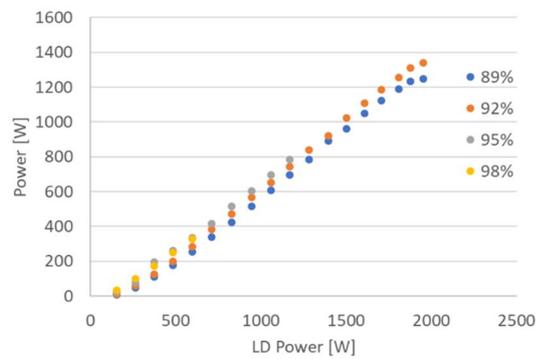


図 8a-24 レーザー発振時入出力特性。

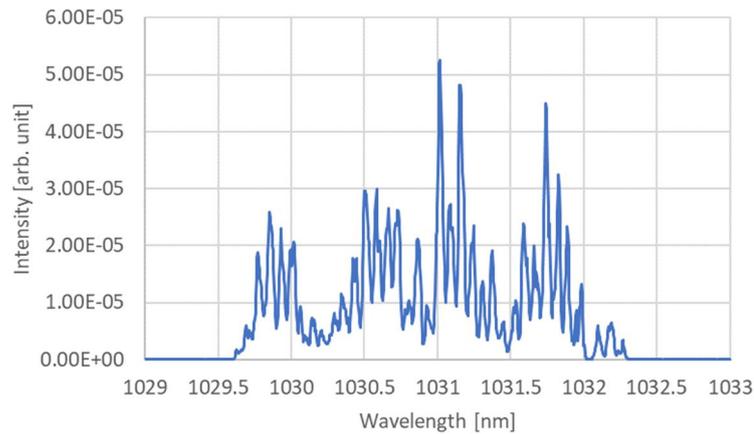


図 8a - 25 レーザー発振スペクトル。

レーザー発振は単純な V 型共振器とした。出力鏡はフラットで反射率 89 %、92 %、95 %、98 % と変えて行った。後方反射鏡に曲率半径 1.5 m の反射率がほぼ 100 % のものを用いた。レーザー発振させた際の入力と出力の関係を図 8a - 24 に示す。95 % と 98 % の時は入力を上げていくと共振器内のミラーが損傷し、レーザー発振が停止した。出力鏡の反射率が 92 % の時、最大出力は 1.34 kW、最大スロープ効率は 79 % となった。

発振時のスペクトルを図 8a - 25 に示す。スペクトルは離散的であるが、最大出力時のピーク波長は 1031 nm 近傍であり、増幅に関しても 1031 nm 近傍で増幅すると効率が高くなることが推測された。また、ビームプロファイルを測定した。測定した結果を図 8a - 26 に示す。形状は丸いものの、横モードはマルチモードである。

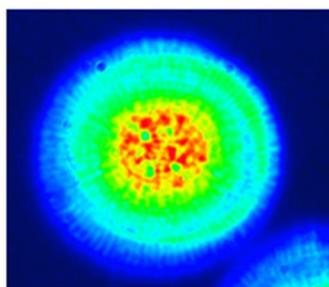


図 8a - 26 ビームプロファイル。

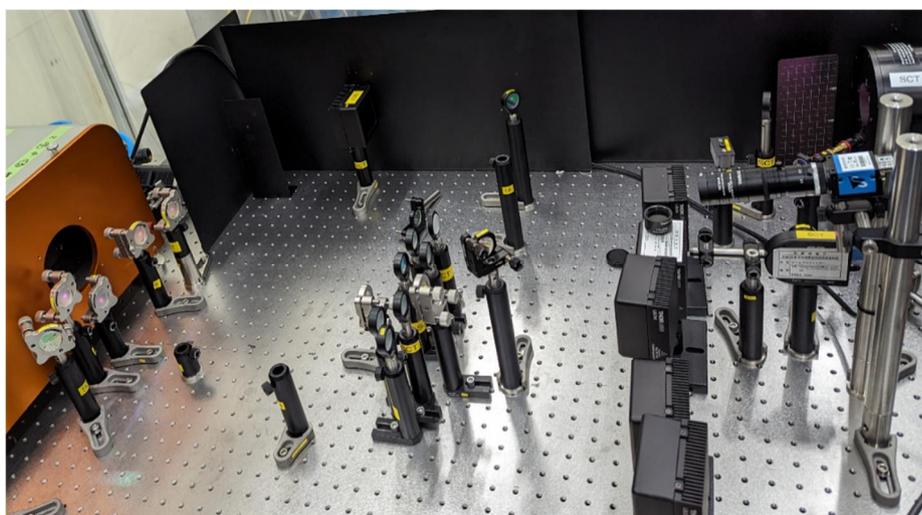


図 8a - 27 マルチパス増幅実験写真。

続いてDausinger + Giesen社製のthin disk 増幅器を用いて 1030 nm 光の増幅を行った。増幅は 2 パスでは増幅は十分に見込めないことからパス数を増やして行った。パス数を増やすには様々な方法が考えられる。しかしながら、パス数を増やしていくとビームの伝搬距離が長くなり、ビームが徐々に大きくなっていくことは避けられない。ビーム径が大きくなりすぎると励起光よりも大きくなり、さらに大きくなると結晶に入りきらなくなってしまうために、ビーム径の広がりを抑える必要がある。そのためには集光ミラーや集光レンズが必要となる。集光レンズも集光ミラーも使い方を誤ると収差が大きくなりすぎてビームのアスペクト比が極端に悪くなる。集光レンズは収差を発生させずにマルチパスさせることが非常に難しいため、ミラーを用いることとした。一方、ミラーも入射角が大きくなると非点収差が発生するため、入射角は 10° 以内になるようにした。 10° 以内であれば縦と横の曲率の比は $\cos 10^\circ / (1/\cos 10^\circ) \approx 0.97$ となるため、ミラーの曲率半径が 15m を超えるような大きな場合は大きな影響はないと考えた。したがって、 10° 以内の入射角でミラーの配置を検討した。ミラーおよびミラーマウントは市販のものを用いた。ミラーは任意の大きさにカットするのは容易にできるものの、ミラーマウントは特注になると納期や価格で厳しくなるため、今回はすべて直径 25 mm のものを用いた。ビーム径はディスク面上で励起光の大きさを考えて、構築したが、ビーム径を制御することは容易ではない。

また結晶への入射角は 10° を超えると、反射防止膜と高反射膜の損失が大きくなってしまい、入射パワーに対して反射パワーが極端に低下してしまうため、 10° 以内の入射角とした。さらにディスクとミラーの距離を長くすると、ディスクの変形などによるビームポインティングの変化の影響が大きくなってしまうため、できるだけ短い伝搬距離で増幅器を構築した。今回構築したマルチパス増幅の写真を図 8a - 27 に示す。

シード光には波長が 1030 nm の最大出力が 1.9 kW のファイバー増幅器を用いた。このファイバー増幅器は2台あり、薄膜偏光子を用いて偏波結合を行うことにより、最大 3.6 kW のパワーを得ることが可能である。また、このファイバー増幅器のビームは M^2 がほぼ 1 であり、非常に優れたビーム品質を持ち、偏波結合を行ってもビーム品質は低下しないことが分かっている。まずはこのファイバー増幅器1台で調整と確認を行い、最終的には偏波結合したビームを用いて増幅を行った。ただし、このファイバー増幅器は出力によって若干のビーム径の変化がある。伝搬距離が長くなると、わずかなビームの変形が問題となってしまう

増幅器のパス数を 4 パスから 10 パスまで変化させて増幅率がどの程度変化するかを測定した。10 パスでは最大 4.6 kW の出力が得られた。8 パスでも 4.4 kW の出力が得られているため、これ以上パス数を増やしても大きく増加することが期待できないため、10 パスまでとした。

M^2 を測定するためにビームを $f = 200\text{ mm}$ のレンズで集光して位置を変えてビームプロファイルを測定した。最大出力時でも M^2 は 1.4 以下となり、ビーム品質の低下は抑えられることが分かった。

30 kW を目指すために、今回の実験で波長結合はファイバー増幅器 1 台とファイバーレーザー 90% の出力でデモンストレーションを行った。これはファイバーレーザーをレンタルする時期がディスク増幅器の実験が終わる前だったからである。今回ディスク増幅器で得られた 4.6 kW と 10 kW 以上のファイバーレーザー出力を波長合波すれば、 93% 程度の効率で合波した場合、約 13.6 kW の出力が期待できる。

今回使用したディスク増幅器上位機種は励起光スポットがおよそ 2 倍のものが市販されている。パワー密度は $1/4$ になるが、励起パワーは最大 5 倍にすることが可能であるため、同等のパワー密度とすると、現在得られているパワー密度そのまま面積が 4 倍になるため、4 倍以上の出力が期待できる。すなわち、 $4.6\text{ kW} \times 4 = 18.4\text{ kW}$ 以上の固体増幅器出力が期待できる。これでもわずかに 30 kW に足りないため、さらに 1 台のファイバー増幅器と固体増幅器が必要となる。ミラーでの合波は 20 nm 以上の波長の差があれば可能であることから、 1052 nm 程度の波長のファイバー増幅器もしくはファイバーレーザーの出力が 6 kW 程度あれば 30 kW の出力を得ることが可能となる。

8a-6 単結晶とセラミックスの評価

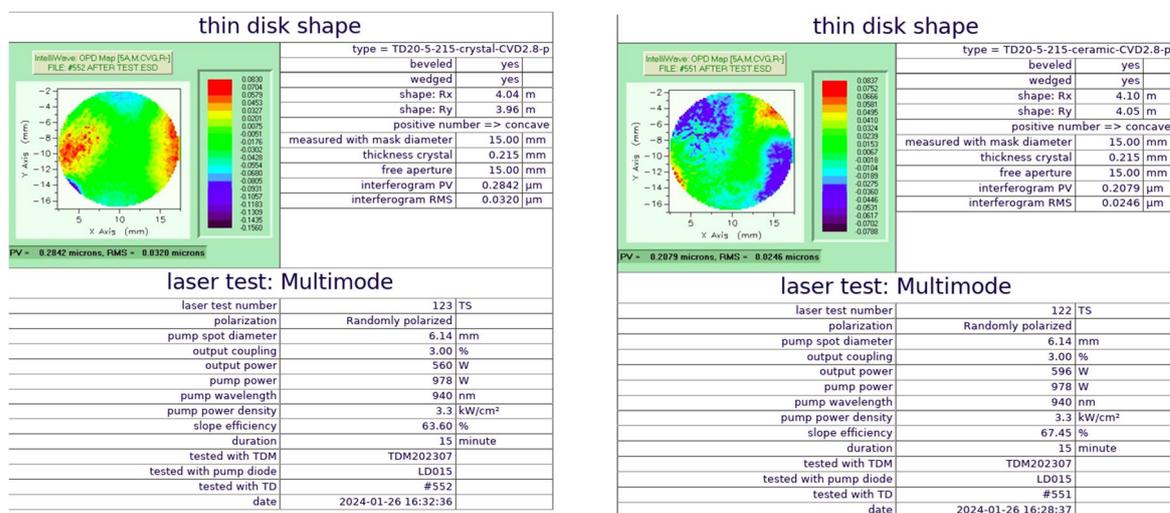


図 8a - 31 (左) 結晶と (右) セラミックスの比較実験結果。

TSMG 法で製造した単結晶とセラミックスの Yb:YAG の比較測定を行った。測定結果について報告する。結晶の厚みは 215 μm 、曲率は 4 m とした。レーザー発振により、両者に違いがでるかを Yb ドープ量が 5 % の単結晶とセラミックスで評価した。励起光の波長は 940 nm、レーザー発振は共振器の出力鏡の反射率を 97 % で行った。その時の結果を表 8a-31 に示す。最大入力パワー 978 W の時、結晶とセラミックスのそれぞれの出力は 560 W、596 W であった。スロープ効率それぞれ 63.6 %、67.45 % であった。社内での実験では励起光波長が違い、Yb ドープ量が高いことからスロープ効率はこの結果よりも 10 % 以上高かった。セラミックスと結晶の違いはわずかであり、セラミックスと単結晶の性能に大きな違いはないことが分かった。

