

令和元年 7 月 29 日

国立大学法人北見工業大学

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立大学法人東京医科歯科大学

## 新しいタイプの異方性セラミックスレーザー材料の開発に成功

### —結晶粒を光の波長の約 10 分の 1 に制御する合成手法を確立—

#### ポイント

- 結晶粒径をレーザー波長の約 10 分の 1 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粒界散乱（Mie 散乱）が極めて小さい異方性透明セラミックス（Nd 添加フルオロアパタイト：六方晶系）の開発手法を確立しました。
- 従来の異方性セラミックスと比較して散乱係数は極めて小さく、世界で初めてレーザー発振に至ることを実証しました。
- これまで、レーザー品質の透光性セラミックスは立方晶系材料に限定されており、本研究成果は従来の常識を覆す新しいタイプのセラミックス材料を提案するものです。
- 今後、本成果を基に多くの新しい光材料開発が期待され、さらに加工産業、医療、計測など幅広い光技術応用に役立つ先駆的な研究成果です。

#### **【概要】**

国立大学法人北見工業大学の古瀬裕章准教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構の金炳男グループリーダー、国立大学法人東京医科歯科大学の堀内尚紘助教らの共同研究チームは、この度、新しいタイプの異方性セラミックスの透明化と、そのレーザー発振の実証に初めて成功しました。多結晶セラミックスは単結晶体と比較して様々な利点（例えば大口径化、複合化等）を有していますが、通常、多数の結晶粒で構成される多結晶セラミックスでは、結晶方位に対して一様な屈折率を持つ立方晶系材料でしかレーザー品質の透光性が得られておらず、非立方晶系材料（サファイアやアパタイト）は単結晶体のみが実用されていました。しかし、非

立方晶系材料においても結晶粒径を光の波長の約 10 分の 1 に抑制することで粒界散乱を低減でき、極めて高品質な透明セラミックスが作製できること、そしてレーザー発振に至ることを明らかにしました。同様のアプローチは国内外の研究者らによって試みられてきましたが、レーザー発振に至ったのは本研究が初めてです。この研究成果は、高度な粉体合成技術、焼結技術、レーザー技術を駆使することで得られた成果であり、学術的にも大きな意義があります。今後は、本成果を基に、様々な新レーザー材料が開発され、光技術が飛躍的に発展すると期待されます。

## 【研究の背景】

2000 年初期に高い光学品質を有する透光性セラミックスの製造技術が確立され、2003 年には単結晶を上回るレーザー性能が実現されました。透光性セラミックスはレーザー材料以外にも、蛍光体、シンチレータ、ファラデー材料等、幅広い分野での利用が期待されており、現在においても様々な新材料開発が盛んに進められています。

このように、透光性セラミックスは光分野全般において重要な役割を果たしてきましたが、その母材は立方晶系材料に限定されており、非立方晶系材料は単結晶のみが利用されています。サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等のように多くの光学材料は非立方晶系であり、今後の光技術の進展には、この制限を取り除くことができるような新材料の開発が重要です。

一般的に、多数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ことは困難とされています。立方晶系材料の場合、粉体の焼結過程において、残留気孔、欠陥、不純物等の多くの散乱源を無くす必要があるためです。これらの散乱源を極めて小さくするためには、理想的な初期粉体の合成と、高度な焼結技術の両方が要求されます。

さらに非立方晶系材料の場合は、結晶方位に対して屈折率が異なるため（複屈折）、粒界散乱の影響を強く受けてしまいます。粒界での散乱の大きさは、以下の式で表すことができます。

$$\gamma(\lambda) = \frac{3\pi^2 d \Delta n^2}{\lambda^2} V$$

ここで、 $d$  は結晶粒の大きさ、 $\Delta n$  は屈折率異方性、 $\lambda$  は光の波長、 $V$  は異方性結晶粒の有効体積率です。この式から、 $\Delta n$  は材料固有の物性値であるので、結晶粒の大きさ  $d$  を可能な限り小さくすれば粒界での散乱を抑制することがわかります。（図 1）

