

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420686

研究課題名(和文) 単一分散・球形微粒子を用いた(Y,Gd)2O₃:Tb³⁺透明セラミックの新規作製研究課題名(英文) New fabrication of (Y,Gd)2O₃:Tb³⁺ transparent ceramics using ultrafine monospheres

研究代表者

李 継光 (LI, JIGUANG)

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・主幹研究員

研究者番号：90354381

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：均一沈澱法を用い、110～590nmの平均粒径を有するY/Gd/Tb三元系塩基性炭酸塩の単一分散・球形微粒子の合成に成功した。微粒子の熱分解により得た分散性の良い酸化物粉体を用い、80%の直線透過率を有する透明セラミックを1700度の真空焼結で作製した。CIP成型に比べるとコロイドプロセスで作った成型体はより高い密度と組織均一性を有する。Tb³⁺の545nm緑色発光に対し最適なGd含有量は2at%である。また、層状水酸化物ナノシートを新規前駆体とし、単結晶のような透明セラミックを真空焼結で作製した。大きい結晶子(粒径)がTb³⁺の発光に有利である。Tb³⁺の蛍光寿命は1.5～2.8msであった。

研究成果の概要(英文)：Basic carbonate monospheres with the average diameter well controlled in the wide range of 110-590 nm were successfully synthesized via homogeneous precipitation for the Y/Gd/Tb ternary system. (Y_{0.95}-xGdxTb_{0.05})₂O₃ ceramics with in-line transmittances reaching 80% were then fabricated via vacuum sintering at 1700 deg C of the well-dispersed oxide particles calcined from such monospheres. Colloidal processing produces denser green bodies of higher microstructure uniformity than CIP. The optimal Gd content was determined to be 2 at% for the 545 nm green-emission of Tb³⁺. Besides, with layered hydroxide nanosheets as a new type of precursor, single-crystal like transparent ceramics (transmittance: 80-83%) were also fabricated via vacuum sintering at 1700 degC. It was found that a lower heating rate of vacuum sintering produces ceramics of higher transparency. Tb³⁺ emission improves with increasing crystallite or particle size, and has the fluorescence lifetime of about 1.5-2.8 ms.

研究分野：光機能性セラミック材料

キーワード：球形微粒子 焼結 透明セラミック材料 光物性

1. 研究開始当初の背景

(1) イットリア (Y_2O_3) 系の透明セラミックス材料は高温窓剤、固体レーザー、照明、近赤外線センサー、装甲およびシンチレーションなどに幅広く使われている。高熔点のため、その製造には焼結助剤や 1800 度以上の高温あるいは熱間静水圧プレスが一般的に必要である。

(2) イットリア系透明セラミックスの製造困難には粉体が要因の一つである。今まで使われている粉体が不規則な形状、硬い凝集および幅広い粒度分布などの特徴を持つため、成型体内部の組織や密度分布などは不均一である。

2. 研究の目的

(1) サブミクロンのサイズを有する単一分散・球形 (Y, Gd) $_2O_3$: Tb^{3+}/Eu^{3+} 微粒子の合成および粒径制御

(2) 焼結速度論および焼結機構の解明

(3) 約 80% の高い直線透過率を有する (Y, Gd) $_2O_3$: Tb^{3+}/Eu^{3+} 透明セラミックスの真空焼結製造、励起/発光特性および蛍光減衰速度論の解明

3. 研究の方法

(1) 均一沈殿法を用いて単一分散した (Y, Gd) $_2O_3$: Tb^{3+}/Eu^{3+} 球形微粒子の前駆体である $RE(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ ($RE=Y, Gd, Tb$ および Eu) 塩基性炭酸塩微粒子を合成する。前駆体の仮焼熱分解により酸化物微粒子を得る。尿素沈殿剤および硝酸アンモニウム鉍化剤の濃度調整により先駆体微粒子の平均粒径を制御する。また、低温共沈殿法で合成した $RE_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ ナノシートの仮焼熱分解により (Y, Gd) $_2O_3$: Eu^{3+}/Tb^{3+} の易焼結粉体を作る。

(2) 冷間静水圧成型法 (CIP) およびコロイドサスペンション遠心沈殿法 (CSC) を用いて透明セラミックスの成型体を作る。二種類成型体の微構造や焼結挙動を比較的に調べる。真空焼結で作った高度透明な (Y, Gd) $_2O_3$: Eu^{3+}/Tb^{3+} セラミックスの光物性を紫外/可視分光計および蛍光分光光度計で調べる。

