

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04687

研究課題名(和文) 透光性多結晶アパタイト蛍光体の高品位化と特性評価

研究課題名(英文) Characterization of high optical quality transparent polycrystalline apatite ceramic phosphors

研究代表者

古瀬 裕章 (Furuse, Hiroaki)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50506946

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：非立方晶材料の透明セラミック化技術の確立は、新たな光学材料の開発と応用において重要である。本研究では、結晶粒の大きさを高度に制御することによって、高品質な六方晶アパタイトの透明セラミック化とレーザー特性の評価を目的とした。微結晶粒と緻密化を両立するために、微粉体の液相合成とパルス通電法による低温焼結を行った。その結果、NdおよびYb添加材料において、理論透過率に近い高品質なセラミックの作製と、レーザー発振に成功した。結晶粒の大きさは100 nm程度と極めて小さく、結晶方位がランダムであることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、セラミックスを構成する結晶粒の大きさを、レーザー波長の10分の1程度まで低減することにより、結晶方位がランダムであっても光学品質の高いアパタイトセラミックの開発手法を確立した。そして、従来困難とされてきた非立方晶セラミックのレーザー発振を実証した。本研究で得られた成果は、他の有効な非立方晶材料にも適用可能と考えられ、多くの新しい光学材料開発と、それに伴うフォトニクス分野全体への波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Realization of transparent polycrystalline ceramics for non-cubic materials is important in the development of novel optical elements and their applications. In this study, we tried to develop high-optical quality transparent hexagonal apatite ceramics by controlling their microstructure. To achieve both densification and fine microstructure, we prepared apatite initial powder by liquid phase synthesis process, and densified the powder at lower temperature using pulsed electric current sintering technique. We succeeded in fabrication of high-optical quality Nd- and Yb-doped apatite ceramics and their laser oscillation. It was confirmed that the size of those crystal grains were about 100 nm and randomly oriented.

研究分野：レーザー工学、材料工学

キーワード：透光性セラミックス 放電プラズマ焼結 固体レーザー アパタイト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2000年代初期にレーザー品質の希土類添加多結晶セラミックスの製造技術が確立され、現在では医療や高強度物理用の大型レーザー装置で利用されている。セラミックスがレーザー材料として優れている点は、大口径化が可能、複合化が容易、均一で活性元素の高濃度化が可能などであり、レーザー装置開発で重要な熱問題とダメージ問題の解決に役立っている。レーザー材料以外では、シンチレータ、ファラデー材料等、様々な新材料開発が盛んに進められており、幅広い分野での利用が期待されている。

一方、従来の透光性セラミックスの製造法では、通常、高温かつ長時間の熱処理が用いられるため、粒径がマイクロメートル以上の比較的大きな結晶粒で構成される。また、各結晶粒の方位は揃っていない。このような多結晶セラミックスでは、複屈折(結晶軸によって屈折率が異なる)を有する非立方晶材料の場合、結晶粒界ごとに光が屈折を繰り返すため高い透光性が得られない。したがって、レーザー品質のセラミックスは立方晶材料に限定されており、結晶方位がランダムな非立方晶セラミックスによるレーザー応用は困難とされてきた。

2. 研究の目的

多くの結晶粒で構成される多結晶セラミックスにおいて、レーザー品質の光学特性を得るには、製造過程において理想的な初期粉体の準備と、高度な焼結技術の両方が必須である。粉体の焼結過程において、残留気孔、欠陥、不純物などの多くの散乱源を無くす必要があるためである。

さらに非立方晶材料の場合は、図1(左)に示すように、複屈折を有するため粒界散乱の影響を強く受けてしまう。我々は、図1(右)のように結晶粒の大きさを光の波長より十分小さくすることで、粒界散乱を低減できる光の性質に着目し、アパタイト(六方晶)の透明セラミック化を行ってきた。本研究の目的は、初期微粉体の液相合成と、パルス通電焼結法による結晶粒の制御を組み合わせることで、単結晶体に匹敵する高品質なアパタイトセラミック材料の開発とレーザー発振を実証することである。

本研究では、初めにレーザー活性元素として誘導放出断面積が高いNd³⁺イオンに着目し、添加濃度1 at.%のフッ化アパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆F₂: FAP)セラミックスを作製した。次いで、同じ1マイクロメートル帯にレーザー波長を有するYb³⁺イオンに対しても同様の手法で研究を進めた。

