

5 製造技術

高融点材料の単結晶育成技術と 高密度単結晶材料

東北大学 金属材料研究所
准教授 横田 有為

2022年7月14日

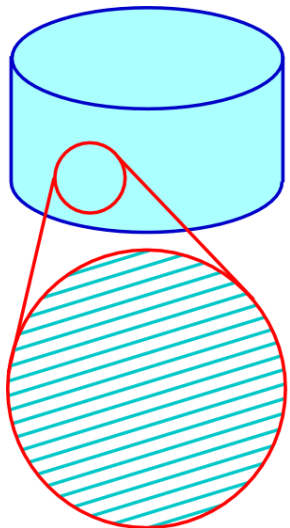
単結晶とは、

1つの固体が単一の結晶から成り立っているときに、その固体を単結晶と呼ぶ。(化学大辞典)

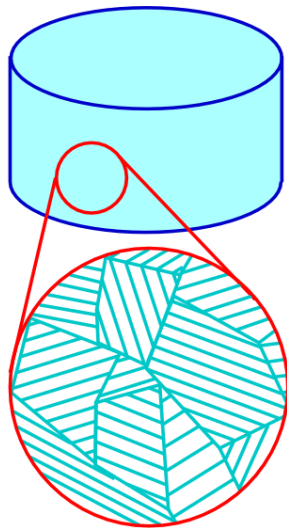
結晶とは、

固体であって、その内部構造が三次元的に構成原子(またはその集団)の規則正しい繰り返しでできているものをいう。(化学大辞典)

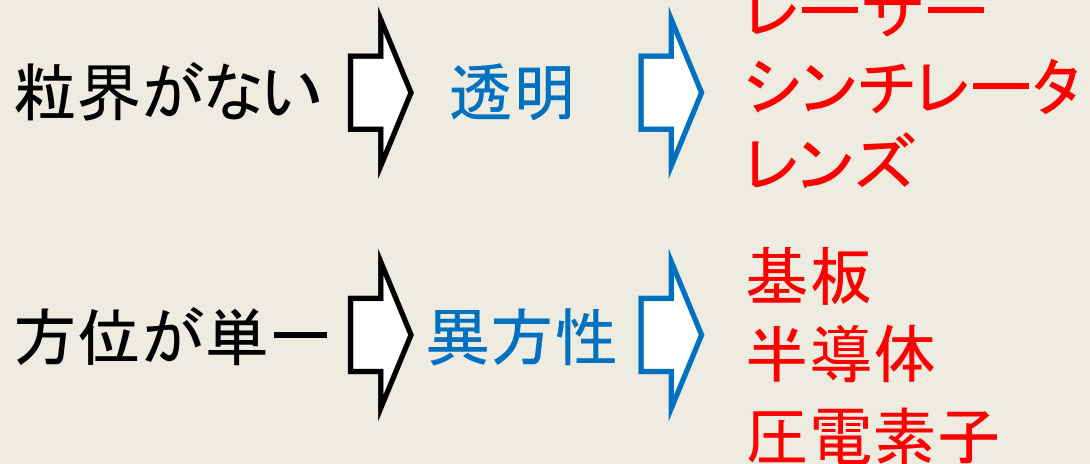
単結晶



多結晶

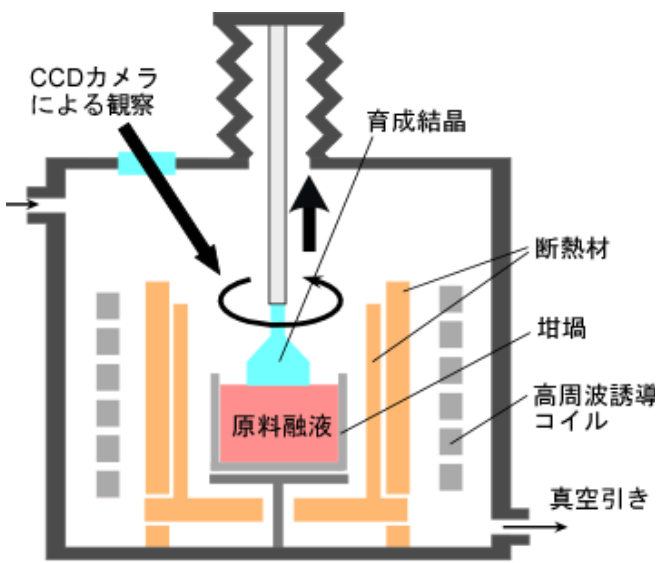


単結晶の特徴と応用

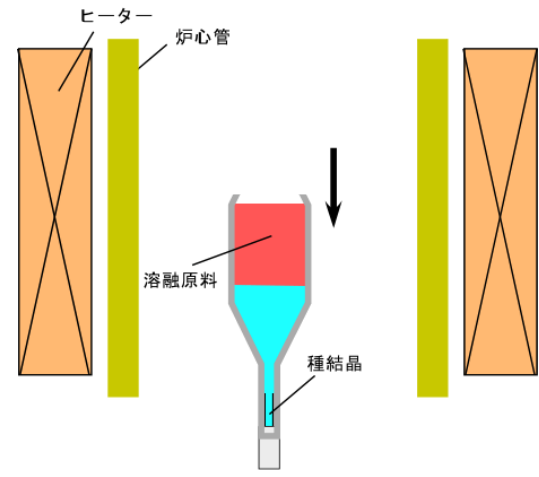


単結晶の育成手法(融液成長)

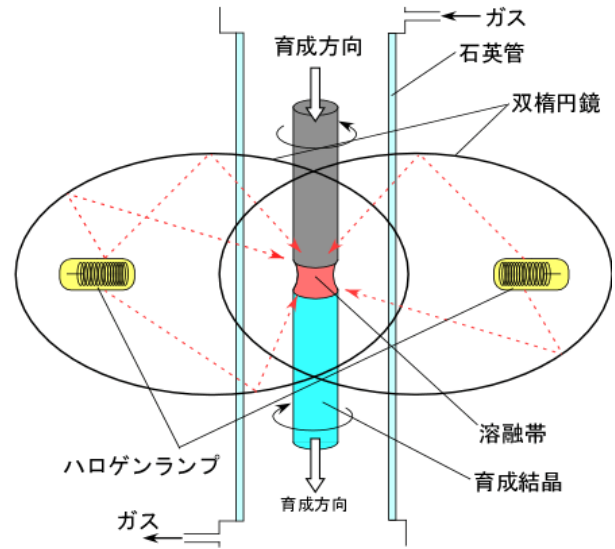
チョクラスキー法 (Czochralski[Cz]法)



ブリッジマン法 (Bridgman-Stockbarger [BS]法)



浮遊帯域溶融法 (Floating Zone[FZ]法)



<p>利点</p>	<ul style="list-style-type: none"> 大型で高品質な単結晶が作製可能 (量産化に利用) 	<ul style="list-style-type: none"> 大型で高品質な単結晶が作製可能 (量産化に利用) 	<ul style="list-style-type: none"> 坩堝が不要 非調和溶融組成の単結晶作製が可能
<p>欠点</p>	<ul style="list-style-type: none"> 遅い育成速度 坩堝コストと反応性への懸念 	<ul style="list-style-type: none"> 遅い育成速度 坩堝コストと反応性への懸念 	<ul style="list-style-type: none"> 高度な育成技術 大型化が困難 原料棒の作製が必要

多くの機能性単結晶の新規材料探索は一部に限られてきた。

- ・ 育成に必要なコストの高さ
- ・ 育成に必要な期間の長さ
- ・ 育成技術の専門性

μ-PD法の結晶成長の効率性

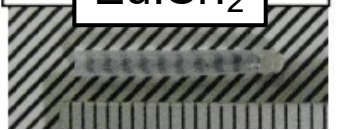
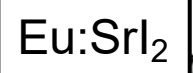
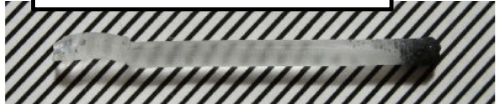
従来法(Cz法やBS法)	μ-PD法
1~2週間	半日~1日

