

液相法合成に基づく多元系酸化物の 低散乱セラミックス製作と組成制御の基盤技術開発

大阪大学 レーザー科学研究所 藤岡加奈

Development of Basic Fabrication Technology of Ceramics with Reduced Light Scattering and Composition Control of Multi-Element Oxides using Liquid Phase Synthesis Method

Kana Fujioka

Institute of Laser Engineering, Osaka University

新規シンチレータ材料であるセリウム添加ストロンチウムハフネイト(Ce:SrHfO₃ [Ce:SHO])では、高効率で高速のシンチレーション応答(20 ns程度の短い蛍光寿命)が期待できる^{1,2)}。SHOは高融点(> 2500 °C)で分解溶融型化合物であるため、透明セラミックス製作技術の開発が望まれている。粒子材料粉体の製作には燃焼合成法と固相反応法を用いた。燃焼合成法では800 °CでSHO相が得ることができるが、粒子径が100 nm以下と非常に小さいためにセラミックスの透明化には不向きであることが分かった。一方、固相反応法では、1200 °Cで2時間焼成した粉体の粒子径は100~200 nmであった。後者の粉体を用いることによって、これまで報告されているセラミックスの透光性³⁾を大きく上回る透過率30%のセラミックが得られた。

Next-generation scintillator material, Cerium-doped Strontium Hafnate (Ce:SrHfO₃, abbreviated as Ce:SHO) is expected to have a capability of efficient and fast scintillation response. Because SHO is a incongruent-melting compound and has a very high melting temperature, the development of fabrication technology of Ce:SHO transparent ceramic is desired. I tried to fabricate the Ce:SHO nano-powders by a combustion synthesis method and a solid-state reaction method. Using the combustion synthesis method, SHO phase appeared at 800 °C, but the particle size was less than 100 nm which was not suitable for producing transparency ceramics. In the case of solid-phase reaction method, the powder calcined at 1200 °C for 2 hours has a size of 100-200 nm. The fabrication of transparent ceramics was succeeded using powders fabricated by the latter method. The transmittance of ceramics was 30% which is much higher than that previously reported.

1. はじめに

酸化物セラミックスに関しては、単結晶に匹敵する透明度が実現されている材料もあり、単結晶育成が適用しにくい分解溶融型化合物や高融点材料、ならびに組成比を任意に制御した多元系化合物の透明セラミック化への期待が大きい。また、光機能材料については、発光イオンの高濃度添加、共添加した複数のイオン間のエネルギー移乗を活用した高効率発光など、高性能化を目指したセラミックス技術の活用が望まれている。透明セラミックス製作の手法は、固相法と液相法に大別できる。固相法は、素粉末の混合物を成形・焼結

する簡便な手法であるが、不均質や異相発生が問題となる。一方、液相法では、所望の組成の化合物を予め化学合成し、比較的低温で微結晶粉体を製作した後に成形・焼結するために、単結晶と同等の性能のセラミックが得られやすい。

本研究では、新規シンチレータ材料として期待される Ce:SrHfO₃ (Ce:SHO)^{1,2)}に着目した。この材料は、高 Z の Hf を含むことから放射線感度が高く、高速応答 (20 ns 程度の短い蛍光寿命) が期待できる反面、融点が 2500 °C を超えるために単結晶育成が困難である。そこで、燃焼合成法^{3,4)} (液相法) と固相反応法^{5,6)} で製作した粉体を用いて透光性セラミックス製作を試みた。

2. 実験方法

2.1 液相法による材料粉体の合成

セラミックスの透明化には粒子径が 200 から 300 nm で凝集が弱く、単相ではあるが結晶化度が高すぎない粉体を用いることが望ましい。そのような粉体を製作するため、燃焼合成法と固相反応法を用いて Ce:SHO 粉体の製作を行った。