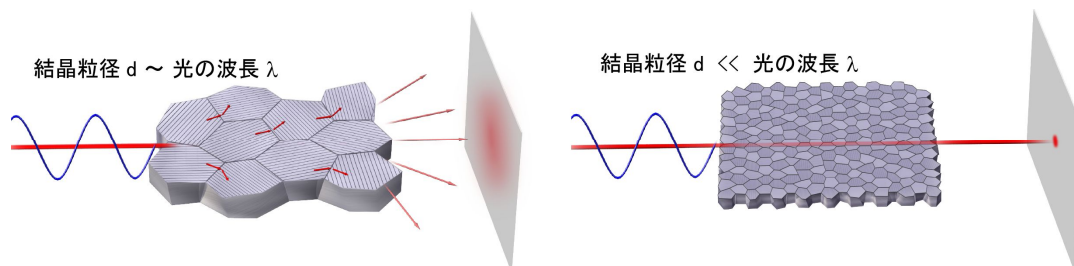


図1：非立方晶セラミックス内の粒界散乱の概念図。結晶粒径が光の波長より十分小さければ、粒界散乱が低減し、レーザー光の直線透過率が向上する。

3. 研究の方法

(1) フッ化アパタイト蛍光微粉体の液相合成

最初に、液相法を用いてRE:FAP (RE = Nd, Yb) 微粉体を準備した。原料には、水酸化カルシウム、リン酸、希土類塩化物を用いた。それぞれ混合することで得られた水酸アパタイト前駆体に対して、フッ素化合物を適量混合した後、800℃で熱処理を施すことによって水酸化物イオンをフッ化物イオンに置換した。熱処理後のRE:FAP粉体に対して、XRDおよびSEMを用いて結晶構造および形状の確認を行った。

(2) パルス通電焼結法による透明セラミック化

得られた初期粉体をパルス通電焼結法で焼結し、透明セラミック化を行った。内径10mmのSiC/黒鉛製の焼結型に粉体を充填し、真空中、一軸加圧下(80 MPa)で焼結した。最大焼結温度を950℃とした。焼結体の両端面に光学研磨を施し、各種特性評価を行った。

(3) レーザー発振試験

得られたRE:FAPセラミックスに対して、レーザー発振試験を行った。励起光を通過してレーザー光を反射するダイクロミックミラー(DM)と、反射率95%の出力ミラー(OC)を用いて長さ約1mmの共振器を構成した。励起光源には、コア径100μmのファイバー結合型半導体レーザー(LD)を用いて、RE:FAPに集光した。本研究では各材料のレーザー発振実証を目的としたため、試料に無反射コートや冷却機構を施していない。試料の発熱による出力低下や損傷を避ける

ために、励起光をパルス動作（パルス幅 1 ms, 周波数 10 Hz）とした。レーザー出力をパワーメータで測定し、入出力特性を評価した。

4. 研究成果

図 2 に Nd:FAP 粉体および焼結体の XRD 結果を示す。他相の析出が見られず、アパタイト単相であると考えられる。焼結体においても、粉体と同様に多数の回折ピークが見られることから、各結晶粒の方位がランダムであることが確認された。

図 3 に電子顕微鏡で撮影した粉体の形状（左）と、焼結体（右）の微細組織を示す。初期粉体の粒子径は約 50 nm 程度であり、球状であることがわかる。また焼結体の微細組織からは、他相、不純物、残留気孔などの散乱源は見られない。平均粒径は 140 nm と見積もっており、微結晶粒と緻密化を両立した焼結体であることが確認できた。

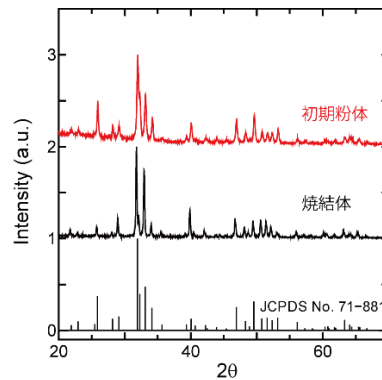


図 2: Nd:FAP 粉体と焼結体の X 線回折ピーク

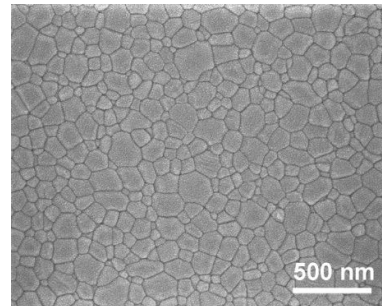
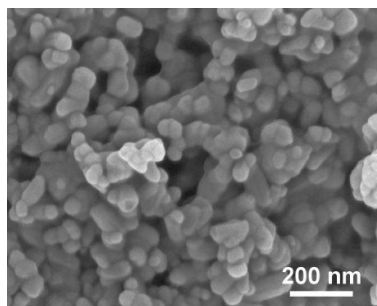


図 3: Nd:FAP 粉体（左）および焼結体（右）の FE-SEM 写真

図 4 に厚み 1 mm の Nd:FAP 焼結体の写真、透過および散乱スペクトルを示す。レーザー発振波長である 1063 nm での透過率は 87.4% であり、理論透過率 (89.0%) に対して 99% の透過率であった。波長 1063 nm の散乱係数は 0.18 cm^{-1} と見積もっており、非立方晶セラミックスとしては極めて高い光学品質が得られた。図中の赤線は透過率および散乱係数の計算値であり、実験値と良く一致していることがわかる。

図 5 に Nd:FAP セラミックスのレーザー入出力特性を示す。レーザーの最大出力は 10 mW を超えており、Duty 比が 1% (励起時間 1 ms, 周波数 10 Hz) であることから、瞬間的なレーザー出力の最大値は 1 W を超えていると考えられる。レーザー出力が線形に増大する領域のスロープ効率は 6.5% が得られた。本研究で得られた Nd:FAP のレーザー発振は、結晶方位がランダムな非立方晶セラミックスでは初めてである。

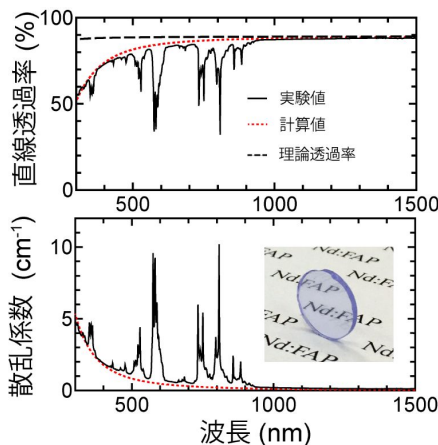


図 4: Nd:FAP の透過および散乱スペクトル。

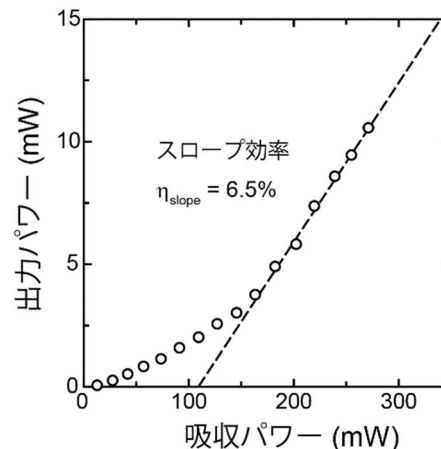


図 5: Nd:FAP のレーザー入出力特性。

図6は、Nd:FAPと類似の手法を用いて作製したYb:FAPセラミックスの写真、および、透過スペクトルと散乱スペクトルである。Nd:FAPと同様に高い透過特性を示しており、波長1 μm における透過率および損失係数は、それぞれ86.1%、 0.45 cm^{-1} であった。また、図7にYb:FAP焼結体の電子顕微鏡写真を示すように、平均粒径は90 nmと極めて小さいことが確認された。Nd:FAPより結晶粒径が小さくなったのは、最大焼結温度がNd:FAPよりも低かったために、粒成長が抑制されたことが主な理由と考えられる。一方、Yb:FAPの方が、損失係数がわずかに高くなったのは、焼結温度の不足によって、わずかな気孔が焼結体内に残留したことが主な理由と考えている。焼結条件を最適にすることによって、さらなる高品質化が期待できる。

