

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655186

研究課題名(和文)還元性高速焼結法を駆使した透明な欠陥導入セラミックスの創製

研究課題名(英文)Synthesis of Transparent Multifunctional Ceramics by Fast Densification Process

研究代表者

伊藤 暁彦(Ito, Akihiko)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20451635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円、(間接経費) 480,000円

研究成果の概要(和文)：多結晶セラミックスの透明焼結体の合成手法として高速焼結法を提案し、蛍石型関連構造を有するLu系複酸化物において、透明焼結体の合成プロセスを確立することを目的とした。高速焼結法を用いて、Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>透明セラミックスを合成した。得られたLu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>透明セラミックスのXRD図形は、立方晶の欠陥蛍石型構造に指数付けることができたが、電子回折像にはサテライトスポットが観察され、欠陥蛍石構造中の規則構造生成を示唆した。得られた成果は、透光性、結晶構造、イオン伝導性の3つの因子を制御した透明性とイオン伝導性を併せ持つ複合機能セラミックスの創製につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：A novel synthesis route to obtain transparent multifunctional ceramics by using SP S has been proposed. Transparent lutetium niobate (Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>) had a cubic defect-fluorite structure, where Lu and Nb cations randomly occupy the 4a site, and 1/8 of the 8c site for O anion is statistically defective. Such disordering of cations and O defects makes Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> is an interesting multifunctional material. Transparent Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> ceramics had a uniform microstructure and the transmittance at 550 nm reached at 68%. TEM observation suggests the formation of ordered structure in Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> ceramics.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：透明セラミックス 蛍石型結晶構造 イオン伝導体 パイロクロア 放電プラズマ焼結

## 1. 研究開始当初の背景

Luをはじめとする希土類酸化物は、レーザーやシンチレーターなどの光学媒体への応用が期待されるが、融点が 2000 K 以上と高いために単結晶試料の合成が難しい。また、希土類複酸化物セラミックスは、欠陥蛍石型やパイロクロア型の結晶構造を有し、多彩な物性を発現することが期待される。しかし、特に複酸化物系においては、透光性をはじめ詳細な構造や物性は調べられていない。

多結晶透明セラミックスは、多結晶体であっても高い透光性を示すことから、単結晶に代わる光学材料として期待されている。多結晶透明セラミックスは、融点以下の温度で合成することができることから、光学特性と諸特性の関係を併せて調べることができる。これまで、多結晶透明セラミックスの合成方法として、真空焼結法が広く用いられてきたが、特製のナノ粉末を準備する必要があった。一方、放電プラズマ焼結 (SPS: spark plasma sintering) 法は、一軸加圧とパルス電流印加による高速焼結プロセスを特長とし、多結晶透明セラミックスを作製する手法として期待される。これは、短時間の保持時間や低い焼結温度が、焼結過程における粒成長を防ぎ、微細な結晶粒からなる透明体を合成する方法として好適であるためである。SPS 法を用いることで、市販の原料粉末を用いても、優れた透明性を示す多結晶透明セラミックスを合成することができる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、多結晶セラミックスの透明焼結体の合成手法として高速焼結法を提案し、蛍石型関連構造を有する Lu 系複酸化物において、本手法を用いた透明焼結体の合成プロセスを確立、さらに還元性焼結雰囲気を利用して酸素欠損を導入制御することで、高い透光性とイオン伝導性を併せ持つ透明セラミックス焼結体を創製することを目的

とする。また、蛍石型関連構造における規則-不規則転移について調べる。

## 3. 研究の方法

市販の  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HfO}_2$  粉末を所望のモル比に混合し、SPS 装置を用いて焼結した。合成した試料の結晶相は X 線回折装置を用いて評価し、光学特性は紫外可視近赤外分光光度計を用いて評価した。また、合成した試料の微細構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

## 4. 研究成果

はじめに、 $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  透明焼結体の合成プロセスを確立した。SPS 装置を用いて、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉末および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を焼結した。印加圧力、焼結温度、昇温速度、保持時間といった焼結条件の最適化を行い、微細構造が光学的特性に与える影響について明らかにした。

$\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  の結晶構造は、立方晶の欠陥蛍石型構造で指数付けることが出来た。 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を予め固相反応させることにより、 $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  粉末を得た。相対密度はほぼ 100% であった。得られた焼結体の平均粒径は 0.77  $\mu\text{m}$  であった。 $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  焼結体の透過率は、波長 550 nm で 68% に達し、透明な焼結体を得られた。 $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  焼結体の TEM 観察を行ったところ、電子回折像には、サテライトスポットが観察され、欠陥蛍石構造中に規則構造が生成したことを示唆している。