μ-PD法を利用した機能性単結晶材料の大規模探索

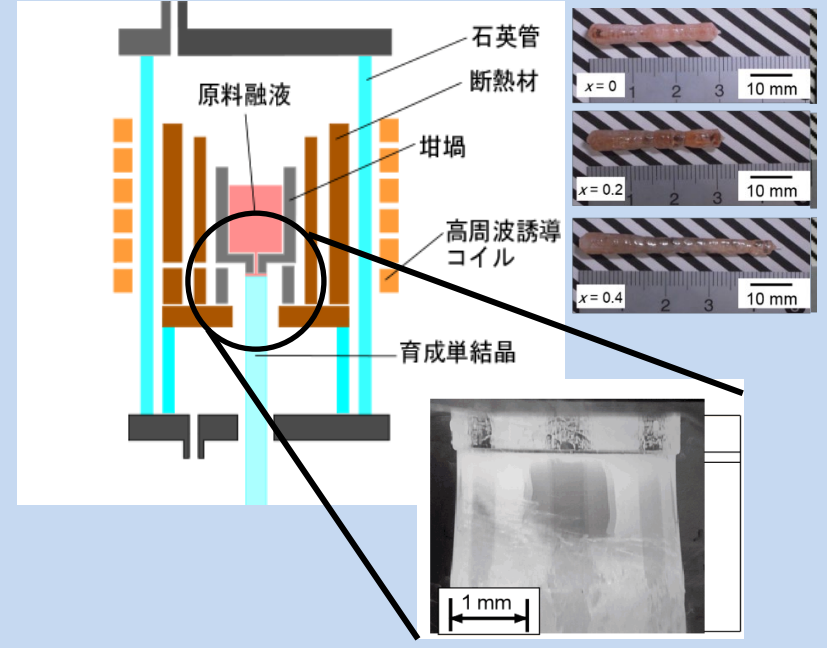
圧電単結晶



シンチレータ単結晶



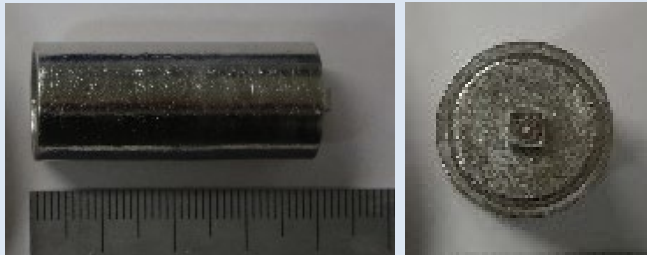
マイクロ引き下げ(μ-PD法)



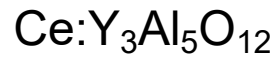
- ・ 急峻な温度勾配
→ 高速結晶育成
- ・ 形状制御結晶育成
→ 測定に最適な形状の結晶
- ・ 材料に合わせて坩堝を選択可
- ・ クラックフリー化が容易
- ・ 装置が比較的安価

イリジウム(Ir)や白金(Pt)の坩堝を用いた従来のμ-PD法では様々な機能性酸化物単結晶が作製されてきた。

Ir坩堝



m.p.1850°C

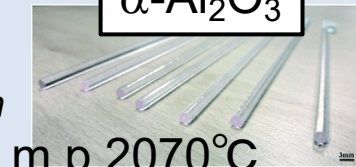


m.p.1970°C

Ce2%:GAGG single crystal (one capillary)



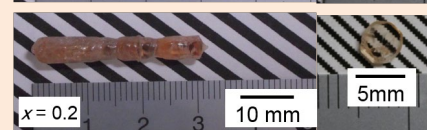
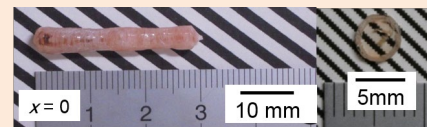
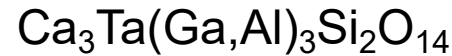
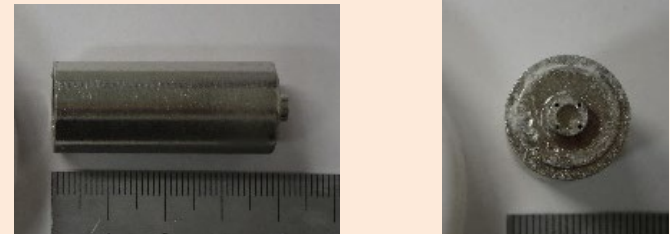
Ce5%:GAGG single crystal (one capillary)



m.p.2070°C

R. Bouaita et al., *CrystEngComm* 21 (2019) 4200

Pt坩堝



m.p.1440°C

m.p.~1350°C

貴金属(Ir, Pt)坩堝の課題

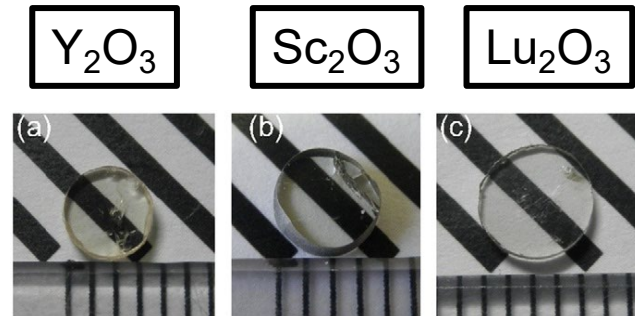
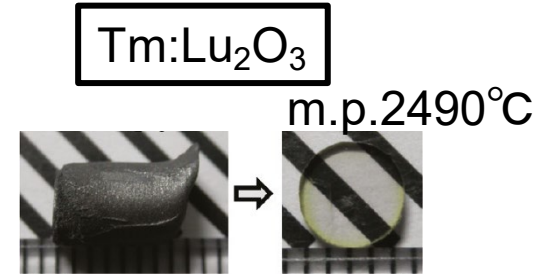
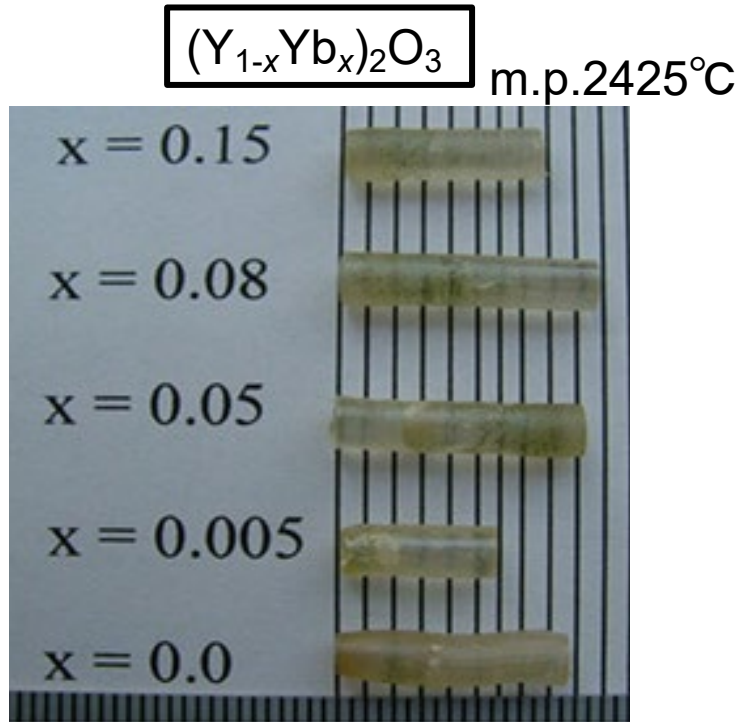
- ・ 2100°Cを超える融点を持つ材料系には使用不可
- ・ Irの価格高騰

2,100円/g(2014) ➡ 20,433円/g(2022)

	Ir	Pt
融点	2446°C	1768°C
使用雰囲気	不活性	大気

レニウム(Re)坩堝による高融点のセスキオキサイド(RE_2O_3)単結晶作製が行われてきた。

RE:希土類(Rare-earth)



m.p.2485°C

A. Fukabori, Y. Yokota et al.,
Opt. Mater. **30** (2007) 6

A. Yoshikawa et al.,
B. *Opt. Mater.* **30** (2007) 6

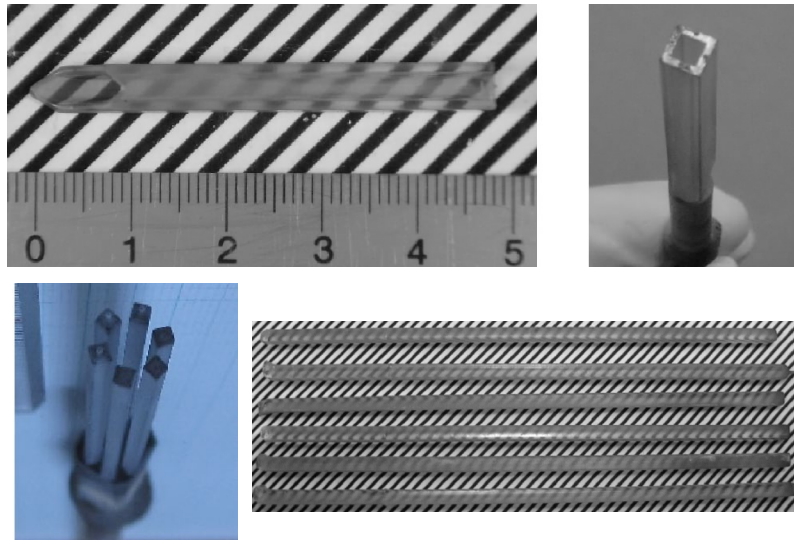
	Re
融点	3182°C
使用雰囲気	還元

Re坩堝の課題

- ・坩堝が**非常に高額**
- ・適用範囲が狭い

タングステン(W)およびモリブデン(Mo)坩堝によるサファイア単結晶作製

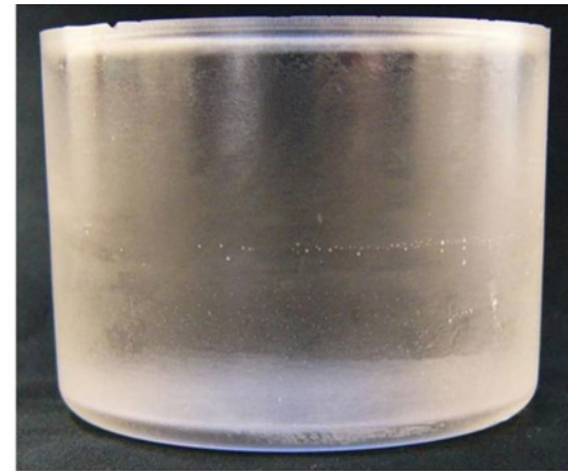
μ -PD法(Mo坩堝)