8a-7 温度特性評価のための冷却装置開発

信光社が (6a)、(7a) の要素課題で育成した単結晶 YAG レーザー媒質を使用して、製作したクライオスタットと 4 パス光学系レーザー励起システムを使用し抜熱、発振実験を行った。また単結晶、セラミック YAG の冷却時の発振比較、液体窒素温度、スラッシュ窒素温度での冷却発振実験を行い、冷却温度の違いによるレーザー出力の差を確認した。

8a-7.1 抜熱温度評価のためクライオスタットの作製

抜熱温度評価のためクライオスタットを製作してダミーサンプルをレーザー加熱し、温度特性を評価した。

$\Phi 50$ 5mm t の銅サンプルにジャパンセンサー 高温黒体塗料 JSC-3 号を使用し加熱面に塗装した。サンプルには厚み中央位置に貫通穴を空け、コバルト測温抵抗体と熱電対 K 型を組込み、クライオスタットの真空部に組み込んだ。

液体窒素でクライオスタットを冷却し、Pearl TKS WD は 130mm ビームサイズ $\phi 11$ mm のレーザーを用い光学窓越しにダミーサンプルに加熱を行い、温度測定をおこなった。内層のヒートシンクであるサファイアへの銅ダミーサンプルの熱コンタクトは $\phi 50$ にカットした 0.1 mm 厚のインジウムシートを圧着させることで確保した。約 5 分間保持し、中央の安定している部分の平均値を求め、光パワーとの相関を見た。図 8a-32 に光パワー増加に伴う温度の上昇を示す。 $\Phi 50$ 5 mm t の 2 段穴銅ダミーサンプルを使い、温度差が測定できるようにし、808 nm 加熱用レーザーで加熱し熱流束を計算した。この際使用した 2 段穴銅ダミーサンプルを、図 8a-33 に示す。加熱面には高温黒体塗料を塗り、貫通穴には中央に測温部が来るように熱電対を 2 本ずつ通し温度測定をおこなった。

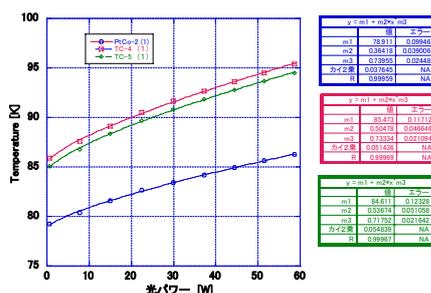


図 8a-32 温度 vs 光パワーの相関図。

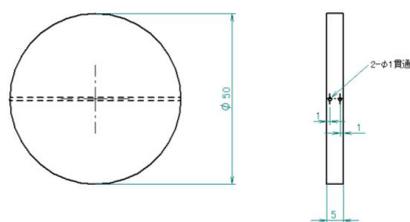


図 8a-33 2 段穴銅ダミーサンプル。

パワーを変化させ液体窒素温度、スラッシュ窒素温度での銅ダミーサンプルの加熱側と冷却側の温度差のプロットを図 8a-34 に示す。温度差は約 5 分保持フラット部分で平均した値を使用した。この際、センサとして、図 8a-36 示した溝に設置し、冷却側・加熱側の値を使い計算した。温度差と厚さ方向の位置差から銅ブロック内の温度分布から算出する方法を使用した。変数・結果は、以下の表等に示した。

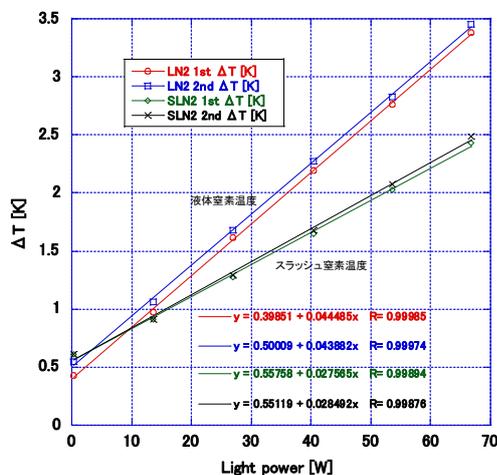


図 8a - 34 銅ダミーサンプルの加熱側と冷却側の温度差のプロット。

表 8a - 2 計算パラメーター。

記号	内容	単位	計測方法
q	冷却面の熱流束(評価する値)	W/m ²	—
λ	銅ブロックの熱伝導率	W/(m·K)	文献値より(温度依存性あり)
T_1	銅ブロック内部計測温度(加熱側)	K	熱電対測定値
T_2	銅ブロック内部計測温度(冷却側)	K	熱電対測定値
δ_{12}	温度計の位置の間隔	m	図面の寸法値

表 8a - 3 液体窒素温度冷却時の供給パワーに対する熱流束の計算結果。

供給パワー[W]	T1-T2 [K] @LN2	熱流束 q [kW/cm ²]
0.3	0.49	0.083
13.6	1.02	0.173
26.9	1.65	0.280
40.4	2.23	0.380
53.6	2.80	0.476
66.7	3.41	0.580

表 8a - 4 液体窒素温度冷却時の供給パワーに対する熱流束の計算結果。

供給パワー[W]	T1-T2 [K] @SLN2	熱流束 q [kW/cm ²]
0.3	0.61	0.142
13.6	0.91	0.213
26.9	1.28	0.299
40.4	1.66	0.388
53.6	2.05	0.478
66.7	2.46	0.574

計算には以下の式を用いた。尚、銅ブロックの熱伝導率は、低温工学ハンドブックから得た。図 8a-35 に液体窒素温度とスラッシュ窒素温度の計算した熱流束値の比較を示す。

$$q = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\delta_{12}} \quad (8a - 1) \text{ 式}$$

δ_{12} 0.003 m

λ_{LN2} 510 W/mK

λ_{SLN2} 700 W/mK

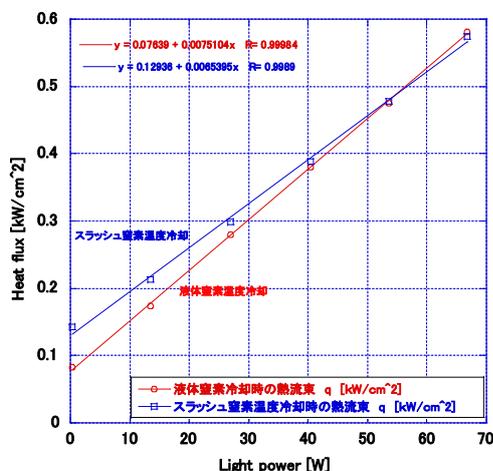


図 8a - 35 液体窒素温度とスラッシュ窒素温度の計算した熱流束値の比較。

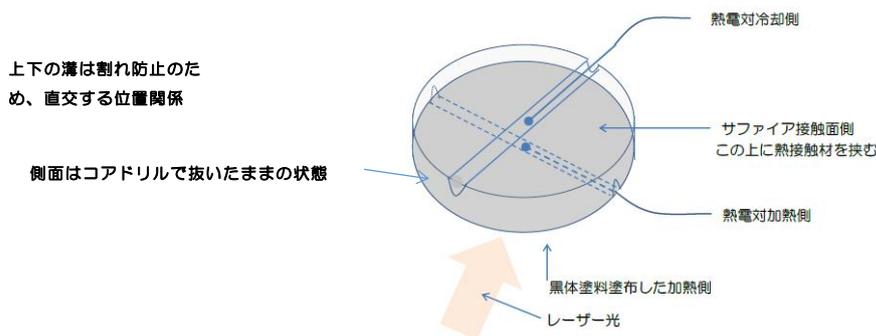


図 8a - 36 加熱用単結晶 YAG サンプルのセンサの配置。

銅ダミーサンプルに熱電対を 2 段で入れレーザー光のパワーを変え温度差から熱流束を計算し、液体窒素温度とスラッシュ窒素温度での比較を行った。サンプル内の温度差のデータから求めた熱流束値でコンタクト条件を変えた時のヒートシンクへの抜熱の優位性を比較できそうであることが解った。温度差とパワーの相関では液体窒素温度に比べてスラッシュ窒素温度の方が、温度差が付きにくい。これは温度域での熱伝導率の違いによるものと考えられる。

YAG ダミーサンプルの冷却加熱温度測定をサファイアへの熱接触方法を変えて低温でのレーザー発振のための抜熱手法を検討するため測定をおこなった。サンプルは信光社で育成された Yb: 5 % ドープ YAG の単結晶でサイズ $\Phi 20.5 \times t 4$ 、表面は簡易研磨、裏表に中心を通る 1 mm の深さの溝を加工、上下の溝は割れ防止のため、直交する位置関係にした。そこに熱電対をドータイトで埋めた。ドータイトは結晶の表面に達しないようにしている。熱電対の測温部は中心にくるようにし、加熱面、冷却面に 2 本ずつ配置した。図 8a - 36 に加熱用単結晶 YAG サンプルのセンサの配置を示す。サファイアへのコンタクトは直接接触、インジウムシート、低温の温度測定でよく使用されているアピエゾングリス N の 3 方法で冷却加熱測定を行い、熱流束を温度差測定結果から計算した。温度計の位置の間隔は溝の深さ 1 mm で

サンプルの厚み 4 mm から 2 mm から 4 mm の範囲となるので中間値で 3 mm とした。熱伝導率は高温側の温度が高くなったため、サンプル温度が液体窒素温度、スラッシュ窒素温度とは言えないため、温度差の 1/2 の値に低温側の温度加算し、中央温度をサンプル温度と仮定し Yb:YAG の熱伝導率グラフからデータを得る。温度差のデータはフラット部分を平均し 2 回の測定からそれぞれ求め、さらに平均して 2 組の熱電対について計算した。熱流束計算結果と加熱パワーの相関プロットで示す。図 8a - 37 に単結晶 YAG サンプルとサファイアの直接熱接触の結果、図 8a - 38 に単結晶 YAG サンプルとサファイアの熱接触にインジウムシート使った結果、図 8a - 39 に単結晶 YAG サンプルとサファイアの熱接触にアピエゾングリス N 使った結果である。直接接触での 2.94 W 照射時の熱流束とインジウムシート使用の 6.83 W 照射時とアピエゾングリス N 使用の 8.27 W 照射時は熱流束が約 120 W/cm² 付近である。単結晶 YAG サンプルの熱流束がほぼ同じで、入れているパワーの違いから、抜熱効果は今回のアピエゾングリス N による熱接触の方がインジウムシートによるものより大きいといえる。また、異なった熱接触条件で熱流束値はスラッシュ窒素温度の方が大きい結果になっている。単結晶 YAG サンプル厚みを変えたとき加熱側温度の試算（アピエゾングリス N 使用時）熱

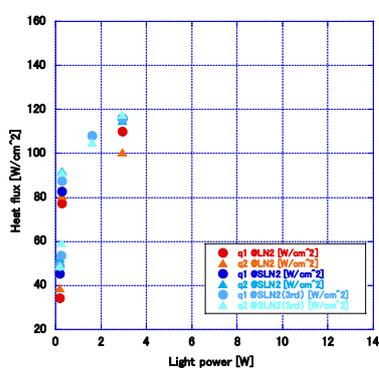


図 8a - 37 直接接触

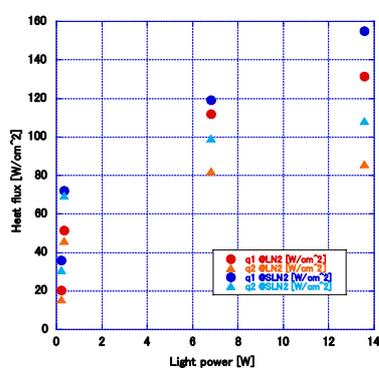


図 8a 38 インジウムシート

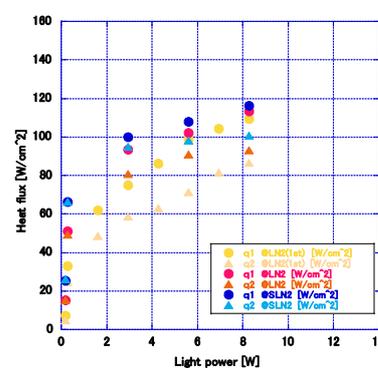


図 8a - 39 アピエゾングリス N。

流束の(8a - 1) 式から冷却面の熱流束は変わらないとして δ_{12} を 3 mm から 1 mm、0.5 mm とした場合 T_1 （高温側の温度）を求めてみる。 λ については計算結果から再設定して計算する。センサー距離と厚みは同じと考える。厚みが変わると高温側の温度が変わるため結晶全体の熱伝導率も変化する。手順は次の通りである。