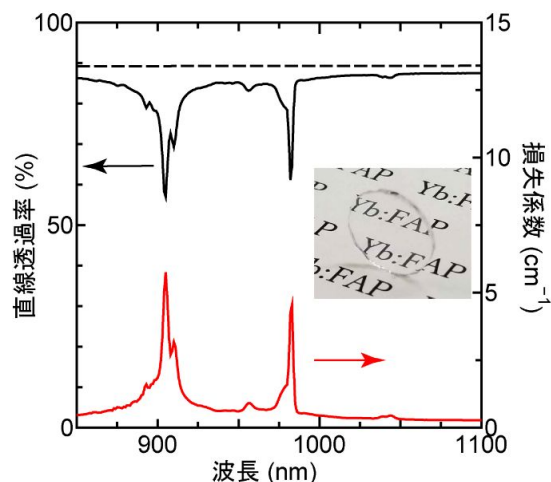


図6：Yb:FAPの透過および散乱スペクトル。

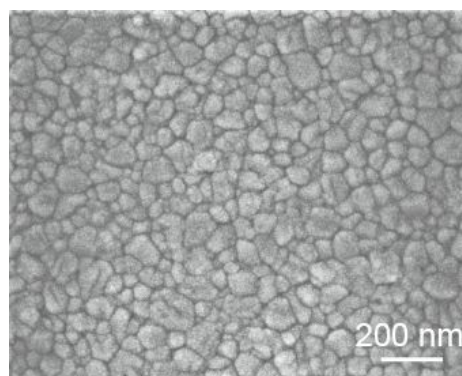


図7：Yb:FAP焼結体のFE-SEM写真。

上述のYb:FAP焼結体においてもレーザー発振に成功しており、スロープ効率4.6%が達成されている。粒径100 nm未満の非立方晶ナノセラミックスによるレーザー発振は、極めて稀であり、新しいタイプのレーザーセラミックスと考えている。

このように、本研究で得られた研究成果は、従来困難とされていた非立方晶セラミックスのレーザー実証を示したものである。非立方晶材料には他にも優れたレーザー特性を有する単結晶体が数多く存在することから、新しいレーザー材料や光学材料の開発手法としての可能性を示したと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 古瀬裕章, 堀内尚紘, 森田孝治, 金炳男	4. 巻 38
2. 論文標題 透光性フルオロアパタイトセラミック蛍光体の開発とレーザー実証	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 FC Reports	6. 最初と最後の頁 90-94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Furuse, T. Okabe, H. Shirato, D. Kato, N. Horiuchi, K. Morita, and B.N. Kim	4. 巻 11
2. 論文標題 High optical quality non-cubic Yb ³⁺ -doped Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (Yb:FAP) laser ceramics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 1756-1762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OME.426701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 古瀬裕章, 堀内尚紘, 金炳男	4. 巻 40
2. 論文標題 非立方晶系フッ化アパタイトレーザーセラミックスの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 月刊機能材料	6. 最初と最後の頁 47-53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古瀬裕章, 堀内尚紘, 森田孝治, 金炳男	4. 巻 38
2. 論文標題 透光性フルオロアパタイトセラミック蛍光体の開発とレーザー実証	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 FC Reports	6. 最初と最後の頁 90-94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Vojna, O. Slezak, R. Yasuhara, H. Furuse, A. Lucianetti, and T. Mocek	4. 巻 13
2. 論文標題 Faraday Rotation of Dy2O3, CeF3 and Y3Fe5O12 at the Mid-Infrared Wavelengths	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 materials	6. 最初と最後の頁 5324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13235324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Kawahara, K. Fujioka, and H. Furuse	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of YAlO3 up-conversion powder using co-precipitation technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 112004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abc1ab	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Yasuhara, H. Uehara, W. Yao, H. Chen, S. Tokita, and H. Furuse	4. 巻 10
2. 論文標題 Dy-doped Y2O3 transparent ceramics as a for mid-infrared laser medium and saturable absorber	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 2998-3006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OME.409848	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Furuse, N. Horiuchi, and B.N. Kim	4. 巻 9
2. 論文標題 Transparent non-cubic laser ceramics with fine microstructure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-46616-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 古瀬裕章, 堀内尚紘, 金炳男	4. 巻 55
2. 論文標題 微結晶粒組織を有する非立方晶系レーザーセラミックス	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 117-120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古瀬裕章, 森田孝治, 安原亮, 金炳男, 吉田英弘, 鈴木達, 目義雄, 平賀啓二郎	4. 巻 47
2. 論文標題 放電プラズマ焼結法によるレーザー光学素子の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 448-453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古瀬裕章, 堀内尚紘, 金炳男	4. 巻 40
2. 論文標題 非立方晶系フッ化アパタイトレーザーセラミックスの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 47-53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 D. Kato, T. Kato, N. Horiuchi, K. Morita, B.N. Kim, and H. Furuse
2. 発表標題 Optical properties of hexagonal fluorapatite (FAP) polycrystalline ceramics
3. 学会等名 The 10th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤大地, 加藤拓海, 堀内尚紘, 森田孝治, 金炳男, 古瀬裕章
2. 発表標題 透光性Yb:S-FAP多結晶セラミックスの開発
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古瀬裕章, 森田孝治, 安原亮, 金炳男, 吉田英弘, 鈴木達, 目義雄, 平賀啓二郎
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法によるレーザー光学素子の開発
3. 学会等名 レーザー学会 学術講演会 第41回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Tanaka, Y. Koike, H. Furuse, and R. Yasuhara
2. 発表標題 Optical properties of sapphire/YAG ceramic composite materials by pulsed electric current bonding technique
3. 学会等名 The 9th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中博之, 鏡有輝, 古瀬裕章, 安原亮
2. 発表標題 C-cutサファイアとYb:YAGセラミックスのパルス通電接合
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鏡有輝, 田中博之, 安原亮, 古瀬裕章
2. 発表標題 サファイア / Yb:YAGセラミックス接合体のレーザー特性
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会 第41回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古瀬裕章, 森田孝治, 安原亮, 金炳男, 吉田英弘, 鈴木達, 目義雄, 平賀啓二郎
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法によるレーザー光学素子の開発
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会 第41回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鏡有輝, 田中博之, 安原亮, 古瀬裕章
2. 発表標題 パルス通電接合法によるサファイア / Yb:YAG両面接合体の開発
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤大地, 加藤拓海, 堀内尚紘, 森田孝治, 金炳男, 古瀬裕章
2. 発表標題 透光性Yb:S-FAP多結晶セラミックスの開発
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 D. Ueno, M. Imai, M. Akagawa, H. Furuse
2 . 発表標題 Fabrication of highly-doped Er:Y2O3transparent ceramics by pulsed electric current sintering (PECS)
3 . 学会等名 The 10th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2021) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 D. Kato, T. Kato, N. Horiuchi, K. Morita, B.N. Kim, H. Furuse
2 . 発表標題 Optical properties of hexagonal fluorapatite (FAP) polycrystalline ceramics
3 . 学会等名 The 10th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2021) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Y. Kagami, H. Tanaka, R. Yasuhara, H. Furuse
2 . 発表標題 Optical characterization of sapphire/YAG ceramic composite by Pulsed Electric Current Bonding (PECB)
3 . 学会等名 The 10th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2021) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 H. Furuse
2 . 発表標題 Fabrication of Novel Laser Optics by Spark Plasma Sintering Technique
3 . 学会等名 Materials Science & Technology, (MS&T19) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Furuse
2. 発表標題 Fine-grained transparent ceramics by spark plasma sintering for high power laser optics
3. 学会等名 The 11th International Conference on High-Performance Ceramics, (CICC-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Imai and H. Furuse
2. 発表標題 Development of transparent Er:Y2O3 ceramics fabricated by spark plasma sintering
3. 学会等名 The 8th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古瀬裕章, 岡部泰雅, 白土誉, 堀内尚紘, 金炳男
2. 発表標題 透光性希土類添加フッ化アパタイトセラミックスの開発
3. 学会等名 レーザー学会 学術講演会 第40回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白土誉, 岡部泰雅, 今井麻由, 田中博之, 堀内尚紘, 森田孝治, 金炳男, 古瀬裕章
2. 発表標題 高濃度Er添加フッ化アパタイトセラミックスの開発と蛍光特性
3. 学会等名 レーザー学会 学術講演会 第40回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中博之, 小池悠貴, 古瀬裕章, 安原亮
2. 発表標題 サファイア / YAG接合体における光学特性の評価
3. 学会等名 レーザー学会 学術講演会 第40回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井麻由, 古瀬裕章, 森田孝治, 金炳男, 鈴木達, 吉田英弘, 目義雄, 平賀啓二郎
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法を用いた低散乱 Er:Y2O3レーザーセラミックスの開発
3. 学会等名 レーザー学会 学術講演会 第40回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古瀬裕章, 堀内尚紘, 金炳男
2. 発表標題 微結晶粒組織で構成された非立方晶系レーザーセラミックスの実証
3. 学会等名 第80回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川原宏樹, 古瀬裕章, 藤岡加奈
2. 発表標題 Er/Yb添加YAlO3蛍光微粉体の合成と特性評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中博之, 小池悠貴, 古瀬裕章, 安原亮
2. 発表標題 サファイア単結晶と透光性Yb:YAGセラミックスの放電プラズマ接合
3. 学会等名 第80回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井麻由, 古瀬裕章, 森田孝治, 金炳男, 鈴木達, 吉田英弘, 目義雄, 平賀啓二郎
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法を用いた透光性Er:Y2O3セラミックスの開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上原日和, 時田茂樹, 安原亮, 古瀬裕章
2. 発表標題 3 μm帯レーザー媒質利用のためのDy:Y2O3セラミックスの光学特性評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 アバタイト多結晶、生体材料、レーザー発振器、レーザー増幅器及びアバタイト多結晶の製造方法	発明者 古瀬裕章、金炳男、堀内尚紘	権利者 北見工業大学、物質・材料研究機構、東京医科
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-186893	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	金 炳男 (Kim Byung-Nam) (50254149)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー (82108)	
研究分担者	堀内 尚紘 (Horiuchi Naohiro) (90598195)	東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・助教 (12602)	削除：2019年1月10日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関