

# フッ化物含有透明結晶化ガラス 「YAGLASS (ヤグラス)」の開発

株式会社 住田光学ガラス  
研究開発部

大塚 正明

## Development of transparent glass ceramics including fluoride crystal: YAGLASS

Masaaki Ohtsuka

R & D Division, Sumita Optical Glass, Inc.

### 1. はじめに

我々が開発したフッ化物微結晶を含む新規な透明結晶化ガラス「YAGLASS」は、母体のフルオロアルミノシリケートガラスを適当な温度で熱処理することによって得られる。

このガラスは、希土類のアップコンバージョン蛍光を利用した赤外可視波長変換材料で、基本となっている透明結晶化ガラスは、一連の材料開発中に偶然発見されたものである。

4f 電子を有する 3 価の希土類イオンの多くは、近紫外部から近赤外部にかけて各イオンに特有のエネルギー準位を持ち、この領域において多彩な発光を示す。アップコンバージョン蛍光は、1つの活性イオンに複数のフォトンが作用し、より高いエネルギー準位に励起されることによって起こるため、蛍光ランプに代表される一般の蛍光体とは異なり、励起光よりも短い

波長の発光を示す。そのため、原理的に微弱な光での観測は難しいが、輝尽蛍光体のような予備励起は必要なく、連続的に発光しているので、レーザー光の簡便な検出手段として有用である。

「YAGLASS」は、従来から良く知られている  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  系のアップコンバージョン蛍光体で、そのネーミングからも想像されるように、Nd:YAG レーザー（発振波長：1064 nm）の赤外光を検出することのできるガラスである。「YAGLASS」にレーザー光が照射されると、ガラス内部で一部可視光に変換され、その行路が肉眼で緑色に観察される。この発光過程は、Fig. 1 に示すように、レーザー光の一部が  $\text{Yb}^{3+}$  イオンによって吸収され、4f 電子が基底準位 ( $^2\text{F}_{7/2}$ ) から励起準位 ( $^2\text{F}_{5/2}$ ) に励起されることから始まる。この  $\text{Yb}^{3+}$  イオンのエネルギー準位 ( $^2\text{F}_{7/2}$ - $^2\text{F}_{5/2}$ ) と、 $\text{Er}^{3+}$  イオンのエネルギー準位 ( $^4\text{I}_{15/2}$ - $^4\text{I}_{11/2}$ ) が非常に近いために、励起された  $\text{Yb}^{3+}$  イオンから、隣接する  $\text{Er}^{3+}$  イオンにエネルギー伝達が起こり、 $\text{Er}^{3+}$  イオンが中間の励起準位 ( $^4\text{I}_{11/2}$ ) に励起される。更にこの中間励起準位 ( $^4\text{I}_{11/2}$ ) で同様の

〒338-8565 浦和市針ヶ谷 4-7-25  
TEL 048-832-3165  
FAX 048-824-0734

\* 日本電信電話株式会社と共同開発

\*\* 三菱マテリアル株式会社と共同開発

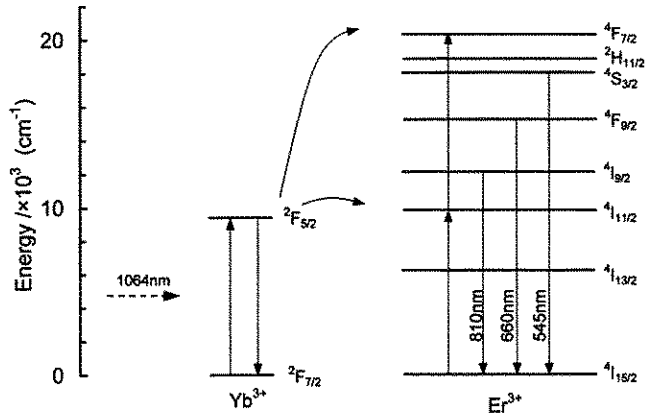


Fig. 1 Energy level diagram and upconversion process of YAGLASS

エネルギー伝達が起こり、より上の励起準位 ( $4F_{7/2}$ ) に励起され、非輻射遷移等を経て適当な発光準位から各準位に相当する発光を示す。その発光特性は、 $Yb^{3+}$  イオンと  $Er^{3+}$  イオンの濃度、母体の種類等に大きく依存する。

Nd:YAG レーザーは、溶接・切断など金属加工に使用されている高出力レーザーであるが、近赤外光のため直接目視することができず、取り扱い上大変危険である。 $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$  系のアップコンバージョン蛍光体は、当時既に市販されていたが、ほとんどがフッ化物系のセラミック材料で、実際に使用する上で以下のような問題があった。