- ・ λ_{t1} を厚み 1mm の時の同じ熱流束条件での熱伝導率として、
- ・ λ_{t3} を厚み 3mm の実験時の同じ熱流束条件での熱伝導率とする。
- ・ T_{Ht1} を厚み 1mm の高温側の温度とする。（これを求める）
- ・ T_{Ht3} を厚み 3mm の実験時の高温側の温度とする。
- ・ T_L を低温側の温度とする。（共通）
- ・ δ_{t1} を 1mm の厚み、
- ・ δ_{t3} を 3mm の厚みとする。

(8a - 1) 式から左辺を 1mm 厚、右辺を 3mm 厚、熱流束値は等しいとして、

$$\lambda_{t1} \frac{T_{Ht1} - T_L}{\delta_{t1}} = \lambda_{t3} \frac{T_{Ht3} - T_L}{\delta_{t3}} \quad (8a - 2)$$

1 mm 厚の場合の高温側の温度 T_{Ht1} を計算するには、

$$T_{Ht1} = \frac{\lambda_{t3}}{\lambda_{t1}} * \frac{\delta_{t1}}{\delta_{t3}} * (T_{Ht3} - T_L) + T_L \quad (8a-3)$$

今回のアピエゾングリス N での測定結果、約 8 W 相当のパワーで加熱する条件で高温側が 500 K 付近のデータを使って逆算する。 λ_{t1} はまず λ_{t3} と同じ値を使って T_{Ht1} を求める。その T_{Ht1} から結晶の温度の中間温度を求め、 λ_{t1} を熱伝導率のグラフのプロットから求め、式に再入力して再帰的に計算し収束した T_{Ht1} を求める。熱伝導率を求める中間温度は $(T_{Ht1} - T_L) + T_L$ とし都度再計算する。表 8a - 5 に液体窒素温度で試算したサンプル厚みを 1 mm、0.5 mm とした場合の加熱側温度、表 8a - 6 にスラッシュ窒素温度で試算したサンプル厚みを 1 mm、0.5 mm とした場合の加熱側温度を示す。熱流束の計算結果から厚みを変えた場合の加熱側の温度を試算した。厚みを薄くすることにより加熱側の温度は下がる計算結果が得られた。約 8 W 相当の加熱時サンプルの厚みを 1 mm ~ 0.5 mm 度に薄くすると中間温度は低温冷却時の効果が出る約 100 K 付近となった。

表 8a - 5 液体窒素温度で試算したサンプル厚みを 1mm、0.5mm とした場合の加熱側温度。

λ_{t1}	18	W/(m·K)	$\lambda_{t0.5}$	23.3	W/(m·K)
λ_{t3}	7.8	W/(m·K)	λ_{t3}	7.8	W/(m·K)
T_{Ht1}	158.7	K	$T_{Ht0.5}$	120.8	K
T_{Ht3}	524.6	K	T_{Ht3}	524.6	K
T_L	96.9	K	T_L	96.9	K
δ_{t1}	1	mm	$\delta_{t0.5}$	0.5	mm
δ_{t3}	3	mm	δ_{t3}	3	mm
中間温度(t1 mm)	127.8	K	中間温度(t0.5 mm)	108.8	K

表 8a - 6 スラッシュ窒素温度で試算したサンプル厚みを 1mm、0.5mm とした場合の加熱側温度。

λ_{t1}	21.6	W/(m·K)	$\lambda_{t0.5}$	27.1	W/(m·K)
λ_{t3}	7.9	W/(m·K)	λ_{t3}	7.8	W/(m·K)
T_{Ht1}	141.6	K	$T_{Ht0.5}$	109.3	K
T_{Ht3}	525.8	K	T_{Ht3}	525.8	K
T_L	88.3	K	T_L	88.3	K
δ_{t1}	1	mm	$\delta_{t0.5}$	0.5	mm
δ_{t3}	3	mm	δ_{t3}	3	mm
中間温度(t1 mm)	115.0	K	中間温度(t0.5 mm)	98.8	K

8a - 7.2 信光社育成単結晶 YAG サンプルの加工、冷却発振実験

サファイアと YAG サンプルを熱接触させるのはダミーサンプルの抜熱効果が高かったアピエゾングエリス N とした。中出力レーザー励起による発振実験を行うためには、YAG 結晶の加工、コーティングが必要となる。加工形状は Thin Disk として実験するため ϕ 10 mm、1 mm 厚とした。使用したレーザー媒質となる YAG 結晶は Yb を 10 % ドープしたものである。加工前の結晶は泡の無い部分を直径約 ϕ 20 mm、厚み約 10 mm で切り出した。加工後、前述形状に外形を整えた 3 枚のサンプルが得られ、光学研磨、HR、AR コーティングを行った。

加工コーティングされた単結晶 YAG サンプルをクライオスタットに組み込み、光軸調整を行い液体窒素温度での発振実験を行った。図 8a-40 にクライオスタットと 4 パス光学系での低温発振測定構成図を示す。

LD 照射したレーザー光励起パワーに対してパワーメーターで計測した CW での発振時のピークパワーの相関をプロットした結果を図 8a-41 に示す。図 8a-42 に波長のデータ、図 8a-43 にビームプロファイル画像を示す。パルス電源を使用し 60 A、300 μs、33 Hz の設定で発振した時のデータである。

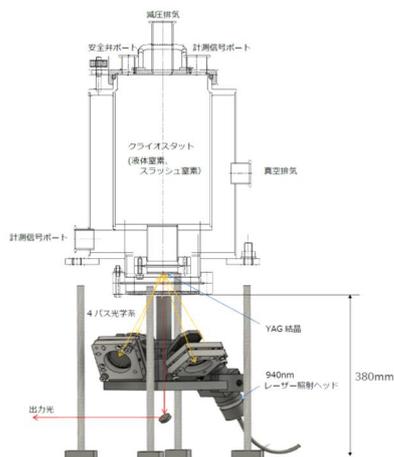


図 8a-40 クライオスタットと 4 パス光学系での低温発振測定構成図。

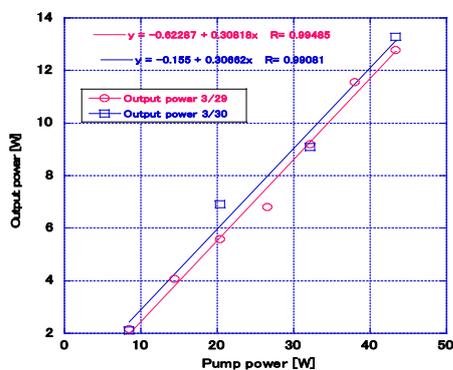


図 8a-41 励起パワーに対する CW での発振時の出力ピークパワーの相関。

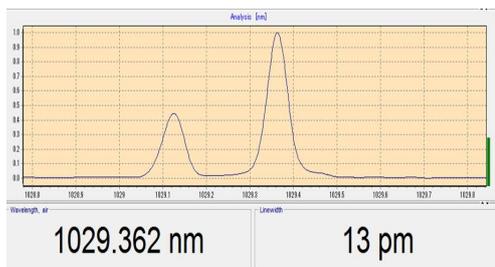


図 8a-42 波長のデータ。

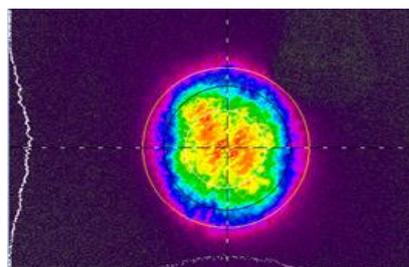


図 8a-43 ビームプロファイル画像。

尚、本測定では、CW 用 DC 電源は最大 80 A まで現在の LD にかけることができる。電圧は 2.1 V を上限として、エラーになるようにセットされている。CC モードで使用する。出

力のランプ設定は 10 A/sec になっている。パルスでは、電源は本来ならば 80A まで入れられるがピークが出ないように 60 A までとした。

8a - 7.2 液体窒素温度とスラッシュ窒素温度での冷却発振比較

光軸調整用カメラの関連パーツが揃い、カメラでビーム観察しながら光軸の調整ができるようになったので、2 個目の Yb 10 % ドープ単結晶 YAG サンプルでの冷却励起実験をおこなった。照射ヘッドからダイレクトで測定した結果を使い光—光変換プロットの比較を図 8a - 44 に示す。励起光は出力光測定と同じ 33Hz 300 μ s で同じパワーメーターで測定した結果を使用した。出力光パワーは 4 分保持時にほぼフラット部分の平均とした。液体窒素温度 (@LN2)、スラッシュ窒素温度 (@SLN2) と表記している。

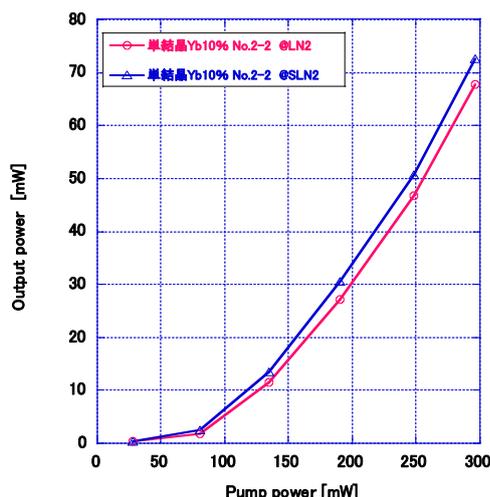


図 8a 44 Yb 10 % 単結晶 YAG サンプル出力パワー vs 励起パワーでの比較プロット。

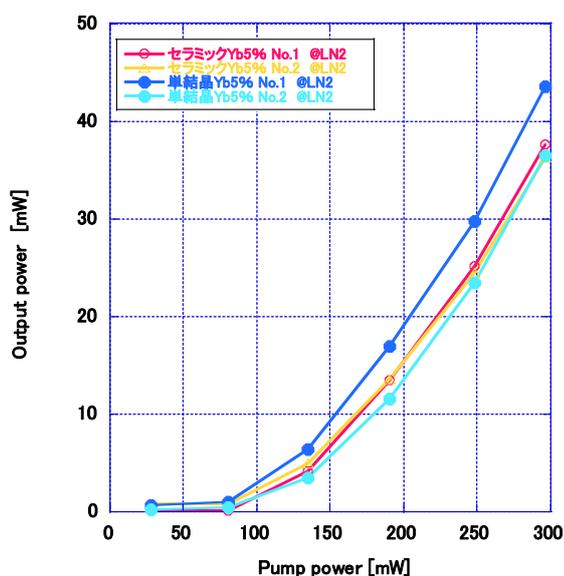


図 8a 45 液体窒素温度における Yb:YAG 媒質の単結晶セラミックスの比較。

サンプルはクライオスタットに入れたままの状態、内層を減圧し液体窒素をスラッシュ窒素化させて冷却温度条件のみの条件が変え比較実験を行った。10 数 K 温度低くすることによりで同じ励起パワーでレーザー出力が大きくなることが解った。

8a - 7.3 信光社から提供されたセラミックス YAG サンプルと単結晶 YAG サンプルの冷却発振比較

φ10 1mm t のセラミック YAG サンプルと単結晶 YAG サンプルで Yb 5 at % で AR、HR コーティングされたサンプル（セラミック 2 pcs、単結晶 2 pcs）の冷却発振比較測定を行った。セラミック、単結晶での違いを見るため、液体窒素温度での比較プロットを図 8a-45 に示す。比較結果ではセラミックでは No.1、No.2 はほぼ同じ出力パワーが出ている。単結晶に於いては No.2 のサンプルがセラミックと同程度、No.1 のサンプルの出力光パワーが大きく出る結果となった。N 数が少ないので評価は難しいが、低温に於ける単結晶 YAG サンプルの方が変換効率は高い可能性が有る結果となった。

(8b : 三菱重工業(株)担当) 研究方法

既存技術の冷却システムをスケールアップして適用し、レーザー媒質に対して励起光を照射し既存の冷却技術と組み合わせることで共振器構造を構成することで発振試験を行う。

(8b : 三菱重工業(株)担当) 研究成果

8b.1 レーザー媒質発振試験

レーザー媒質 Nd:YAG の結晶及びセラミックスに対して励起光を照射し、共振器構造を構成することで発振試験を行った。測定結果から各媒質の発振特性の違いについて検討を行った。