$\text{Lu}_2\text{O}_3$  透明焼結体の光学特性を向上させるため、LiF 添加の効果について調べた。

0.05-0.2 wt% LiF を添加した場合、可視光において特に優れた光学特性を示す  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Lu}_2\text{O}_3$  透明焼結体を得られた。得られた  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Lu}_2\text{O}_3$  透明焼結体は、シンチレーション特性を詳細に評価し、単結晶試料との比較を行った。

今後、 $\text{Lu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  および  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  透明焼結体

については、光学特性やイオン電導性をより詳細に評価していくことで、透光性、結晶構造、イオン伝導性の3つの因子を制御した透明性とイオン伝導性を併せ持つ複合機能セラミックスの創製につながる展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- [1] L. An, A. Ito, T. Goto, Effect of LiF addition on spark plasma sintering of transparent Nd-doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  bodies, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 154–157.
- [2] S. Kurosawa, L. An, A. Yamaji, A. Suzuki, Y. Yokota, K. Shirasaki, T. Yamamura, A. Ito, T. Goto, G. Boulon, A. Yoshikawa, Scintillation properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ceramics in the visible and infrared regions, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61 (2014) 316–319.
- [3] Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, J. Pejchal, M. Sugiyama, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Ito, A. Yoshikawa, T. Goto, Optical and scintillation properties of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  transparent ceramics synthesized by SPS method, *Radiat. Meas.* 55 (2013) 136–140.
- [4] L. An, A. Ito, T. Goto, Transparent  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  bodies prepared by reactive spark plasma sintering and their optical and mechanical properties, *Ceram. Int.* 39 (2013) 383–387.
- [5] L. An, A. Ito, T. Goto, Fabrication of transparent  $\text{Lu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  by reactive spark plasma sintering, *Opt. Mater.* 35 (2013) 817–819.

- [6] A. Fukabori, L. An, A. Ito, V. Chani, K. Kamada, T. Goto, A. Yoshikawa, Scintillation Characteristics of Undoped Single Crystals and Ceramics, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 2594–2600.

〔学会発表〕(計 8 件)

- [1] A. Ito, L. An, T. Goto: Spark Plasma Sintering of Transparent Lutetium Oxides, IUMRS-ICA2014 (招待講演), 2014年8月24日～2014年8月30日, Fukuoka
- [2] A. Ito, L. An, T. Goto: Transparent Luthetium oxides prepared by SPS, ISAC-5 (招待講演), 2013年12月9日～2013年12月12日, Wuhan, China
- [3] T. Goto, L. An, A. Ito: Synthesis of transparent Lu-based oxides by SPS and their optical properties, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 10) (招待講演), 2013年6月2日～2013年6月7日, Coronado, CA
- [4] 伊藤暁彦, 後藤 孝: 放電プラズマ焼結による透明ルテチウム系酸化物の作製、日本学術振興会先進セラミックス第124委員会第142回研究会、2013年4月16日～2013年4月16日、京都大学東京オフィス
- [5] S. Kurosawa, A. Yamaji, A. Suzuki, Y. Yokota, K. Shirasaki, Y. Tomoo, A. Ito, T. Goto, G. Boulon, A. Yoshikawa: Scintillation Properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Transparent Ceramic in the Infra-red Region, 2013年4月15日～2013年4月19日, Shanghai, China

[6] 伊藤暁彦, 安麗瓊, 後藤孝: 放電プラズマ焼結により合成した  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  透明焼結体の微細構造, 日本セラミックス協会 第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013 年 1 月 9 日 ~ 2013 年 1 月 10 日, 仙台国際センター

[7] T. Goto, L. An, A. Ito: Spark Plasma Sintering of Transparent Lu-based Oxides, 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (PM2012) (招待講演), 2012 年 10 月 14 日 ~ 2012 年 10 月 18 日, PACIFICO YOKOHAMA

[8] T. Goto, L. An, A. Ito: Preparation of Transparent Lu-Based Oxide Ceramics by Spark Plasma Sintering, Materials Science & Technology 2012 Conference & Exhibition (MS&T'12) (招待講演), 2012 年 10 月 7 日 ~ 2012 年 10 月 11 日, Pittsburgh, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 暁彦 (Ito, Akihiko)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 20451635