Y. Yokota, et al. *J. Cryst. Growth* **318**(2011) 983

C. Miyagawa, et al. *J. Cryst. Growth* **372** (2013) 95

BS法(W坩堝)



m.p.2070°C

	Mo	W
融点	2620°C	3422°C
使用雰囲気	還元	還元

W、Mo坩堝の課題

- ・ 坩堝の酸化を防ぐ必要性
- ・ 他の材料系での適用が少ない

W、Mo坩堝も酸化物との反応性の高さが懸念されてきた。

従来のMo、W坩堝の特徴

- MoやWは酸化物との反応性の高さや育成結晶内の混入の可能性が指摘されてきた。
- MoやWの酸化を防ぐため、還元雰囲気下 ($Ar+H_2$ 等)での育成が行われてきた。

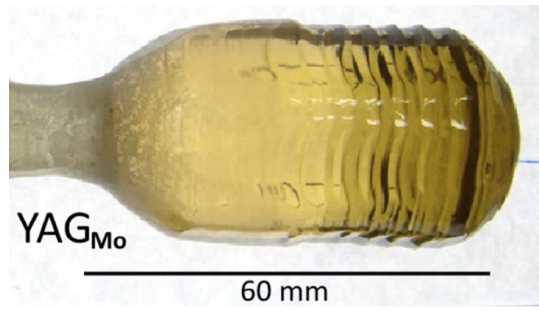
Ce:Y₂SiO₅ (Mo坩堝) m.p.2070°C



K. Kamada, et al., *J. Cryst. Growth* **535** (2020) 125510

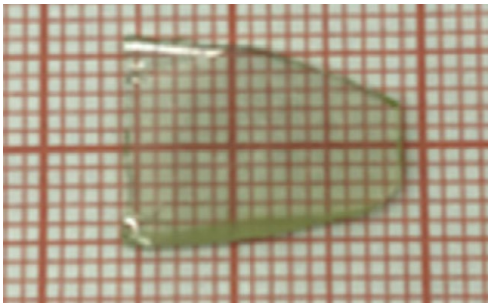
しかし、近年MoやW坩堝を用いた複合酸化物単結晶の作製に関して報告されるようになってきた。

Y₃Al₅O₁₂ (Mo坩堝)



m.p.1970°C

GdScO₃ (W坩堝)



m.p.2127°C

S. Tkachenko, et al., *J. Cryst. Growth* **483** (2018) 195, K. Kamada, et al., *J. Cryst. Growth* **535** (2020) 125510

WやMo坩堝を用いることで高融点酸化物の単結晶育成が可能ではないか？

①育成条件の確立

- | | | |
|-------|-------|-------|
| ▪ 坩堝 | Mo坩堝 | W坩堝 |
| ▪ 雰囲気 | 還元雰囲気 | Ar雰囲気 |
| ▪ 断熱材 | 処理なし | 脱酸素処理 |

②高融点材料の育成

- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [LZO] 融点 : 2283°C
- $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [LHO] 融点 : 2418°C

酸化物	有効原子番号 Z_{eff}	密度[g/cm ³]	融点[°C]
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	49	5.88	2283
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	64	7.86	2418
Lu_2SiO_5	66	7.32	2047
Gd_2SiO_5	59	6.61	1950
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	75	7.13	1050
$\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	54*	6.63	1850

出発原料 仕込組成 $\text{La}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2, \text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末 (> 3N)
 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7, (\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Hf}_2\text{O}_7$; $x = 0, 0.01$

μ-PD法による結晶育成

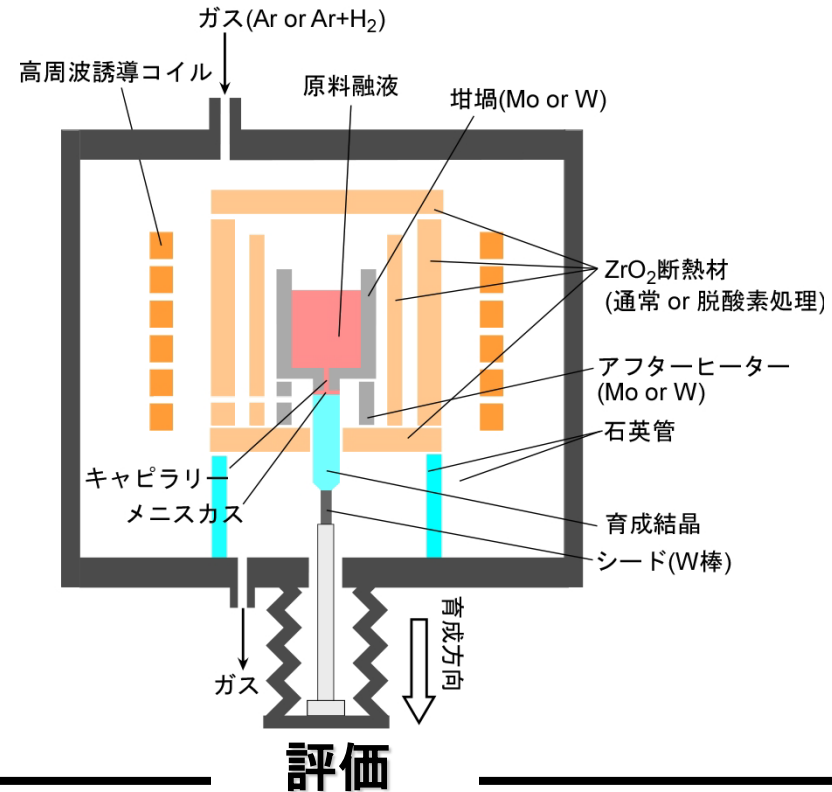
仕込組成で秤量・混合した原料粉末を大気中1600°Cで仮焼

カーボン炉内で ZrO_2 断熱材を焼成 (@2000°C, Ar)[脱酸素化]

焼結粉末を入れたW(Mo)坩堝を断熱材で覆い、融点以上に加熱

W棒により結晶を引き下げ
 育成雰囲気 : $\text{Ar}+2\%\text{H}_2$ or Ar
 育成速度 : 0.01 ~ 0.5 mm/min

高温育成用μ-PD法の模式図



育成結晶の大気アニール (1200°C12h)

結晶試料の切断・研磨

- ・ 局所観察/組成分析(SEM/EDX)
- ・ 相同定(粉末XRD)
- ・ 結晶評価(背面反射Laue像・XRC)
- ・ 光学特性(透過率・PL・XRL)

Mo坩埚とW坩埚を用いた結晶育成

Mo坩埚とW坩埚を用いてLZOの単結晶育成(通常断熱材、Ar+H₂)を行った。

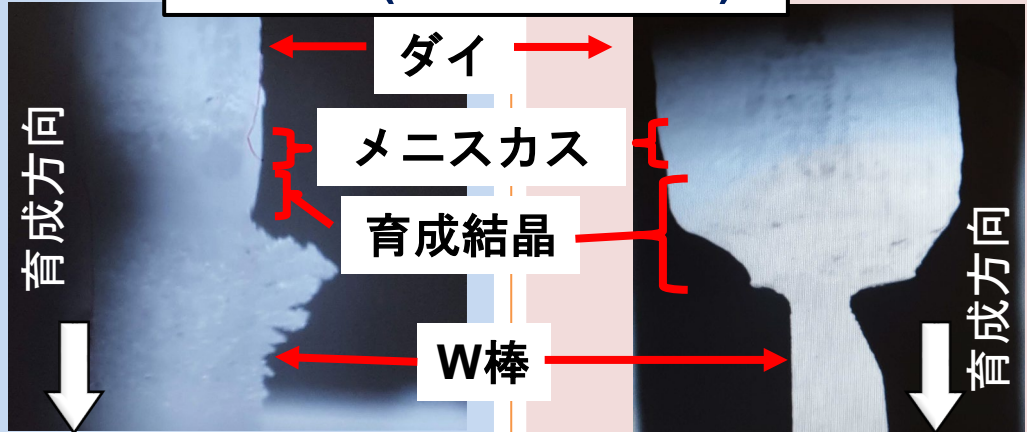
Mo坩埚

W坩埚

坩埚(育成後)

育成中(固液界面近傍)

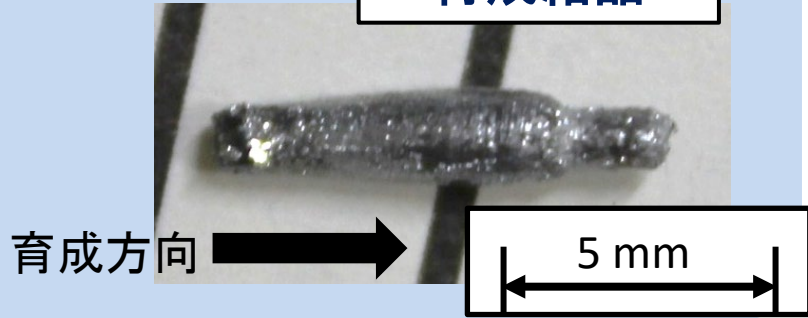
坩埚(育成後)