8b.1.1 計測手順

計測手順は以下の通りに行った。

- (1) レーザー機器、光学部品について、図 8b-1 の実験レイアウトのとおり設置する。
- (2) 媒質について水冷による冷却を行う。この際水漏れ等の異常がないことを確認する。
- (3) 低出力でレーザーを照射し、媒質へのレーザー照射面積の計測を行う。
- (4) レーザーの漏れ光等の安全確認を行い、レーザー出力を増加させる。
- (5) 媒質の発振が確認できた時点で、共振器が最も発振するように調整を行う。
- (6) レーザーの出力を増加させていき、媒質へのレーザー照射前後のレーザーパワーの計測から媒質への励起光吸収の算出、および媒質の発振出力の計測を行う。

[側面図]

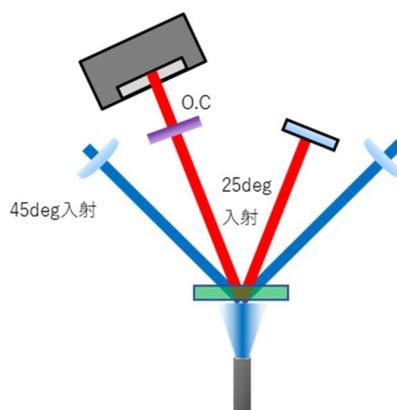


図 8b-1 実験レイアウト

8b.1.2 各種機器の仕様

8b.1.2.1 レーザー仕様

レーザー「LE1311DDL」の仕様を表 8 b-1 に示す。

表 8b-1 レーザー仕様

波長		808 nm
最大出力		3 kW
集光ビーム サイズ	垂直 方向	15 mm
	水平 方向	15 mm
ビームパラメーター積		210 mm・mrad

8b.1.2.2 媒質仕様

発振試験に用いた媒質の仕様を表 8b-2 に、コーティングの仕様を表 8b-3 に示す。

表 8b-2 媒質仕様

	セラミックス仕様	結晶仕様
Non-doped YAG	詳細は図 8b-2 に示す。	
直径	Φ50.0 mm	Φ50 mm
高さ t_1	5.3 mm	5.36 mm
Nd:YAG	詳細は図 8b-2 に示す。	
直径	Φ49.8 mm	Φ49.8 mm
厚み t_2	200±20 μm	250 μm
Nd 濃度	2.0 atm%	1.0 atm%
面	詳細は図 8b-2 に示す。	

表 8b-3 コーティング仕様

	仕様	
面 A : AR コート 誘電体多層反射防止膜	波長	806 ± 8 nm、1064 ± 3 nm
	反射率 (s, p 偏光の平均)	< 2 % (目標値 : < 1.5 %) [$@806 \pm 8$ nm] < 0.25 % [$@1064 \pm 3$ nm]
	面 A に対する入射角	45 ° ± 5 ° [$@806 \pm 8$ nm] 25° ± ₁₀ ° [$@1064 \pm 3$ nm]
面 B : HR コート 誘電体多層反射膜	波長	806 ± 8 nm、1064 ± 3 nm
	反射率 (s, p 偏光の平均)	> 99.5 % (目標値 : > 99.8 %) [$@806 \pm 8$ nm、1064 ± 3 nm]
	面 B に対する入射角	23 ° ± 3 ° [$@806 \pm 8$ nm] 13° ± ₆ ° [$@1064 \pm 3$ nm]

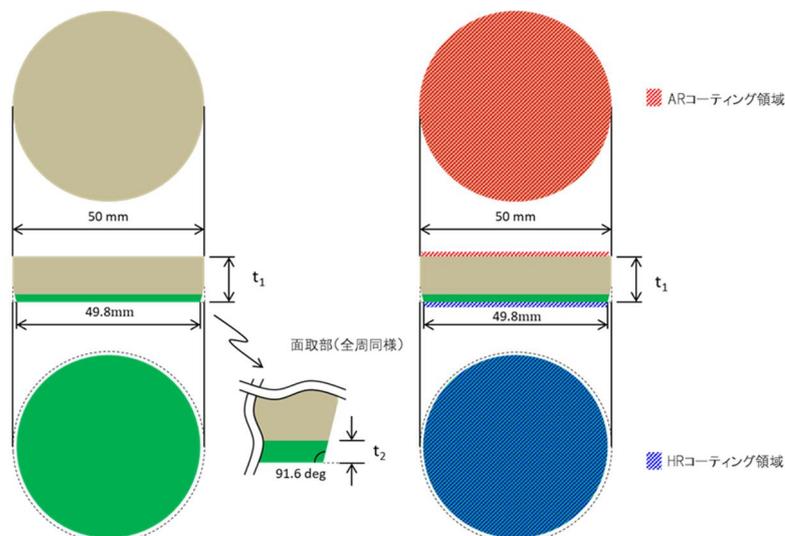


図 8b-2 媒質形状・寸法図

8b.1.3 計測結果

測定を行う前に低出力にてレーザーを照射し、媒質中央にレーザーが照射されることを確認した。結果を図 8b-3 に示す。冷却器の開口は $\Phi 42\text{mm}$ であり、画像から判断すると照射面積は 1.14cm^2 と算出された。

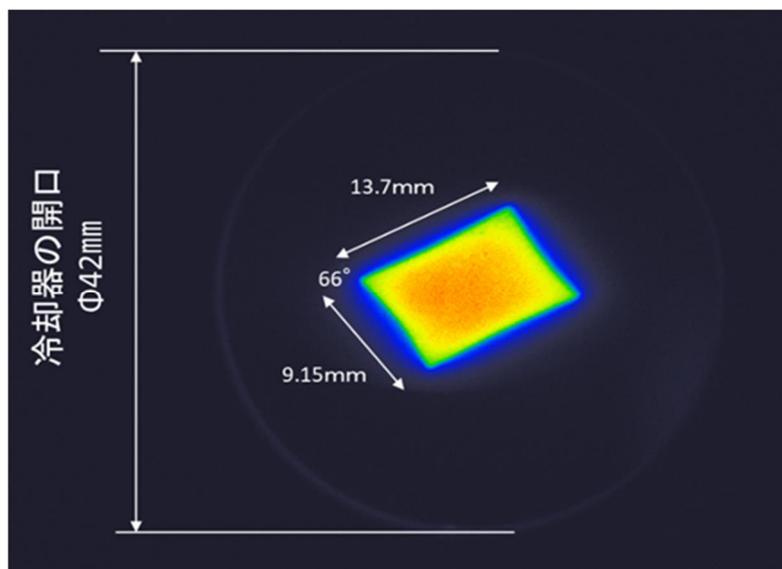


図 8b-3 照射面積の測定

共振器の構築に際し、図 8b-4 のとおり赤色のガイド光を用いて、媒質に対して 25° の角度で共振器を構築した。

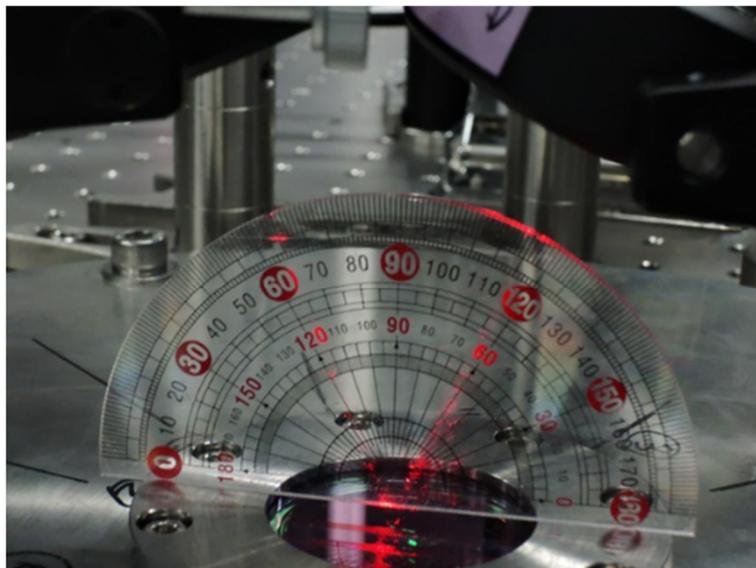


図 8b-4 共振器構築時の調整

共振器を構築後、レーザー出力を上昇させ媒質を発振させた。セラミックスの結果を表 8b-4 に、結晶の結果を表 8b-5 に示す。

表 8b-4 セラミックス発振結果

LD電流[A]	LD出力[W]	ロス考慮 LD出力[W]	パワーメータ 計測値[W]	励起光吸収[W]	吸収率	吸収パワー密度 [W/cm ²]	発振パワー 計測値[W]
30	465	435.6	350	85.6	19.7%	75.1	0.0
40	919	860.9	650	210.9	24.5%	185.0	0.1
45	1135	1063.2	770	293.2	27.6%	257.2	0.2
50	1343	1258.1	900	358.1	28.5%	314.1	0.3
55	1539	1441.7	1000	441.7	30.6%	387.4	2.3
60	1731	1621.6	1100	521.6	32.2%	457.5	15.4
65	1918	1796.7	1190	606.7	33.8%	532.2	33.0
70	2083	1951.3	1270	681.3	34.9%	597.6	49.1
75	2230	2089.0	1340	749.0	35.9%	657.0	67.0
80	2374	2223.9	1390	833.9	37.5%	731.5	87.5

表 8b-5 結晶発振結果

LD電流[A]	LD出力[W]	ロス考慮 LD出力[W]	パワーメータ 計測値[W]	励起光吸収[W]	吸収率	吸収パワー密度 [W/cm ²]	発振パワー 計測値[W]
30	465	435.6	360	75.6	17.4%	66.3	0.0
40	919	860.9	680	180.9	21.0%	158.7	0.2
45	1135	1063.2	840	223.2	21.0%	195.8	0.2
50	1343	1258.1	970	288.1	22.9%	252.7	0.3
55	1539	1441.7	1090	351.7	24.4%	308.5	1.4
60	1731	1621.6	1210	411.6	25.4%	361.0	12.3
65	1918	1796.7	1300	496.7	27.6%	435.7	26.3
70	2083	1951.3	1400	551.3	28.3%	483.6	41.2
75	2230	2089.0	1480	609.0	29.2%	534.2	57.0
80	2374	2223.9	1530	693.9	31.2%	608.7	76.6

ミラー、レンズ、媒質のコーティングによるロスを考慮したレーザー出力から、パワーメータによって得られた値の差分が媒質に吸収されたと考えられる。媒質が吸収したパワーと発振したパワーを比較したものを図 8b-5 に示す。

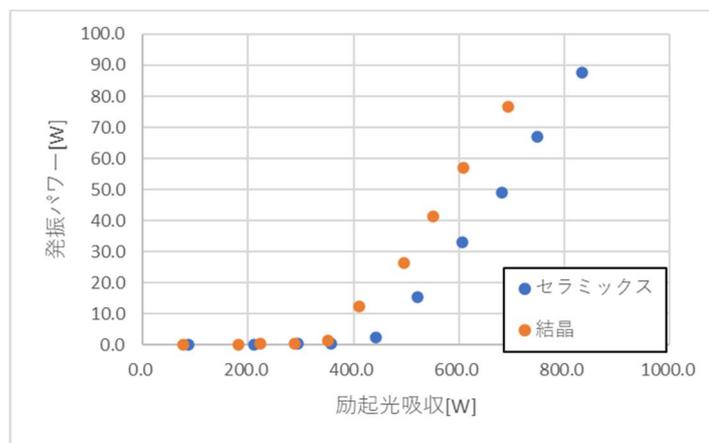


図 8b-5 発振パワー比較

スロープ効率はセラミックスが 23.1%、結晶が 22.8% である。また、結晶の方が発振閾値は低く、少ない吸収量でより強く発振するという結果であった。

8b.2 結果考察

8b.2.1 発振効率に関する検討

セラミックスの励起パワー 833.9 W に対し発振が 87.5 W であるから発振効率は 10.5 % である。同様に結晶の励起パワー 693.9 W に対し発振が 76.6 W であるから発振効率は 11.0 % である。発振効率について結晶とセラミックスの Nd のドーパ量の差、結晶構造による内部損失の差によって励起光の吸収量に差が表れたと考えられる。

8b.2.1 結晶とセラミックスとの比較

セラミックスと比較し、結晶は発振閾値が 100 W ほど低い。この原因について理論計算から考える。レーザー出力は以下の式^(8b-1)で表される。

$$P_{out} = A \left(\frac{1 - R_1}{1 + R_1} \right) I_s \left(\frac{2g_0 l}{L - \ln R_1} - 1 \right)$$

$$g_0 l = P_{abs} \tau_f \cdot \eta_{stok} \cdot \frac{\eta_{quan}}{J_s} : \text{小信号利得係数}$$

