

材料科学の面白さに惹かれて

北海道大学工学研究科応用物理学専攻

齋藤 全

Material Science Fascinating to My Mind

Akira Saitoh

Graduate School of Engineering, Department of Applied Physics, Hokkaido University

大学院を修了して早くも2年が経過した。浅学非才ではあるが、このような機会を与えてくださったことに感謝しつつ、高々10年くらいを振り返ってみたいと思う。私なりに劇的な変化があった。大学には人よりも遅れて入ったので、学術研究に身を投じている今の状況は、大学入学当時は全く想像もできないものだった。幸運にもいくつかの転機があった。最初の転機は、北海道大学応用物理学科の学部4年目の研究室配属のときだと思う。当時はインターネットの興隆期でもあり、その頃よく耳にしていた“光”という言葉に憧れて光物性の研究室の門をたたいた。その後の研究で多少関わることになるが、光通信などという言葉は全く知らなかった。いざ所属してみると実際は、“光”よりもむしろ“物性”の方が強調されるような、まさに物質・材料の研究室であった。光はユニークな物性を発現させるための手段のひとつであることをすぐに知った。現在も同じ研究室に属

していることを思えば不思議な縁であったし、間違いなく大きな転機であった。右も左も分からない私であったが、ありがたいことに、指導教官であった田中啓司先生から研究（者として）の心構えを惜しげもなく伝授していただいた。卒業研究テーマの材料として与えられたカルコゲナイドガラスは、私の目には純粋に物珍しく映り、大学院入学試験が終わるとすぐにかの有名な“光誘起現象”の一端を自分で確かめたくて、猪突猛進の性格そのままに、実験らしいことをしたと覚えている。研究室は規模として決して大きくなかったが、同期の友人にも恵まれた。特に、菅原さん（現・産総研）とは学部1年のときからお互いを知る仲間であり、ずっと切磋琢磨すべきライバルと私の方で勝手に思い込んでいる。

卒業研究から修士研究まで私の課題は一貫して、光誘起現象を用いた微小サイズの光デバイス作製とその動作実演であった。カルコゲナイドガラス薄膜を用いて直径10 μm くらいのサイズのマイクロレンズを光加工することを目指した。田中先生から、光ファイバーの出射端面に薄膜をのせれば、光ファイバーコアを導波し



図1 半導体レーザーおよび光ファイバーと一体化マイクロレンズ [3]。

た光で直接レンズに加工できて、そのまま光ファイバー用のレンズとして一体化したデバイスになるというアイデアをいただいて、何種類かの作製方法を試した。カルコゲナイドガラスの光誘起現象である屈折率変化や体積膨張をレンズ作製の原理としているので、レンズの自己整合性と焦点距離 10-50 μm の範囲のレンズに加工できることが少ない売りである[1]。ただし、レンズ諸値の制御は難しく、光ファイバー以外では赤色半導体レーザーに対する非球面レンズの作製・非点収差補正動作の確認 [2] までが精一杯であった。図1はマイクロレンズの模式図である。

国内学会発表もさせていただき、さらに国際学会発表へ向けて準備中の修士2年の夏、私にとって2度目の転機が訪れたように思える。この時期に、東京工業大学の大学院の試験があった。試験といっても修士課程のような選抜的な意味合いは強くなく、実際にそう聞かされていたので、軽い気持ちで受けにいった。研究に不向きな性格だと自分なりに感じたこともあったし、遅れて大学に入ったこともあって、学部卒業の頃までは修士課程を修了したら就職しなければいけないという気持ちを抱いていた。しかしながら、田中先生のすすめもあって、試験かたがた東工大応用セラミックス研究所の細野研究室を訪れた。細野秀雄先生のご好意でゼミにも参加させていただき、夜は研究室のメンバーとの宴会までご一緒させていただいた。後に私

もこのメンバーの一員になるとは、このときは全く実感していなかった。生まれ故郷の札幌しか知らない私は、翌年の春に天にも昇るような高揚感で上京したことを覚えている。

さて、北大から東工大へといざスクールが変わると、実力不足からすぐ周りのスピードについていけなくなった。博士研究のテーマは発光イオンドープのシリカガラスとなり、依然としてガラスを対象としているにも関わらずである。研究室や博士研究員の皆さんに助けられて、少なくとも精神的には楽になった。新米の私には大変ありがたかった。企業との共同研究によってサンプル作製をおこない、当初の目標から修正しながら、私の博士論文題目である『パルス EPR による透明酸化物中の希土類イオンの配位構造に関する研究』へとシフトしていった。同期の松石さん（現・東工大フロンティア助教）や、先行して実験を進めていてくれた、当時修士の学生の協力もあって、移って2年目にはパルス EPR (ESR) を用いた構造解析をスタートさせることができた。

EPR はただでさえ分光法の中では比較的に難しいものとされている。しかも、連続波 EPR とは異なり、パルス EPR が特に、吸収中心から 0.3-0.8 nm の中距離領域の構造解析に強力なツールであることは、未だに世間で十分に知られていないと思う。パルスラジオ波を用いる NMR が構造解析手法として有名であることは対照的である。当時の私も全くの入門者で、パルス EPR について日本語で書かれた数少ない文献である磯谷氏らの総説[4]中にある、「パルス EPR においては... (中略)... 試料をうまく選んでやれば、非常にきれいな結果がでる」というくだりを読み、シリカガラスは細野先生が昔から温めてきた材料だから大丈夫、あとはどんなきれいな結果が出るかなどと、今から考えると楽観的に過ぎるようなことを感じたりもした。細野先生は、当時 ERATO プロジェクトの総括責任者を務めていたため普段から大変お忙しく、日中はお会いできないこともし

ばしばであったが、夜遅くでも研究のアドバイスをいただく機会がたくさんあった。昼夜問わず研究に対して厳しい指導をいただき、今になって思えば大変ありがたいことであったが、当時はいろいろな面で散々ご迷惑をおかけした。

ここからは私の博士研究について述べる。シリカガラスの局所構造対象の活性ドーパントとして希土類イオンを用いた。酸化物では実際に、カチオンである希土類イオンの最近接アニオンは酸素である。酸素イオンの配位状態がその発光特性に大きく影響を与えるので、これら酸素イオンを含めた局所構造を実験的に解明しようとするのが主たる研究の目的であった。希土類ドーピングシリカガラスに関して、当時の電総研の荒井氏らのグループによる有名な仕事[5]が、研究を進める上で大きな指針となった。希土類イオンをシリカガラスに均一かつ高濃度に溶解させるには、一緒にリンやアルミニウムなどの共ドーピングが有効であることがそのエッセンスである。工業的にもこの知見は、現在の通信帯域におけるエルビウムドーピングファイバー増幅器(EDFA)の短尺化に不可欠なものとなっている。学術的なインパクトは、わずか数%の共ドーピングイオンが存在することによって、劇的に発光特性が変化することであろう。発光イオンの最近接の配位状態が変化した証左であるから、共ドーピングイオンを含めた中距離配位構造変化が起きていることが予想できる。ある学会の直前に、半導体のドーピングで起こるような劇的な特性変化がシリカガラスでも起こっているんだと、細野先生が声高くおっしゃたことを今でも鮮明に覚えている。まさに構造解析に最適な材料であったといえる。

用いた希土類イオンは、d軌道準位を上位にもち配位場に特に敏感な Ce^{3+} と、実用の光増幅器にドーピングされている Er^{3+} である。幸運なことに両者は3価で不対電子をもっているのので、希土類イオンのドープレベルがppmオーダーであっても電子スピン共鳴中心となる。最も知りたいことは、希土類イオンに近接する酸

素イオンの状態である。しかしながら、立体的な配位構造情報を直接得ることが大変難しいので、急がば回れで、第2配位圏の構造情報を得ることで配位アニオン構造を特定し、最近接酸素の配位状態を予想するという手法をとった。パルスEPR法を用いて、感度良く測定できる領域である。そして、リンやアルミニウムなどの共ドーパントがつくるおよそ6Åまでの位置の配位構造の解明をすることを目標とした。前出の荒井氏は、共ドーピングイオンは希土類イオンの周囲に溶媒和として働くというモデルを立て、希土類イオンがシリカガラス中に分散溶解する描像を示した。このモデルによって、配位子場変化による発光特性変化をきれいに説明できるため、あらためて、共ドーパントによる希土類イオン周囲の溶媒和構造の実証として研究テーマを捉え直してみた。

希土類イオンと共ドーパントの組み合わせをいろいろと変えて調べてみると、共ドーパントの種類によって、希土類イオンの中距離配位構造が異なることが明らかになった。構造モデルを得るには観測パターンのシミュレーションが必須で、ここでも同期の松石さんには大変お世話になった。希土類イオンの共ドーパントはリン、アルミニウム、ホウ素であるが、結論から述べると、 Ce^{3+} や Er^{3+} によらずリンは PO_4 を構成ユニットとして溶媒和構造を形成するが、アルミニウム(AlO_6)とホウ素(BO_3)は単独で溶媒和形成しないということである[6]。リンによる局所構造は希土類リン酸塩結晶、ガラスのそれと類似性があることも分かった。希土類近傍に存在しているリンの個数は、そのドーピング量から見積っておよそ10倍も多く希土類イオンの周囲に存在する。これがリンによる溶媒和である。

