

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760003

研究課題名(和文) 硼酸塩材料の融液構造と結晶構造の原子間距離における相関性

研究課題名(英文) Structural analysis of double borates with rare-earth and alkali-earth element by X-ray diffraction

研究代表者

志村 玲子 (Simura, Rayko)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90420009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)： $A_3R(BO_3)_3$ 系( $A=Ba$ ;  $R=Y, Sm-Yb$ )は、 $Dy, Ho$ と $Y$ のイオンサイズを境界に軽希土類側ではH相、重希土類側ではL相となり、境界の元素では低温でL相、高温でH相に変化している事を高温X線構造解析により確認し、この系の基本的な性質を明らかにした。また、 $Sr_3Y(BO_3)_3$ の陽イオン席(3a, 3b, 18f)は、3a=Y, 3b=Sr, 18f=Sr/YであることをX線異常散乱単結晶X線構造解析で確認し、希土類添加元素は18fへ入る事が示唆された。実際にFZ法によるCe結晶の特性を測定した結果、 $\alpha$ 線照射によりCeの発光を観測でき、光学材料としての応用性が期待される。

研究成果の概要(英文)：Basic features of  $A_3R(BO_3)_3$ ( $A=Ba$ ;  $R=Y, Sm-Yb$ ) double borates were investigated with high-temperature X-ray structural analysis;  $R=Sm-Tb$  show H phase,  $R=Tm-Yb$  show L phase, and  $R=Dy, Ho, Y$  show H phase in high temperature and L phase in low temperature. Three cation sites (3a, 3b, and 18f) in  $Sr_3Y(BO_3)_3$  were investigated by X-ray structural analysis with anomalous scattering, and the sites 3a was confirmed to be occupied by Y, 3b by Sr, and 18f by Sr/Y, suggesting the rare-earth doped element occupies 18f. Single crystal of Ce doped  $A_3R(BO_3)_3$  was grown by FZ method and the scintillation signal of the crystal excited by alpha-particles were clearly observed, suggesting the application as scintillator crystals.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：複ホウ酸塩 X線構造解析 希土類元素

## 1. 研究開始当初の背景

チョクラスキー法等の融液成長法による結晶作製の際に、原料融解後に再固結した「溶融原料」の使用や、融液の温度保持履歴の最適化など、融液作製の手順に「操作」を加えると、より結晶度の高い良質結晶が得られる事が技術的に知られている。しかし、必要な操作は材料による依存性が強く、その詳細は未解明である。本研究で使用した複硼酸塩  $A_3R(BO_3)_3$  ( $A$ =アルカリ土類金属元素、 $R$ =希土類元素) は、以下のような性質を持つため、融液と結晶の構造的な特徴を研究する為には適切な材料であると考えられる。

(1)  $A_3R(BO_3)_3$  ( $A$ =Ba or Sr) の結晶構造には H 相( $R\bar{3}$ )と L 相( $P6_3cm$ )が存在する。 $A$ =Sr 系では希土類に依らず全て H 相であるのに対し、 $A$ =Ba 系では、Dy を境界にイオン半径の大きい元素では H 相、小さい元素では L 相を生じる (T.N. Khamaganova et al., 1999)。

(2) Y のイオン半径は Dy よりやや小さく、 $Ba_3Y(BO_3)_3$  は常温では L 相を生じる。しかし、高温では H 相へと変化する。

(3) マイクロ引き下げ法 (c.f., Simura et al., 2008) で  $Ba_3Y(BO_3)_3$  を作製した場合、融液温度をあまり高温にせず、融点近傍に維持して結晶を作製すると白濁した L 相 (低温相) しか得られない (予備実験)。

(4) しかし、融液温度を高温で長時間保持した後、同条件で育成すると、引き下げ当初は L 相が避けられないものの、後半は H 相 (高温相) の透明結晶を得ることができる (予備実験)。