燃焼合成法は、化学量論比に基づいてテトラ-*t*-ブトキシハフニウム (Hf(O-*t*-C₄H₉)₄) と酢酸 (CH₃COOH) 水、酢酸ストロンチウム (Sr(CH₃COO)₂ · 0.5H₂O) とクエン酸 (C₆H₈O₇)、硝酸セリウム (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) 水溶液を混合し、エバポレーターを用いて 65 °C で還流し前駆体を得た。一方、固相反応法では、酸化ハフニウム (HfO₂)、炭酸ストロンチウム (SrCO₃)、炭酸セリウム (Ce(CO₃)₃ · 8H₂O) をシュウ酸 (C₂H₂O₄) とイソプロピルアルコール (C₃H₈O) とともに脱泡攪拌機を用いて混合した後、60 °C で乾燥し前駆体を得た。得られたそれぞれの前駆体の熱分析を行ない、X 線回折装置 (XRD) による粉体の結晶性観察、電子顕微鏡 (SEM) による粒子径評価を行い、セラミックス焼結に適した焼成温度と時間を調べた。

2.2 セラミックス製作

スリップキャスト法で成形体を製作した。上記の方法で製作した Ce:SHO 粉体を分散剤と共にエタノールに混合し、ジェットミルを用いて凝集解離処理を行なった懸濁液をスラリーとした。スラリーにバンダーを添加し石膏型に流し込み、固化、乾燥した成形体を石膏型から外し、添加した有機物 (分散剤、バインダー) を除去するために大気中で 800 °C - 100 時間の脱脂を行った。脱脂した成形体を真空雰囲気炉で 2 × 10⁻³ Pa まで真空引きし、100 °C / 時間で昇温し、1785 °C で 100 時間焼結した。

3. 結果と考察

3.1 材料粉体の組成・粒状の評価

燃焼合成法と固相反応法で得られた前駆体の熱分析結果をそれぞれ Fig.1 に示す。燃焼合成法ではアルコキシドを材料に用いるため、固相反応法に比べ 400 °C から 500 °C にかけて有機物分解による大きな発熱ピークと重量の減少が見られた。また、Ce:SHO への相変化は、固相反応法では 1100 °C 以上であると思われるが、燃焼合成法ではそれより 300 °C 以上低い 800 °C 程度であった。

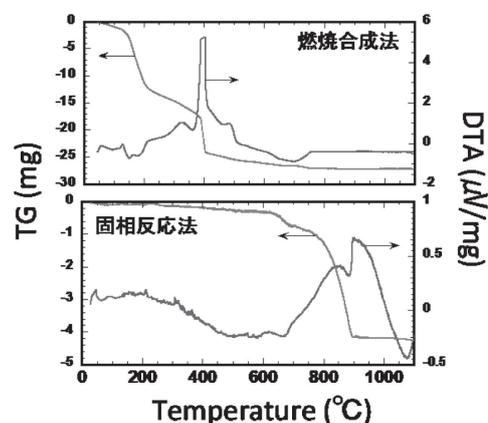


Fig.1 Thermal analysis results of Ce:SrHfO₃ precursors.

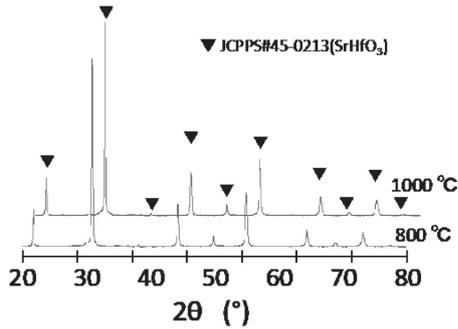


Fig.2 X-ray diffraction patterns of precursor powders synthesized by combustion method calcined at different temperatures.

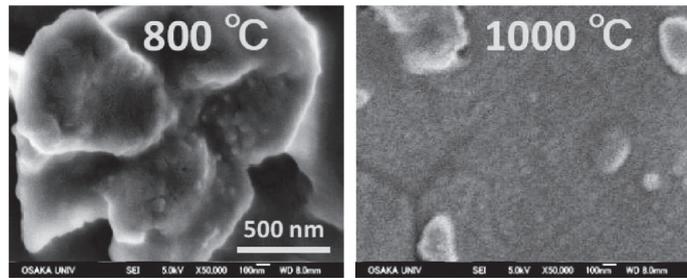


Fig.3 SEM images of precursor powders synthesized by combustion method calcined at different temperatures.