ここで、各パラメーターは以下のとおりである。

A : 励起面積	1.14 cm ²	計測値
R ₁ : アウトプットカプラ 反射率	90%	仕様
I _s : 飽和強度	2 kW	文献値
P _{abs} : 励起光吸収パワー密度	-	計測値
τ _f : 蛍光寿命	180 μs	Nd 濃度 2%
	240 μs	Nd 濃度 1%
η _{stok} = λ _p / λ _l : ストーク ス効率	808/10 64	励起光 波長/ 発振波 長
η _{quan} : 励起量子効率	1	仮値
J _s : 飽和フルーエンス	0.5 J/cm ²	文献値
L : 共振器損失	15%	仮値

測定した励起光吸収パワー密度から、発振パワーの理論値を計算し、実測値との比較を行った。結果を図 8b-6 に示す。

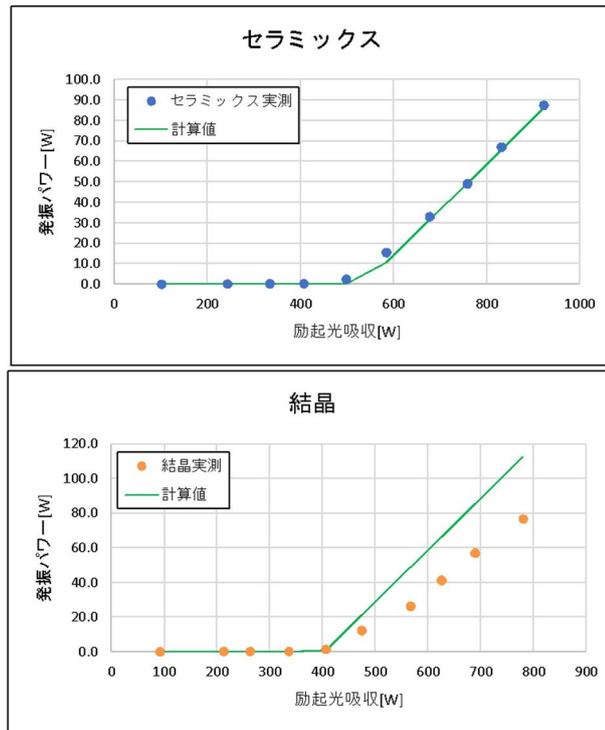


図 8b-6 発振パワー計算値比較
(上：セラミックス、下：結晶)

共振器ロスについて 15% の時セラミックスの値とよく一致し、コーティング仕様等は同等であることから結晶の共振器ロスについても 15% として計算している。比較から、発振閾値の違いはドープ濃度の差による蛍光寿命の違いによるものだと考えられる。発振パワーについて、セラミックスは計算値とよく一致しているが、結晶は計算値より低く計測されている。このことは吸収されたエネルギーが発振以外に使われていることを示しており、セラミックスと結晶の構造による違いの影響であると考えられる。また、吸収率について Nd:YAG の吸収係数 α はドープ濃度 1% の時 3.55 cm^{-1} 、2% の時 6.57 cm^{-1} である^(8b-2)。ここで媒質に入射する前後の光の強度は、以下の計算式で表される。

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad I: \text{入射後の光強度} \quad I_0: \text{入射前の光強度} \quad x: \text{媒質の距離}$$

そのため吸収率は $1 - e^{-\alpha x}$ で表され、文献値から吸収率を計算すると、セラミックスの Nd:YAG 層への吸収率は 23.1%、結晶の Nd:YAG 層への吸収率は 16.3% となる。実際にはノンドープの YAG 層やコーティングのロスもあるため計測値とはずれが生じるが、セラミックスの方が吸収率が高い原因はドープ濃度の差による影響が大きいと考えられる。

今回、1 パスによる励起で試験を行ったが、パス数を増加させ媒質への吸収量を増加させることで、高い吸収量での比較を行うことができる。また、共振器について平面ミラー 2 枚による発振を行ったが、レンズの挿入、最適なアウトプットカップラの選定、熱レンズへの対処などを行うことでより高効率な発振を行うことができると考えられる。

[参考文献]

[8b-1]: 時田茂樹. 「固体レーザー設計の基礎と実際」

[8b-2]: <http://www.neutron.co.jp/crystal/10/NdYAG.html>

(9) ハライドペロブスカイト及び QCL からの発振検証 (担当: エスシーティー株)

研究方法

ハライドペロブスカイト及び QCL からの発振検証をすべく行ってきた基礎データに基づき、基本構造の概略を明らかにしてきたが、それによる構造上の隘路を明らかにする。それに基づき、デバイス構造を提案する。薄膜系デバイスとしてのパフォーマンスを評価すべく、QCL では、提案してきたデバイス構造を具体的に作成、ハライドペロブスカイトでは各機能性材料を一体化したデバイス構造を具体的に作成し、特性試験を行う。

研究成果

基本構造のデザイン

薄膜系のレーザー発振を目指し、基本構造の概略を明らかにしてきたが、それによる構造上の隘路を明らかにし、光学的測定の高精密化について検討した結果を踏まえ、下記のように ZnO-QCL の量子構造設計を行った。

量子カスケードレーザーの量子構造は、InGaAs/InAlAs 系で多くの報告があるが、ZnO 系では設計手法が確立していない。これは ZnO がウルツ鉱構造であることや、フォノンエネルギーが InGaAs 系とは大きく異なるため、InGaAs-QCL の設計手法がそのまま適用はできない。そこで ZnO-QCL について基本的な構造設計の検討を行った。

InGaAs/InAlAs 系ではフォノンのエネルギーが環境温度 (室温) のエネルギー kT に近いため、フォノン共鳴により下位準位に遷移した電子が再び上位準位に遷移して反転分布の形成が十分に行われない場合がある。これを防ぐため、フォノン共鳴を利用するフォノン共鳴型およびそれを 2 段階用いた 2 重フォノン共鳴型が作製されている。しかし ZnO 系ではこれまでそのような QCL 設計は報告されていない。そこでフォノン共鳴を考慮した ZnO-QCL の構造設計について検討した。

図 9-1 は ZnO におけるフォノンエネルギー (72 meV) による共鳴を利用した 3 準位 QCL の設計例である。この例では発振波長が 3.81 μm となる。この構造は活性層領域のみを示してあるが、QCL とするためには次段の活性層領域との間に電子注入層を設けて、下の準位と次段の上準位を接続しなければならない。その構造例を図 9-2 に示す。この設計例では 1

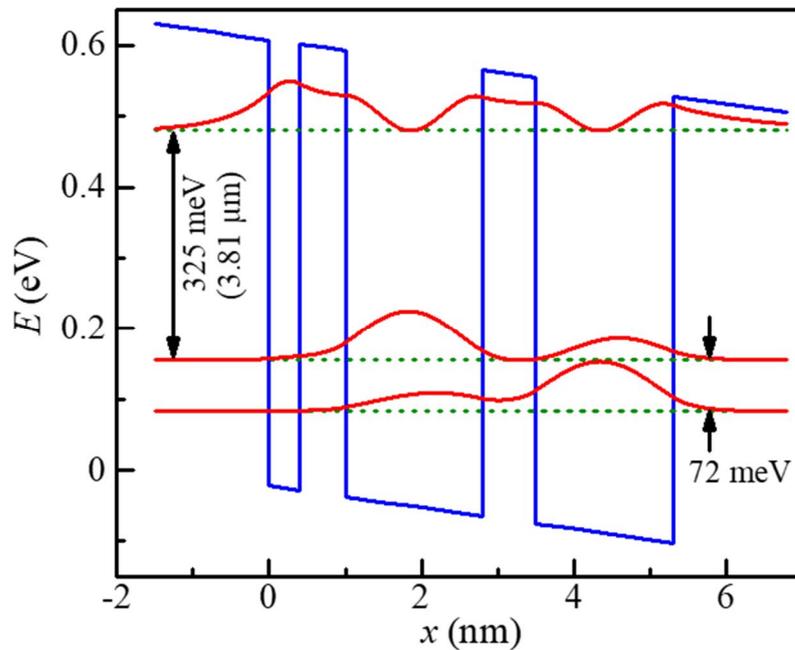


図 9-1 ZnO-QCL の活性層領域の設計例 ($\Delta E_c = 0.63 \text{ eV}$, $F = 150 \text{ kV/cm}$)。
1.5/0.4/0.6/1.8/0.7/1.8/1.5

周期が 35.3 nm である。InGaAs 系の QCL では 30~35 周期の構造が用いられている。同様に 35 周期とした場合を考えると、総厚は 1235.5 nm とやや厚くなる。

図 9-3 はフォノン共鳴を 2 段設けた 2 重フォノン共鳴構造の設計例である。ZnO におけるフォノンエネルギーは室温の kT より大きいので、2 重フォノン共鳴構造は必ずしも必要ないが、温度特性改善の効果はありと考えられ、高温でも発振できる可能性がある。

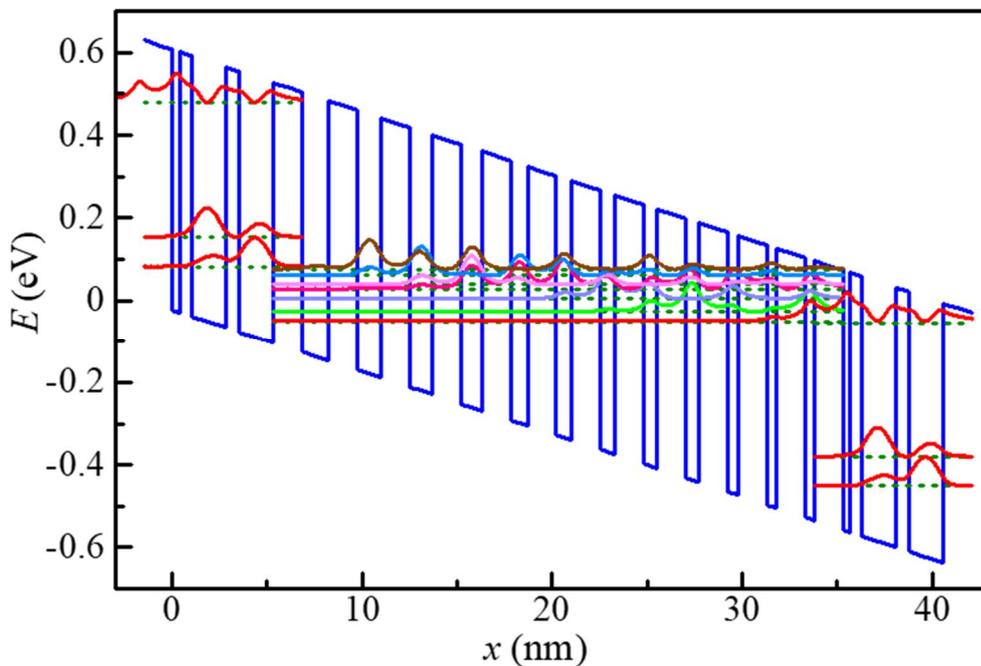


図 9-2 ZnO-QCL の設計例 ($\Delta E_c = 0.63$ eV, $F = 150$ kV/cm)。
 1.5/0.4/0.6/1.8/0.7/1.8/1.5/1.4/1.5/1.3/1.5/1.2/1.5/1.1/1.5/0.9/1.5/0.8/1.5/0.8/1.5/0.7/1.5/0.7/1.5/0.6/1.5/0.5/1.5/0.5/1.5