一般に、融点以下に固相間相転移点を持つ結晶を融液成長法で育成する場合、高温相結晶が得られる場合でも、多結晶になったり濁ったりするなどして、育成結晶の質が悪いことも多い。この品質悪化の原因は、低温相への固相間相転移であると考えるのが一般的である。しかし、上記の予備実験からは、融点直上の低温融液では L 相的な構造の履歴を残したままの状態であり、長時間の高温維持が融液構造の温度履歴を緩和している可能性が示唆される。この融液を構造解析すれば、融液の温度・時間依存性と結晶化への効果を特定できるのではないかと考えた。また、希土類組成 (イオン半径) 依存性を持つ材料を調べることで組成効果についても理解が進むことが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、融液構造の温度・時間依存性と晶出する結晶構造との間の一般的な関係の解明への一端を担うことを目標として、高粘性で構造緩和時間が長く時間変化を追いやすい融液を生じると考えられる硼酸塩を対象とし、融液の構造とそれから育成される結晶構造との関係性について、X 線構造解析から明らかにすることを目的とした。

融液構造の結晶化への影響の解析という結晶

成長法開発のための基礎的な研究を行い、融液成長結晶を戦略的に高品質に作製するための基盤となる研究を行う。本研究では、H 相 ( $R\bar{3}$ ) と L 相 ( $P6_3cm$ ) を持つ  $A=Ba$  系の  $Ba_3R(BO_3)_3$  を使用して、研究期間内に以下の事を明らかにすることを目標とした。

(1)  $Ba_3Y(BO_3)_3$  の温度・時間依存性の解明: 構造の温度・時間依存性と結晶晶出相 (高温相・低温相) との関係を明らかにすること。

(2)  $A_3R(BO_3)_3$  の組成効果の解明:  $A=Ba$ ,  $R=Sm, Gd, Dy, Er, Tm, Y, Yb, Lu, Sc$  について構造解析を行い、希土類種類 (イオン半径) による構造変化について明らかにすること。

## 3. 研究の方法

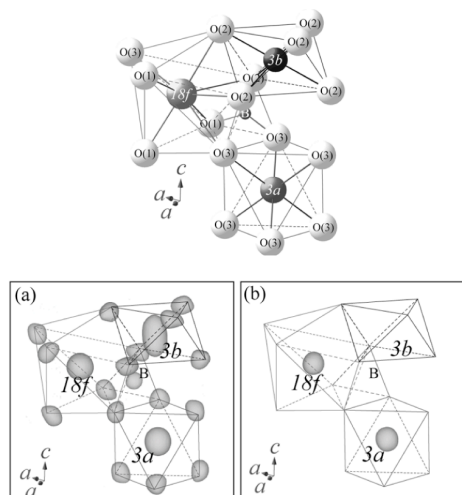
測定試料は、購入原料 ( $H_3BO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $R_2O_3$  など) を化学量論比で混合し、油圧プレス機でタブレット状に圧粉整形したものを、アルミナ坩堝を使用しマッフル炉で  $1000^\circ C$  にて焼結後、粉碎して粉末として用意した。 $Ba_3Y(BO_3)_3$  と  $Sr_3Y(BO_3)_3$  の2種類では、測定試料と同様の方法で作製した試料を水圧プレスで整形し焼結して試料棒として用意し、フローティングゾーン (FZ) 法で単結晶の作製を行った。また、フラックス法での単結晶作製も試みた。FZ 法による単結晶作製では Ce 添加結晶も作製し、シンチレータ用途を念頭において、透過率・蛍光・ $\alpha$  線応答などの光学特性の測定も行った。Ce の価数については、フォトンファクトリー BL-12C にて XAFS 測定を行い解析を行った。

