

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560796

研究課題名(和文) 遠赤外領域の電磁波を用いた非平衡加熱による透明セラミックシンチレーターの開発

研究課題名(英文) Development of Transparent Ceramic Scintillators by Electromagnetic Heating Using Far Infrared Rays

研究代表者

北浦 守 (Kitaura, Mamoru)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：60300571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：ガーネット型透明セラミックシンチレーターを遠赤外領域の電磁波加熱によって作製した。異なる作製履歴を持つY3Al5O12(YAG)の微粉末をペレット化し、これを出発試料とした。出発試料には空気中で28GHzのミリ波電磁波を照射した。試料の表面温度は30分間で約1600°Cに達した。焼結されたYAGセラミックスの密度はYAG結晶の理論密度と比較して約95%に達していた。また、焼結されたYAGセラミックスには空孔は極めて少ないことが判明した。これらのことは、ミリ波を用いた電磁波加熱が緻密化に有効であることを示す。焼結されたYAGは透光性を有していたが、透明には程遠いものであった。

研究成果の概要(英文)：Garnet type ceramic scintillators have been produced by electromagnetic heating using far infrared rays. Fine powders of Y3Al5O12 (YAG) were pelletized, and they were used as starting samples. 28 GHz millimeter wave was irradiated to YAG and LuAG samples in air. The temperature at the surface of samples reached to 1600 °C for 30 min. The density of sintered YAG ceramics was 95 %, compared to the theoretical density of the YAG crystal. The observation of scanning electron microscope (SEM) images revealed that there is few pore in sintered YAG ceramics. The results obtained indicate that the electromagnetic heating is effective for the densification of garnet type ceramics. The sintered YAG ceramics was translucent, but not transparent.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：シンチレーター 電磁波加熱 遠赤外線 ガーネット型酸化物

1. 研究開始当初の背景

核医学,資源探索,高エネルギー物理学,物流セキュリティにおいて放射線の需要が高まる中,これを検出するための固体デバイスの高性能化が求められている.その中でも,放射線を可視発光や近紫外線に変換するシンチレーターの特性改善に対する要求は強く,様々なシンチレーターが単結晶育成法により作製されている.しかし,そのほとんどが良質な結晶育成が可能かどうかで淘汰されてしまうため,現状の単結晶育成法にのみ依存する限りでは,高機能なシンチレーターを発見し実用化に結びつけるのは非常に困難である.

シンチレーターに対する数多くの要求を満たすのは, Pr^{3+} イオンや Ce^{3+} イオンを添加したガーネット型酸化物である.この物質では,大口径化やニアネット成形を実現するために,ホットプレスを用いた固相焼結法による透明セラミックシンチレーターの開発も行われている.固相焼結法では量産が可能であり,単結晶育成法に比べてより実用的である.また,高温で相転移するために単結晶が得られ難い物質も作製でき,より良い性能を持つ新しいシンチレーターを効果的に探索できる最良の方法である.

現在のところ,固相焼結法で作製されたガーネット型酸化物セラミックスの透過率は,その単結晶の透過率と比べて僅か20%にしか達していない.その原因は,結晶粒子内部に残存した気孔や結晶粒界に析出した発光イオンによって光散乱が生じるためであり,これが発光出力を低下させる要因となっている.発光イオンの偏析によって起こる自己吸収も発光の出力低下を引き起こす.この深刻な問題を解決するには,結晶粒界を選択的かつ急速に加熱して緻密化することで透明度を高めればよい.しかし,外部加熱による熱平衡プロセスでは困難であり,反応領域に直接作用する新しい加熱方法を開発しなければならない.

最近,光と電波の中間領域に位置する遠赤外領域の光源開発が進み,その電磁波利用を視野に入れた実用化試験が様々な分野で展開され始めている.これら電磁波の周波数は物質中の双極子分極の周波数とほぼ一致するので,その誘電損失による電磁波の吸収を通じて物質自身を発熱させることができる.そのため,物質の内部を短時間で均一に加熱す

ることができる.また,電磁波加熱では,低温で緻密化が進むため,熱平衡系では起こりえない未知の「非熱的效果」もまた関係すると考えられており,その原因究明に向けた研究が行われている.