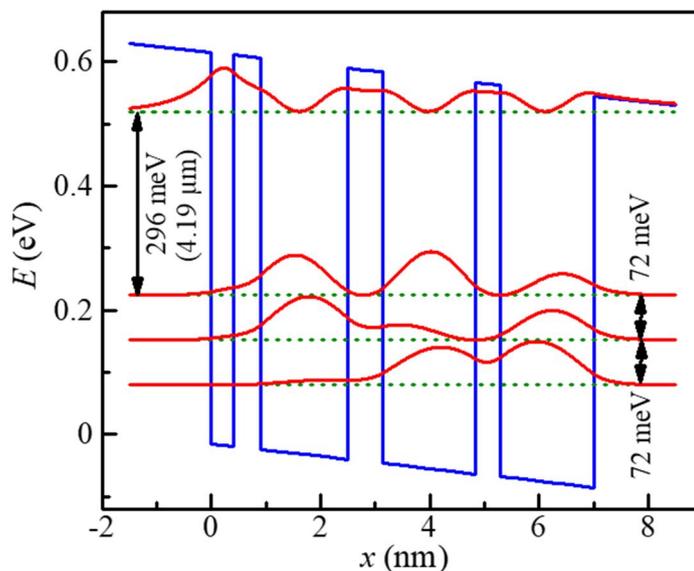


図 9-3 2 重フォノン共鳴構造 ZnO-QCL の設計例 ($\Delta E_c = 0.63$ eV, $F = 100$ kV/cm)。
 1.5/0.4/0.5/1.6/0.63/1.7/0.47/1.7/1.5

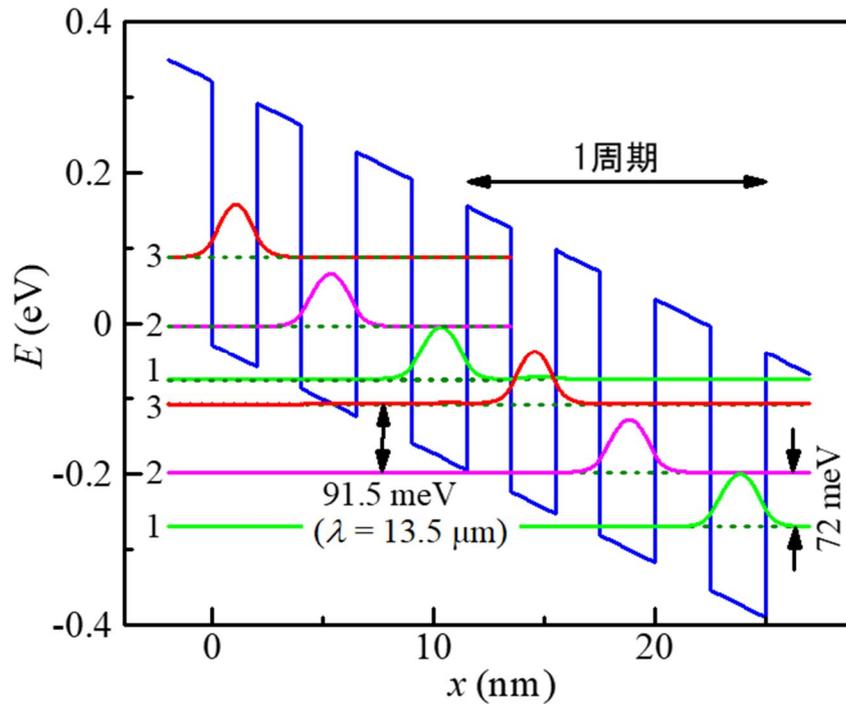


図 9-4 短周期 ZnO-QCL の設計例 ($\Delta E_c = 0.35$ eV, $F = 144$ kV/cm)。
2.0/2.0/2.0/2.5/2.5/2.5/2.0

図 9-4 は 1 周期の構造を少なくして設計した構造例で、発振波長は $13.5 \mu\text{m}$ である。1 周期は 13.5 nm で、30 周期だと総厚 405 nm 、35 周期としても総厚 472.5 nm であり、比較的实现し易い構造と考えられる。

また ZnO 系ではピエゾ分極に起因したバンドの傾きの影響もあるが、それを考慮した設計にも着手している。基本的には膜厚の微調整および印加電界の調整で対応できることがわかっている。

光導波路構造のデザイン

量子カスケードレーザー (QCL) 実現のためには、活性層の設計と共に光導波路構造の設計が必須である。そこで下記のように ZnO - QCL の光導波路構造の検討を行った。

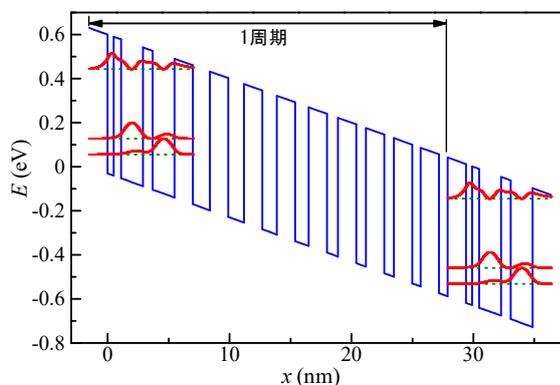


図 9-5 ZnO-QCL の活性層領域の構造例。

まず活性層構造例として図 9-5 に示すような層構造を仮定した。この例では、井戸層 ZnO および障壁層 Mg_{0.3}Zn_{0.7}O の各層厚計がそれぞれ 19 nm および 17 nm なので、コア領域（活性層領域）の平均 Mg 組成比 x_{core} は、 $x_{\text{core}}=0.3 \times 17 / (19+17)=0.14$ と見積もることができる。コア領域の総厚は単位活性層構造の周期数に依存するので、20~100 周期の場合について、光導波路構造を検討した。

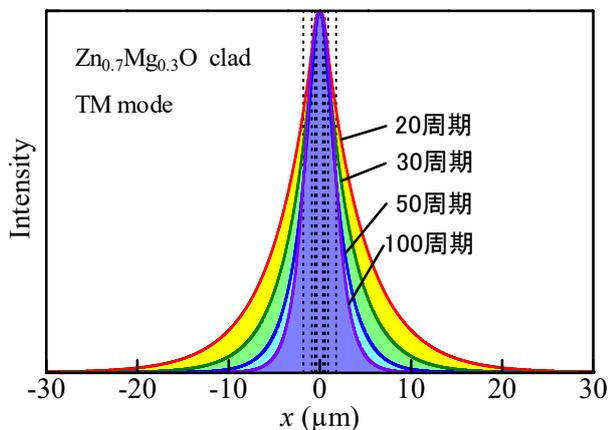


図 9-6 ZnO-QCL 光導波路構造における導波モードの強度分布。

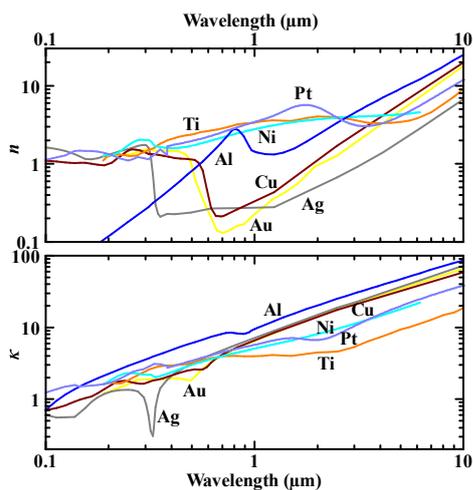


図 9-7 金属の屈折率と消衰係数。

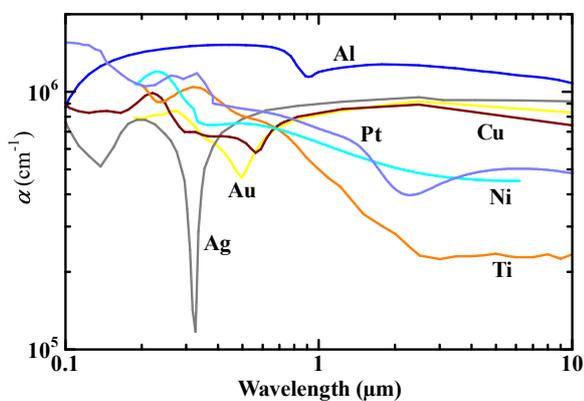


図 9-8 金属の吸収係数。

典型的な構造例として $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ をクラッド層とする光導波路構造を考え、導波モードを計算した。計算結果を図 9-6 に示す。計算は QCL の発振モードである TM モードに対して行った。図からわかるように、導波モードのモード広がり片側で $10\ \mu m$ から $30\ \mu m$ と大きく、特に周期数が少ない場合には、例えば 30 周期でクラッド層厚が $20\ \mu m$ 程度必要になる。クラッド層の Mg 組成比が小さい場合（例えば 0.2 あるいはそれ以下）には、さらに厚いクラッド層が必要となる。これは実際に作製する場合に製膜が難しいと考えられる。

上記の課題に対する対応案として、片側の電極金属をクラッド層とするいわゆるプラズモン導波路を検討した。金属は中赤外領域においても吸収係数が極めて大きいため、金属の種類を選択が重要となる。まず各種金属の屈折率、消衰係数 κ を図 9-7 に示す。また吸収係数 $\alpha (=4\pi\kappa/\lambda)$ を図 9-8 に示す。図からわかるように中赤外においても金属の吸収係数は非常に大きい。

これらの金属を片側クラッド層に用いた片側プラズモン導波路における導波モードの計算例を図 9-9 に示す。ここでコア領域は活性層 QCL 50 周期の場合とし、波長は $\lambda = 4\ \mu m$ として計算した。

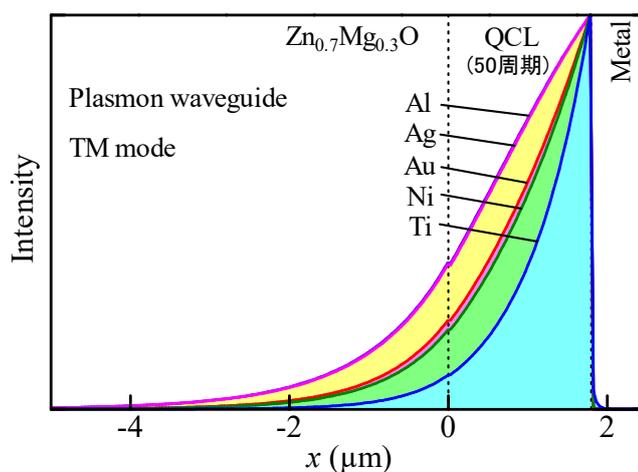


図 9-9 片側プラズモン導波路の導波モード強度分布の計算結果。

表 9-1 波長 $4\ \mu m$ における金属の屈折率、吸収係数と片側プラズモン導波路の導波モードに対する実効吸収係数

金属	n_r	吸収係数 $\alpha(\text{cm}^{-1})$	導波路の実効吸収係数 (cm^{-1})
Al	6.77	1.22×10^6	50.73
Ag	1.93	1.20×10^6	15.31
Au	1.7	5.53×10^5	87.12
Ni	4.15	4.59×10^5	308.41
Ti	3.31	2.30×10^5	1347.6

図 9-9 に示した各導波モードに対する導波路の実効吸収係数を表 9-1 に示す。この表からわかるように、吸収係数が非常に大きい金属であっても、片側プラズモン導波路における実効吸収係数は小さくなる。特に吸収係数が $1.20 \times 10^6\ \text{cm}^{-1}$ と大きい銀 (Ag) をクラッド層に用いると、実効吸収係数は約 $15\ \text{cm}^{-1}$ となり、自由キャリア損失と同程度のオーダーであることがわかった。さらに図 9-9 に示したように、片側に金属クラッド層を用いると、反対側の $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層の厚さも小さくてすむことがわかった。

以上より Ag を片側クラッド層に用いる構造が ZnO-QCL の光導波路構造に適用できる可能性があることがわかった。

(10) プロジェクトの総合的推進（担当：エスシーティ㈱）

本件は、プロジェクト研究の全期間通して行うマネジメント課題である。

定例の研究企画委員会(Web 会議)に加え、スマートコンビナトリアル物質探索に関してより深化した議論をすべく、公開の材料研究会等を開催し、研究動向調査を企画・実践し、外部の有識者も交えた討議・意見交換を行った。

コンビナトリアルライブラリーの開発、MI 高速データ処理の部分は、多くのプロジェクトメンバースキルを有機的に結びつける必要があることから、関係者・機関のコーディネーションと情報の集約・統合に努めた。また、高出力結晶レーザーシステムの開発は、コンビナトリアル要素技術の成果を土台に研究組織化し、デバイス実証するものであることから、とりわけ注力して研究牽引にあたった。さらに、プロジェクト全体の進捗管理、研究実施計画取りまとめを行うばかりでなく、ポスドク研究員の指導・連携のための派遣を行うなど、研究開発を総合的に推進した。なお、マネジメントに関しては関連項目を参考されたい。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本プロジェクトの本旨は、図 4-1 に示すような、AI/MI による最適な材料/作製条件の探索とコンビナトリアル手法を用いることにより、試料の作製・評価を効率化させ、幅広い材料群の中からレーザー材料の探索・評価を効率的に実施できる新しい R&D モデルの確立する事であった。