既存の粉末 X 線構造解析装置の試料保持部分に温度制御のできる高温炉を設置して、Mo 線管球を使用して回折データの取得測定を行い、そのデータを元に構造解析を行った。融液測定のために白色 X 線 (W 線管球) とゲルマニウム半導体検出器 (Ge-SSD) を利用した EDXD 法測定装置を構築した。単結晶は、実験室イーijing プレート式 X 線回折計とフォトンファクトリー BL-10A の 4 軸回折計を使用して、回折データの取得を行った。粉末試料では JADE、RIETAN、非晶質・融液ではオリジナルのコードを使用して解析を行い、単結晶構造の精密化には SHLEX-97 を使用した。

## 4. 研究成果

結晶晶出相 (H 相・L 相) の相転移関係を明瞭にするべく、 $Ba_3R(BO_3)_3$  を用いて、熱分析装置 (TG/DTA) で相転移温度を測定し、この温度領域で高温 ( $<1500^\circ C$ ) において高温粉末 X 線回折装置 (H-pXRD) で測定を行った。H 相 (高温相) と L 相 (低温相) の出現は、温度と希土類元素の種類に依存していることが確認できた。非晶質用 X 線回折装置 (エネルギー分散型 X 線回折 (EDXD)) の測定・解析システムの改造・構築を行い、測定と解析を行った。試料準備中に本系の新規結晶を発見し、その構造解析を行った。

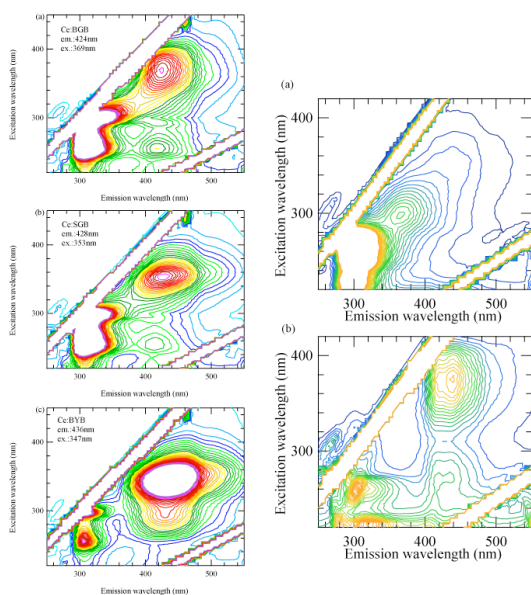
た。空孔構造が存在しており、貯蔵材料としての可能性が示唆された。



(図1：発表論文①)

また、 $A_3R(BO_3)_3$ の結晶構造では、希土類元素とアルカリ土類元素が3つの陽イオンの原子席を占めている( $3b < 3a < 18f$ )が、原子席の占め方は、①  $3a \& 3b = R, 18f = A$  と ②  $3b = R, 3a = A, 18f = A/R$  の二つの可能性がある。Sr 吸収端における X 線異常散乱を利用した単結晶 X 線構造解析を用いて原子席を検討した結果、 $Sr_3Y(BO_3)_3$ の原子席は、 $3a = Y, 3b = Sr, 18f = Sr/Y$  で混合席があることを確認した(図1)。混合席が存在していることが、発光剤としての希土類元素の添加に好都合となっている可能性が示唆された。

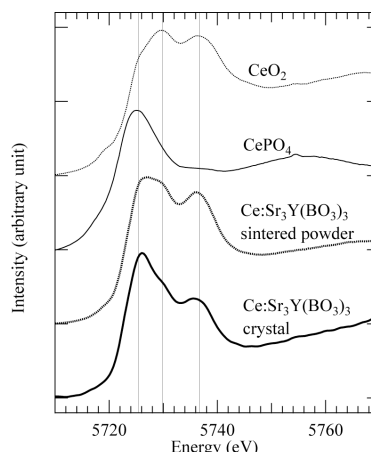
FZ 法で融液成長させた Ce 添加の  $A_3R(BO_3)_3$  ( $A = Ba, Sr, R = Y, Gd$ )の結晶シンチレーション特性を測定した結果、Ce の発光を観測できた(図2)。