4. 研究成果

(1) 均一沈殿法を用いて ($Y_{0.95-x}Gd_xTb_{0.05}$) $_2O_3$ 緑色蛍光体球形微粒子の合成に成功した (図 1)。硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) をはじめ鉍化剤にし、塩基性炭酸塩前駆体微粒子の平均粒径を $150 \pm 10nm$ から $590 \pm 43nm$ まで拡大した。その鉍化剤は NH_4NO_3 と希土類とのモル比が 1 対 1 まで有効であることが分かった。また、自己種晶成長技術を用い、前駆体微粒子の平均粒径を $630 \pm 57nm$ まで拡大することもできた。発光に対する Gd^{3+} の最適な含有量は

$2at\%$ ($x=0.02$) であることが分かった。 Gd^{3+} の含有量あるいは仮焼温度が高くなると、 $278nm$ 波長に位置する Tb^{3+} の ${}^7F_6-{}^7D_3$ スピン許容遷移の励起強度は低くなる。その原因はホストのバンドギャップが狭くなることである。 $543nm$ に位置する Tb^{3+} イオンの緑色発光は仮焼温度の上昇あるいは粒径の増大と共に強くなる。また、 $543nm$ 緑色発光の蛍光寿命は粒径と仮焼温度の影響を受けて $1.75-2.81ms$ の範囲内で変動する。 Gd^{3+} の含有量、粒径、仮焼温度にかかわらず、開発した球形蛍光微粒子の発光色は CIE 色度図の $(0.32, 0.56)$ に位置する。

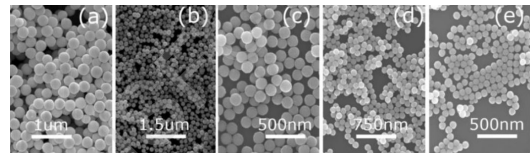


図 1. 単一分散・球形 (Y, Gd) $_2O_3$: Tb/Eu 微粒子の FE-SEM 観察

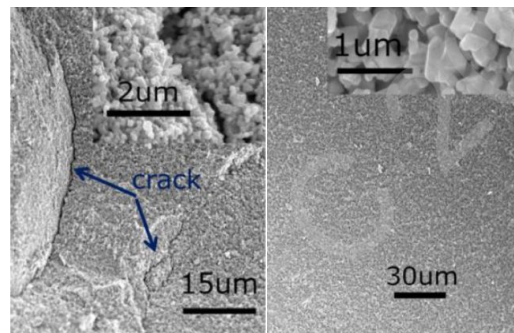


図 2. 200MPa の CIP で作った成型体の不均一焼結 (左) および CSC 成型体の均一焼結 (右)。焼結温度はいずれも 1150 度である。

(2) 単一分散された (Y, Gd) $_2O_3$: Tb^{3+}/Eu^{3+} 酸化物球形微粒子に対し、コロイドプロセッシング (CSC) は CIP より有利であることが分かった。すなわち、CSC 成型体内の組織が均一ですが、CIP 成型体の内部にミクロンから数十ミクロンまでの大きさを有するドメインがある。そのドメインは周りの組織に比べてより高い密度を持つため優先的に焼結する。その結果として焼結するときミクロンサイズの間隙がドメインとマトリックスの間に生じる。このような不均一焼結は透明セラミックスの製造に有害であることを確認した (図 2、左)。逆に、CSC 方法で作った成型体の緻密化は均一であり (図 2、右)、高度透明なセラミックス焼結体を 1700 度/4h の真空焼結で得た。

(3) 7 nm 以下の厚みを有する Y/Eu 二元系の層状水酸化物ナノシート (LRH, $RE_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$, $RE=Y_{0.95}Eu_{0.05}$) の低温沈殿 (~ 4 度) 合成に成功した。層間の NO_3^- 陰イオンは SO_4^{2-} 根で置換できることも分かった。得た SO_4^{2-} 型 LRH ナノシートを 1100 度/4h で仮焼すると分散性の良い RE_2O_3 赤色蛍光粉体になる (比表面積: $\sim 14.8m^2/g$)。 SO_4^{2-} の置換程度および LRH の層状構造の層間