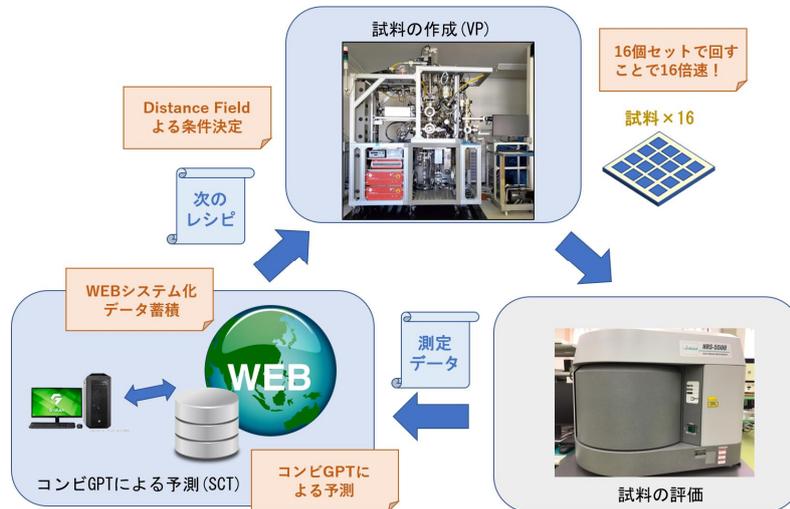


図 4 - 1 目標とした MI・AI 自動コンビナトリアル探索システム。

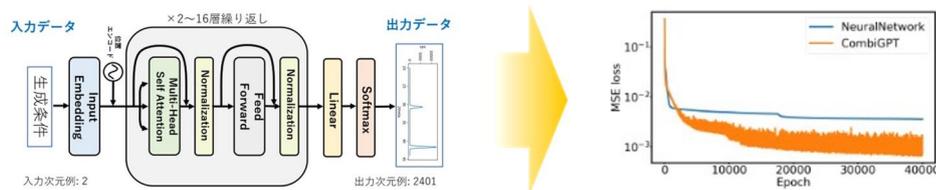


図 4 - 2. 提案した CombiGPT の一つの構造図

Transformer のエンコーダー部分を用い、生成条件（実験条件）からダイレクトに出カデータを合成する。

当初の計画では、既存の技術を用いてマテリアルズインフォマティクスの枠組みを強化し、新規材料の探索及び最適化手法を開発することを目的としていた。実際には、プロジェクトの進行中に、生成 AI や Transformer 技術が急速に発展し、これらを物性科学に取り入れることで、計画時には予想もしなかった高い予測精度を実現することができた。研究開始時には、生成 AI や Transformer は一部の専門家の中で知られていたものの、広くは普及しておらず、これらの技術を物性科学に応用することは計画に含まれていなかった。しかしながら、プロジェクトにこれらの最新技術を積極的に取り入れ、世界に先駆けて新たな領域に適用した結果、予想外の成功を収めることができた。特に、提案した CombiGPT では、Transformer ベースのアルゴリズムを使用して得られたデータ解析能力は、新規材料の探索とその物性予測において、図 4-2 に示すように従来型の neural network を基本とした方法では達成できなかった精度と効率を実現した。この技術的進展により、材料科学研究の新たな地平が開かれ、プロジェクトの成果は計画の範囲を大きく超えるものとなった。この成功は、最新技術を迅速に取り入れ、革新的なアプローチを恐れずに進めた結果である。

これらの研究の特徴を活かし LD にハイブリッドする独自のナノ集積技術を新材料量子構造レーザーに展開していくと考えている。その端緒となりうる成果を図 4-3 に示した。

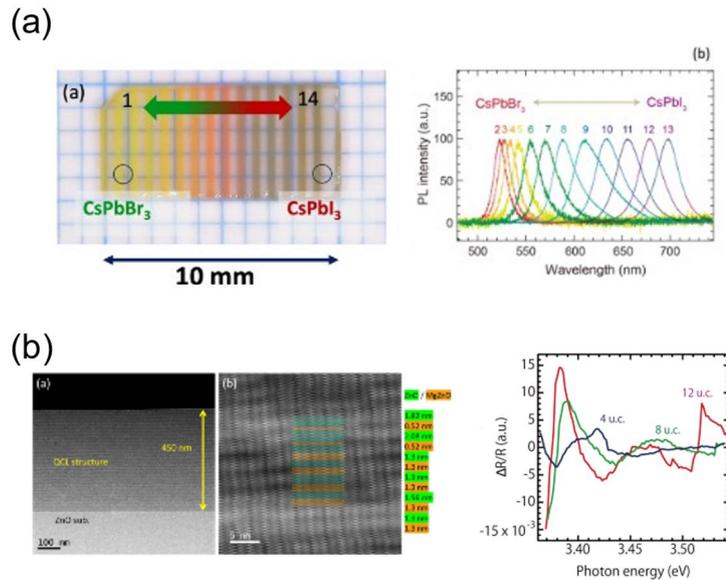


図 4 - 3. CombiGPT レーザー-MBE ロボットにより作成した薄膜ライブラリーと設計通り作成された量子井戸層・量子障壁層の繰り返し積層層（MQW）。

(a)：CsPbBr₃-CsPbI₃組成傾斜薄膜コンビライブラリーと PL ライブラリー。

(b)：ZnO/MgZnO 系 QCL 構造の実現とサブバンドに関連したユニークな光物性。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究プロジェクトにおいて Transformer 技術を材料ズインフォマティクス (MI) 分野に世界に先駆けて応用したことは、学術的な研究及び産業応用の両面で大きな発展性を示している。この技術の応用は、新材料の探索とプロセスの最適化を飛躍的に進展させる可能性を持っており、多岐にわたる波及効果が期待される。学術的には、Transformer を使用することで、複雑なデータセットからパターンを学習し、未知の物質特性を予測する能力が格段に向上した。この技術は、特にデータ駆動型の研究において革新的な役割を果たし、新しい材料の発見や既存材料の未知の性質を明らかにするための強力なツールとして機能している（図 4 - 3 参照）。さらに、Transformer の応用により、材料科学だけでなく、化学、生物学など他の科学分野における複雑なシステムの解析にも貢献する可能性がある。これらの進展は、新たな研究手法としての標準を確立する可能性を秘めており、次世代の貴重な技術となる。さらに、産業分野では、本研究によって得られた知見が物質探索やプロセス最適化の精度を大幅に向上させることができる。特に創薬、医療、宇宙開発など、新材料や高度な物質性能が直接的な影響を及ぼす分野において、この技術の応用は極めて有益である。例えば、創薬においては、新しい薬剤の候補となる化合物のスクリーニングプロセスが効率化され、より迅速に治療薬を発見できるようになる可能性がある。また、宇宙開発においては、極端な環境下での材料の挙動を事前に予測し、より信頼性の高い機材や構造物の開発が可能となる。これらの進展は、経済的な観点からも大きな意味を持ち、新たな商業的価値の創出や産業の競争力強化に寄与する。さらに、この技術が広く普及することで、持続可能な開発や資源効率の良い製造プロセスの実現に向けた基盤が築かれることも期待される。総じて、本研究プロジェクトは、学術的な理解の進展だけでなく、産業界における実用的応用の範囲を拡大し、将来の技術革新に大きな影響を与える可能性がある。すなわち、培われてきた MI の土台に構築してきた材料技術を、新たな新規デバイスを Discrete から Integrated 化する際に活かすことで、例えば、急速な進化を遂げつつある本プロジェクトの先にある面発光レーザーなどの集積化チップレーザーへ止揚させることも可能であると確信している。

図 4 -4 に示すように、高出力レーザー用の大型レーザー結晶育成について、有効径 $\Phi 160$ mm の Yb:YAG 結晶の育成に成功した。現状の高出力レーザー発振実験において、約 5 kW の発振に使用しているレーザースポットサイズは $\Phi 5$ mm を使用している。採用した Thin DISC では、レーザー媒質の冷却が容易であるため、径のサイズ増大に応じて、大きな出力が可能になる。160 mm の有効径であれば目標とした 30 kW どころかさらに大きな出力を持つ CW 固体レーザーも可能だと考えられる。レーザーの応用は、エネルギー輸送や加工技術、医療や宇宙でのアプリケーションに至るまで広範に貢献できる技術であり、レーザーの高出力化はあらゆる分野で可能性を広げる要素となりうる。



図 4 - 4 本プロジェクトで提案した TSMG 法によって育成した有効径 160mm を超える有効径を持った Yb:YAG 単結晶。

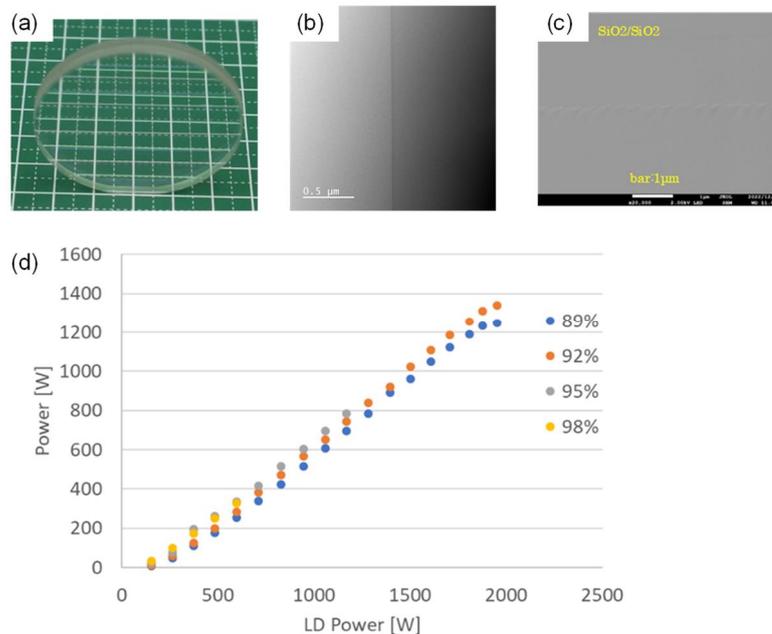


図 4 - 5 本プロジェクトで成功した大型単結晶の接合体と無欠陥接合界面、および Yb:YAG Thin DISC の高出力発振。
 (a) $\phi 50$ mm 大型 Nd : YAG / Pure : YAG 接合体。
 (b) nano オーダーの無欠陥界面構造 (STEM)
 (c) μ オーダーの無欠陥界面構造 (SEM)
 (d) Yb:YAG Thin DISC 媒質のレーザー発振。

さらに、図 4-5 に示すように、単結晶同士の接合についても、無欠陥の接合に成功した。レーザーシステムを設計する上で、レーザー媒質は複合体構造が要求されるケースがあり、また、高出力レーザーの観点からは、大きな温度変化に耐えられる事や緻密で強固な接合界面を持つことが要求される。本プロジェクトでは、フラックスとして働くシリケート系接合助剤のコンビナトリアル探索とスクリーニングを活用し、界面にボイドの存在しない単結晶同士の接合技術の実証に成功した。固体透明材料の接合体の開発はレーザーシステムのみならず、様々な複雑な構造体の作製を可能とし、透明酸化物の物性を利用した応用に大きく貢献できることを期待している。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本プロジェクトを通して、学術論文（8 件）、学会発表（71 件）等で学術分野に貢献してきた。また、展示・講演（14 件）、雑誌・図書（4 件）等を通してアウトリーチ活動に努めてきた。この結果が功を奏して、第76回応用物理学会東北支部学術講演会(2021 年 12 月 3 日)において、日本大学の鈴木静華らの発表（Eu:Y₂O₃蛍光体薄膜における濃度消光のデータ予測）が講演奨励賞を受賞した。さらに、アメリカ化学会の著名な二誌の表紙に採用されている。[4-1],[4-2]

参考文献

[4-1]: *Crystal Growth & Design*, **21**, 5017-5026 (2021).

