

氏 名	LU Bin
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 7525 号
学位授与年月日	平成 27 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理工質科学研究科
学 位 論 文 題 目	

Development of Highly Transparent Y_2O_3 -Based Ceramics via Advanced Powder Processing Technique

(先端粉体プロセスによる高透光性 Y_2O_3 系セラミックスの開発)

主 査	筑波大学教授	工学博士	目 義雄
副 査	筑波大学教授	工学博士	迫田 和彰
副 査	筑波大学教授	理学博士	関口 隆史
副 査	筑波大学准教授	工学博士	谷本 久典
副 査	物質・材料研究機構 主幹研究員	PhD	李 継光

論 文 の 要 旨

Polycrystalline transparent ceramics as one of the important functional materials have extensive applications in various areas. By properly doping with activator ions, transparent ceramic scintillators may be attained by employing advanced powder processing and ceramic sintering techniques. Transparent $Y_{1.34}Gd_{0.6}Eu_{0.06}O_3$ ceramic with the transparency of 72.8% at the wavelength of 610 nm was the first commercialized polycrystalline scintillator used in medical x-ray detectors by General Electric Company. Despite previous works on Y_2O_3 -based ceramic scintillators in the past decade, high transparency in the visible-light region is still difficult to achieve. Vacuum sintering is a cost-effective technique for fabricating transparent ceramics but requires sinterable powders.

The main objective of this thesis is to highlight the applicability of powder processing technique for fabricating highly transparent Y_2O_3 -based ceramics via vacuum sintering and to reveal the underlying mechanisms of particle formation, sintering behavior and optical performance. The readily sinterable oxide powders with significantly reduced hard agglomeration made in this work are successfully densified into highly transparent ceramics with fairly small grain size, which can be applied in various optical and thermodynamic fields. The following is the accomplishment of this thesis –

Ammonium hydrogen carbonate precipitation route for yielding red $(Gd,Ln)_2O_3:Eu$ ($Ln=Y, Lu$) phosphors and transparent $Y_2O_3:Eu$ ceramics: Synthesis of $(Gd_{0.95-x}Ln_xEu_{0.05})_2O_3$ ($Ln=Y$

and Lu, $x=0-0.95$) phosphor particles via ammonium hydrogen carbonate (AHC) precipitation has been systematically studied. Different nucleation kinetics exists in the Gd-Y-Eu and Gd-Lu-Eu ternary systems ($Y^{3+} < Gd^{3+} < Eu^{3+} < Lu^{3+}$), which leads to various morphologies and particle sizes of the precipitated precursors. The resultant oxide powders are ultrafine, narrow in size distribution, well dispersed and rounded in particle shape. Lattice parameters of the two kinds of oxide solid solutions linearly decrease at a higher Y^{3+} or Lu^{3+} content. Both the two phosphors exhibit typical red emissions at ~ 613 nm and their charge transfer bands blue shift at a higher Y^{3+}/Lu^{3+} concentration. PL/PLE intensities and external quantum efficiency are found to decrease with increasing x . Elevated calcination temperature enhances the PL intensity and the external quantum efficiency but lowers the lifetime of the phosphors. Transparent $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ ceramics with the transmittance of 22.8-60.9% at the wavelength of 613 nm Eu^{3+} emission was fabricated by further optimized parameter for particle synthesis. However, low AHC content induced a cationic component deviation for Y/Eu binary system albeit led to a higher transparency.

Synthesis of LRH nanosheets leading to highly transparent $Y_2O_3:Eu$ ceramics: Layered rare-earth hydroxide $(Ln_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O, Ln=Y_{0.95}Eu_{0.05})$ nanosheets for the Y/Eu binary system, with the interlayer NO_3^- exchangeable with SO_4^{2-} , have been synthesized via chemical precipitation at the freezing temperature of ~ 4 °C. Calcining the sulfate derivative at 1100 °C for 4 h produces well dispersed and readily sinterable $Y_2O_3:Eu$ red phosphor powders that can be densified into highly transparent ceramics via vacuum sintering at the relatively low temperature of 1700 °C for 4 h (average grain size ~ 14 μm ; in-line transmittance $\sim 80\%$ at the 613 nm Eu^{3+} emission). The extent of SO_4^{2-} exchange and the interlayer distance of LRH are both affected by the SO_4^{2-}/Ln^{3+} molar ratio (R), and an almost complete exchange is achievable at $R=0.25$. The Ln^{3+} concentration for LRH synthesis affects properties of the resultant oxides, and hard agglomeration has been significantly reduced at the optimized Ln^{3+} concentration of 0.05-0.075 mol/L. Sulfate exchange significantly alters the thermal decomposition pathway of LRH, and was demonstrated to be essential to produce well dispersed and highly sinterable oxide powders. Slower heating in the ramp stage of vacuum sintering benefits optical quality of the final ceramic and the optimal sintering temperature is 1700 °C. Both the oxide powders and transparent ceramics exhibit the typical red emission of Eu^{3+} . Red-shifted CT band center, stronger excitation/emission, and shorter fluorescence lifetime were, however, observed for the transparent ceramic bodies.