- (1) 母体材料がレーザー波長域で大きな吸収係数を持つため、発熱による蛍光体の損傷が起きやすい。
- (2) レーザー光の蛍光体表面での散乱によって、実際のビーム径が確認できない。
- (3) 光軸調整に使用する場合、作業に時間がかかる。

これらは、蛍光体の不透明性に起因する問題であり、ガラス等の透明材料では大幅に改善が期待される。しかし、ガラスを蛍光体として評価した場合、酸化物ガラスは発光効率が低く実用性に欠ける。また、フッ化物ガラスは一般に発光効率は高いが、熱膨張が大きく熱衝撃に対

して弱い性質を持っている。我々が開発したフッ化物ガラス、PAYAC ( $PbF_2$ - $AlF_3$ - $YbF_3$  系) を基本としたガラスで実際に評価した結果では、従来製品よりもレーザーに対する耐久性は高かった。しかし、ガラス中の異物に当たると、熱衝撃で瞬時に破損するなど品質によるばらつきが大きく、製品化には向かない事が分かった。「YAGLASS」は、フルオロアルミノシリケートガラスで、その基本は酸化物で構成されている。そのため、フッ化物ガラスより熱衝撃に強く、レーザーに対する耐久性も高い。また発光特性はフッ化物ガラスと同等であるが、これは、熱処理によって初めて達成されたものである。「YAGLASS」には、熱処理によって蛍光体を含む透明なフッ化物微結晶が析出している。その結果、発光特性が大幅に向上するというユニークな特徴を持っている。

次に、「YAGLASS」の開発につながった透明結晶化ガラスがいかにして発見されたか、その経緯について簡単に紹介する。

## 2. 透明結晶化ガラス発見の経緯

我々がアップコンバージョン蛍光体の開発を始めたのは、1991年の後半であった。光通信や光記録の光源として使用されている赤外領域

の半導体レーザーの高出力化が進み、これを利用した赤外可視波長変換材料が注目されていた。アップコンバージョン蛍光体は、その中の一つで、当時レーザー光の検出、記録密度の向上を目的とした短波長レーザーの開発等が検討されていた。

当初我々は、光ファイバー通信で使用されている1.5  $\mu\text{m}$  帯、及び1.3  $\mu\text{m}$  帯のレーザー光の検出を目的に開発\*を行った。その結果、1.5  $\mu\text{m}$  帯では、市販品の30倍の発光強度を示す製品を、また1.3  $\mu\text{m}$  帯では、製品化は見送られたがアップコンバージョン蛍光体としては初めて検出に成功した。そして次に取り組んだのが、Nd:YAGレーザーの検知体であった。1.5  $\mu\text{m}$  帯同様、既に製品化されていたが、レーザーに対する耐久性の向上を目的に開発\*\*を行い、市販品の20倍以上の性能改善に成功した。

先ほども述べたが、従来製品で使用されている蛍光体は、フッ化物系材料が中心だったので、我々は、酸化物を加えることによってレーザーに対する耐久性の改善を試みた。どの様なかたちで、酸化物とフッ化物蛍光体を混ぜたら良いか、その作製方法についていくつか検討を行った。初めに試みたのは、酸化物系ガラスとフッ化物蛍光体を粉末にして混合後、焼結するという方法であった。しかし、粉末にする等作製に時間がかかるので、より単純な方法を検討した。そして次に試みたのが、それぞれを原料の段階で全て調合し熔融するという方法であった。これは、ガラス作製と同様最も簡単な方法であるが、酸化物の種類によっては、部分的にガラス化するなど均質性に問題が有り、発光ムラの原因となった。そこで一度均質なガラスを作製した後に、熱処理によって結晶化させるという方法を試みることにした。これによって発光ムラは解消されたが、結晶化による体積収縮でガラス内部に空洞が発生するという新たな問題が生じた。結局、最初の方法で製品化されたが、最後に検討したガラスを熱処理して結晶化

させるという方法で、今回の透明結晶化ガラスは見出された。

その後の分析でこの析出結晶は、 $\text{PbF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  から構成されていることがわかった。結晶化によって発光強度が大幅に増大するのは、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  蛍光体の周囲の環境が、よりフォノンエネルギーの小さなフッ化物になったためと考えられる。製品化にあたっては、組成の最適化が行われた。