[4-2]: *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 9380-9387 (2023)

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

プロジェクトでは、ピラミッド型組織の下、各レベルにおける責任体制を明確にし、PDCAサイクルを回すことでマネジメントすることが多い。しかし、セレンディピティな方向に進みがちな研究開発型プロジェクトでは、必ずしもこの型はなじまない。そこで、今回の組織建てとしては、当初よりネットワーク型研究実施を敷いた。プロジェクト当該期間当初、コロナ禍という未曾有の緊急事態に遭遇したが、ネットワーク組織がリゾーム力を発揮し、曲がりなりにもこの危機を乗り越えることができた。

一方、ネットワーク型組織のデメリットとして組織のメンバーがバラバラに行動してしまい、組織のまとまりがなくなることが挙げられる。この事を回避するために、ほぼ毎週一回、担当者が全員参加する企画委員会を開催し、プロジェクト研究の進捗状況の確認、技術課題の確認、評価、解決方針の調整を行った。すなわち、この委員会を開催することで、全てのメンバーが全体の状況を詳細に把握し、状況に合わせた対策が容易となった。

5. 2 経費の効率的執行

無駄無く、適正な経費の執行を行うため、物品や外注費等の購入に関わる経費執行状況の確認、作業日報の確認及び整備、経理関係書類の確認、定期的なレビューの実施等通常のプロジェクト管理を実施したことはもちろんの事、新規開発に係る費用を抑える目的で、できる限りルーチンな分析作業等の外注化を計った。この事により、備品費・人件費等を抑えることが可能となり、さらに効率的な予算の運用が可能となった。

6. まとめ、今後の予定

本研究は、計算科学による材料予測とコンビナトリアル製膜実験の高速比較研究手法を確立し、広範な固体材料群の中から幅広い波長帯域での将来の実用にインパクトを与えうるレーザー発振に適した材料を同定・発見することを目指し、固体レーザー材料に関するマテリアルズイン

フォマティクスを確立するとともに、高品質・単結晶成長と物性評価、レーザー発振を実証するものである。

前期では、本プロジェクトの基礎・基盤を固めることに注力した。すなわち、プロジェクトに必要な機器等を本格的に導入し、互いの連携を活発化すすめる時期であった。正直、零細と言っても過言でないエスシーティー株式会社（以下 SCT）が、日本大学のような我が国を代表するアカデミア、あるいは我が国における代表的な中堅企業ともいえる信光社、さらにSCTに先行するベンチャー企業であるコメットやバキュームプロダクツ等、様々な条件やスペクトルが異なっている機関を束ねていくことは容易ではない。また、パワーレーザーや薄膜レーザーなど、極めて専門性の高い分野であるために、その分野の中心的な機関との積極的な連携も不可欠なものであった。これらの決して低くないハードルをクリアするにあたって、初期においてはレーザー専門家ではないが、若手 SL を中心に結束し、見珍課題に関して素早いフットワークを発揮し、固体材料のコンビナトリアル技術を基軸に軽快な対応が可能であった、ともいえよう。これらの特質を活かすことで、かなりユニークな成果が得られたと自負している。

後期には、専門知識の豊富な研究者を結集し、本プロジェクトの特徴であるマテリアルズインフォマティクス (MI) を駆使して、より高度なレーザー材料・システムに高めること事に努めた。その結果、固体結晶で大きなパワーを得ることが可能になるなど、今まで方向とは異なった新たなレーザー材料・システムを提案できたと確信している。

本研究開発プロジェクトでは AI を基盤とした MI システムの構築を特徴としており、レーザー分野に足跡を残すことができた。今後は、この方法論を、他分野に活かし、人口減少という危機の中にある我が国における効率的な R&D の一助とすべく、適用していきたい。とりわけ、経済のみならず社会リスク等多量のパラメーターを考慮せざるを得ないエネルギー分野、環境分野、医療分野、宇宙分野への標準的なツールとして高めるべく、新たに提案をしていく所存である。これらの力を結集することで、日本発技術の創出、優先権主張、移転と応用開発、生産に向けたグローバル展開戦略を構築できるといっても過言ではない。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	8件
学会発表	73件
展示・講演	15件
雑誌・図書	4件
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号 (出願日)	出願区分	出願国	登録番号 (登録日)
イットリウム・アルミニウム・ガーネット単結晶製造装置	高橋真紀 木下智嗣 清水彩子 川嶋一裕 望月圭介	出願	特願2021-166322 (2021/10/8)	国内		

置及び製造方法						
イットリウム・アルミニウム・ガリウム・ゲルマニウム単結晶製造装置及び製造方法	高橋真紀 木下智嗣 清水彩子 川嶋一裕 望月圭介	出願	特願2021-166323 (2021/10/8)	国内		
半導体材料、光電変換素子、LED素子、及び半導体材料の製造方法	高橋竜太 太宰卓朗	出願	特願2022- 19544 (2022/2/10)	国内		
LED素子及びその製造方法	高橋竜太 太宰卓朗	出願	特願2022- 19547 (2022/2/10)	国内		
歪抵抗測定回路及び当該回路における歪抵抗算定方法	山口作太郎	出願	特願2022-052746 (2022/3/29)	国内		特許第 7254388 (2023/3/31)
光学部品および光学部品の製造方法	浅賀翔平 川南修一 川嶋一裕 望月圭介	出願	特願2023-100626 (2023/6/20)	国内		
光学部品および光学部品の製造方法	川嶋一裕 川南修一 望月圭介	出願	特願2023-100627 (2023/6/20)	国内		
情報処理装置、情報処理方法及びプログラム	山本幸生 鯉沼秀臣	出願	特願2023-140475 (2023/8/30)	国内		
駆動伝達機構及びそれをを用いた搬送装置	佐藤利弘 北條久男	出願	特願2023-203167 (2023/11/30)	国内		
酸化亜鉛系量子カスケードレーザー素子	王利 平山秀樹 増田達也 佐藤利弘 波多腰玄一	出願	特願2024-019664 (2024/2/13)	国内		
情報処理方法、情報処理方法及びプログラム	山本幸生 鯉沼秀臣	出願	特願2024-54973 (2024/3/28)	国内		

(3) その他特記事項

年月日	開催名称	実施場所	備考
令和元年 11月29日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和元年 12月6日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和元年 12月13日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 1月24日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 3月24日	第1回 固体レーザーの 高速探索と機能開発に 向けたレーザー材料研 究会	TKP東京駅セントラルカ ンファレンスセンター	固体レーザーの材料開発に向 けた薄膜プロセスとインフォ マティクス技術に関連する研 究会を開催した。エスシーテ ィー株式会社が主催し、国内 を代表とする大学・企業の研 究者に招待講演を行なっても らった。先進材料に関するコ ンビナトリアル製膜技術開発 から、固体結晶の光物性の物 理まで幅広い研究内容のトピ ックについて取り扱い、固体 レーザーの基礎研究に対し横 断的・学術的研究活動を促進 するべく活動を行った。
令和2年 3月26日	第2回 固体レーザーの 高速探索と機能開発に 向けたレーザー材料研 究会	MYS 横 浜 西 口 ConferenceRoom	高出力結晶固体レーザーに関 する研究会を開催した。エス シーティ株式会社が主催 し、国内での高出力レーザー の先端研究を行っている研究 所・企業の研究者を招待、ご講 演を頂いた。高出力レーザー 分野におけるこれまでの経過 と現在の状況、今後の課題と なる研究開発テーマなどの議 論を行った。高出力レーザー の研究開発を推進に向けて、 より詳細な戦略の検討やマイル ストーンへの道のりの確認 を行った。
令和2年 3月27日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 4月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 4月17日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年	研究企画委員会	Webミーティング	

5月1日			
令和2年 5月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 5月29日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 6月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 7月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 7月17日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 7月31日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 8月21日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 9月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 9月18日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 10月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 10月23日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 11月6日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 11月20日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 12月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和2年 12月18日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 1月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 1月22日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 1月29日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 2月5日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 2月12日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 2月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 2月26日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 3月5日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 3月10日	第3回 固体レーザーの 高速探索と機能開発に	Webミーティング	公開、高出力レーザーの産業 応用や、更なる高出力を目指す

	に向けたレーザー材料研究会		戦略など幅広い研究内容について議論し、高出力レーザーの基礎研究に対し横断的・学術的研究活動を促進。
令和3年 3月12日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 3月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 3月22日	第4回固体レーザーの高速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会	Webミーティング	薄膜レーザー分野におけるこれまでの経過と現在の状況、今後の課題となる研究開発テーマなどの議論を行った。薄膜レーザーの研究開発を推進。
令和3年 4月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 4月16日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 4月23日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 5月7日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 5月14日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 5月21日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 5月28日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 6月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 6月11日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 6月18日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 6月25日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 7月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 7月16日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 7月23日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 7月30日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年	第5回固体レーザーの高	Webミーティング	発表者：東北大学大学院工学

8月6日	速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会		研究科 丸山 伸伍 准教授、 芝浦工業大学 工学部 大口 裕之 教授 神奈川大学 工学部 松木 伸行 准教授 日本大学 工学部 太宰 卓 朗 博士研究員 参加者：27名
令和3年 8月6日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 8月19日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 8月20日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 8月27日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月2日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月9日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月16日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月17日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月24日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 9月30日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月1日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月7日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月8日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月14日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月21日	パワーレーザー研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月22日	研究企画委員会	Webミーティング	

令和3年 10月28日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 10月29日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月4日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月5日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月8日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月11日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月12日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月18日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 11月26日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 12月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 12月10日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 12月15日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 12月17日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和3年 12月17日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和3年 12月24日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 1月14日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 1月21日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 1月28日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 2月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 2月4日	パワーレーザー研究企 画委員会	Webミーティング	
令和4年 2月18日	研究企画委員会	Webミーティング	

令和4年 2月25日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 3月2日	第6回固体レーザーの高速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会	Webミーティング	発表者：東京大学 総合研究機構 幾原 雄一 教授、レーザー技術総合研究所 谷口 誠治 主席研究員、東北大学 多元物質科学研究所 秩父 重英 教授、日本大学 工学部 高橋 竜太 准教授（本プロジェクト 再委託機関 代表）、(株)信光社 結晶開発部 川嶋 一裕 博士 参加者：48名
令和4年 3月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 3月11日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 3月18日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 4月1日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 4月8日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 4月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 4月22日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 5月6日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 5月13日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 5月20日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 5月27日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 6月1日	コンビロボットに関するミーティング	Webミーティング	
令和4年 6月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 6月10日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 6月17日	研究企画委員会	Webミーティング	

令和4年 6月20日	ZnO-QCLに関するウェブ会議	Webミーティング	
令和4年 6月24日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 7月1日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 7月8日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 7月13日	固体レーザーの高速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会 第7回 -コンビMIプロセスの探究-	ビジョンセンター東京駅前 702号室 (中央区八重洲1丁目8-17 新槇町ビル 7F・)	発表者:丸山 伸伍(東北大学) 菅 大介(京都大学) 安井 伸太郎(東工大) 鈴木 静華(日本大学) 山本 幸生(SCT) 大久保 勇男(NIMS) 岩崎 悠真(NIMS) 藤本 憲治郎(東京理科大学) リップマー ミック(東京大学) 竹内 一郎(メーランド大学) 参加人数:19名
令和4年 7月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 7月22日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 7月29日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 8月5日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 8月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 8月26日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 9月2日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 9月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 9月16日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 9月30日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 10月7日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年	研究企画委員会	Webミーティング	

10月14日			
令和4年 10月21日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 10月28日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 11月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 11月11日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 11月18日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 11月25日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 12月2日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 12月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 12月16日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和4年 12月23日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 1月6日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 1月13日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 1月20日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 1月27日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 2月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 2月10日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 2月10日	AIコンビ打ち合わせ	Webミーティング	
令和5年 2月17日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 2月24日	研究企画委員会	Webミーティング	

令和5年 3月3日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 3月10日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 3月24日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 3月31日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 4月7日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 4月14日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 4月21日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 4月28日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 5月12日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 5月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 5月26日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 6月2日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 6月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 6月16日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 6月23日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 6月30日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 7月7日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 7月14日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 7月21日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年	研究企画委員会	Webミーティング	

7月28日			
令和5年 8月4日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 8月25日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 9月8日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 9月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 9月29日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 10月6日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 10月13日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 10月20日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 10月27日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 11月10日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 11月17日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 11月24日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 12月1日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 12月8日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和5年 12月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 1月12日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 1月19日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 1月26日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 2月2日	研究企画委員会	Webミーティング	

令和6年 2月9日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 2月16日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 3月1日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 3月8日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 3月15日	研究企画委員会	Webミーティング	
令和6年 3月29日	研究企画委員会	Webミーティング	