Effects of Gd substitution on sintering and optical properties of highly transparent $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ ceramics: Highly transparent $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})_2O_3$ ($x=0.15-0.55$) ceramics were fabricated by vacuum sintering with the in-line transmittances of 73.6-79.5% at 613 nm, while the $x=0.65$ ceramic undergoes a phase transformation at 1650 °C and has a transparency of 53.4% at the lower sintering temperature of 1625 °C. The effects of Gd^{3+} substitution for Y^{3+} on the particle properties, sintering kinetics and optical performances of the materials were systematically studied. Wet chemical precipitation and sulfate-ion exchange yielded LRH nanosheets of the ternary Y-Gd-Eu system and their interlayer

distances were significantly affected by the combined factors of layer charge density, hydrogen bonding and geometry of the interlayer anions. Calcining the LRH precursors yielded rounded oxide particles and the particle/crystallite size slightly decreases along with increasing Gd^{3+} incorporation. In the temperature range of 1100-1480 °C, the sintering kinetics of $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ is mainly controlled by grain boundary diffusion with similar activation energies of ~230 kJ/mol. The bandgap energies of the $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ceramics generally decrease with increasing x . Gd^{3+} incorporation enhances the photoluminescence and shortens the fluorescence lifetime of Eu^{3+} .

Fabrication of transparent $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Tb},\text{Eu}$ ceramics with color-tunable emission: Transparent $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0-0.04$) ceramics with color-tunable emission have been successfully fabricated by vacuum sintering. These ceramics have the in-line transmittances of ~73-76% at 613 nm. Thermodynamic calculation indicates that the Tb^{4+} ions in the starting oxide powder can essentially be reduced to Tb^{3+} under $\sim 10^{-3}$ Pa when the temperature is above ~394 °C. The photoluminescence excitation spectra of the transparent $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ceramics exhibit one spin-forbidden (high-spin, HS) band at ~323 nm and two spin-allowed (low-spin, LS) bands at ~303 and 281 nm. Improved emissions were observed for both Eu^{3+} and Tb^{3+} by varying the excitation wavelength from 270 to 323 nm, without notably changing the color coordinates of the whole emission. With increasing Eu^{3+} incorporation, the emission color of the $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ceramics can be precisely tuned from yellowish green to reddish orange via the effective energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} . At the maximum Eu^{3+} emission intensity ($x=0.02$), the ceramic shows a high energy transfer efficiency of ~85.3%. The fluorescence lifetimes of both the 544 nm Tb^{3+} and 613 nm Eu^{3+} emissions were found to decrease with increasing Eu^{3+} concentration.

審 査 の 要 旨

[批評]

透光性セラミックスは単結晶に比べて、製造コストが低く、ドーパントの添加量も増すことができ、大きなサイズの試料や大量生産、ネット成形が可能などの特徴を有するため、活発な研究がなされている。通常、ホットプレスや等方加圧焼結などの加圧焼結を利用するか、無加圧焼結でも高温や長時間加熱が必要とされているが、製造の観点から無加圧で低温あるいは短時間焼結が望まれている。 Y_2O_3 系透光性セラミックスは、レーザーホスト材料、放電ランプ用材料、半導体製造装置のプラズマ監視用耐食窓材料などに利用あるいは利用が検討されている。最初に実用化されたシンチレーター用透光性セラミックス $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$ は、610nm での直線透過率は 72.8% であり、これは 1850°C、水素中焼結により作製された。本論文は、高品質単結晶 Y_2O_3 の 610nm での直線透過率 81% を目標に、粉末調整法の高度化を通して真空焼結による Y_2O_3 系高透光性セラミックスの作製、シンチレーター用材料としての Gd 置換効果、色調整のための Tb 置換効果を詳細に検討した結果をまとめたものである。

無加圧焼結により低温、短時間で透光性セラミックスを作製するためには、凝集が少なく、パッキング密度の高い微粒子の作製が必須である。Lu Bin 氏は、希土類炭酸塩前駆体および層状希土類水酸化物

前駆体の調整法の精密化を通して Y_2O_3 系微粒子を作製し、真空焼結挙動を検討している。希土類炭酸塩前駆体から作製した $(\text{Gd}_{0.95-x}\text{Ln}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}$ and Lu , $x=0-0.95$) 系微粒子は、蛍光体としては優れた特性を有していたが、真空焼結による 610nm での直線透過率は 60.9%であり、また陽イオン組成の均一性に問題があるため、目標の Y_2O_3 系高透光性セラミックスの作製には不適切であった。そこで、層状希土類水酸化物前駆体の高度化による Y_2O_3 系微粒子の調整を行っている。まず、4℃という低温で層状希土類水酸化物を合成することで、膜厚がナノサイズのナノシート状前駆体を作製した。つぎに、層間の硝酸基を硫酸基に一部置換することで、1100℃、4 時間の仮焼により、凝集の少ない Y_2O_3 系微粒子の作製に成功した。このようにして作製した $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 微粒子成形体は、1700℃、4 時間の真空焼結により 610nm での直線透過率 80%を達成した。また、シンチレーター材料としての応用の観点から、 $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ ($x=0.15-0.55$) において、Gd 置換効果による粉体特性、焼結挙動、透光性、発光特性を詳細に検討し、優れた特性の $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 系高透光性セラミックスを開発した。さらに、 $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0-0.04$) 系高透光性セラミックスを作製し、黄緑から赤身がかかったオレンジ色に色調整が可能な透光性セラミックスを創製することに始めて成功した。

これらの成果は、単結晶の直線透過率に匹敵する Y_2O_3 系高透光性セラミックスの実用化に大きく貢献することは勿論のこと、無加圧焼結による高透光性セラミックス作製のための微粒子調整を中心とした微粒子プロセスの高度化に大きな指針を与えたものであり、高く評価できる。

〔最終試験結果〕

平成27年6月 15 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。