育成結晶

育成結晶

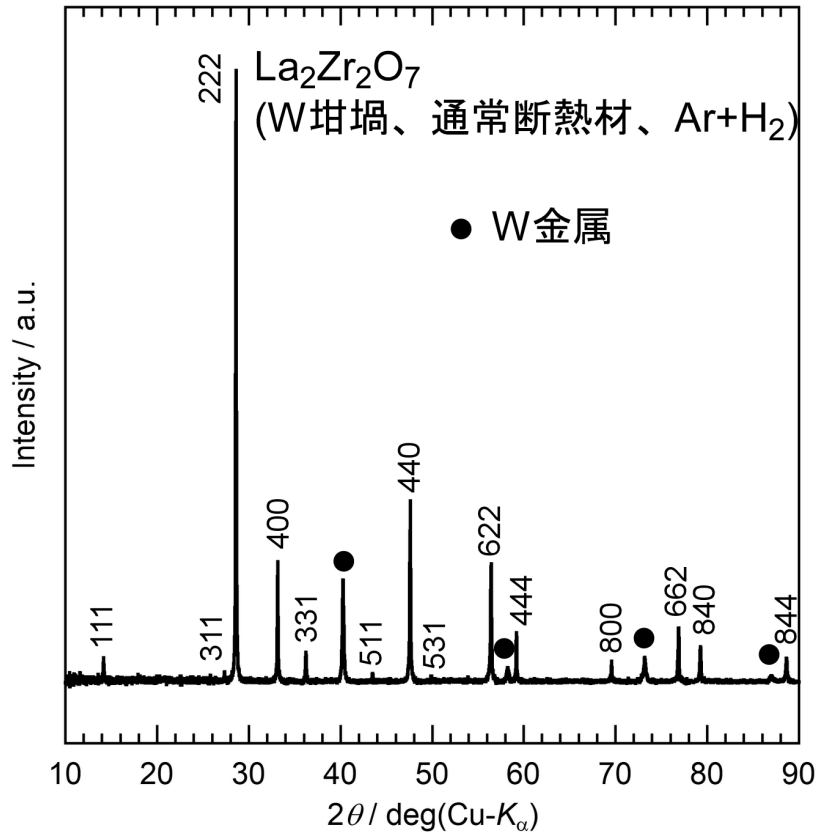
m.p.2283°C



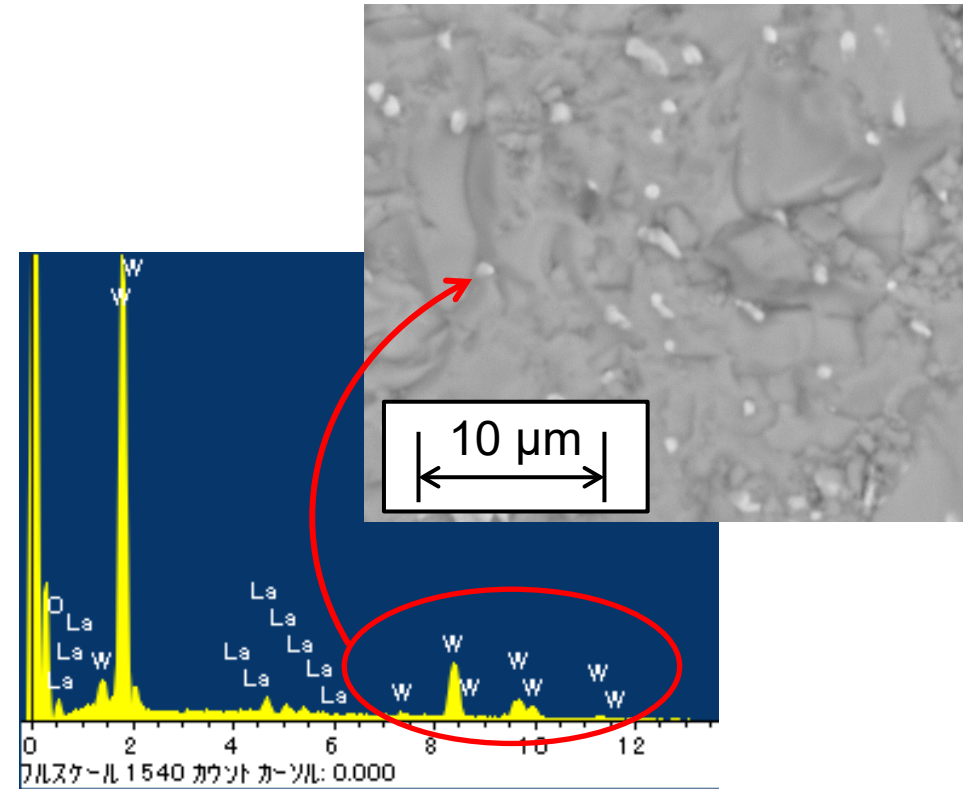
- ・ 結晶育成には成功したものの、得られた結晶は不透明で黒色であった。
- ・ Mo坩埚は結晶育成中に揮発したMoが坩埚上部に付着していた。