これに対して、アルミニウムやホウ素の局所濃度は高々1倍程度であり、アルミニウムやホウ素による溶媒和構造が見られないのである。図2にそれぞれの局所構造モデルを示す。共ドーパントの溶媒和への寄与という観点から、

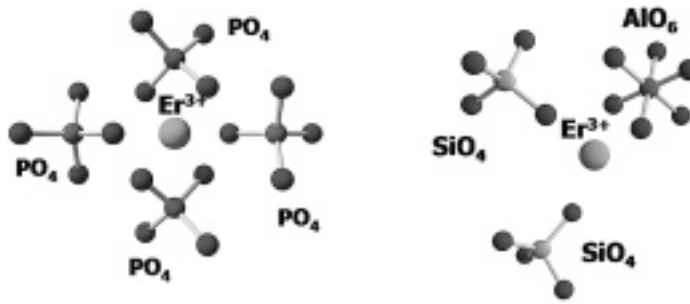


図2 シリカガラス中のリン（左）およびアルミニウム（右）による Er^{3+} 周囲の構造モデル。

役割において明快に差があることを実証できたが、実際に EDFA の共ドーパントとして用いられてきたアルミニウムが溶媒和しないという結果は驚きであった。 Er^{3+} は Al^{3+} が NWM として存在しているときに、溶解が促進されているので、私たちは混合エントロピー効果が支配的な要因であろうと結論付けた。ガラスでありながらドーピングが利くという、シリカガラスならではのユニークで、応用に通じた研究テーマに取り組ませていただいた。

上記以外にもパルス EPR を用いた実験を少しおこない、1 年オーバーながら何とか工学博士を取得することができた。その後、前述の北大の田中先生のお計らいで、現在も研究室所属の学術研究員という立場で研究を続けさせていただいている。北海道に戻る船上で眺めた故郷の景色に、何ともいえない懐かしさを感じたが、同時に、これからの道の険しさに身が引き締まる思いもした。

今年でちょうど田中先生には 5 年間、細野先生にも 4 年間と、ありがたくも親身なご指導をいただいたことになるのだが、次のステップを自らの手で切り拓かねばならない時期に来ていることはさすがに鈍感な私でもよく分かる。もう後がない。不安定な立場のせい、今は研究に対する希望より、将来に対する不安が先立つのも事実である。こういうときこそ腰をすえて、いろいろなものを貪欲に学び、挑戦し、自

分の血肉としてためこむべきなのかもしれない。それができる環境に置かせていただいているし、本人の意志次第であることは理解しているつもりである。新たな一步を踏み出そうと思う。

私には幸いにも二人の恩師がいる。研究者としての心構えを日々学ばせてもらっていたことが、少しではあるが今頃になって理解できるようになった。要するに自立して研究できる実力をつけよということに尽きる。私なりにもう少し両先生の教えを解釈すれば、田中先生は常に本質をみる力を養えということであり、細野先生は常に志の高い研究を目指せということであろう。私のようなものをこれまで見捨てずにご指導いただいたことに感謝の言葉もない。学生生活を通して多くのよい友人に恵まれたことにも感謝している。私の思い込みが過ぎるかもしれないが、公私ともに一生お付き合いしていくと思われるかけがえのない友人もできた。彼らとの研究に対する真剣な議論がどんなにありがたかったか分からない。これらの友人も、そしてこれから出会うであろう友人も、私の貴重な財産である。

最後になるが、私の抱負である。これからもガラスを含めた材料研究に携わっていく者として、田中、細野両先生がお持ちであるように、これこそ“自分の材料”というものをいつか創りたい。これは、自分の身の丈をはるかに超え

た絵空事かもしれないが。右顧左眊せずに、本質をとらえるための審美眼を養いながら、これと決めた材料のジャンプアップを目指したい。そして、その“材料研究”を十分に堪能できるようにになりたい。将来振り返ってみて、この道を歩んで良かったと心の底から思えるように、今はただ精進するのみである。

参考文献

- 1) A. Saitoh, T. Gotoh, and K. Tanaka, J. Non-cryst. Solids 299-302 (2002) 983.
- 2) A. Saitoh and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1725.
- 3) 北大工学シーズ集, vol. 4 (2007)
- 4) 磯谷順一, 山崎聡, 分光研究, 43 (1994) 247.
- 5) K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Y. Ishii, and T. Handa, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3430. : K. Arai, H. Namikawa, Y. Ishii, H. Imai, H. Hosono, and Y. Abe, J. Non-Cryst. Solids 95&96 (1987) 609.
- 6) A. Saitoh, S. Matsuishi, M. Oto, T. Miura, M. Hirano, and H. Hosono, Phys. Rev. B 71 (2005) 212101. : A. Saitoh, S. Matsuishi, S. W. Choi, J. Nishii, M. Oto, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Chem. B, 110, (2006) 7615.