このアプローチを用いて、多くの研究者が、サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) やアパタイト等の非立方晶系のレーザー材料開発を試みてきました。しかし十分に散乱源を取り除くことができず、レーザー発振には至っていませんでした。

## 【研究の内容】

本共同研究チームでは、「粉体工学」、「粉末冶金学」、「レーザー工学」の異なる分野の専門家が協力し、上述の課題に取り組みました。材料には、生体材料としても研究が多数行われているフッ化アパタイトを選択しました。

最初に、透光性セラミックスを得るために理想的な初期粉体の液相合成を行い、図2に示すような粒子径 50 nm の球状粒子を東京医科歯科大学で合成しました。次に、得られた粉体を物質・材料研究機構で焼結し、緻密透明化を行いました。高温では緻密化が容易ですが、粒径が大きくなる問題がある一方、低温では緻密化が難しくなります。今回、通電効果によって比較的低温で緻密化が可能な放電プラズマ焼結法を用いることで、焼結挙動を高度に制御することによって平均粒径 140 nm の微細組織（図3）で、散乱源の極めて少ないセラミックスを作製することに成功しました（図4）。その後、北見工業大学において、結晶方位がランダムな非立方晶セラミックスでは世界で初となるレーザー発振に成功し、レーザー発振出力やスペクトルの評価を行いました。（図5）

## 【今後の展開】

本研究の成果は、従来極めて困難とされていた非立方晶系セラミックスのレーザー実証を示すものです。非立方晶系には優れたレーザー特性を持つ単結晶体が数多くあります。またセラミックスでは、単結晶体では製造が困難な高融点材料や分解溶融型材料においても透明バルク化が可能であるため、今後、新しいレーザー材料（光学材料）の開発方法として新たな可能性を示したと考えられます。特に、長波長領域では、さらに粒界散乱が小さくなるため、中赤外レーザー材料としての展開が期待できます。中赤外レーザー領域は、医療や環境計測、加工等への展開が期待されている波長領域ですが、レーザー材料の種類が少なく、近年最も盛んに光源開発が進められている波長帯の一つです。本成果によって、これまで注目されてこなかった新材料にも光が当たり、多くの新しい芽にも繋がる可能性があります。

また今回作製したフッ化アパタイトにおいては、粉体合成、焼結条件、レーザー発振の各過程において改善の余地があります。当面はこれらの最適化を行い、単結晶並みのレーザー品質を目指す予定です。

## 【研究助成資金等】

本研究は、科学研究費助成事業・基盤研究(C)“透光性多結晶アパタイト蛍光体の高品位化と特性評価”（研究代表者：古瀬裕章）、公益財団法人 日揮・実吉奨学会・研究助成制度“微結晶粒組織で構成される透光性異方性セラミック蛍光体の特性評価”（研究代表者：古瀬裕章）からの支援を受けて行ったものです。

### 【発表雑誌】

論文名 : Transparent non-cubic laser ceramics with fine microstructure

著者名 : 古瀬裕章<sup>1</sup>, 堀内尚紘<sup>2</sup>, 金炳男<sup>3</sup> (<sup>1</sup>北見工業大学, <sup>2</sup>東京医科歯科大学, <sup>3</sup>物質・材料研究機構)

雑誌名 : *Scientific Reports* 誌 (出版社 : Nature Publishing Group)

DOI : 10.1038/s41598-019-46616-8

公表日 : 2019年7月16日(火) (オンライン公開)

