Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 三元系からの Ce:YAG 微結晶含有ガラス-セラミックス複合体の作製

朝日太郎[†]・宮田 剛^{*}・中山 享^{**}

新居浜工業高等専門学校環境材料工学科, 〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町 7-1

^{*} 高知工業高等専門学校機械工学科, 〒783-8508 高知県南国市物部乙 200-1

^{**} 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科, 〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町 7-1

Preparation of glass-ceramic composites containing Ce:YAG microcrystals from Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ ternary system

Taro ASAHI,[†] Tsuyoshi MIYATA^{*} and Susumu NAKAYAMA^{**}

Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College,
7-1 Yagumo-cho, Niihama, Ehime 792-8580, Japan

^{*} Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Kochi College,
200-1 Monobe-Otsu, Nankoku, Kochi 783-8508, Japan

^{**} Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College,
7-1 Yagumo-cho, Niihama, Ehime 792-8580, Japan

The phase equilibrium of glass-ceramic composites prepared by heat-treating Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ ternary system were studied by X-ray diffraction measurement. In this series, it was found that the formation of homogeneous glass or glass-ceramics containing only YAG (Y₃Al₅O₁₂) phase was varied with the starting batch compositions regarded as pseudo-binary (3Y₂O₃·5Al₂O₃)-SiO₂ system. The glass-ceramics samples obtained by adding Ce were colored in semitransparent yellow and the fluorescence was observed around 530 nm by irradiation of blue light. The intensity of fluorescence was increased with increasing the amount of Ce in glass-ceramics samples. White light was observed by combining the fluorescence and the exciting light. By the energy dispersive X-ray spectroscopy, it was found that the amount of Ce existing in glass phase is more than that in YAG crystal phase.

©2015 The Ceramic Society of Japan. All rights reserved.

Key-words : Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ ternary systems, Ce:YAG microcrystal, X-ray diffraction measurement, Energy dispersive X-ray spectroscopy, Scanning electron microscope, Fluorescence spectrum

[Received January 20, 2015; Accepted April 22, 2015]

1. 緒 言

希土類を含有したガラスは蛍光現象をはじめとする種々の光学特性を有しており、レーザーガラス、光ファイバー、光学ガラスなどへの応用事例が報告されている¹⁾⁻³⁾。その中で、Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 三元系ガラスは、酸化物ガラス中で最も高いヤング率を示し、きわめて高い軟化点も有することが知られており、ガラス化範囲、ガラス転移温度、弾性率などの組成依存性に関する研究が報告されている⁴⁾⁻⁸⁾。この Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 三元系に発光イオンとして Ce を添加して作製した原ガラスの熱処理によって Ce:YAG 単一相が析出した結晶化ガラスが得られることが藤田らによって報告されている⁹⁾⁻¹¹⁾。この結晶化ガラスは、青色 LED 光の照射により黄色発光し、透過する青色励起光との混合により白色光が得られ、耐熱性に優れた樹脂フリーの完全無機固体の白色 LED 素子としての利用が期待されている。一方、これとは別に、

村上らは高温における Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 三元系での固相温度を含む状態図の詳細とガラスの性質を明らかにするため、この三元系を 4 つの擬二成分系に分類し、それぞれの系列で得られるガラスの分相や結晶化挙動について詳細に調べている¹²⁾。

本研究では、村上らが報告した擬二成分系列の 1 つである Al_{1.25}Y_{0.75}O₃(3Y₂O₃·5Al₂O₃)-SiO₂ 系の状態図中に、液相とガーネット相の共存領域が存在することに着目して、この系列でのバッチの熱処理において得られる試料の相状態を明らかにすると共に、試料の発光特性、さらに発光元素として微量添加された Ce の試料内での元素分布を調べた。

2. 実 験

出発原料として、Al₂O₃ (大明化学製、純度 99.99%)、Y₂O₃ (日本イットリウム製、純度 99.99%)、SiO₂ (和光純薬製、特級試薬) を用いた。発光元素である Ce の原料には、CeO₂ (信越化学工業製、純度 99.9%) を用いた。所定の化学量論比でバッチ総量が 10 g になるように原料試薬を秤量し、アルミナ製乳鉢で約 30 分混合した後、バッチを白金坩堝に移し、大気

[†] Corresponding author: T. Asahi; E-mail: asahi@mat.niihama-nct.ac.jp

雰囲気下の電気炉中にて $1600^\circ\text{C} \cdot 5\text{h}$ の条件で熱処理を行った。所定時間の熱処理後は、そのまま炉内にて放冷し、試料を作製した。