距離は $\text{SO}_4^{2-}/\text{RE}^{3+}$ モル比に依存し、 $R=0.25$ のときに層間の NO_3^- が予想の様に SO_4^{2-} 根で完全に置換できる(電気の中性を保つため、1つの SO_4^{2-} が二個の NO_3^- を置換する)。また、焼結に対する最適な R 値は0.03であることが確認された。LRHナノシートを合成する際の RE^{3+} の濃度は酸化物粉末の特性に大きい影響があることを明らかにした。硬い凝集の少ない粉末に最適な RE^{3+} 濃度は0.05-0.075mol/Lであった。 SO_4^{2-} 根置換はLRHの熱分解過程を著しく影響し、高分散・高焼結活性化酸化物粉末の合成に不可欠であることが分かった。電荷遷移(CT)波長で励起すれば酸化物粉末と透明セラミックスのいずれも Eu^{3+} の~613nm紅色発光($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移)を顕す。だが、透明セラミックスの方がより長い励起波長、より強い励起/発光強度、より短い蛍光寿命を示す。

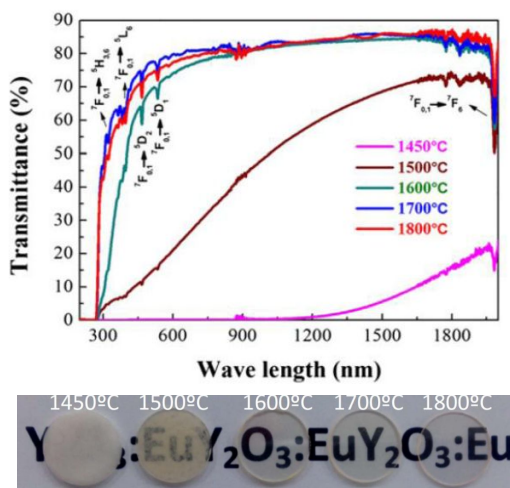


図3. 透明 $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ セラミックスの直線透過率に及ぼす真空焼結温度の影響(上)と焼結体の外観

(4) Eu^{3+} の613nm発光波長で73.6-79.5%の高い直線透過率($\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$ 単結晶の理論透過率の約91.9-99.3%)を有する $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ($x=0.15-0.55$)透明セラミックスを1700度/4hの真空焼結で得た(図3)。1650度での相移転を避けるため、 $x=0.65$ のセラミックスを1625度での真空焼結で作った。その透過率は53.4%であった。粉末特性、焼結速度論および光物性に及ぼす Gd^{3+} 含有量の影響を詳しく調べた。Y/Gd/Eu三元系における Gd^{3+} の含有量が増えるとLRH先駆体の仮焼熱分解で得た酸化物粉末はより軽い凝集、より丸い粒形、より小さい粒径/結晶子径などの特徴を示す。1100-1480度の焼結温度範囲における $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ の緻密化が粒界拡散に支配され、その拡散活性化能は約230kJ/molであった。1100-1400度の範囲において Gd^{3+} ドーパントは焼結緻密化および粒成長を促進することを明らかにした。 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ セラミックスのバンドギャップは x の増大とともに小さくなる。また、粉末のバンドギャップはセラミックスのより著しく大きいことが分かった。電荷遷移(CT)波長で励起すると酸

化物粉末と透明セラミックスのいずれも Eu^{3+} の613nm紅色発光($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移)を示す。 Gd^{3+} ドーピングの効果で Eu^{3+} の発光は強く、蛍光寿命は短くなる。

(5) 発光色が制御された $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0-0.04$)透明セラミックスの真空焼結作製に成功した(1700度/4h、図4)。得た透明焼結体は Eu^{3+} の613nm発光波長($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移)で~73-76%の直線透過率を有する。熱力学計算によると、 Tb^{3+} の酸化によりできた Tb^{4+} イオンは $\sim 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中で ~ 394 度以上に加熱すると Tb^{3+} に戻る。 $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ 透明セラミックスの励起スペクトルに Tb^{3+} イオンのスピン禁制遷移バンド(高スピン状態、 $\sim 323\text{nm}$)がスピン許容遷移バンド(低スピン状態、 ~ 303 と 281nm)とともに確認された。励起波長が270nmから323nmまで移動すると発光全体のCIE色度座標は変わらないですが、 Eu^{3+} と Tb^{3+} の発光は強くなる。作った $(\text{Y}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{O}_3$ 透明セラミックスは Tb^{3+} イオンの典型的な544nm綠色発光($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 遷移)を示すことがわかった。 Tb^{3+} イオンのスピン禁制遷移バンドのピーク波長を励起波長とし、 Tb^{3+} から Eu^{3+} への高効率エネルギー移転を利用し、 Eu^{3+} ドーパントの量を増やすことで $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ 透明セラミックスの発光色を黄綠色から赤いオレンジ色まで精密に制御することができた。 Eu^{3+} の発光が最大であるとき($x=0.02$)の Tb^{3+} から Eu^{3+} までのエネルギー移転効率は $\sim 85.3\%$ という高い値であった。 Eu^{3+} の量が増えると、 Tb^{3+} の544nm綠色発光および Eu^{3+} の613nm紅色発光の蛍光寿命は共に短くなることも分かった。

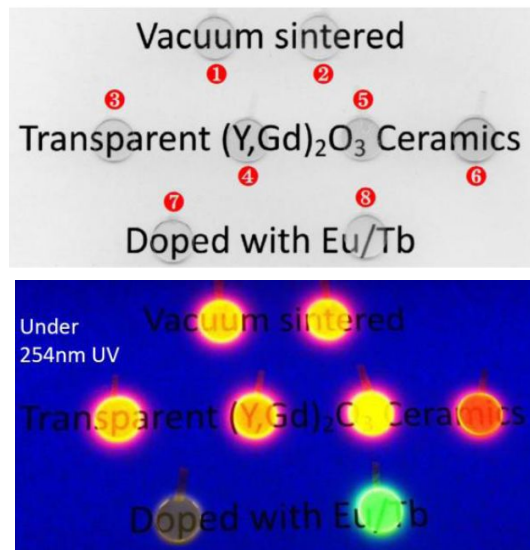


図4. 1700度/4hの真空焼結で作った $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Tb}/\text{Eu}$ 透明セラミックスの外観(上)と254nm UV照射下の多色発光の様相(下)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

J. Li, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Sun, Room-temperature fluorination of

layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to fluoride nanocrystals and elucidation of down-/up-conversion photoluminescence, *Materials & Design*, 査読有、112巻、2016、207-216
DOI:10.1016/j.matdes.2016.09.055

S. Huang, J.-G. Li, X.J. Wang, Q. Zhu, X.D. Sun, Controlled synthesis and the effects of Gd³⁺ substitution, calcination, and particle size on photoluminescence of (Y_{0.95-x}Gd_xTb_{0.05})₂O₃ green phosphor spheres, *Chemical Engineering Journal*, 査読有、306巻、2016、322-329
DOI:10.1016/j.cej.2016.07.078

X.J. Wang, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Sun, Photoluminescence of (La,Eu)₂O₂SO₄ red-emitting phosphors derived from layered hydroxide, *Journal of Materials Research*, 査読有、31巻、2016、2268-2276
DOI:10.1557/jmr.2016.185

X.L. Wu, W.G. Liu, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Li, X.D. Sun, Sulfate exchange of the nitrate-type layered hydroxide nanosheets of Ln₂(OH)₅NO₃·nH₂O for better dispersed and multi-color luminescent Ln₂O₃ nanophosphors (Ln=Y_{0.98}RE_{0.02}, RE=Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm), *Nanoscale Research Letters*, 査読有、11巻、2016、328
DOI:10.1186/s11671-016-1544-0

X.J. Wang, J.-G. Li, M.S. Molokeev, Q. Zhu, X.D. Li, X.D. Sun, Layered hydroxyl sulfate: Controlled crystallization, structure analysis, and green derivation of multi-color luminescent (La,RE)₂O₂SO₄ and (La,RE)₂O₂S phosphors (RE=Pr, Sm, Eu, Tb, and Dy), *Chemical Engineering Journal*, 査読有、302巻、2016、577-586
DOI:10.1016/j.cej.2016.05.089

Z.H. Wang, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Li, X.D. Sun, Sacrificial conversion of layered rare-earth hydroxide (LRH) nanosheets into (Y_{1-x}Eu_x)PO₄ nanophosphors and investigation of photoluminescence, *Dalton Transactions*, 査読有、45巻、2016、5290-5299
DOI:10.1039/c5dt01983d

Z.H. Wang, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Li, X.D. Sun, Hydrothermal conversion of layered hydroxide nanosheets into (Y_{0.95}Eu_{0.05})PO₄ and (Y_{0.96-x}Tb_{0.04}Eu_x)PO₄

(x=0-0.10) nanocrystals for red and color-tailorable emissions, *RSC Advances*, 査読有、6巻、2016、22690-22699
DOI:10.1039/c6ra00434b

B. Lu, J.-G. Li, X.D. Sun, Y. Sakka, Fabrication and characterization of transparent (Y_{0.98-x}Tb_{0.02}Eu_x)₂O₃ ceramics with color-tailorable emission, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有、98巻、2015、3877-3883
DOI:10.1111/jace.13834