一方で、W坩埚は結晶育成後も明確な劣化は生じなかった。

W坩堝で作製したLZO結晶の粉末XRDパターン



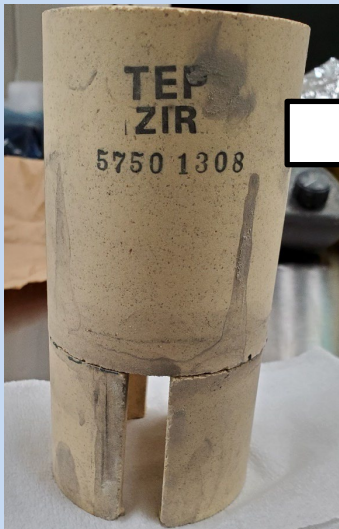
W坩堝で作製したLZO結晶のBSE像とEDXスペクトル



通常の断熱材とAr+H₂雰囲気下において、W坩堝を用いて作製したLZO結晶には、W金属が混入していることが分かった。

断熱材の脱酸素処理

市販の ZrO_2 断熱材

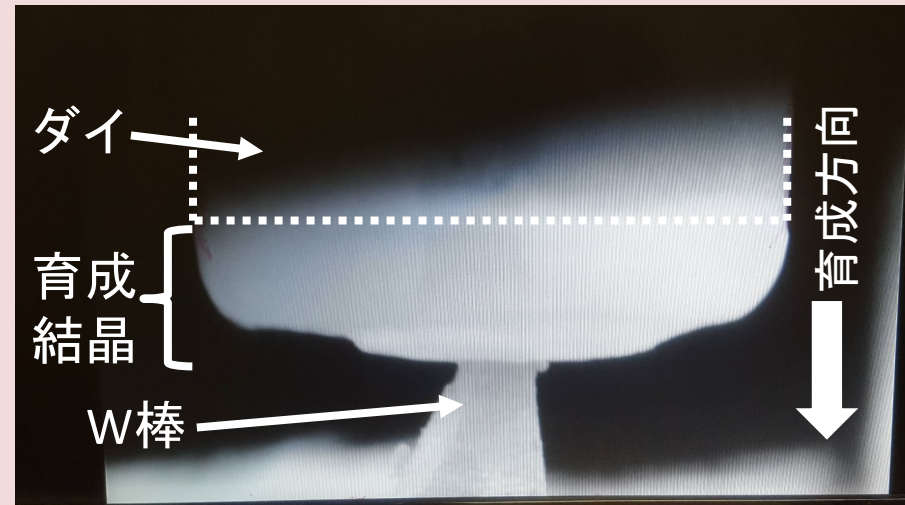


カーボン炉で焼成
2000°C
5時間
Ar雰囲気

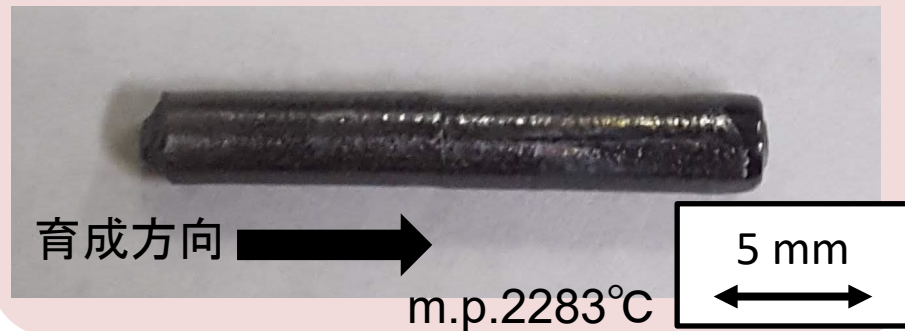
脱酸素 ZrO_2 断熱材



W坩堝と脱酸素断熱材によるLZO結晶の育成の様子

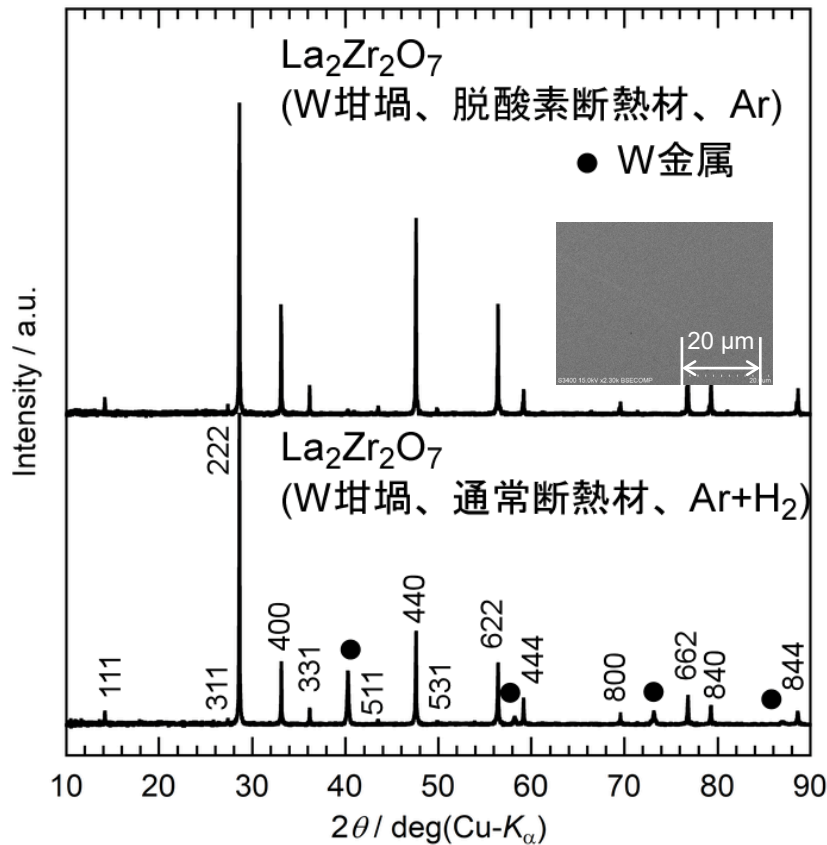


W坩堝と脱酸素断熱材で作製したLZO結晶

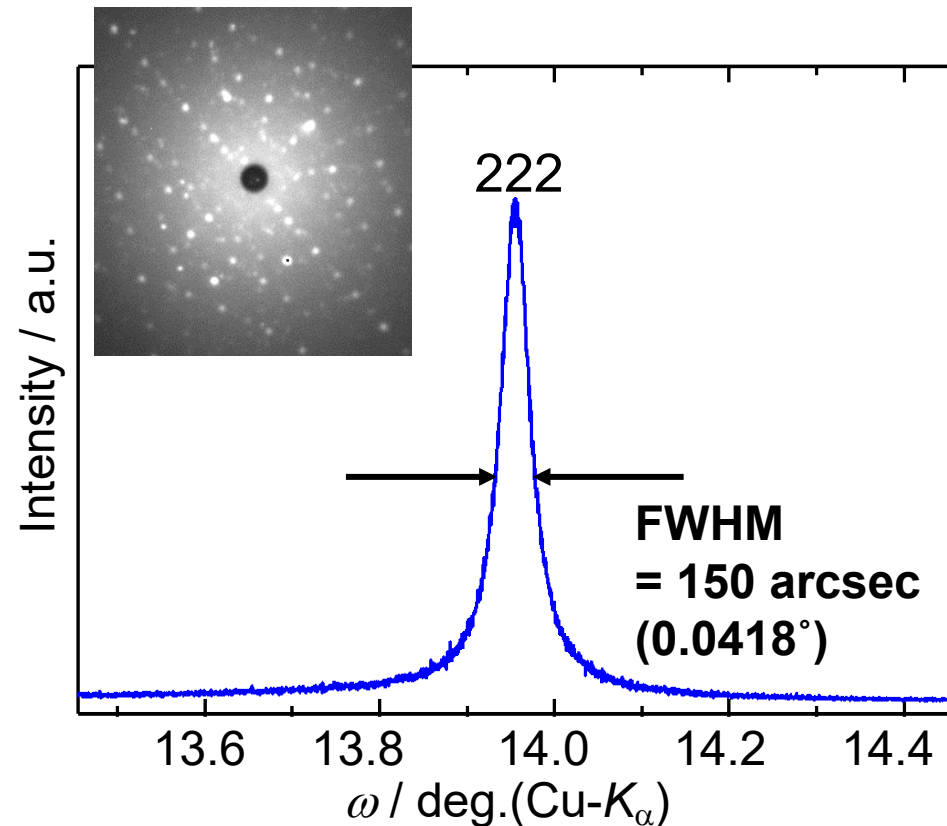


W坩堝と脱酸素処理した断熱材を用いて、安定した固液界面形状を維持しながら結晶育成を行うことができた。

W坩堝と脱酸素断熱材で作製したLZO結晶の粉末XRDパターンとBSE像



W坩堝と脱酸素断熱材で作製したLZO結晶のXRCと背面反射Laue像



脱酸素断熱材とAr雰囲気下において、W坩堝を用いて作製したLZO結晶は、

- ・ W金属を含まないLZO単相
- ・ 明瞭なLaueパターン
- ・ シャープな左右対称のX線ロックアップカーブ

を示した。

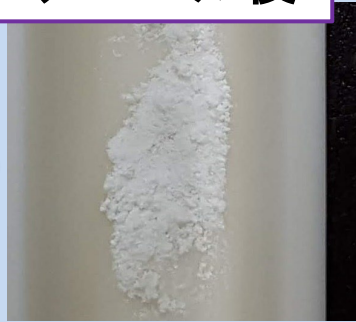
LZO結晶のポストアニール (1200°C, 12h, 大気中)