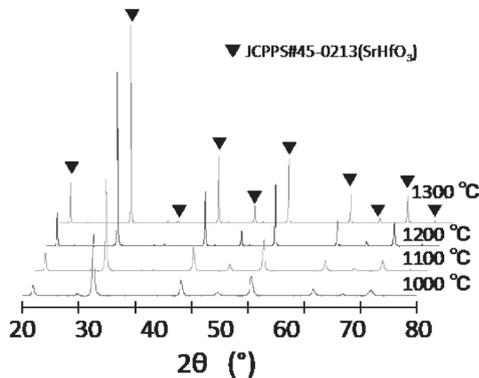


Fig.4 X-ray diffraction patterns of precursor powders synthesized by solid-phase reaction method calcined at different temperatures.

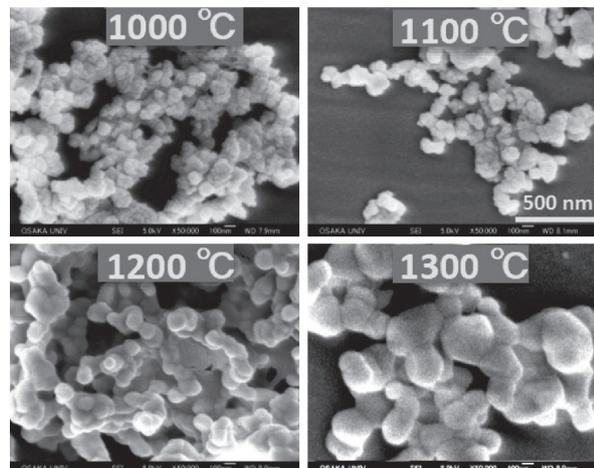


Fig.5 SEM images of precursor powders synthesized by solid-phase reaction method calcined at different temperatures.

熱分析の結果より燃焼合成法で合成した前駆体を 800 °C で 2 時間、1000 °C で 2 時間で大気焼成した。得られた粉体の XRD パターンと SEM 像をそれぞれ Fig. 2、Fig.3 に示す。Fig.2 に示すように 800 °C で既に他相の析出もなく JCPPS カードの SrHfO₄ のピークパターン(#45-0213)とよく一致した。また、ピーク強度が 800 °C と 1000 °C でほぼ同等であることから低温度で結晶化が進んでいると考えられる。粒子径は、Fig.3 の SEM 像より 800 °C では一次粒子径が 100 nm 以下で強く凝集しており、1000 °C では粒子内に粒界が存在し、すでにセラミック化が始まっていることが分かった。Fig.4 には固相反応法による粉体の XRD を示す。前駆体を大気焼成した条件は、1000 °C で 4 時間、1100 °C で 4 時間、1200 °C で 4 時間、1300 °C で 4 時間である。それぞれの焼成条件に対応する SEM 像を Fig.5 に示す。Fig.4 より、1000 °C ですでに他相の析出もなく SrHfO₃ 相になっているが、燃焼合成法で製作した粉体にくらべピーク強度が低いことが分かる。また、1100 °C と 1200 °C での強度差が大きく、その間で急激に結晶化が進むものと思われる。また、Fig.5 の SEM 像からも 1100 °C までは一次粒子径が 100 nm 程度で凝集が少ないが、それ以上では温度とともに粒子成長、凝集が進み、粒子径は 1200 °C では 100~200 nm、1300 °C では 200~300 nm であり、1300 °C では結晶面も現れている。

次に焼成時間による粒子径の変化を調べた。Fig.6 に温度が 1200 °C で 2 時間と 12 時間焼成した粉体の SEM 像を示す。Fig.5 の左下の 4 時間も含め比べると時間が長くなっても粒子径はあまり変化がなく凝集が進むことが分かった。この結果より、セラミックスの焼結に適した粉体を焼成するためには、2 時間程度が良いと思われる。

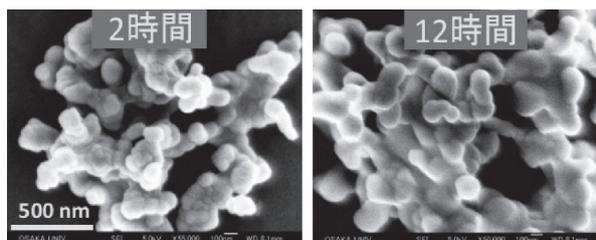


Fig.6 SEM images of precursor powders synthesized by solid-phase reaction method calcined at different duration.