作製した試料をジルコニア乳鉢にて粉碎した後、粉末 X 線回折 (XRD, リガク, RINT 2100) 測定により相状態を確認した。また、作製した試料を厚さ $0.5 \sim 1.0\text{ mm}$ の板状に加工して両面を鏡面研磨した後、蛍光スペクトル測定 (日本分光, FP-6500) を行った。さらに、析出相の組織観察と試料内の元素分布を、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所, TM-1000) と分析付き走査型電子顕微鏡 (EDS-SEM, 日本電子, JSM-6510LA) により解析した。

3. 結果および考察

村上らの報告に従い、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系を ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) と SiO_2 から成る擬二成分系と見なし、 $x(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ mol% を基本のバッチ組成とした。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系でのガラス化範囲^{4),13)} と $\text{Al}_{1.25}\text{Y}_{0.75}\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 擬二成分系における相平衡図¹²⁾ を参考にして、 1600°C において液相のみが存在する領域から液相とガーネット相が共存する領域間に対応する $x = 50 \sim 60\text{ mol\%}$ で作

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $x(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (100-x)\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ sample.

製される試料の相状態の変化を検討した。なお、発光元素の Ce はバッチ組成に対して外掛けで $0.1 \sim 1.0\text{ mol\%}$ 添加されるように調製した。Ce を $0.1\text{ mol\%}$ 添加して調製したバッチを 1600°C で 5 h 熱処理して作製した試料の XRD パターン測定の結果を図 1 に示す。 $x = 50 \sim 54\text{ mol\%}$ ではハローのみが観測される非晶質状態であるが、 $x = 56\text{ mol\%}$ 付近から結晶相の析出に伴う回折ピークが観測されるようになる。これらの回折ピークはすべて YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 結晶相に帰属されるもので、原料試薬として用いた Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , さらに発光元素源として添加した CeO_2 に帰属される回折ピークは観測されなかった。したがって、この組成系列において結晶相の析出が確認された試料中には YAG 単一相のみが生成していることが判明した。

作製した試料の外観について、図 2 に示した。図中 (A) に示した $50(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ 試料では、薄褐色の透明で目視においても均質なガラス質であったが、(B) に示した $60(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ 試料は薄黄色の半透明試料であり、試料内に Ce:YAG 結晶が生成しているものと推測される。この 2 種類の試料に青色 LED 光を照射した時の発光の様子を図 3 に示した。(A) のガラス質試料では発光現象は観測されないが、(B) の半透明試料では、青色 LED 光の照射により試料は黄色に発光し、青色光との混合によって白色光が得られる様子が観測された。(B) の半透明試料で観測された黄色発光は試料中に生成した Ce:YAG 結晶に起因している

Fig. 2. Appearances of (A) $50(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ and (B) $60(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ samples.

Fig. 3. Photograph of light emission for the (A) $50(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ and (B) $60(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{Ce mol\%}$ samples.

Fig. 4. Fluorescence spectra for $60(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3) \cdot 40SiO_2 \cdot xCe$ mol% sample.

Fig. 6. 530 nm emission efficiency for 460 nm excitation versus x in $(Y_{1-x}Ce)_xAl_5O_{12}$ ceramic powder. Data in figure is intensity of powder to which $60(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3) \cdot 40SiO_2 \cdot xCe$ mol% sample is ground down.

Area point	Phase	Composition / mass%				
		O	Al	Si	Y	Ce
(a)	Crystal	31.6	20.7	—	37.8	—
(b)	Glass	39.8	12.8	17.3	27.9	2.2
(c)	Glass	38.7	14.0	16.6	28.1	2.6

Fig. 5. SEM image and EDX analysis of $60(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3) \cdot 40SiO_2 \cdot 1.0Ce$ mol% sample.

ものと考えられる。

図4には、 $60(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3) \cdot 40SiO_2$ mol%の試料において、Ce添加量を0.1～1.0 mol%で変化させて作製した試料における蛍光スペクトルの強度比を示した。添加するCe濃度の増加に伴いスペクトル強度が大きくなっており、これは試料中に

生成したYAG結晶中のCe濃度が増加したからだと考えられる。また、このCe添加濃度範囲内では、試料の濃度消光は観測されなかった。

$60(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3) \cdot 40SiO_2 \cdot 1.0Ce$ mol%試料のSEM観察と元素分布測定の結果を図5にまとめた。元素分布測定は結晶相領

域 1 箇所とガラス相領域 2 箇所を選択した。この分析結果から算出される各領域における構成元素の割合をみると、Ce は結晶相領域からはほとんど検出されず、多くはガラス相領域に存在していることが判明した。YAG 単結晶を育成する場合、添加する発光元素のイオン半径と固体又は液体に対する分配比(偏析係数)が重要であり、分配比が小さいほど発光元素は母体結晶中へ固溶しにくいことを示している¹⁴⁾。本報告のように、熱処理時に液相(ガラス融液)と固相(YAG 結晶)の共存する状態においては固液界面が存在することになり、発光元素の固体又は液体に対する分配比が生じる。Ce³⁺ は Y³⁺ に比較してイオン半径が大きいため偏析係数は小さくなり、YAG 結晶中へは少量しか固溶できないことが予想される。そのため、バッチに添加した Ce の YAG 結晶中に固溶する量は微量となり、多くは融液中に溶け込んでガラス構成成分となったと考えられる。

Ce 添加量を変化させて作製した Ce:YAG セラミックスの蛍光強度比から、この試料中に析出した YAG 結晶中に固溶している Ce 量を概算することを試みた。図 6 には、著者らが作製した (Y_{1-x}Ce_x)₃Al₅O₁₂ セラミックス焼結体を粉砕した粉末試料における Ce 量と 530 nm における蛍光強度比(励起光: 460 nm) の関係を示した。濃度消光が観測されない $x = 0.05 \sim 0.5$ mol% の範囲においては、添加 Ce 量と蛍光強度比は強い相関関係で一次式に回帰できる。この結果を用いると、本実験での 60(3Y₂O₃·5Al₂O₃)·40SiO₂· x Ce mol% における各試料を粉砕した粉末は、バッチ添加量 $x = 0.1$ の時 0.0475 mol%, $x = 0.5$ の時 0.149 mol%, $x = 1.0$ の時 0.350 mol% の Ce が固溶していると概算できる。この概算値は EDS の検出下限値を下回ることから、結晶相領域の元素分析からは Ce が検出されなかったと考えられる。

4. 結 論

Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 三元系の熱処理により得られるガラス-セラミックス複合体の出発組成による相状態の変化について、X 線回折測定から検討を行った。マトリックス組成を擬二成分系とみなした $x(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3) \cdot (100-x)SiO_2$ mol% ($x = 50 \sim 60$) のバッチを熱処理して作製した試料は、出発組成に

よって均一なガラス質、または YAG (Y₃Al₅O₁₂) 単一相が析出したガラス-セラミックス複合体が生成することが判明した。この三元系に発光元素として Ce を添加して作製した試料は、試料内部に Ce:YAG 結晶相が生成しており、460 nm 青色励起光の照射によって 530 nm 付近の黄色発光が観測され、含有する Ce 濃度とともに蛍光強度も増加した。この Ce:YAG 結晶を含有した試料の元素分布測定から、発光元素として添加した Ce の多くはガラス相中に存在し、結晶相に固溶している量はごく微量であることが合わせて判明した。

謝 辞 本研究を進めるにあたり、分析付き走査型電子顕微鏡を用いた測定で、日本電子株式会社に御世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

References

- 1) T. Izumitani, H. Toritani and H. Kuroda, *J. Non-Cryst. Solids*, **47**, 87-100 (1982).
- 2) M. J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids*, **47**, 117-134 (1982).
- 3) M. Imaoka and T. Yamazaki, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **70**, 115-123 (1962) [in Japanese].
- 4) A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 247-249 (1978).
- 5) A. Makishima and T. Shimohira, *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**, 661-666 (1980).
- 6) M. J. Hyatt and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-283-C-287 (1987).
- 7) J. E. Shelby and J. T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 39-42 (1990).
- 8) S. Tanabe, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 503-506 (1992).
- 9) S. Tanaba, S. Fujita, A. Sakamoto and S. Yamamoto, *Ceram. Trans.*, **173**, 19-25 (2006).
- 10) S. Fujita, A. Sakamoto and S. Tanaba, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **14**, 1387-1391 (2008).
- 11) S. Fujita, Y. Umayahara and S. Tanabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 128-131 (2010).
- 12) Y. Murakami and H. Yamamoto, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **99**, 215-221 (1991) [in Japanese].
- 13) H. Yamamoto, K. Akiyama, T. Hirata and Y. Murakami, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 154-160 (2005) [in Japanese].
- 14) A. Ikesue, *The Review of Laser Engineering*, **30**, 290-296 (2002) [in Japanese].