通常断熱材、Ar+H₂

アニール前



アニール後

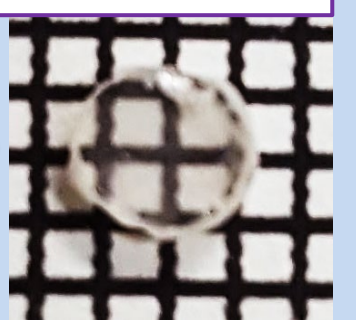


脱酸素断熱材、Ar

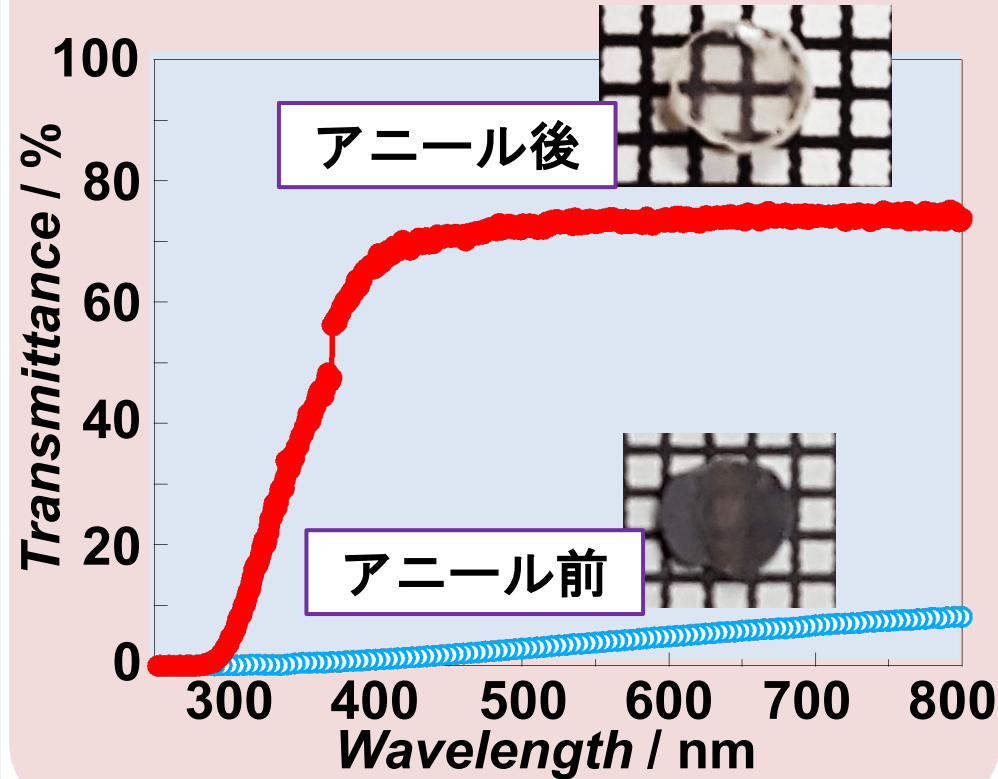
アニール前



アニール後



LZO結晶の透過スペクトル

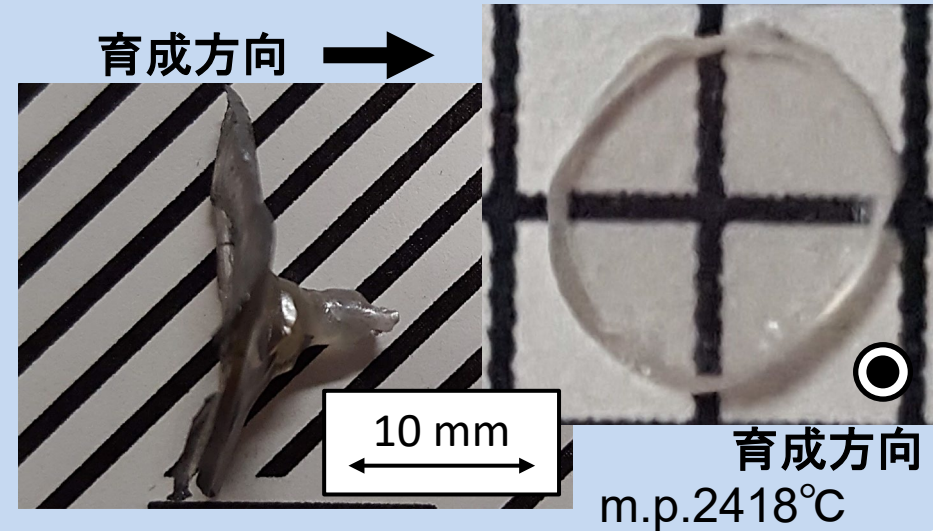
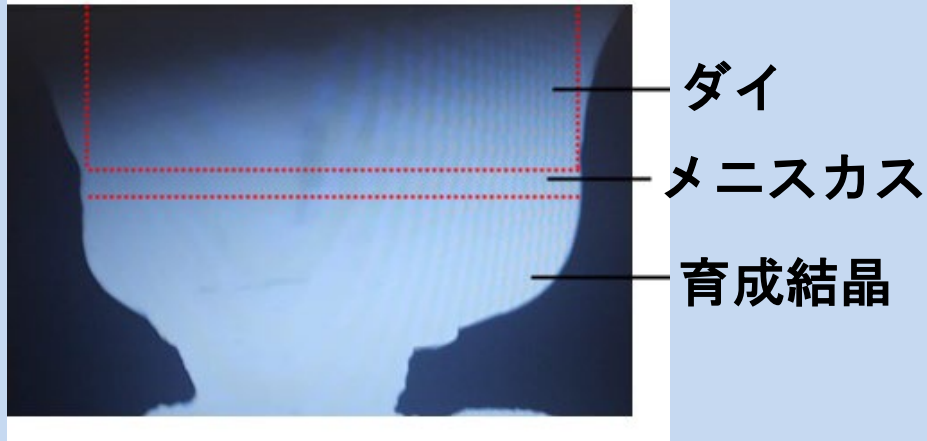


ポストアニールにより、
脱酸素断熱材とW坩堝で作製した
LZO結晶は無色透明になった。

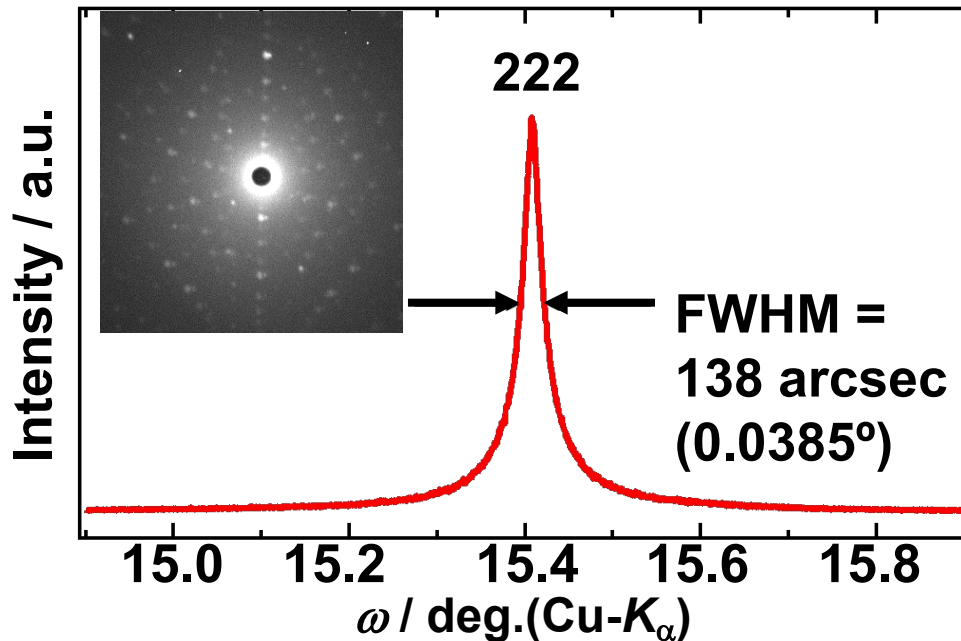
400 nm以上で**70%以上の透過率**

W坩堝と脱酸素断熱材による
LHO結晶の育成の様子

W坩堝と脱酸素断熱材で育成したLHO結晶



育成したLHO結晶のXRCとLaue像



LZOと同様の育成条件により、

より高い融点のLHO(融点2418°C)
も単結晶を育成

することができた。

無添加の結晶と同様の育成条件により、Euを添加した単結晶も育成した。



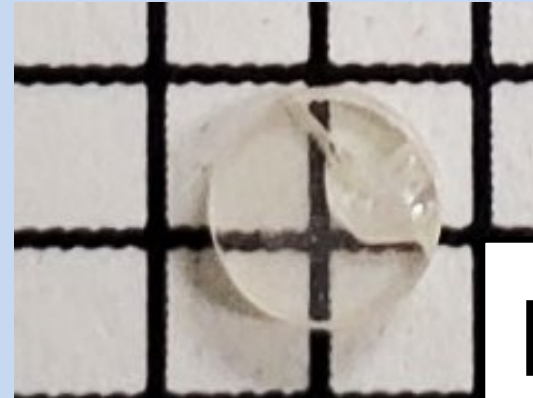
as-grown結晶



育成方向 →

2 mm

研磨試料(アニール後)



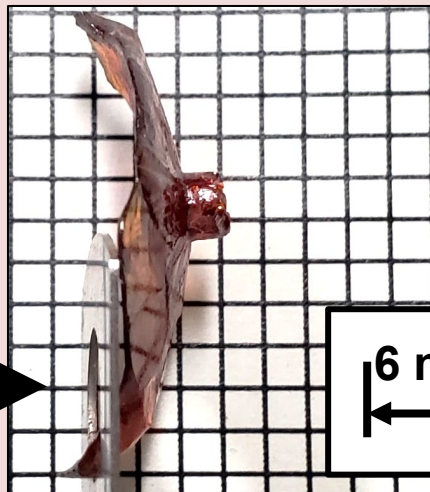
育成方向



2 mm

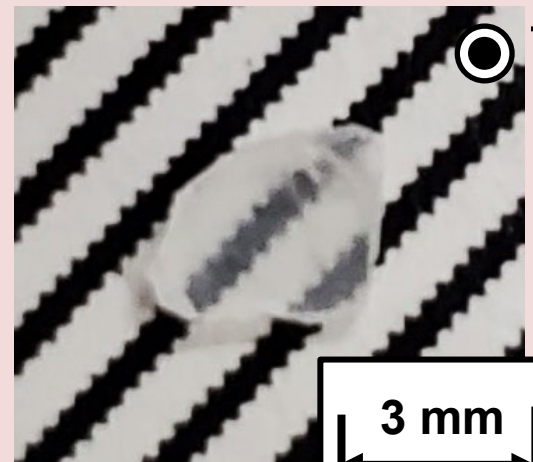


as-grown結晶



6 mm

研磨試料(アニール後)



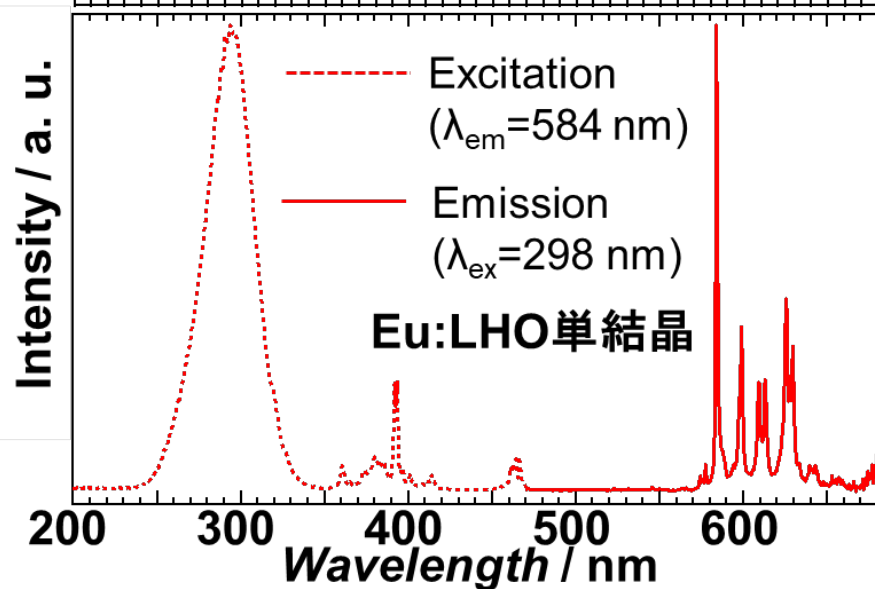
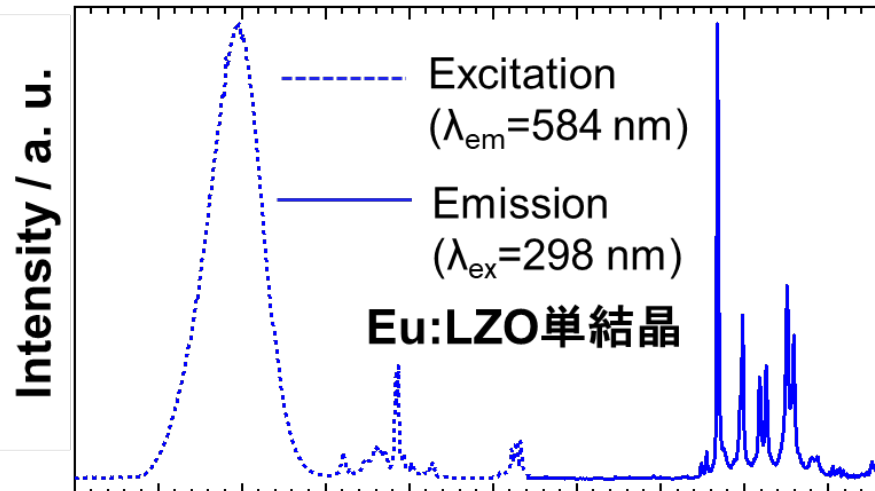
育成方向