3.2 セラミックスの透光性

固相反応法で合成した前駆体を 1200 °C - 2 時間焼成して得られた粉体を用いて焼結したセラミックスの両端面を鏡面研磨した写真を Fig.7 に示す。また、透過率を測定した結果を Fig.8 に示す。透過率は 30% を越えており、これまでに報告されている Ce:SrHfO₃ セラミックスと透過率が 1% 程度あるのに比べ⁶⁾、大きく向した。

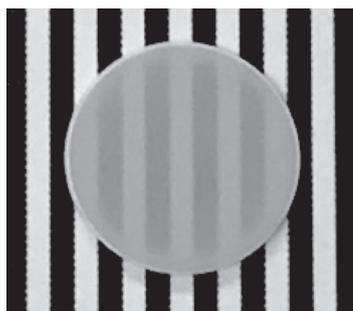


Fig.7 Photograph of SrHfO₃ ceramic.
11 mm^φ × 1.1 mm^t

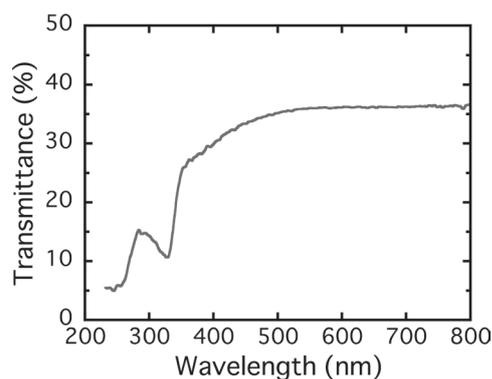


Fig.8 Transmission spectrum of SrHfO₃ ceramic.

4. まとめ

融点が高く単結晶育成が困難な新規シンチレータ材料 Ce:SHO を透明セラミック化するための粒子製作を燃焼合成法、固相反応法により行った。燃焼合成法では 800 °C で SrHfO₃ 相が得ることができ、粒子径が 100 nm 以下と非常に小さくセラミックスの透明化には不向きであることが分かった。一方、固相反応法では 1200 °C で 2 時間焼成した粉体は、粒子径が 100 から 200 nm であった。後者の粉体をスリップキャスト法で成形し、1785°C で 100 時間真空焼結することで、透過率 30% のセラミックスが得られた。この透明度は、これまでに報告されている Ce:SHO セラミックスの透光性⁶⁾を大きく上回っている。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) V. Loef, M. Higgins, J. Glodo, C. Brecher, A. Lempicki, V.Venkataramani, W. Moses, E. Derenzo, and S. Shah, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 54, 741 (2007).
- 2) M. Nikl, P. Bohacek, B. Trunda, V. Jary, P. Fabeni, V. Studnicka, R. Kucerkova, and A. Beitlerova, *Opt. Mater.*, 34, 433 (2011).
- 3) D. H. Kim, D. J. Lee, J. W. Park, and Y. S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13, 1845 (2013).
- 4) H. Retot, A. Bessiere, A Kahn-Harari, and B. Viana, *Opt. Mater.*, 30, 1109 (2008).
- 5) V. Loef, Y. Wang, S.R. Miller, C. Brecher, W.H. Rhodes, G. Baldoni, S. Topping, L. Helmut, K.S. Vinod, and S.S. Kanai, *Opt. Mater.*, 33, 84 (2010).
- 6) H. Chiba, S. Kurosawa, K. Harata, R. Murakami, A. Yamaji, Y. Ohashi, J. Pejchal, K. Kamada, Y. Yokota, and A. Yoshikawa, *Rad. Meas.*, 90, 287 (2016).