最近,北浦等は24 GHzおよび28 GHzの高出力ミリ波帯電磁波を用いて希土類蛍光体代替材料の開発研究を合成法から詳細に検討し,電磁波加熱した試料の発光強度は,抵抗炉で加熱した試料の発光強度と比べて平均して5倍強く,その原因が結晶粒界における発光イオンの偏析抑制効果にあることを明らかにした.従って,ミリ波帯電磁波を照射してセラミックスシンチレーターを作製すれば,発光イオンを偏析させることなく均一に分散させて添加できる可能性がある.

2. 研究の目的

電磁波加熱では物質全体をムラなく急速に加熱できるので,発光イオンが拡散して結晶粒界に到達する前に緻密化を終えることができる.そのため,結晶粒界で偏析しないように高濃度の発光イオンを添加できるので,単結晶を凌駕する発光出力がセラミックスシンチレーターにおいて期待できる.また,「非熱的效果」による緻密化を伴うため,気孔の除去が効果的に起こると予想され,高い透明度を得ることができる.さらに,固相拡散により反応が進むために,単結晶で見出されているアンチサイト欠陥(Al^{3+} 格子位置を置換した Pr^{3+} イオンを指す)が生じにくく,単結晶シンチレーターの時間応答性能の低下を最小限に抑えられるのではないかと予想される.そこで,本研究では,高出力ミリ波・サブミリ波を用いた電磁波加熱によってガーネット構造を有する酸化物の透明セラミックスを作製し,電磁波加熱の有効性を検証するとともに,高い発光出力と速い時間応答を実現する透明セラミックシンチレーターを開発する.

3. 研究の方法

ガーネットは透明セラミックが得られやすい立方晶に属する.従って,電磁波加熱による透明セラミックシンチレーターの作製法を確立するために最適な物質である.そこで,まずは $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 透明セラミックの作製例を参考にして,YAGの成形体を作製する.

YAG粉末をより微細化するために遊星ボールで粉碎した。YAG微粒子の平均直径は200nmであった。この微粉末に焼結助剤としてテトラエチルオルトシリケート、シリカ、マグネシア等を添加した。実際に、焼結助剤だけで透明セラミックスを得ることは困難であり、さらに分散剤等を加えた。こうして得た成形体を仮焼成した後、高出力電磁波照射装置からのミリ波(周波数28GHz)を照射して本焼成を行った。試料を耐熱温度1600°Cのシリカファイバーで包んだ状態でミリ波照射が行われ、試料表面の温度を白金熱電対でモニタした。電磁波加熱を行なった時の試料温度の時間変化(灰色線)と加熱スケジュール(赤色線)の一例を示す。1600°Cまで滑らかに温度上昇しており、YAGにおいて28GHz付近の遠赤外線の吸収率が比較的良好であることを示唆する。加熱スケジュールと実際の温度変化は全体を通して良く一致しており、制御性が高いことを示す。部分的に一致していないのは試料が収縮して白金熱電対が試料から離れたためであると思われる。焼結した試料の緻密化を評価するために、密度の測定と走査型電子顕微鏡(SEM)像の観察を行った。

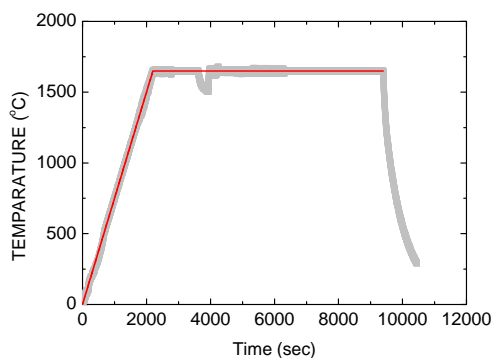


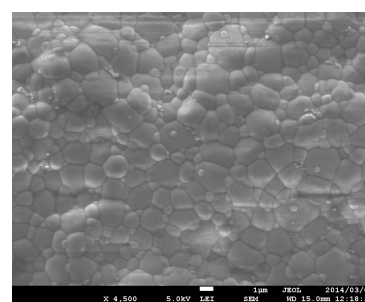
図 1. 電磁波加熱を行なった時の試料温度の時間変化(灰色線)と加熱スケジュール(赤色線)の一例。