### 【参考資料】

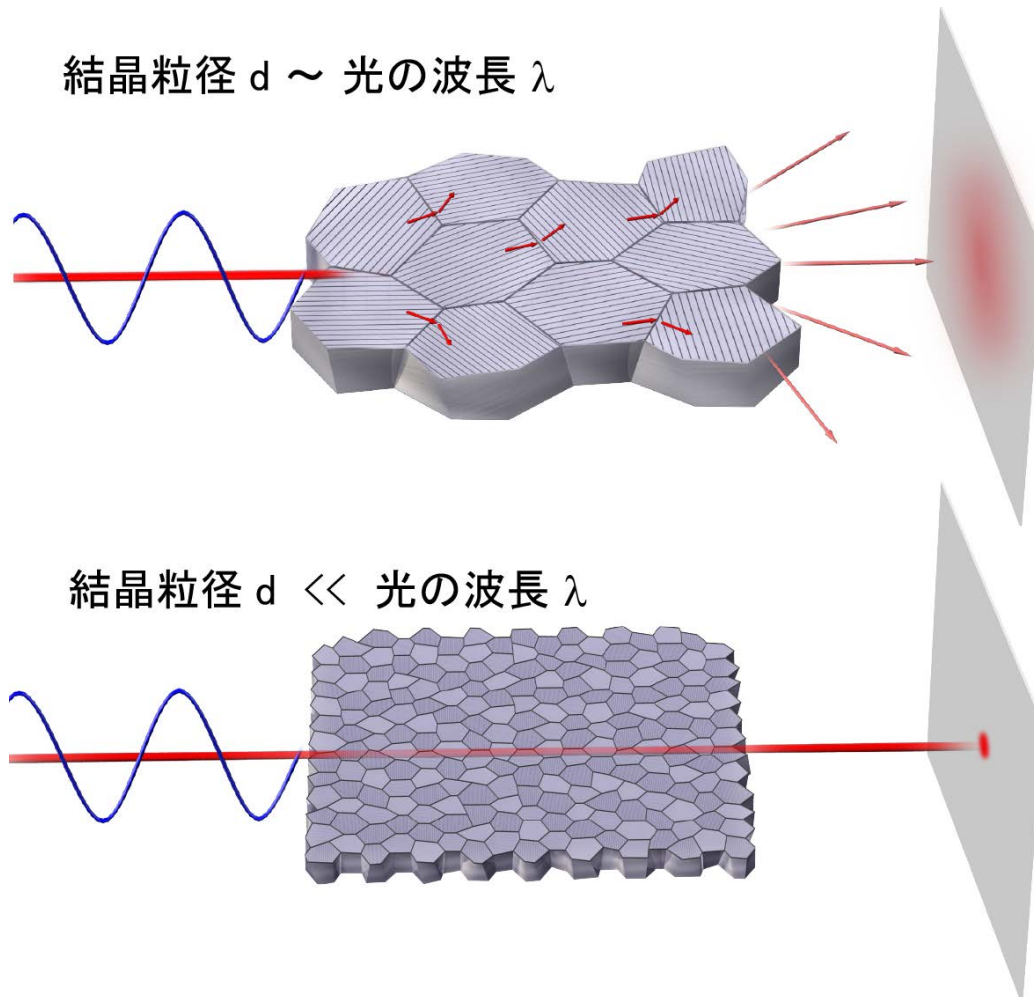


図1 : 非立方晶系セラミックス内の粒界散乱の概念図。(上) 結晶粒径が光の波長と同程度の場合、結晶方位によるわずかな屈折率の違いによって光が粒界を通るごとに散乱を受ける。

(下) 結晶粒径が光の波長より十分に小さい場合、粒界散乱が低減し、レーザー光の直線透過率が向上する。

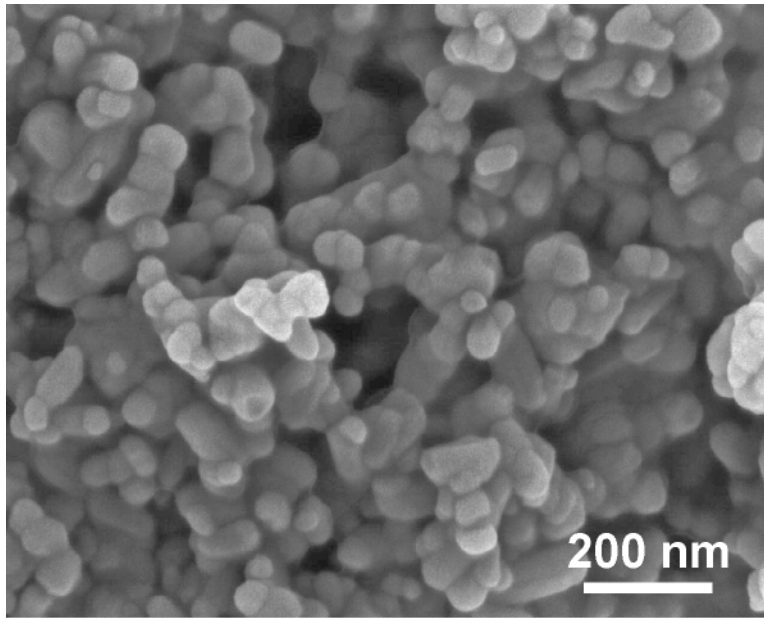


図2：Nd 添加フッ化アパタイト初期微粉体の微細組織写真。粒子径は約 50 nm の球状粒子であることがわかる。

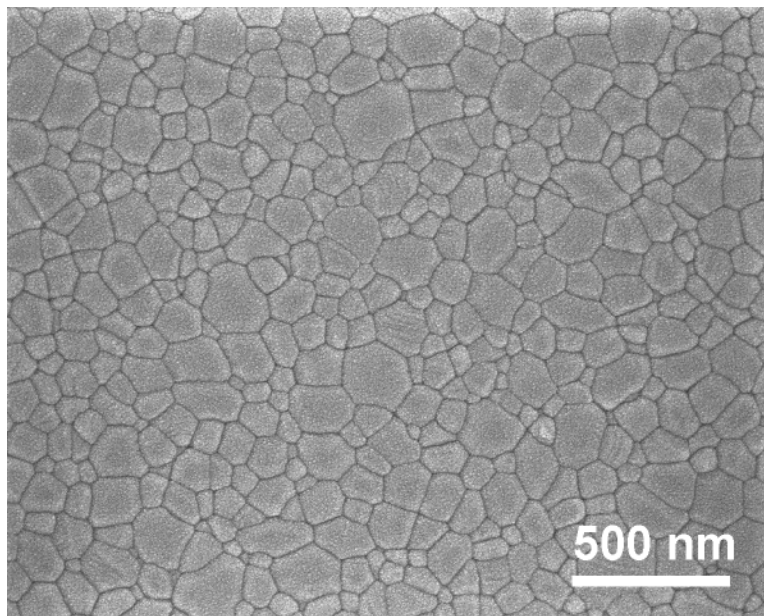


図3：Nd 添加フッ化アパタイト焼結体の微細組織写真。残留気孔や他相の析出が無く、緻密な焼結体であり、微結晶粒組織で構成されていることがわかる。平均粒径はわずか 140 nm と見積もられている。

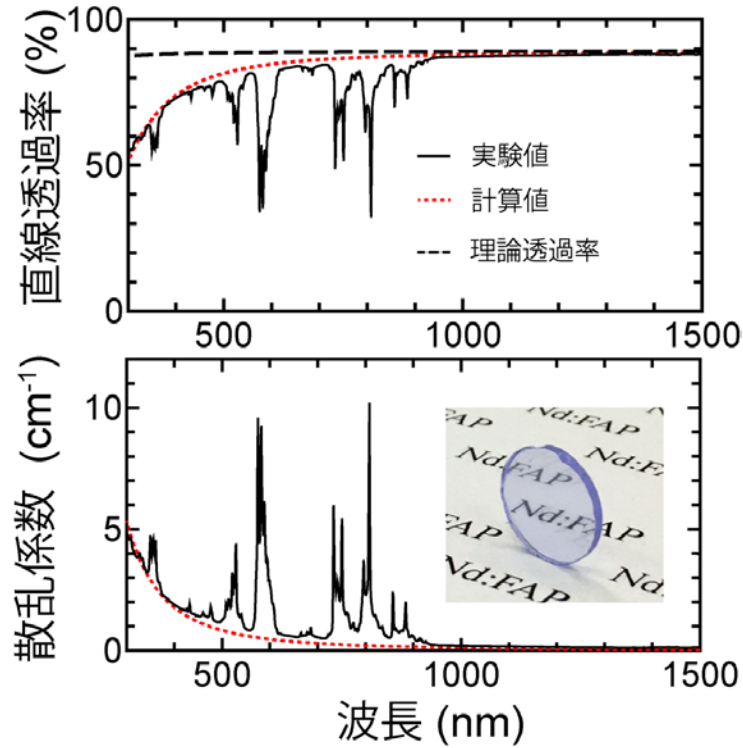


図4：Nd添加フッ化アパタイトの直線透過スペクトル（上）および散乱スペクトル（下）波長1000nm以上の領域ではほとんど散乱が無く、高品質であることがわかる。より長波長側では散乱係数は低減すると考えられる。

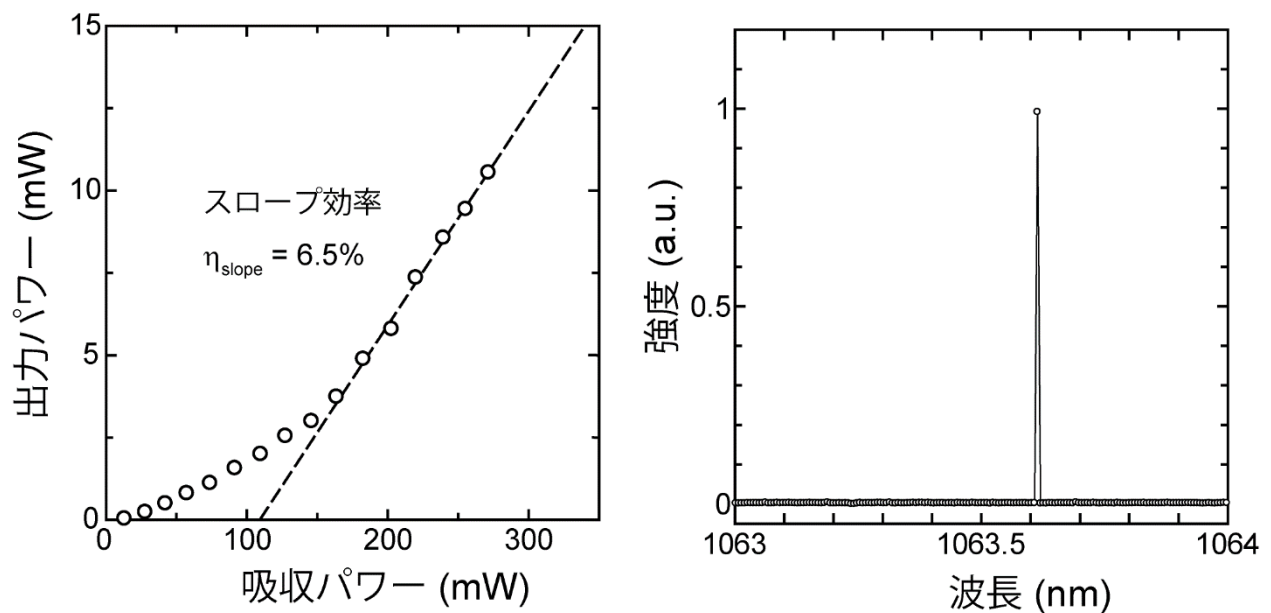


図5：（左）Nd添加フッ化アパタイトのレーザー入出力特性。吸収パワーに対するレーザー出力効率は6.5%程度である。（右）レーザー発振スペクトル。

## お問い合わせ先

(研究内容について)

北見工業大学 工学部 准教授 古瀬裕章 (ふるせ ひろあき)

E-mail: [furuse@mail.kitami-it.ac.jp](mailto:furuse@mail.kitami-it.ac.jp)

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 機能性粉体・セラミックス分野

外場制御焼結グループ グループリーダー 金炳男 (Kim Byung-Nam)

E-mail: [kim.byung-nam@nims.go.jp](mailto:kim.byung-nam@nims.go.jp)

(報道について)

北見工業大学 総務課広報担当

TEL:0157-26-9116 FAX:0157-26-9174 E-mail: [soumu05@desk.kitami-it.ac](mailto:soumu05@desk.kitami-it.ac)

物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

TEL:029-859-2026 FAX:029-859-2017 E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)