

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410236

研究課題名(和文) 分解溶融化合物単結晶の工業化を目指した大口径化技術の開発

研究課題名(英文) Development of industrial growth technique for large crystals of incongruent melting compounds

研究代表者

綿打 敏司 (WATAUCHI, Satoshi)

山梨大学・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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：偏析制御が必要であるため、従来単結晶材料の量産に用いられてきた引き上げ法やブリッジマン法では量産が困難な分解溶融化合物単結晶を赤外線集中加熱浮遊帯溶融法で育成するための技術開発を行った。Prを添加したLu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>やCeを添加したGd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を育成するための条件の最適化を行った。原料作製法や結晶育成時の集中加熱法を最適化することで長時間の安定した結晶育成が可能となるとともに育成結晶に生じるクラックを低減することに成功した。また、育成結晶径は、15mmに達し、装置の大型化により、一層の大型化が期待できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We tried to improve the crystal growth method by the infrared convergent heating floating zone method for an incongruent melting compound, which can't be grown by the present industrial method such as the Czochraski method and the Bridgman method because the segregation control is necessary for the crystal growth of an incongruent melting compound. The growth conditions of Pr doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Ce doped Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were optimized. We found the conditions for the stable melt zone and succeeded to reduce the cracks formed in the grown crystal. The diameter of these crystal achieved to 15 mm.

研究分野：無機工業化学

キーワード：結晶育成 単結晶 浮遊帯溶融法

### 1. 研究開始当初の背景

シリコンをはじめとした市場規模が比較的大きなバルク単結晶材料は歴史的には 1~2 インチの口径の結晶として市場に登場し、市場規模の拡大にほぼ比例して量産される口径は大きくなってきている。結晶育成の観点でこれらの化合物を概観すると、これらの工業化されているバルク単結晶材料は、ほぼ固相組成と融液組成が一致した調和溶解化合物で、その製造には、引き上げ(CZ)法やブリッジマン(BM)法が用いられる。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、酸化亜鉛等が例外的である。これは、CZ 法や BM 法等の融液法による結晶育成では育成結晶の大口径化が容易であることに加えて、これらの手法では、分解溶解化合物の単結晶や偏析制御が必要な単結晶の育成が困難であることが要因である。こうしたことから、分解溶解化合物の単結晶がどんなに優れた特性を有していても、現状では単結晶材料として工業的に利用できていないことがわかる。これは、逆に分解溶解化合物であっても大口径の単結晶を育成する技術を確立できれば、工業的に利用できることを意味している。

研究代表者が従事してきた赤外線加熱浮遊帯域溶解(IR-FZ)法はるつぼが不要な帯域溶解法で、分解溶解化合物の単結晶や偏析制御が必要な単結晶の育成が可能という CZ 法や BM 法などにはない優れた特長を有する手法である。そのため、物性研究用の単結晶育成に広く利用されているが、育成結晶の大口径化が困難であるために、工業的にはほとんど利用されていない。しかし、研究代表者が従来の加熱光源と溶解帯の水平な位置関係を見直し、傾斜型とすることで調和溶解するルチル(酸化チタン)単結晶の口径を約 20 mm にまで大口径化することに成功した。更に、一層の大口径化を目指した研究を推進した結果、シリコン単結晶の口径を約 40 mm(約 1.5 インチ)にまで大口径化することに成功した。このことから、冒頭で述べたように結晶材料として工業的に利用され始める経験的な条件である 1~2 インチの口径を実証できたことが言える。この成果は、研究代表者が取り組んできた IR-FZ 法が CZ 法や BM 法と並んで工業的製法の一つとなりうることを意味する。前述したように、IR-FZ 法では分解溶解化合物や偏析制御が必要な単結晶の育成も可能であることから、このことは、分解溶解化合物でも結晶材料として工業化できる可能性が出てきたことも意味している。

本研究は、研究代表者が培ってきた IR-FZ 法における大口径化技術を分解溶解化合物の育成に適用し、分解溶解化合物の育成単結晶の大口径化に取り組むことで、その工業化を実現することを大きな目的としている。具体的には、偏析制御が必要なシンチレータ結晶の工業化を目指した。

シンチレータ結晶は、光電子増倍管と組み

合わせることで線や線といった放射線を検出に用いられている。放射線の透過性を利用することで非破壊・非接触で対象物の内部を観察することが可能なことから、シンチレータ材料は、放射線物理学だけでなく、医療や地下資源探査の分野でも有用なものとなっており、用途に応じた高性能化と低価格化が急務となっている。

これまでにシンチレータ材料としては、有機シンチレータや無機シンチレータ、液体シンチレータなどが見出されている。このうち、無機シンチレータとしては、Tl を添加した NaI 結晶や Eu を添加した  $SrI_2$  結晶などのヨウ化物系や Ce を添加した  $LaBr_3$  などの臭化物系、Pr を添加した  $Lu_3Al_5O_{12}$ (以下 Pr:LuAG)や Ce を添加した  $Gd_2Si_2O_7$ (以下 Ce:GPS)などの酸化物系が知られている。この中で酸化物シンチレータは潮解性がなく、化学的安定性に安定な点が評価されている。放射線に対する発光量が比較的多く、蛍光寿命が短い Pr:LuAG 結晶は、先行研究として、CZ 法を用いて 3 inch 以上の育成が報告されている。しかし、賦活剤として添加する  $Pr^{3+}$  の LuAG に対する偏析係数は 0.06 と非常に小さいため、偏析制御が困難な CZ 法などでは、育成方向に均一に Pr を固溶させた長尺結晶の育成が難しい。その結果、結晶化過程における歩留まりが悪く、Pr:LuAG 単結晶の低コスト化が阻害され、その用途も限定されている。

Pr:LuAG よりも発光特性がすぐれた Ce:GPS は分解溶解するために偏析制御が困難な CZ 法で育成できないため、工業的な利用がなされていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、偏析制御が可能な IR-FZ 法の特長とこれまで研究代表者が使ってきた傾斜型の集中加熱など IR-FZ 法における大口径化技術を融合し、Pr:LuAG 単結晶や Ce:GPS 単結晶の育成に適したチューニングを施すことでこれらの単結晶の大口径化、高品質化を目指した。

### 3. 研究の方法

Pr:LuAG の育成では、出発原料に高純度(>4N)の  $Lu_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$  粉末を用いて、 $(Pr_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$  表記で  $x=0.01$  組成の原料と  $x=0.1$  組成の溶媒を固相反応法により作製した。その後、ラバープレス法により棒状に成形した。その際、原料棒の一端に約 1.5g の溶媒が存在するようにした。棒状に成形した原料をそのまま結晶育成に用いた。3.0 kW の Xe ランプ 4 つを光源として備えた四楕円鏡型浮遊帯域溶解装置(クリスタルシステム株式会社 FZ-T-1200-X-IC-VM-PC-YS)を用いて大気中で原料供給速度と結晶育成速度をそれぞれ 1.5~10.0 mm/h と 1.0~10.0 mm/h の範囲で変化させ、溶解帯を安定に保持できる条件を調べた。このとき原料及び結晶の回転速度はそれぞれ 1.0、62 rpm とした。本研究で

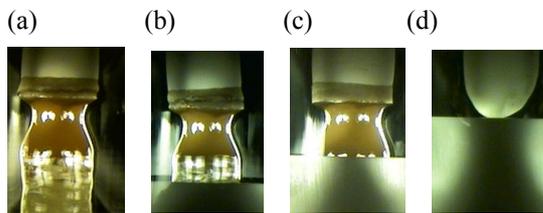


図 1. 集中加熱中の加熱域の様子 (a)保温管なし(通常育成), (b) 保温管位置 0 mm, (c) 保温管位置 6 mm, (d) 保温管位置 12 mm

は育成結晶の徐冷効果を検討するためにアルミナ管を保温管として利用した実験も行った。この時、保温管の位置は図 1 に示したように 0~12 mm の範囲で変化させた。また、Pr 濃度による結晶への影響について調査するために溶媒組成の原料を原料棒として用いた結晶育成も行なった。

これらの育成した結晶は、育成方向に対して平行に切断し、研磨した後に光学顕微鏡や SEM、EPMA などを用いて表面観察及び組成分析を行なった。さらに、クラックが比較的少なくなる条件で育成した Pr:LuAG 結晶から光学特性用の試料を作製し、 $^{137}\text{Cs}$ (662 keV)を放射線源とした線に対する発光量や蛍光寿命などのシンチレータ特性も測定した。

Ce:GPS の育成では、育成中の固液界面形状を調べ、その形状を制御するために有効なパラメータを調べた。出発原料に高純度(>4N)の  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  粉末を用いて先ず、原料組成は 2.0 mol%Ce、溶媒組成は Gd:Ce:Si =25:1:74 となるように秤量し、固相法により合成した。最初に原料径の効果を調べるために原料粉を用いて 9~32 mmφ×40~130 mmL の円柱状の棒に成形した。次に育成に用いる原料径を 13 mm に固定した条件で集中加熱に用いる回転楕円鏡位置を-8 mm から+6 mm の範囲で変化させた。最後に鏡位置を調べた場合と同様に原料径を 13 mm に固定した条件でランプ出力を 5.8 kW から 7.0 kW 範囲で変化させた条件で育成し、その界面形状を調べた。固液界面形状を調べるにあたって結晶育成のために形成した溶融帯を急冷固化させて、その断面を観察する手法を用いた。

#### 4. 研究成果

Pr:LuAG では、加圧成形しただけの未焼結体を原料棒として用いることで原料供給速度が 1.5~10 mm/h の範囲で原料を安定に溶融し、長時間安定した溶融帯を形成できることが分かった。しかし、原料供給速度を 1.5 mm/h より低速にしようとする原料棒にクラックが生じ始めた。また、育成時の溶融帯近傍の観察から育成直後の結晶にはクラックが観察されず、その後の冷却過程でクラックが生じることが分かった。このことは、図 1(a)の溶融帯下方にある育成結晶でも確認できる。原料供給速度と結晶育成速度の比を 1.5 に保って育成速度を 1.0~5.0 mm/h の範囲で変化させたが、目視による観察では冷却過程

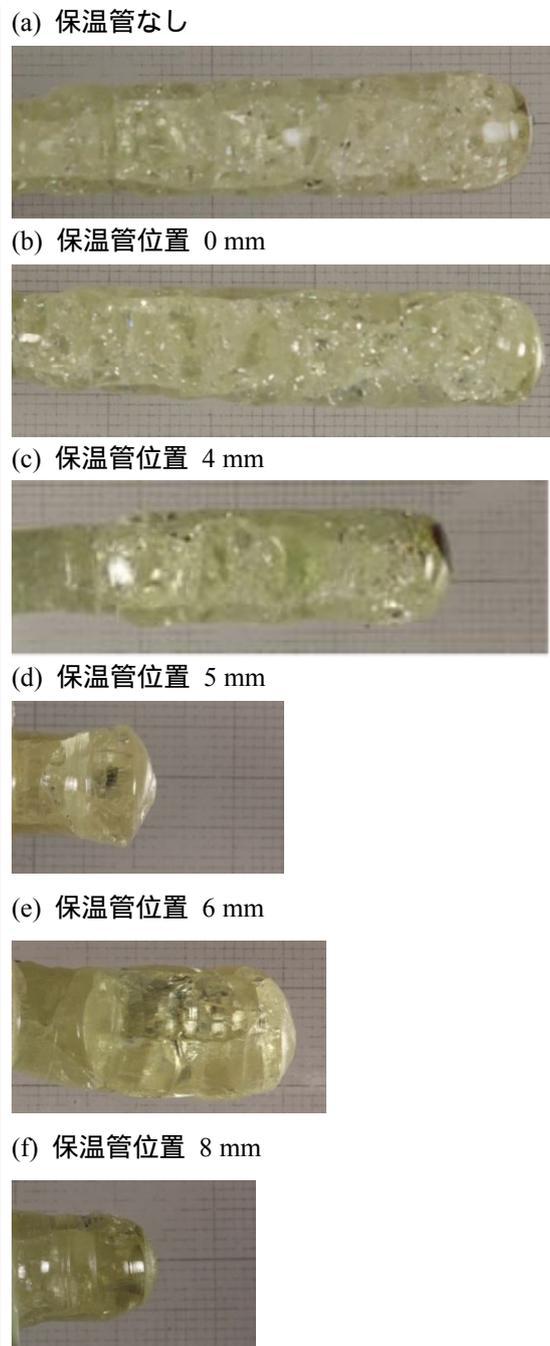


図 2. 集中加熱中の加熱域の様子 (a)保温管なし(通常育成), (b) 保温管位置 0 mm, (c) 保温管位置 4 mm, (d) 保温管位置 5 mm, (e) 保温管位置 6 mm, (f) 保温管位置 8 mm

で生じるクラックに大きな変化はなかった。アルミナ管を保温管として利用した結晶育成では、図 2 に示したように保温管位置によって結晶中のクラックに大きな変化が生じた。保温管位置が 0~4 mm の範囲で育成した結晶に今までの育成結晶と同様に多数のクラックが観察された。一方、保温管位置が +5~+8 mm の範囲で育成した結晶にはわずかなクラックしか観察されなかった。しかし、保温管位置が +8 mm では保温管の破損や育成途中で結晶育成に必要なランプ出力が装置の上限に達したりし、+12 mm では原料棒が加熱域で溶融しないまま装置のランプ出力限界に達したりして、安定した溶融帯形成

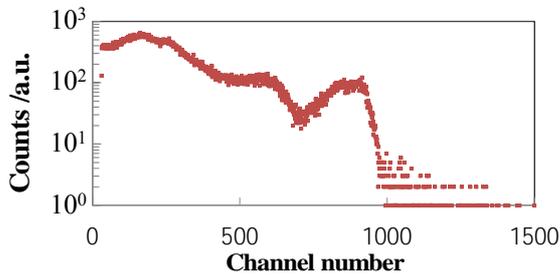


図3.  $^{137}\text{Cs}$  からの線に対する発光量

が困難であった。以上より、最適な保温管位置は+5~+6 mm の範囲であると判断した。

溶媒組成の原料棒を使った実験では、偏析制御をしていないため、Pr の固溶に伴う着色が不均一な結晶が得られた。しかし、目視やSEM による観察から、育成方向に結晶中のクラックの低減化が確認された。このことから育成結晶の Pr 組成を最適化することでより一層クラックを低減できることが示唆された。

光学特性用試料としてクラックの発生が少なかった保温管位置+6 mm で育成した結晶からクラックの内部分を切り出し、両面研磨して用いた。その試料のシンチレータ特性を測定した結果、図3 に示したように発光量に関しては標準試料の Ce:GSO の発光量から求めたところ 18,400 ph/MeV という高い発光量を得ることができた。蛍光寿命に関しては、短寿命成分が 23.8 ns、長寿命成分が 500 ns であった。ここで、CZ 法で育成された Pr:LuAG 結晶の発光量と蛍光寿命の短寿命成分および長寿命成分がそれぞれおよそ 20,000 ph/meV、21 ns、455 ns であることを考えると、本研究で育成した Pr:LuAG 結晶は CZ 法で育成した Pr:LuAG 結晶と同等のシンチレータ特性を有していることが分かった。

また、GPS 単結晶の育成では、育成中の熔融帯近傍の急冷固化体、切断研磨した後、その表面の組成分布像を調べることで育成中の声機会面形状を適格に推定できることが分かった。固液界面形状は界面の高さ  $h$  と育成結晶径の比 ( $h/r$ ) で評価した。 $h/r$  は正であるほど熔融帯と育成血書運お界面が凸状であることを示し、 $\pm 0$  に近いほど界面は平坦である。この  $h/r$  に対する育成パラメータの効果を調べたが、原料径や鏡位置の固液界面に対する効果は比較的小さかったが、ランプ出力の効果は大きいことがわかった。

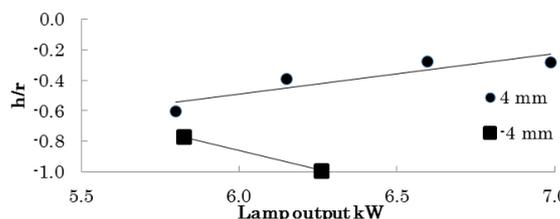


図3.  $^{137}\text{Cs}$  からの線に対する発光量

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Satoshi Watauchi, Kohei Matsuya, Masanori Nagao, Isao Tanaka, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa Control of the solid-liquid interface during growth of a Ce-doped  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  crystal by the traveling solvent floating zone method, Journal of Crystal Growth, 査読有, 468 (2017) 465-468.

〔学会発表〕(計 1 件)

松家康平, ホサイン エムディー ムクター, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中功, 横田有為, 黒澤俊介, 吉川彰, Xe ランプ加熱式 IR-FZ 法による Pr 添加  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  単結晶の育成条件の探索, 第 11 回日本フラックス成長研究発表会, 平成 28 年 12 月 9 日, 東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市, 1P09

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.inorg.yamanashi.ac.jp/research/16>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

綿打 敏司 (WATAUCHI, Satoshi)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：3 0 2 9 3 4 4 2