4. 研究成果

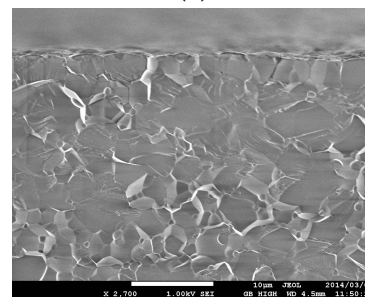
焼結した YAG の密度を評価した結果、YAG 結晶の密度に対して約 95%であった。出発試料の密度が 50%であった事を考えると、確かに著しい体積収縮が起こっている。しかし、現時点において透光性は得られたが、残念ながら透明から程遠いものしか得られていない。おそらくセラミックスの透明度は出発試料の作製法に強く依存すると思われる。これまでは粉末を混合して出発試料を作製してきたが、中々よい条件を見出すには至ってい

ない。今後は、粒子混合性が良い沈降法によって出発試料の作製を試みたい。

図 2 に電磁波加熱によって焼結された YAG 試料の SEM 像を示す。図 2(a)および図 2(b)はそれぞれ試料表面および破断面内部に対して撮影したものである。図 2(a)を良く見ると試料表面には直径 1-2 μ m 程度の粒が存在する。おそらく何らかの原因で粒界成長が抑制されたためであると考えられる。このサイズの粒では可視光の散乱が強く、光は透過しても透明にはならない。



(a)



(b)

図 2. 電磁波加熱を行なった YAG の試料表面(a) と破断面(b)の SEM 観察像。YAG 試料は 1600°C で 30 分間焼結した。

図 2(b)において、表面から内部へと移るにつれて粒が依り大きくなる。試料内部ではよく発熱するため粒成長が促進される。一方、表面からは熱流出が避けられないために内部と比べて発熱が抑制され粒成長もまた抑制されると考えられる。より高い温度でも電磁波加熱は可能であるが、本研究で使用したシリカファイバー断熱材の融点を越えてしまったために断熱材と試料は溶けてしまった。断熱材にはミリ波に対して吸収係数が小さく高温でも十分に耐えうる素材が適しており、この条件を満たすものは中々見当たらない。断熱容器の選定もまた電磁波加熱における課題の一つである。

図 2(b)の破断面には空孔がほとんど存在しない。電磁波加熱では内部加熱が進むため、

焼結過程で生じる空孔が外に向けて排除されやすいのかもしれない。電気炉を用いた透明セラミックスの作製過程で空孔除去のために真空雰囲気は必須であることと対照的である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 22 件)

M. Kitaura, S. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, Phosphorescence of Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals studied using luminescence spectroscopy, J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014), 査読有, doi:10.1063/1.4867315.

M. Kitaura, A. Harima, R.J. Xie, T. Takeda, N. Hirotsuki, Electron Spin Resonance Study on Local Structure of Manganese Ions Doped in Gamma-Aluminum Oxynitride Phosphors, J. Light. Vis. Env. 36, 6 (2012), 査読有, <https://www.ieij.or.jp/english/publish/JLVE.html>.

M. Kitaura, Origin of the photoabsorption responsible for the long-lasting phosphorescence in SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors, J. Ceram. Proc. Res. 36, s33 (2011), 査読有, <http://jcpr.kbs-lab.co.kr/thesis/online.php>.

〔学会発表〕(計 22 件)

M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, Migration and trapping of excited electrons among Ce 5d levels and defect levels in Ce:Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂ inorganic scintillators, The 12th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, 2013 年 4 月 17 日, Shanghai Galaxy Hotel.

北浦 守, 真空紫外光励起で誘起される局在電子系の光励起状態の形成と緩和, UVSOR シンポジウム, 2012 年 11 月 10 日, 岡崎コンファレンスセンター(招待講演)

北浦 守, 電子正孔多重生成下における発光中心の励起機構, 第 23 回放射線夏の学校, 2011 年 8 月 1 日, 仙台市秋保温泉岩沼屋(招待講演)

6. 研究組織

(1)研究代表者

北浦 守 (Mamoru Kitaura)
山形大学・理学部・准教授
研究者番号: 60300571

(2)連携研究者

光藤 誠太郎 (Seitaro Mitsudo)
福井大学・遠赤外領域開発研究センター・教授
研究者番号: 60261517