次に、「YAGLASS」の特性について紹介する。

### 3. 「YAGLASS」の特性

#### 3.1 組成的特徴

モル%で、 $[\text{22SiO}_2-10\text{GeO}_2-15\text{AlO}_{1.5}-3\text{TiO}_2-39\text{PbF}_2-10\text{YbF}_3-1\text{ErF}_3]$  が「YAGLASS」の組成である。ガラス形成酸化物として、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{GeO}_2$  が使われているが、それぞれ単独でも透明結晶化ガラスは作製することができる。基本組成は、 $\text{SiO}_2(\text{GeO}_2)-\text{PbF}_2-\text{ReF}_3$  (Re: Yb, Er) 3成分系であり、 $\text{SiO}_2-\text{PbF}_2$  2成分では、基本となる  $\beta\text{-PbF}_2$  による透明な結晶は析出しない。従って、希土類の  $\text{YbF}_3, \text{ErF}_3$  が透明結晶化ガラスには必須の成分であり、この含有量で結晶の析出量も変化する。蛍光特性は、希土類とフッ化物の含有量に大きく左右されるが、これらの増加は不安定方向に作用するため、発光効率と安定性を考え上記組成となった。

#### 3.2 熱的特性

Fig. 2に「YAGLASS」の熱処理前後の示差熱分析(DTA)曲線を示した。熱処理前aでは、ガラス転移温度( $T_g$ )近傍に結晶化に伴うシャープな発熱ピークが観察された。この発熱ピーク温度(470°C)で熱処理することによって、熱処理後bでは、完全に結晶化ピークが消失し、ガラス転移温度が高温側にシフトしている。このことから、結晶化により母体ガラスが、酸化物の多い組成に変化していることが示唆される。

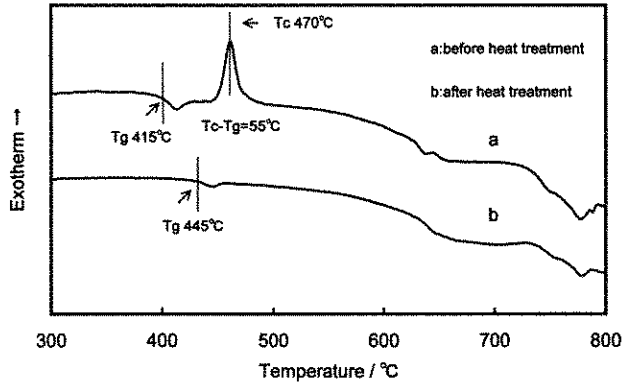


Fig. 2 DTA curves of YAGLASS before (a) and after (b) heat treatment

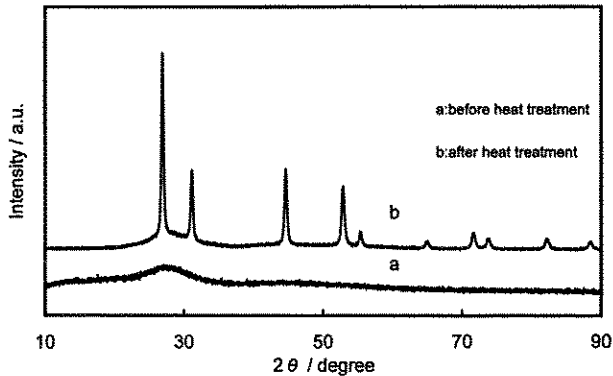


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of YAGLASS before (a) and after (b) heat treatment

Fig. 3に、「YAGLASS」の熱処理前後のX線回折(XRD)パターンを示す。熱処理前aのXRDパターンは、低角側にガラスに起因する幅の広いピークが観察されるだけで、結晶化に伴うシャープなピークは観察されない。これを熱処理することによって熱処理後bのXRDパターンに示すように、ガラスに起因する低角側のピークが減少し、変わって結晶化に伴うシャープなピークが観察された。このピークは、 $\text{PbF}_2$ 中に $\text{Yb}^{3+}$ イオンと $\text{Er}^{3+}$ イオンが含まれた回折パターンと一致していた。また実験より、DTA曲線の結晶化ピーク温度( $T_c$ )とガラス転移温度( $T_g$ )との差がおよそ50-70°Cの範囲で、透明結晶化ガラスが得られる事が分かった。

### 3.3 光学的特性

Fig. 4に「YAGLASS」の熱処理前後の透過率変化を示した。熱処理後もその透過率変化がほとんどないことがわかる。XRDプロファイルからScherrerの式によって見積もった結晶粒子サイズは、およそ20nmであり、熱処理後の高い透過率に対応している。また、XRDパターンより結晶ピーク強度とアモルファスピーク強度から見積もった結晶化度は、およそ40%であった。このことから、「YAGLASS」の高い透明性は、この小さな結晶サイズと、比較的低い結晶化度にある事がわかる。

「YAGLASS」の近赤外域の透過率曲線をFig. 5に示した。980nm付近の大きな吸収は $\text{Yb}^{3+}$ イオンによるものであるが、すそが1064nm付近まで伸びている。これによって、

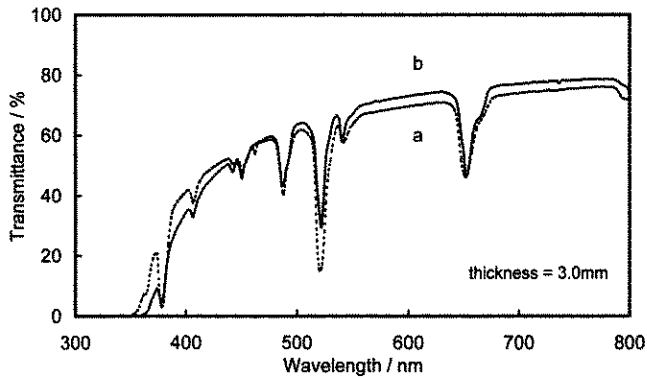


Fig. 4 Spectral transmittances of YAGLASS before (a) and after (b) heat treatment

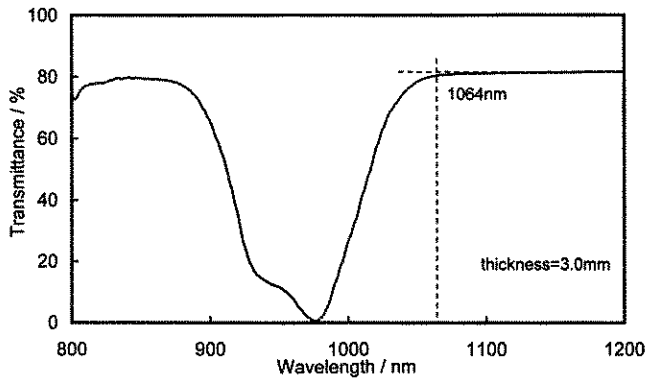


Fig. 5 Spectral transmittances of YAGLASS in NIR region

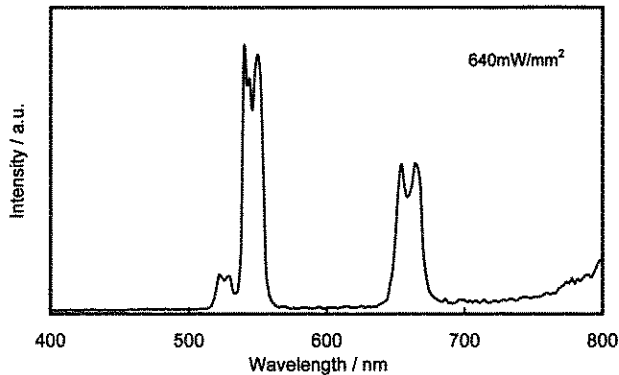


Fig. 6 Fluorescence spectrum of YAGLASS excited by 1064 nm.

アップコンバージョン蛍光が起こるわけであるが、80%という高い透過率特性が、レーザーに対する高い耐久性に寄与している。「YAG-LASS」のレーザーに対する耐久性は、損傷値が  $110 \text{ W/mm}^2$  と、我々の開発したセラミッ

クス材料の約4倍であった。

### 3.4 アップコンバージョン蛍光特性

Fig. 6に、「YAGLASS」をNd:YAGレーザーで励起したときのアップコンバージョン蛍光特性を示した。Er<sup>3+</sup>イオンによる550 nm

と 660 nm の発光が観察される。また、980 nmLD で励起したときのアップコンバージョン蛍光強度は、550 nm の発光で、熱処理前の約 40 倍に増加していた。

#### 4. おわりに

以上述べたように「YAGGLASS」は、偶然発見された透明結晶化ガラスが基本になってい

る。

結晶の析出によって蛍光特性が大幅に向上する大変ユニークな材料であるが、赤外レーザー光の検出という非常に特殊な用途で使用されているため、あまり一般的ではない。しかし、このようなオリジナル材料の開発は、思いもつかない効果を含んでいる可能性が高く非常に興味深い。