X.J. Wang, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Sun, Direct crystallization of sulfate-type layered hydroxide, derivation of (Gd,Tb)₂O₃ green phosphor, and photoluminescence, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有、98巻、2015、3236-3242
DOI:10.1111/jace.13752

S. Huang, J.-G. Li, N. Chen, Y. Zhang, Size-dependent luminescence behavior of (Y,Gd,Tb)₂O₃ monodispersed spherical green phosphors, *Integrated Ferroelectrics*, 査読有、160巻、2015、70-76
DOI:10.1080/10584587.2015.1033917

B. Lu, J.-G. Li, T.S. Suzuki, H. Tanaka, X.D. Sun, Y. Sakka, Effects of Gd substitution on sintering and optical properties of highly transparent (Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})₂O₃ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有、98巻、2015、2480-2487
DOI:10.1111/jace.13627

Q. Zhu, J.-G. Li, X.D. Li, Y. Qi, X.D. Sun, [(Y_{1-x}Gd_x)_{0.95}Eu_{0.05}]₂(OH)₅NO₃·nH₂O (0≤x≤0.50) layered rare-earth hydroxides: exfoliation of unilamellar and single-crystalline nanosheets, assembly of highly oriented and transparent oxide films, and greatly enhanced red photoluminescence by Gd³⁺ doping, *RSC Advances*, 査読有、5巻、2015、64588-64595
DOI:10.1039/C5RA09784C

Q. Zhu, M. Xiong, J.-G. Li, W.G. Liu, Z.H. Wang, X.D. Li, X.D. Sun, (Y,Tb,Eu)₂O₃ monospheres for highly fluorescent films and transparent hybrid films with color tunable emission, *RSC Advances*, 査読有、5巻、2015、36122-36128
DOI:10.1039/C5RA04665C

Q. Zhu, Z.X. Xu, J.-G. Li, X.D. Li,

Y. Qi, X.D. Sun, Hydrothermal-assisted exfoliation of Y/Tb/Eu ternary layered rare-earth hydroxides into tens of micron-sized unilamellar nanosheets for highly oriented and color-tunable nano-phosphor films、Nanoscale Research Letters、査読有、10巻、2015、132

DOI:10.1186/s11671-015-0828-0

X.L. Wu, J.-G. Li, Q. Zhu, W.G. Liu, J. Li, X.D. Li, X.D. Sun, Y. Sakka, One-step freezing temperature crystallization of layered rare-earth hydroxide ($\text{Ln}_2(\text{OH})_9\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nanosheets for a wide spectrum of Ln (Ln=Pr-Er and Y), anion exchange with fluorine and sulfate, and microscopic coordination probed via photoluminescence、Journal of Materials Chemistry C、査読有、3巻、2015、3428-3437

DOI:10.1039/C4TC02681K

B. Lu, J.-G. Li, T. S. Suzuki, M. Estili, W. G. Liu, X. D. Sun, Y. Sakka, Controlled synthesis of layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to highly transparent $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ceramics、Journal of the American Ceramic Society、査読有、98巻、2015、1413-1422

DOI:10.1111/jace.13488

X.J. Wang, J.-G. Li, Q. Zhu, X.D. Sun, Sulfate-ion pillared layered hydroxide of $\text{Eu}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: Controlled hydrothermal processing, thermal decomposition, and photoluminescence、Key Engineering Materials、査読有、633巻、2015、98-102

DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.633.98

[学会発表](計 4 件)

J.-G. Li, S. Huang, Q. Zhu, Controlled Synthesis and Photoluminescent Properties of $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.05})_2\text{O}_3$ Green Phosphor Spheres、12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII)、2016年10月14-19日、長沙(中国)

J.-G. Li、Y. Sakka、X.D. Sun、Multi-Color-Emitting Phosphors Based on Gadolinium Aluminate Garnet、6th International Congress on Ceramics (ICC6)、2016年8月21-25日、Dresden (ドイツ)

J.-G. Li、Y. Sakka、X.D. Sun、Powder

engineering for highly transparent rare-earth sesquioxide ceramics、11th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent ceramics for Photonic Applications、2015年11月30日-12月4日、徐州(中国)

J.-G. Li、B. Lu、Y. Sakka、X.D. Sun、Single-crystal-like $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu/Tb}$ transparent ceramics: novel fabrication and optical functionalities、The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 11)、2015年8月30日-9月4日、Jeju(韓国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李 継光 (LI, Jiguang)

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・主幹研究員

研究者番号：90354381

(3) 連携研究者

目 義雄 (SAKKA, Yoshio)

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・NIMS 招聘研究員

研究者番号：00354217