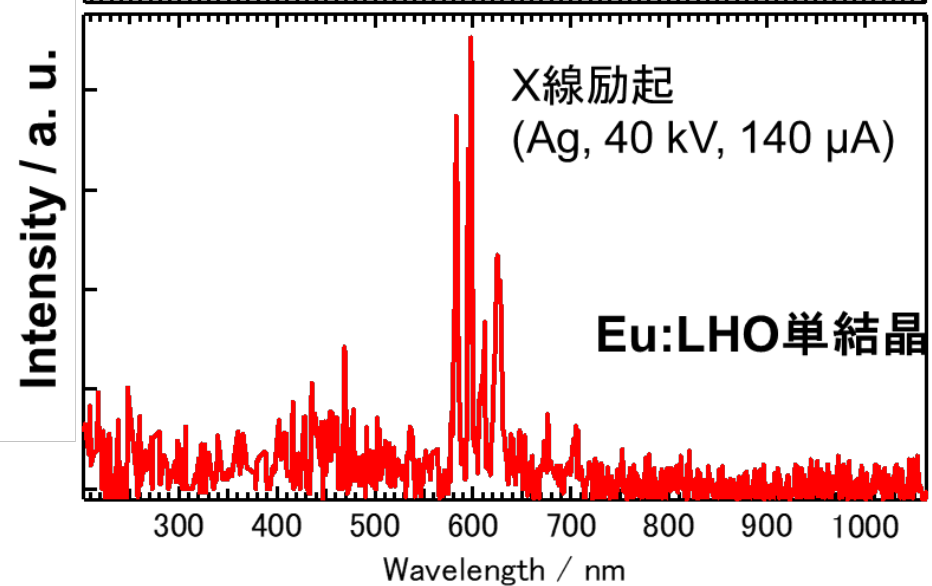
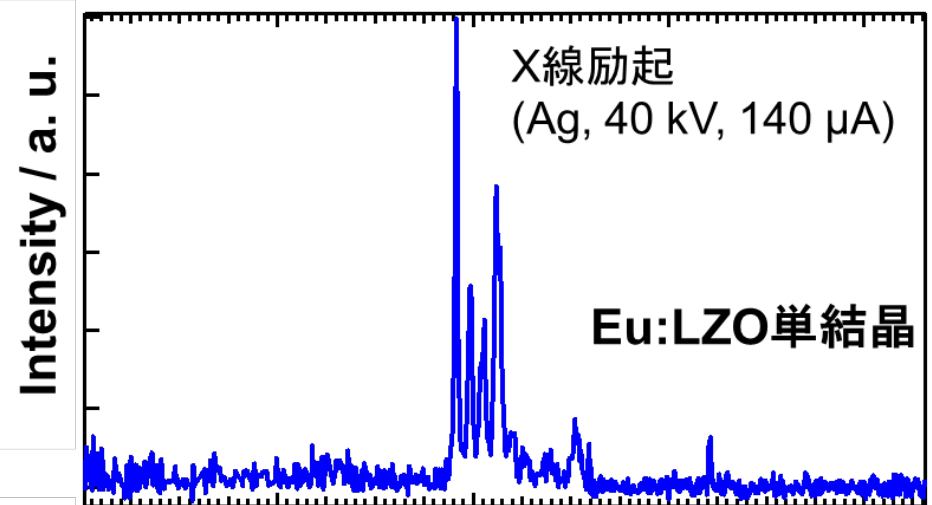
3 mm

育成方向 →

フォトルミネッセンス



X線ラジオルミネッセンス



600 nm近傍の複数の発光ピーク

Eu³⁺イオンの4f-4f遷移に起因する発光

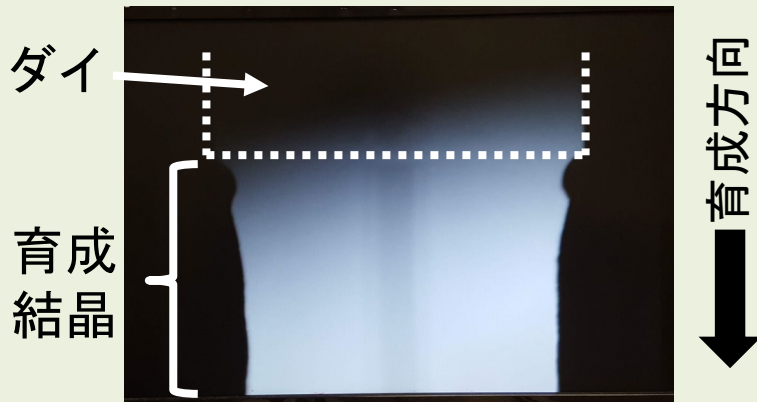
開発シンチレータ

酸化物	有効原子番号 Z_{eff}	密度[g/cm ³]	融点[°C]
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	49	5.88	2283
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	64	7.86	2418
Lu_3TaO_7	69	9.68	2380

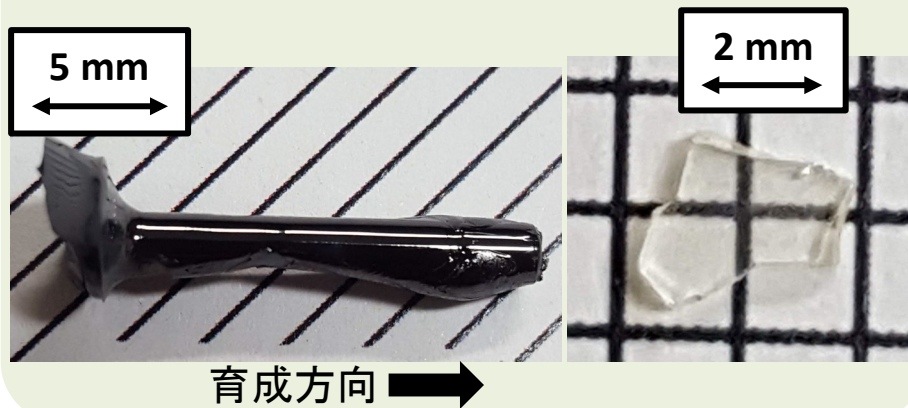
既存シンチレータ

PbWO_4	76	8.28	1123
Lu_2SiO_5	66	7.32	2047
Gd_2SiO_5	59	6.61	1950
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	75	7.13	1050
$\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	54*	6.63	1850

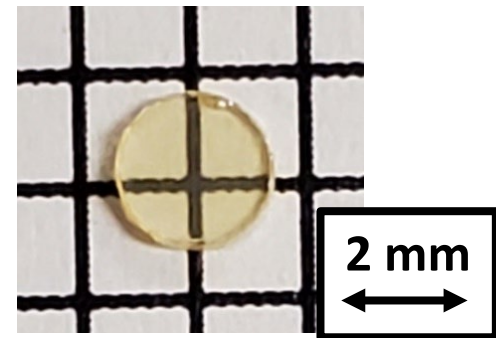
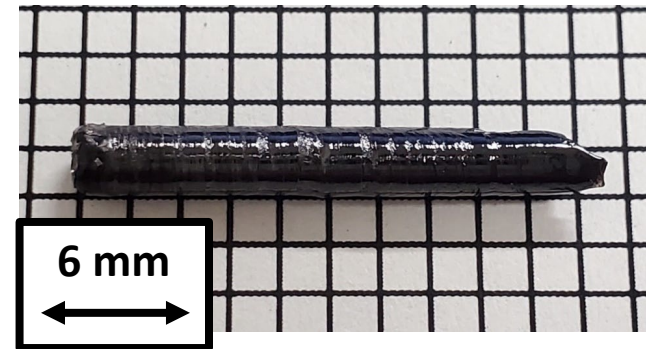
W坩堝と脱酸素断熱材による Lu₃TaO₇結晶の育成の様子



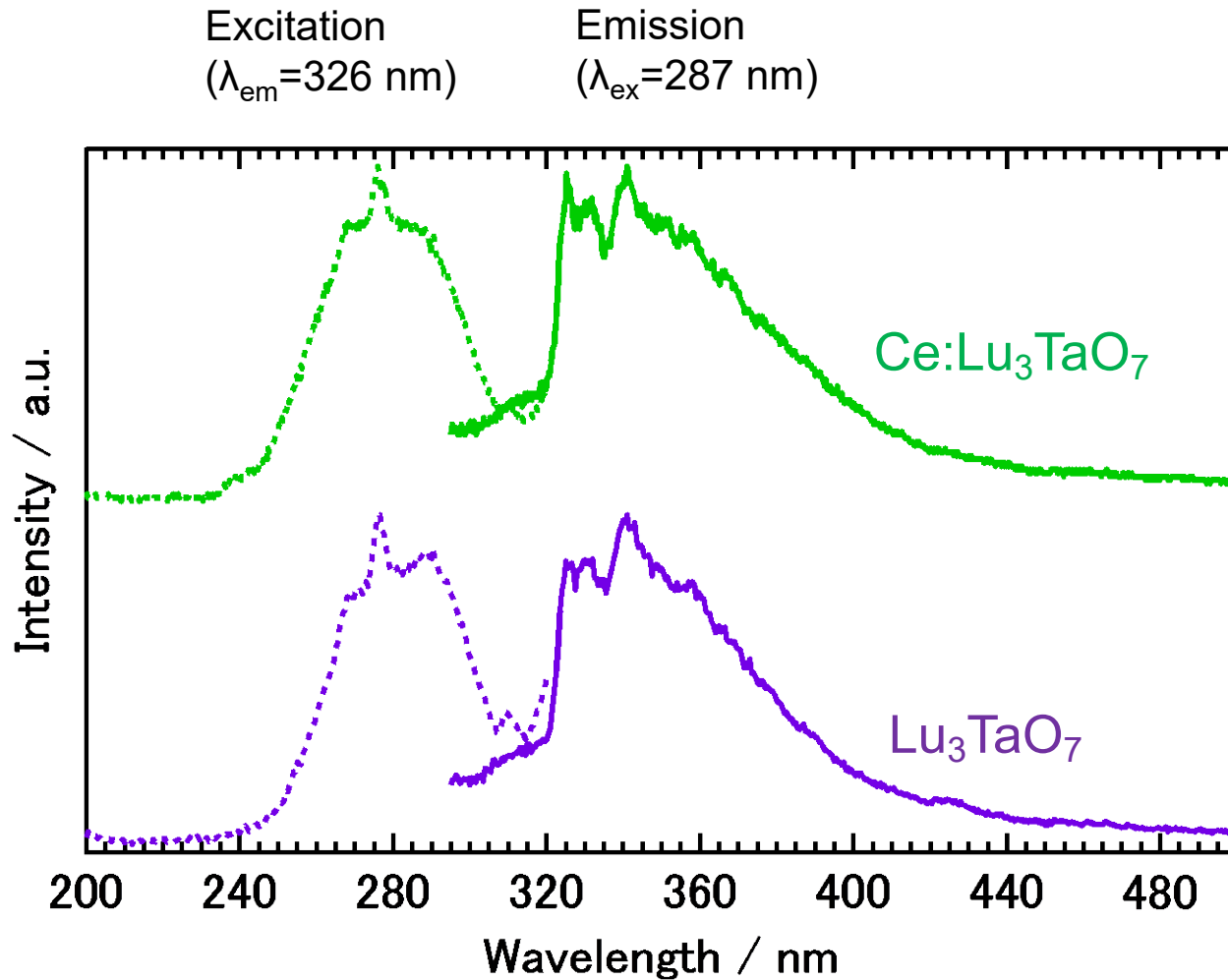
Lu₃TaO₇単結晶



Ce添加Lu₃TaO₇結晶

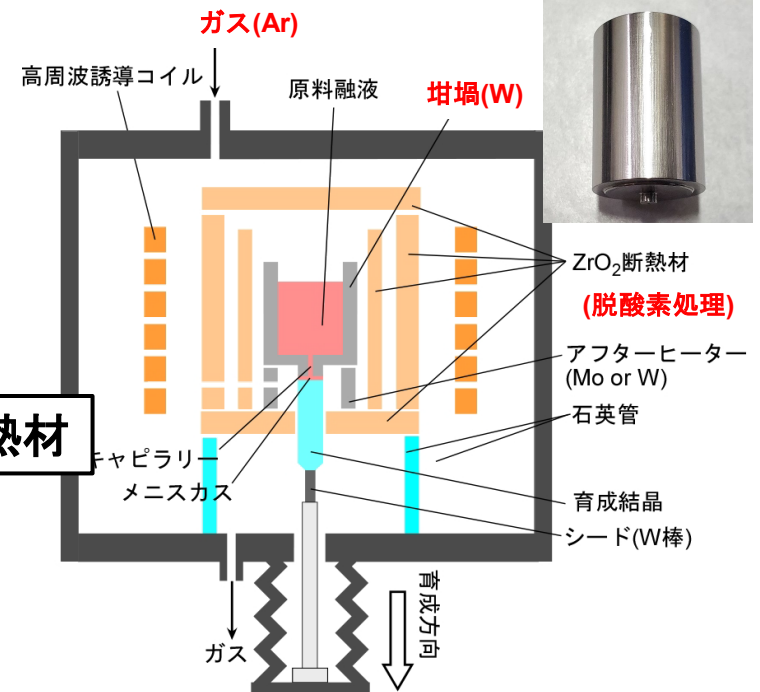


無添加およびCe添加Lu₃TaO₇結晶のフォトルミネッセンススペクトル



W坩堝と脱酸素処理した断熱材を用いたμ-PD法によって2100°Cを超える融点を有する複合酸化物の単結晶育成技術を確立した。

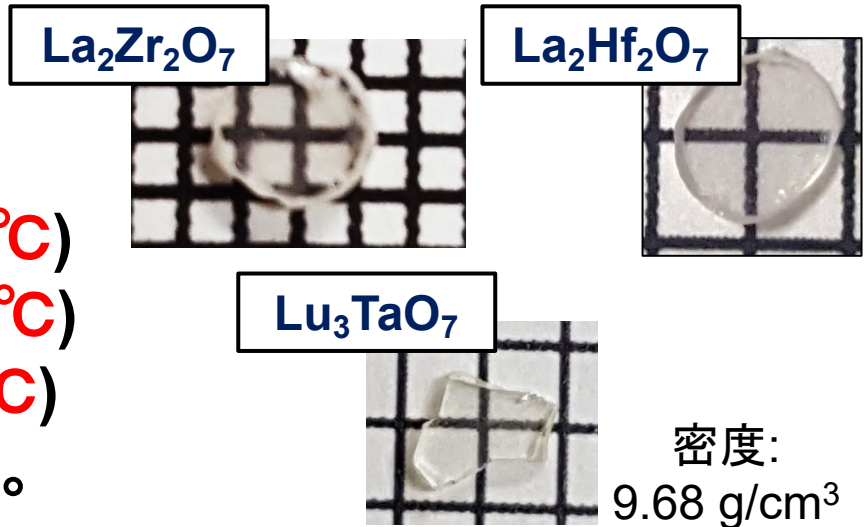
脱酸素ZrO₂断熱材



高融点用μ-PD法によって高融点複合酸化物

- La₂Zr₂O₇ (融点 : 2283°C)
- La₂Hf₂O₇ (融点 : 2418°C)
- Lu₃TaO₇ (融点 : 2380°C)

の単結晶を新たに開発した。



密度:
9.68 g/cm³

- 世界最大の高密度(9.68 g/cm^3)を有するシンチレータ単結晶として高エネルギー放射線用の検出器に利用が可能である。
- 現在は PbWO_4 (8.2 g/cm^3)が用いられている高密度シンチレータ応用用途を置き換えることが可能である。
- シンチレータ以外にも、高密度を特徴とした透明な単結晶としての応用展開を期待している。

- 現在、透明な Lu_3TaO_7 単結晶の育成に成功しており、発光中心元素の添加が可能であることを示した。
- 今後、放射線励起下の発光特性(発光量、エネルギー分解能、蛍光寿命等)が優れた発光中心元素とその濃度を明らかにする。
- 実用化に向けて、高融点酸化物単結晶のCz法による育成を実現し、最適な発光中心を添加した Lu_3TaO_7 単結晶の大口径化を実現する。

- 未解決の発光中心の最適化については、現在実施中であり1年以内の材料探索により克服できると考えている。
- シンチレータ単結晶を搭載した放射線検出器を開発可能な企業との共同研究を希望する。
- また、Ir坩堝等を用いた機能性単結晶の量産化を実施中、もしくは考えている企業には、本育成技術の導入が有効と思われる。

- 発明の名称 : 結晶材料、シンチレータ、
および放射線検出器
- 出願番号 : 特願2022-092879
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 横田有為、須田貴裕、
堀合毅彦、吉野将生、
鎌田圭、吉川彰

本技術に関連する産学連携

- 2020年12月 JST A-Step 産学共同(育成型)に採択
「高速結晶成長技術による高機能シンチレータ結晶
の大規模探索とデバイス化」
(研究責任者：横田有為)
* 東北大学のみで実施
- 2023年3月 JST A-Step終了予定

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

Website <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795-5275

FAX 022-795-5286

E-mail souren@grp.tohoku.ac.jp