

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18207

研究課題名(和文) 高品質希土類添加透光性アルミナ多結晶体の開発と特性評価

研究課題名(英文) Fabrication of high quality Rare Earth doped transparent Aluminum polycrystal and their characterization

研究代表者

古瀬 裕章 (FURUSE, HIROAKI)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：50506946

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の高出力光デバイスへの展開を目的に、希土類(Yb)添加透光性アルミナ多結晶体の開発を行った。パルス通電加圧焼結装置を用いて短時間、低温焼結を行い、その光学特性、結晶構造、組織観察を行った。その結果、Yb0.2%において他相の析出が無く、直線透過率55%の高品質Yb:Al₂O₃が得られた。平均粒径は200nm程度であり、Ybイオンはアルミナ粒界に偏析していることがわかった。今後は粉体プロセスと焼結条件を最適化し、添加濃度と光学品質のさらなる向上を実現して行く予定である。

研究成果の概要(英文)：For next generation high power optical devices, we developed rare earth(Yb)-doped transparent Al₂O₃ polycrystalline ceramics. Pulsed electric current sintering, which enables densification at lower temperature and shorter sintering time, was used for sintering, and the resultant optical properties, crystal structure, and microstructure were analyzed. From this study, we obtained high quality Yb(0.2 at.%)Al₂O₃ polycrystalline ceramics with in-line transmittance of 55% without any second phases. The average grain size was about 200 nm, and Yb elements were observed to segregate along the grain boundaries. On the basis of the present results, we will optimize the powder-processing methods and sintering conditions for obtaining further high doping concentrations and optical properties in the future.

研究分野：レーザー工学、材料工学

キーワード：透明セラミックス 高出力レーザー パルス通電加圧焼結 放電プラズマ焼結 アルミナ イットルビウム

1. 研究開始当初の背景

透光性 YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット)多結晶は、代表的なレーザー材料の一つである。単結晶と同等の熱特性を有し、かつ大型化が可能のため、加工産業、医療、高強度物理等を目的とした次世代レーザー材料として幅広く使用されている。しかし高出力レーザー動作時には、媒質内で生じる様々な熱問題(波面歪、熱レンズ効果や熱複屈折効果)がレーザー出力やビーム品質に制限を与えている。そのため、高出力レーザー開発において、YAG よりも熱特性が高く、かつ透明化が可能な新材料の開発が重要である。

2. 研究の目的

本研究では、YAG よりも約 4 倍高い熱伝導率を示す Al_2O_3 と、優れた蛍光特性を有する希土類(RE^{3+})イオンの組み合わせに着目し、高出力光デバイス用蛍光体の創製とその特性評価を目的とする。

通常多結晶でレーザー品質の高い透光性を得るためには一般的に光学的等方性の材料に限られているが、 Al_2O_3 は六方晶系の一軸性結晶であるため、従来の焼結法では透明化が困難である。また RE^{3+} と Al^{3+} はイオン半径の差が大きく、高濃度添加が難しい。

本研究ではパルス通電焼結法を用いて、アルミナの緻密透明化、 RE^{3+} イオンの固溶、他相(ガーネット相等)析出の抑制の課題に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 粉体混合

本研究では市販の高純度アルミナ粉体(Al_2O_3)と高純度イットルビウム酸化物粉体(Yb_2O_3)を使用した。Yb の添加濃度が 0.2、0.5、1.0 at.%となるように秤量し、ボールミルで 6 時間混合処理を行った。さらに超音波により分散処理を施した後、溶媒を乾燥させて初期粉体とした。

(2) パルス通電加圧焼結による透明化

本研究では、粉体の焼結にパルス通電加圧焼結装置を用いた。パルス通電加圧焼結ではグラファイトの焼結型に粉を充填し、パンチを用いて一軸加圧をしながらパルス電流を印加することによって機械的な加圧とパルス通電加熱とによって粉体の焼結を行う手法である。本焼結法の特長は、大型試料合成が可能であること、100 /min 以上の高速昇温が可能であること、低温・短時間焼結プロセスが可能であること等である。特に高速・短時間焼結によって粒成長が抑制でき、微結晶粒組織で構成される焼結体の作製が期待できる。

微結晶粒組織で緻密化が実現できれば、異方性によるミー散乱が低減でき、透光性が得られる。実際に希土類イオン(Tb^{3+})を添加した透光性多結晶の合成とその蛍光特性

についても報告がされている(E.H. Penilla, et al., Adv. Func. Mat. 23, 6036 (2013).)

本研究では、図 1 に示すように、初期粉体を内径 10mm のグラファイト焼結型に充填し、パンチを用いて 1 軸方向に 80 MPa で加圧した。装置内を真空状態にし、焼結温度、昇温速度等を変化させて焼結体の透過特性と結晶構造に与える影響を調査した。



図 1 パルス通電焼結部の構造

4. 研究成果

図 2 に Yb 添加濃度 0.2at.%、焼結温度 1350、昇温速度 100 /min の焼結体試料の写真を示す。写真は紙面から試料を 1 cm 離して撮影しており、紙面の文字が明瞭に見えることから高い直線透過率が得られていることが分かる。一方、試料の着色は酸素欠陥やカーボン不純物による吸収が原因であると考えられる。

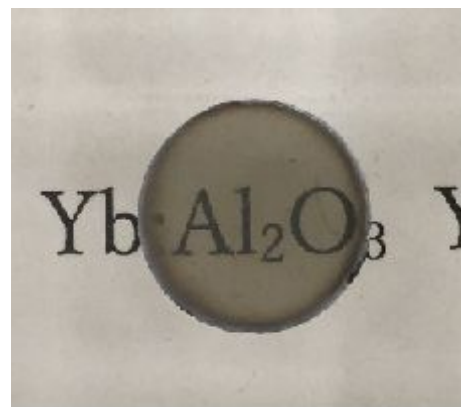


図 2 Yb: Al_2O_3 焼結体の写真

次に、Yb 添加濃度 0.2 at.%の粉体において異なる昇温速度、温度で焼結を行い、その結晶構造について調査した結果について報告する。図 3 に以下の焼結条件で焼成した

Yb:Al₂O₃のX線回折結果を示す:(a) 1385、100 /min、(b)1400、200 /min、(c)1400、500 /min、(d)1405、50 /min、(e)1430、300 /min。図3より、昇温速度に関わらず焼結温度が1400以上の試料においてガーネット相の回折ピークが見られ、Yb₃Al₅O₁₂(YbAG)が析出していることがわかった。

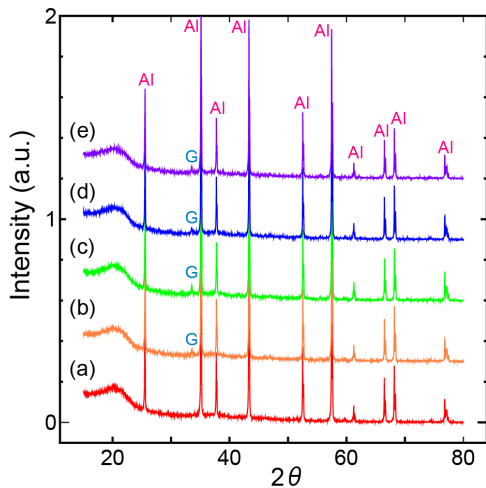


図3 Yb添加濃度0.2at.%粉末の様々な焼結条件におけるX線回折ピーク。(a) 1385、100 /min。(b)1400、200 /min、(c)1400、500 /min、(d)1405、50 /min、(e)1430、300 /min。

図3で得られた知見から、焼結温度を1350に固定し、Yb添加濃度0.2、0.5、1.0 at.%の焼結を行った。図4に焼結体のX線回折結果を示す。0.2 at.%の焼結体では図3で示した1385で焼結した試料と同様にガーネット相による回折ピークは生じなかったが、0.5、1.0 at.%の焼結体では1350の焼結温度においてもガーネット相が析出していることがわかった。また添加濃度が高い方がガーネット相による回折ピークがより顕著に現れることがわかった。

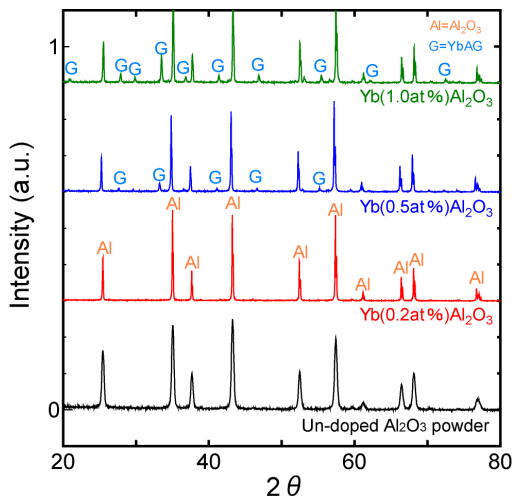


図4 各Yb添加濃度におけるX線回折ピーク

図5に1350で焼結したYb:Al₂O₃の透過スペクトルを示す。添加濃度0.2 at.%の焼結体において最も高い透光性が得られており、レーザー波長として想定している波長1 μm帯において55%の直線透過率が得られた。また、波長975.6 nmに強い吸収ピークが見られた。これはガーネット(Yb:YAG)やYb₂O₃の吸収ピークとは異なるため、Yb:Al₂O₃特有の吸収の可能性がある。

一方、添加濃度0.5、1.0 at.%の焼結体においても透光性が得られたが、吸収ピークの位置が0.2%試料と大きく異なった。この吸収ピークはYb:YAGの吸収ピークと一致することから、ガーネット相(YbAG)が形成されていることがわかった。この結果は、図4のX線構造解析の結果と一致する。

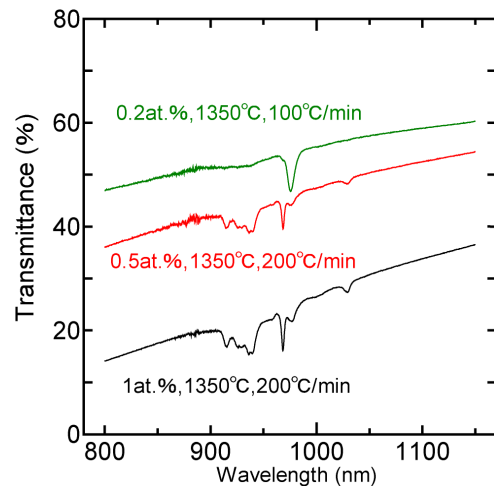


図5 Yb添加濃度における透過スペクトル

Yb(0.2%):Al₂O₃に波長976 nmの半導体レーザーを照射し、その蛍光スペクトルの測定を試みたが、蛍光が弱かった。Yb系のレーザー材料は蛍光の下準位が基底準位に近く、室温では再吸収が生じるため蛍光が見えない可能性がある。今後は試料を冷凍機に設置し、50K間隔で冷却することによって蛍光増大を試みる予定である。

最後に、Yb(0.2%):Al₂O₃に対して、組織観察およびYb元素分析を行ったのでその結果を報告する。図6にYbの元素分析結果を示す。得られた組織から平均粒径は約200 nm

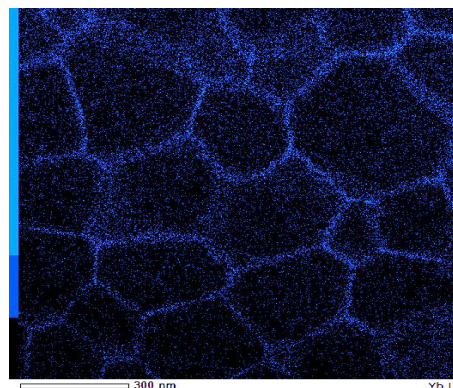


図6 Yb(0.2%):Al₂O₃のYb元素分析結果

であり、微結晶粒組織で構成されていることがわかる。また大きな空孔は見られなかった。一方、元素分析結果から Yb イオンが粒界に偏析しており、粒内にはほとんど存在しないことがわかった。

以上の結果より、本研究では粉体合成と焼結条件を制御することで、透光性 Yb:Al₂O₃ を作製することに成功した。現在のところ、Yb 添加濃度 0.2at.%、焼結温度 1350 において最も透光性が高く、ガーネット相が析出しない Yb:Al₂O₃ が作製できた。

焼結温度が 1400 以上になると、昇温速度に関わらずガーネット相が析出することがわかった。一方、Yb イオンはアルミナ粒界に偏析していることが分かった。今後は蛍光体としての応用を想定し、1 at.%以上の高濃度化を図る予定である。高濃度化には結晶粒径の細粒化による粒界体積率の増大が効果的であると考えており、これを実現するための粉体合成条件、焼結条件を探索する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

H. Furuse, Y. Koike, and R. Yasuhara, "Sapphire/Nd:YAG composite by pulsed electric current bonding for high-average power lasers," *Optics Letters*, **43**(13), 3065-3068 (2018). (査読有)

H. Furuse, S. Nakasawa, H. Yoshida, K. Morita, B.N. Kim, T. Suzuki, Y. Sakka, and K. Hiraga, "Transparent ultrafine Yb³⁺:Y₂O₃ laser ceramics fabricated by spark plasma sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, **101**(2), 694-702 (2018). (査読有)

D. Vojna, R. Yasuhara, H. Furuse, O. Slezak, A. Lucianetti, T. Mocek, and M. Cech, "Faraday effect measurements of holmium oxide (Ho₂O₃) based magneto-optical materials," *High Power Laser Science and Engineering*, **6**, e2 (2018). (査読有)

H. Furuse and R. Yasuhara, "Magneto-optical characteristics of holmium oxide (Ho₂O₃) ceramics," *Optical Materials Express* **7**(3), 827-833 (2017). (査読有)

H. Furuse, R. Yasuhara, K. Hiraga, and S. Zhou, "High Verdet constant of Ti-doped terbium aluminum garnet (TAG) ceramics," *Optical Materials Express* **6** (1), 191-196 (2016). (査読有)

[学会発表](計 13 件)

古瀬裕章, 中沢俊亮, 森田孝治, 吉田英弘, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, 平賀啓二郎, "Yb 添加透光性アルミナ多結晶セラミックスの開発," 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3

月 17 日 20 日

根津優樹, 古瀬裕章, 藤岡加奈, 宮永憲明, 川村みどり, 吉田英弘, 森田孝治, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, 平賀啓二郎, "透光性 Yb³⁺:YAG 微結晶セラミックスの開発," 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17 日 20 日

根津優樹, 古瀬裕章, 川村みどり, 藤岡加奈, 宮永憲明, 吉田英弘, 森田孝治, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, 平賀啓二郎, "パルス通電加圧焼結法で合成した透光性 Yb³⁺:YAG レーザーセラミックス," 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム, 神戸大学, 2017 年 9 月 19 日 21 日

S. Kurosawa, H. Furuse, K. Fujioka, A. Yamaji, K. Harata, P. Jan, S. Yamato, S. Kodama, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa, A. Onishi, and M. Kitaura, "Luminescent properties of (Yb,Y)₂O₃ transparent ceramics prepared by spark plasma sintering method," PS-IWASOM'2017, Gdańsk, Poland, 9-14 July, (2017).

古瀬裕章, 中沢俊亮, 吉田英弘, 森田孝治, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, 平賀啓二郎, "パルス通電加圧焼結による透光性 Yb:Y₂O₃ レーザーの開発," 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学, 2017 年 3 月 17 日 19 日

YAN JIAYUE, 根津優樹, 古瀬裕章, 川村みどり, 平賀啓二郎, 藤岡加奈, 宮永憲明, 吉田英弘, 森田孝治, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, "パルス通電加圧焼結による共沈法 YAG 粉体の緻密化および透明化," 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学, 2017 年 3 月 17 日 19 日

古瀬裕章, 中沢俊亮, 吉田英弘, 森田孝治, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, 平賀啓二郎, "放電プラズマ焼結法を用いた透光性 Yb:Y₂O₃ セラミックレーザーの開発," 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14 日 17 日

蔵佳月, 根津優樹, 古瀬裕章, 藤岡加奈, 宮永憲明, 川村みどり, 吉田英弘, 森田孝治, 鈴木達, 金炳男, 目義雄, 平賀啓二郎, "放電プラズマ焼結法を用いた透光性 YAG セラミックスの開発," 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14 日 17 日

H. Furuse, S. Nakasawa, H. Yoshida, K. Morita, T.S. Suzuki, B.N. Kim, M. Kawamura, Y. Sakka, and K. Hiraga, "Fabrication of Yb:Y₂O₃ ceramics by spark plasma sintering," in 12th Laser Ceramics Symposium 2016), Saint-Louis, France, 28 November - 2 December, (2016).

中沢俊亮, 古瀬裕章, 吉田英弘, 森田孝

治，鈴木達，金炳男，川村みどり，目義雄，平賀啓二郎，“放電プラズマ焼結を用いた透光性 Yb:Y₂O₃ セラミックスの開発”，第 77 回応用物理学会秋季学術講演会，新潟朱鷺メッセ，2016 年 9 月 13 日 16 日

中沢俊亮，古瀬裕章，川村みどり，平賀啓二郎，吉田英弘，森田孝治，鈴木達，金炳男，目義雄，“放電プラズマ焼結を用いた透光性 Yb:Y₂O₃ 多結晶体の合成”日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム，広島大学，2016 年 9 月 7 日 9 日

H. Furuse, K. Umetsu, R. Yasuhara, and K. Hiraga, “Thermo-optic properties of ceramic YAG and TGG for high-average power lasers,” in *11th Laser Ceramics Symposium*, Xuzhou, China, 30 November – 5 December, (2015) (Invited).

H. Furuse, R. Yasuhara, K. Hiraga, and S. Zhou, “Temperature dependence of magneto-optic effect in a Ti-doped terbium aluminum garnet (TAG) ceramic,” in *Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, Berlin, Germany, 4-9 October, (2015).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

古瀬 裕章 (FURUSE, Hiroaki)
北見工業大学・工学部・助教
研究者番号 : 50506946