

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360340

研究課題名(和文) 傾斜鏡型浮遊帯域法による大口径化技術の新規シンチレータ結晶への応用

研究課題名(英文) Application of technique for growth of large crystal by tilting mirror type floating zone method

研究代表者

綿打 敏司 (WATAUCHI, Satoshi)

山梨大学・医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30293442

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：キセノンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯溶融法によりPr添加Lu₃Al₅O₁₂(PrLuAG)結晶の育成を行った。加熱光源をハロゲンランプから変更することで育成結晶の長尺化に成功した。育成結晶のシンチレーターとしての光学特性はハロゲンランプを光源として育成した結晶や量産法のCZ法で育成した結晶と同等であったことに加えて育成結晶の結晶性は同等以上であった。ただ、育成結晶にはクラックが多数見られたことから、その抑制が必要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Pr doped Lu₃Al₅O₁₂ (Pr:LuAG) crystals were grown by the infrared convergent heating floating zone (IR-FZ) method using xenon lamps as heat sources. longer crystal of Pr:LuAG was successfully grown by this method. The optical properties of these crystal were good enough as a scintillator. They were almost same with those grown by the CZ method and the IR-FZ method using halogen lamps as heat sources. The crystallinity of the crystal grown using xenon lamps was rather better than those of these crystal. The many cracks were, however, observed in these crystal. The suppression of the crack formation was found to be very important.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、加工物性・移動操作・単位操作

キーワード：結晶育成

1. 研究開始当初の背景

下の Table に主な単結晶製造方法の特徴をまとめた。シリコン等工業化されているバルク単結晶材料の製造には、引き上げ(CZ)法やブリッジマン(BM)法が用いられることが圧倒的に多い。超臨界状態の溶液から単結晶が作製される水晶や窒化ガリウム、酸化亜鉛が例外的存在である。これは、CZ 法や BM 法であれば大口径化が容易なためである。そのため、通常の融液を凝固することで単結晶を育成できる物質の単結晶の工業的製法としては、CZ 法や BM 法が広く用いられている。しかし、こうした手法による単結晶育成では、坩堝が不可欠で、坩堝材の育成結晶中への混入や坩堝材の消耗が問題となる。また、原理的に偏析制御が困難であったり、分解溶融型化合物単結晶の育成が極めて困難であったりするため、工業化されている結晶材料は調和溶融型化合物にほぼ限定され、機能制御に不可欠なドーパントも偏析係数の比較的大きなものに限定されたりしている。

Table 単結晶製造方法の特徴

製造方法	工業的製法			
	傾斜 FZ 法	従来 FZ 法	CZ 法	BM 法
大口径化				
自動化				
坩堝材				
偏析				
結晶欠陥				

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)中への Pr の固溶ように偏析係数が小さな元素を固溶させることが必要な場合、固化率を著しく制限せざるを得ず、育成開始時の融液の体積に比べて育成可能な単結晶体積は著しく小さい。大口径でも短尺の結晶しか生産できず、単結晶化工程の収率が極めて低いのが現状である。

2. 研究の目的

本研究対象の赤外線集光加熱浮遊帯域溶融(FZ)法は、偏析制御と長尺化が容易な手法であるが、大口径化が困難なため、これまで工業化されてこなかった。本研究開発では、ルチル(二酸化チタン)単結晶の大口径化に有効であった独自技術の傾斜鏡型 FZ 法を改良して、Pr を添加したシンチレータ結晶(以下 Pr:LuAG)の育成に適用し、その工業化を目指すものである。

3. 研究の方法

24 年度は、これまでの大口径化技術を Pr:LuAG 単結晶に適用し、Pr の偏析のない Pr:LuAG 単結晶の大口径化と長尺化の両立による低コスト化を目指した。24 年度のハロゲンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた実験では、育成結晶の結晶性は、 μ 引き下げ法で育成した結晶の結晶性より

も良いことはもちろん、引き上げ法で育成した結晶の結晶性と同等以上であった。しかし、Pr:LuAG の融点が 2080 程度と非常に高いことと育成結晶が比較的透明であることに起因して、結晶育成可能な結晶径はせいぜい 6 mm 程度に過ぎないことに加えて、結晶育成の進行とともに溶融帯の保持に必要なランプ出力が増大し、育成長が 15 mm 程度になるとランプ出力を最大としても溶融が困難となり、育成結晶を長尺化することが困難であった。このことを踏まえ、25 年度では、新たに利用可能となった高融点物質の単結晶育成に適したキセノンランプを加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いて Pr:LuAG 単結晶の大口径化と長尺化を目指した。

高純度の Pr_6O_{11} 、 Lu_2O_3 、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ の粉末試薬(>99.99%)を出発原料として用いて、Pr:LuAG の多結晶原料粉末と状態図に基づき共晶組成の溶媒粉末を調製した。Pr 仕込み量が原料粉末では 1at%、溶媒粉末では 10at%となるように秤量し、エタノールを用いた湿式混合を行った。乾燥後、空気中で 1300、12 時間と 1450、12 時間の焼成を 2 回行った。原料粉末については、焼成後、XRD を用いて炭層試料となっているかを調べた。焼成後の原料粉末と溶媒粉末は粉碎後、ラバープレス法により、棒状に整形した。このとき、棒の一端が 1.5 g の溶媒となるように工夫した。作製した原料棒は、空気中で 1500、12 時間の焼結を行って、結晶育成の原料棒とした。結晶育成には、1 灯あたりの最大出力が 3 kW のキセノンランプを加熱光源とした四楕円鏡型赤外線集中加熱炉を用いた。育成速度は 1.0 mm/h、育成雰囲気はアルゴン水素(Ar:H₂=96%:4%)で行った。結晶育成においては、回転楕円鏡の傾斜角度を 15 度まで 5 度ステップで変化させ、溶融帯形成に必要なランプ出力の依存性、溶融帯の安定性の変化を調べた。育成結晶の中で気泡やクラックのない部分は、切断後、両面研磨し、シンチレーション特性等の光学特性の評価と XRD による結晶性の評価を行った。

4. 研究成果

Fig. 1 に回転楕円鏡の傾斜角度を 0~15°の範囲で系統的に変化させた条件で育成した Pr:LuAG 結晶の写真を示した。キセノンランプを加熱光源とした装置を用いて傾斜角度 0°の育成では、わずか、33%程度のランプ出力でも原料を溶融することができた。溶融帯を形成するにはより高出力が必要であった。溶融帯の保持に必要なランプ出力は Fig. 2 に示したように結晶育成の進行とともに増大する点はハロゲンランプを加熱光源として用いた 24 年度の実験と同様であった。しかし、25 年度の場合、ランプ出力に余裕があることから、比較的大口径の原料を溶融し、比較的長時間にわたって溶融帯を保持できたことから、直径 15mm 程度で長

さ 25mm 程度の比較的大型の結晶を育成することができた。回転楕円鏡の傾斜効果については、育成中の溶融帯の安定性にも系統的な効果が見られた。原料の溶融や溶融帯の安定保持に必要なランプ出力は、傾斜角度が大きいほど大きくなり、これまでルチル単結晶

(a) 0°



(b) 5°



(c) 10°



(d) 15°

Fig.1 様々な傾斜角度で育成した Pr:LuAG 結晶写真

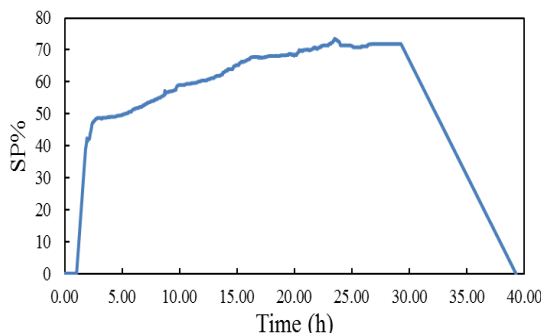


Fig.2 傾斜角度 0° で Pr:LuAG 結晶を育成した際のキセノンランプの出力変化

の育成で見られていた傾斜効果と類似していることがわかった。また、溶融帯として形成する融液は垂れにくくなるような傾向を示した。しかし、原料棒と育成結晶が接触しやすくなり、その接触により育成結晶中にクラックが入りやすい傾向があることがわかった。クラックについては、Fig. 1(c), (d)に示した写真からもその傾向を確認することができた。結晶育成時の溶融帯の安定性と育成結晶のクラックの量から判断すると傾斜角度 5° が最適と判断された。育成結晶に着目すると Fig. 1 からわかるように育成時の傾斜角度によって育成結晶の色に変化が見られた。

Fig. 1(a)に示したように傾斜角度が 0° の場合、育成結晶の色は淡緑色で透明に近く、24 年度取り組んだハロゲンランプを加熱光源とした装置で育成した Pr:LuAG 結晶や引き上げ法で量産されている Pr:LuAG 結晶に近かった。しかし、Fig. 1 (b), (c), (d)に示した傾斜角度が 5° 以上の場合、結晶の色は淡褐色透明になった。この色の変化の直接の要因については現時点では不明であるが、賦活剤として添加した Pr の価数変化に起因しており、育成界面での温度勾配の違いによって引き起こされていると考えられる。先に溶融帯の安定性の観点から最適と述べた 5° の条件で育成した結晶でも Fig. 1 (b)に示したように育成結晶中にはいくつかのクラックが確認できる。その多くは、結晶育成中の溶融帯観察中には確認されなかったもので、結晶育成後得冷却過程で生じていることがわかった。結晶育成終了後に時間をかけ、切り離しを行うだけでなく、ランプ停止までの冷却速度を低減することでその発生を抑制できることもわかった。加熱光源がキセノンランプの場合、ハロゲンランプと異なり、出力を徐々に低下させ 0 とすることが困難である。点灯可能な最低出力まで徐々に出力を低下させることができるが、出力を 0 とするには、最低出力から遮断しなければならず、育成結晶にとっては急冷となることは避けられない。しかし、育成結晶の集中加熱中心から遠ざかるように継続的に移動させることで形成されるクラックを大幅に低減

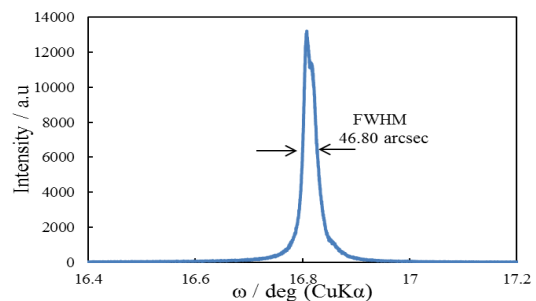


Fig.3 キセノンランプを用いて育成した Pr:LuAG 結晶のロッキングカーブ

できることがわかった。一層の低減には、育成後の冷却過程に工夫が必要であることがわかった。育成結晶の気泡やクラックの無い部分を末端部分から切り出し、両面を鏡面研磨した後、透過率測定をはじめとした光学特性を測定した結果、24年度の結晶と同じく、Prの固溶にともなう吸収や発光が確認された。育成結晶の結晶性を評価するためにロックンギングカーブを測定したところ、結晶の半値幅は 46.8 arcsec であり、引き上げ法で育成した Nd:LuAG 結晶の報告値 58 arcsec と同等であり、 μ -PD 法で育成した Nd:LuAG 単結晶の報告値 194 arcsec より小さく、結晶性については、キセノン光源として育成した Pr:LuAG は十分良好であることがわかった。

キセノン加熱光源とした赤外線集中加熱炉を用いた浮遊帯溶融法は良質な Pr:LuAG 結晶の製造コストの低減に寄与する有望な単結晶育成法であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

IR-FZ 法による Pr 添加 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の育成

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
16a-B3-3 2013 年 9 月 16 日 ~ 2013 年 9 月 16 日
同志社大学 (京都府、京田辺市)

綿打敏司, 芦沢ひとみ, 長尾雅則, 田中功, 黒澤俊介, 横田有為, 吉川彰

6. 研究組織

(1) 研究代表者

綿打 敏司 (WATAUCHI Satoshi)

山梨大学・医学工学総合研究部・准教授

研究者番号 : 30293442