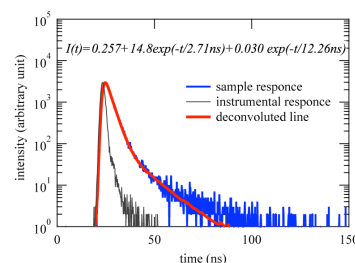
(図2：発表論文②③)

$A = Sr, R = Y$  における Ce の価数を XANES で評価したところ、焼結体では多くは 4 価として存在しているが、結晶体では 3 価が増えていることが

判明した(図3)。Ce の発光の減衰速度も速く(図4)シンチレータ結晶としての応用可能性が期待される結果となった。



(図3：発表論文③)



(図4：発表論文③)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

① R. Simura and K. Sugiyama  
Site Determination of Sr in  $Sr_3YB_3O_3$  Crystals by Anomalous X-ray Scattering.  
Journal of Physics: Conference Series 502 (2014) 012028 (DOI:10.1088/1742-6596/502/1/012028)

② R. Simura, T. Yagi, K. Sugiyama, T. Yanagida, and A. Yoshikawa  
Growth of Ce-doped  $Ba_3Gd(BO_3)_3$  and  $Sr_3Gd(BO_3)_3$  single crystals by micro-pulling-down method and analysis of luminescence properties.  
Journal of Crystal Growth 362 (2013) 145-158 (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.11.086)

③ R. Simura, S. Kawai, K. Sugiyama, T. Yanagida, T. Sugawara, T. Shishido, and A. Yoshikawa  
Valence state and scintillation properties of Ce-doped  $Sr_3Y(BO_3)_3$  crystal.  
Journal of Crystal Growth 362 (2013) 296-299 (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.11.089)

[学会発表] (計 6 件)

① R. Simura and K. Sugiyama  
Crystal site determination of Sr in  $\text{Sr}_3\text{Yb}_3\text{O}_9$  by the anomalous X-ray scattering  
The 1<sup>st</sup> International Conference on Light and Particle Beams in Materials Science  
Aug. 28-31, 2013, Tsukuba, Japan

② 河合祥平、志村玲子、杉山和正  
希土類元素=アルカリ土類金属系の新規複ホウ酸塩結晶( $\text{Sr}_3\text{Yb}_6(\text{BO}_3)_8$ )の構造解析  
平成 24 年度日本結晶学会年会、仙台  
2012 年 10 月 25 日~26 日

③ 志村玲子、杉山和正  
X 線異常散乱を利用した単結晶 X 線構造解析による 結晶原子席の特定 ~アルカリ土類金属=希土 類ホウ酸塩結晶の例~  
日本鉱物科学会 2012 年年会、京都  
2012 年 09 月 19 日~21 日

④ 河合祥平、志村玲子、杉山和正、柳田孝之、吉川彰  
発光材料応用バリウム希土類複ホウ酸塩( $\text{Ba}_3\text{REB}_3\text{O}_3$ )の結晶構造と相変態  
第 41 回結晶成長国内会議、つくば市  
2011 年 11 月 3 日~5 日

⑤ R. Simura, T. Yagi, K. Sugiyama, T. Yanagida, and A. Yoshikawa  
Growth and Optical Properties of Ce-doped ( $\text{Ba}$  or  $\text{Sr}$ ) $_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$   
The fifth Asian conference on Crystal Growth and Crystal Technology.  
June 26-July 1, 2011, SunTec, Singapore

⑥ R. Simura, S. Kawai, K. Sugiyama, T. Yanagida, T. Shishido, and A. Yoshikawa  
Growth and Optical Properties of Ce-doped Strontium Yttrium Double Borate  
The fifth Asian conference on Crystal Growth and Crystal Technology.  
June 29-July 1, 2011, SunTec, Singapore

[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

志村 玲子 (SIMURA, Rayko)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 90420009

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号: