

令和3年1月22日

報道機関 各位

東北大学未来科学技術共同研究センター
東北大学金属材料研究所
株式会社 C&A

コア・ヒーティング法の開発 - 革新的な超高融点材料の探索の迅速化 -

【発表のポイント】

- 2300°C程度以上の融点をもつ材料でも結晶合成できる新しい結晶育成方法「コア・ヒーティング法」の開発に成功した。
- 既存の低融点の結晶材料（光学材料）について、本方法と既存の育成法で比較したところ、発光量などほとんどの性能で差が見えなかった。
- 本方法は既存のアーク炉を転用できるため、多くの研究室で低コストに利用でき、また1日に10個以上の結晶育成が可能である。
- これにより、開発が進んでいなかった高融点の材料探索が一気に進むことが期待できる。

【概要】

高融点を持つ結晶材料については、「ルツボ」を用いない結晶育成法が一般的ですが、そうした従来の方法には、結晶育成までの準備に手間がかかるなどの問題点がありました。

東北大学未来科学技術共同研究センターの黒澤俊介准教授（山形大学客員准教授兼務）、同大金属材料研究所の倉嶋佑太郎（修士2年）、同大未来科学技術共同研究センターの吉川彰教授（株式会社C&A 兼務）らのグループは、株式会社C&Aの鎌田圭代表取締役社長（同大未来科学技術共同研究センター、金属材料研究所兼務）、村上力輝斗主任研究員、石川志緒利研究員（同大未来科学技術共同研究センター助手兼務）、庄子育宏執行役員（COO）らとともに、新しい結晶育成方法であるコア・ヒーティング法の開発に成功しました。

本方法により、単結晶育成に大きなハードルがあった2300°Cを超えるような超高温の融点を持つ結晶材料について、1日に10個以上の結晶合成が可能になります。そして、宇宙開発に利用する材料、高温炉など高温環境下での断熱材、排熱利用のための材料といった多くの材料開発が進むことが期待できます。

本研究成果は、12月28日 *Crystal Growth & Design* に掲載されました。

【詳細な説明】

融点が 2300°C を超えるような材料は、従来のチョコラルスキー法やブリッジマン法といった「ルツボ」を用いる方法では、その結晶育成が困難でした（図 1）。これは、ルツボとして使われる白金やイリジウムといった金属の温度よりも、結晶材料のほうが溶ける温度（融点）、もしくは、金属が柔らかくなり変形する温度（軟化点）が高いためです。例えば、イリジウムの融点は 2452°C 程度で、軟化点を考えると 2200°C 以上の融点を持つ結晶材料へのルツボ利用は困難です。

そこで、高融点材料では、ルツボを用いない方法が適用されていました。例えば、フローティングゾーンメルト法やスカルメルト法があります。しかしながら、これらの方法では、結晶育成までの準備に手間がかかる、多量の原材料と長期の時間が育成にかかる、大量のスペースや電気が必要などの問題点がありました。

通常、新しい材料の探索を行うときには、「結晶育成→評価→評価結果をフィードバックして次の条件で結晶育成→…」というサイクルで開発を進めますが、結晶育成にかかる時間を短くして、1 サイクルの時間を短くすることが、新しい物質の探索には有用な戦略です。しかしながら、高い融点を持つ結晶材料の探索には、これらの時間と手間のかかる結晶合成法しか選択肢が無く、材料探索のスピードは、低融点の材料に比べれば、大変遅いものでした。

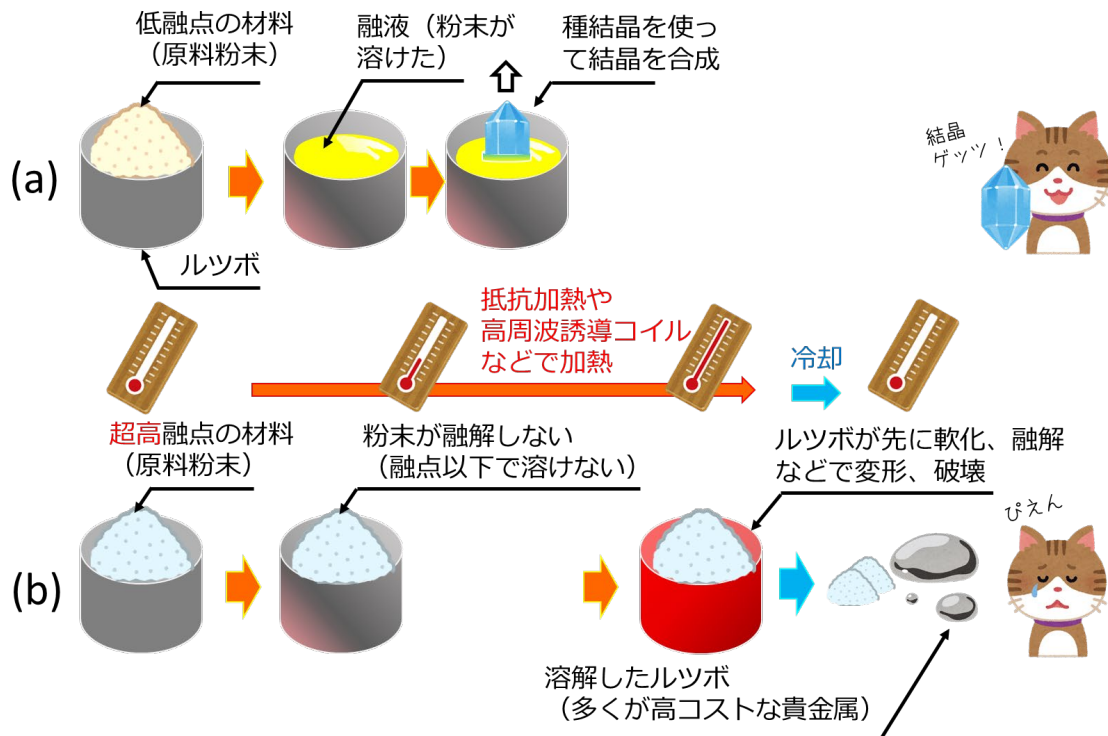


図 1 従来のルツボを使った結晶育成方法の概念図(a)と、超高融点材料を従来法に適用した時の様子(b)

高融点の材料としては、例えばハフニウムやタンタルといった、原子番号の大きい元素を含む酸化物などがあります。これらは、放射線の一つであるガンマ線(注1)をより効率的に止める能力があります。このような高い原子番号を持つ元素を使って、ガンマ線入射時に光信号などを出す機能性材料が開発されれば、ガンマ線などの検出効率を上げることができ、高感度な放射線線量モニタが実現できます。そうなれば、例えば、がん診断に使われる機械の高感度化による早期がんやより小型のがんの発見が容易になる、放射線機器の小型化により人が立ち入れない様々な場所での放射線測定の実現が可能になるなど、様々な場面で役立ちます。

また高融点の材料には、新しい耐火材としての期待も持てます。例えば、スペースシャトルなどの地球の大気圏入射時などに達する高温状態にも耐えられる材料や、鉄鋼炉などでの断熱材としてより強度や耐久性のある材料などへの応用が期待できます。加えて、これらの炉内で出る排熱をエネルギーに変えるような機能性材料への応用も期待でき、持続可能な社会、カーボンニュートラルな社会への寄与が期待できます。

素材の競争力を持つためには、これらの夢のある材料の探索や開発を迅速に行う必要があります。そのための探索法の確立が必要不可欠です。そこで、アーク(注2)放電に注目した、新しい結晶育成方法を今回開発しました。

アーク放電では約 5,000~15,000°Cの超高温と高エネルギー密度が得られる特徴があり、この放電を利用した炉(アーク炉)は金属を溶かすなどの用途で、比較的多くの研究施設に導入されており、その炉のサイズも小型です。今回、アーク放電を利用して、「熱の種」となる核「コア」となる金属などを溶かして、その熱で目的の原料粉末を溶かし、徐冷により結晶を育成する方法を試しました(図2)。このように、直接原料粉末を加熱せずに、「コア」を加熱することから、コア・ヒーティング法(Core Heating, CH法)と名付けました。

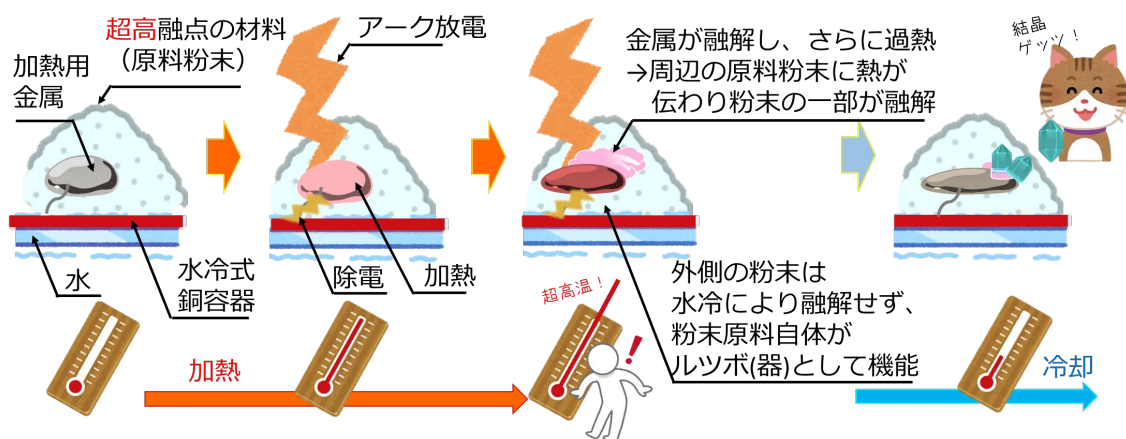


図2 コア・ヒーティング法の概念図

本研究では、CH 法の動作試験を行った後に、育成した結晶の品質が十分であるかを確認しました。そこで、従来の方法でも育成が可能な融点(1970°C)を持つ $Y_3Al_5O_{12}$ (以下 YAG、「ヤグ」と読みます)結晶について、CH 法と、従来の結晶育成法の両方で結晶を育成して、その性能を比較しました。比較する従来法は、マイクロ引き下げ法と呼ばれる、ルツボを用いた結晶育成法で、1 日に 2,3 個程度まで合成が可能であることから、高速材料探索の方法として、2300°C程度未満の融点を持つ材料の開発に用いられてきました。なお、このマイクロ引き下げ法も東北大学で開発された独自の方法です。

この YAG 結晶は、レーザー結晶の母材や、放射線の入射で発光するシンチレータ材料として従来から使われてきた発光材料です。今回は、シンチレータ材料としての発光を見るために、発光をもたらす Ce 元素を微量添加した YAG 結晶を育成しました。

その結果、合成の様子は図3の通りであり、透明な結晶を従来法と同じく得ることができました。

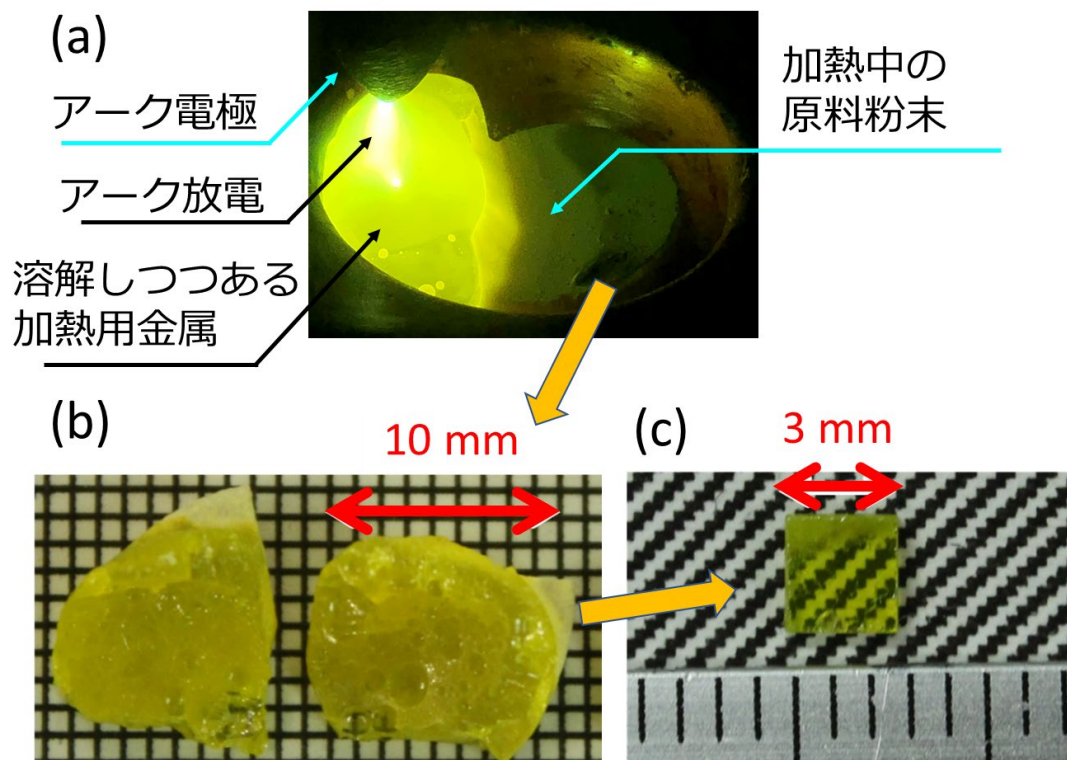


図3 コア・ヒーティング法で育成した YAG 結晶:

(a) 育成中の様子の写真、(b) 育成直後の結晶、(c) シンチレータ素子として研磨後の結晶 (透明な結晶を得ることに成功)

得られた結晶については、X線を使って、結晶構造(結晶相)や結晶を構成する元素の組成比が設計通り(仕込み組成通り)であることを確認しました。シンチレータ素子として加工後に、放射線を応答させて、そこからの発光波長(発光の色)、発光量(明るさ)、蛍光寿命(1個の放射線から生じる光が光り続ける時間)などの評価を行いました。図4には、X線をサンプルに照射したときの発光について、各波長での強度を示した「発光スペクトル」を示しています。従来法とCH法で比較すると、発光ピークの位置と高さはどちらも550 nm程度の位置で、縦軸の値は3,000-4,000程度とほぼ同じであり、発光性能としてほとんど差がないことが分かりました。なお、縦軸の500程度の差はエラーの範囲内です。

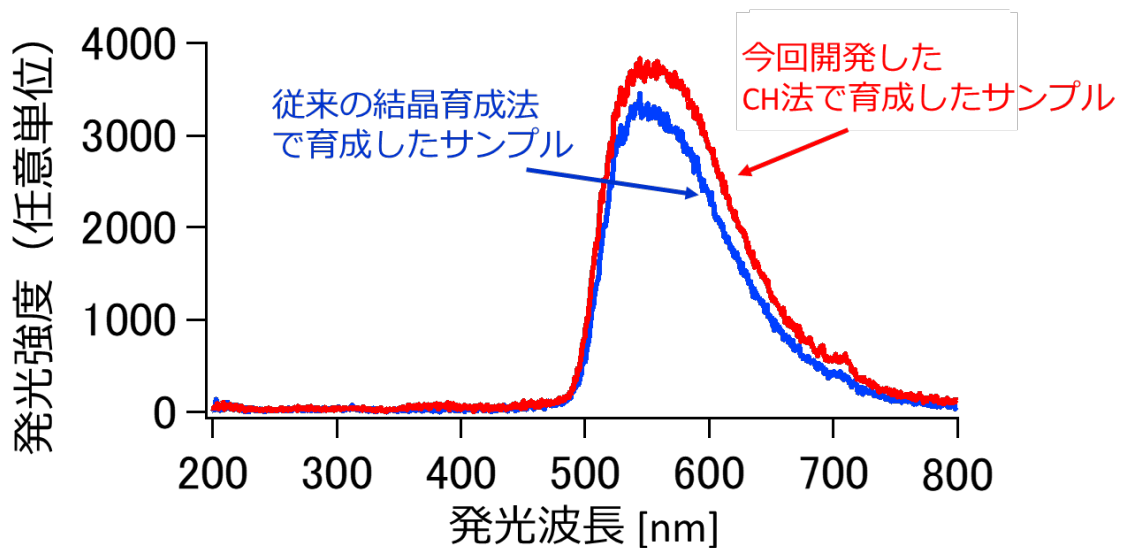


図4 X線励起によるCe添加YAG結晶の発光スペクトルの比較

青線:従来法による結晶育成法であるマイクロ引き下げ法で育成したCe:YAGサンプル

赤線:CH法で育成したCe:YAGサンプル

CH法で育成した結晶では、蛍光寿命など、一部の発光特性については、従来法よりも性能が落ちること(異なること)も分かりました。しかし光学材料の探索段階では、「とりあえず、おおざっぱに、いろいろな組成を試して、よく光る材料を見つける」という「数打てば当たる」的な作戦をとります。そのため、育成した結晶の特性が多少落ちても、育成時間が短く、ある程度の特性を持つ結晶の育成ができるCH法は、材料探索の方法として十分活躍できることが分かりました。

さらに、ルツボを用いないことから、従来法でも作れる材料についても、ルツボのコスト削減、ルツボから溶け出す・揮発して結晶サンプルに混入して不純物となることを抑えることも期待できます。

この検証を受けて、現在、2400°Cを超える融点をもつ新規材料についても、探索を進めており、複数の結晶材料の育成に成功しています。さらに、育成装置の改良・最適化や、育成した結晶の社会実装に向けた作業にも取り組んでいます。本結果を受けて、今後、高融点材料というフロンティア領域を開拓し、社会実装可能な高機能材料の開発が期待できます。

本研究は、日本原子力研究開発機構「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－課題解決型廃炉研究プログラム－」により実施した平成30年度及び令和元年度「アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発」（研究代表者：黒澤俊介 准教授）、日本学術振興会 科学研究費助成事業（19H02422, 19H04684）、および東北大学金属材料研究所・新素材共同研究開発センターにおける共同研究（20G0212、19G0214）の支援ないしは成果の一部です。

【論文情報】

Novel Method of Search for Transparent Optical Materials with Extremely High Melting Point

Journal : Crystal Growth & Design

DOI : 10.1021/acs.cgd.0c01396

【用語説明】

- 注1. ガンマ線：放射線の一つで、主に原子核での反応で生じる光（電磁波）のこと。典型的なエネルギーは0.1メガ電子ボルト以上であり、これは、目で見える光（電磁波）の10万倍以上のエネルギーを持つ光（電磁波）である。
- 注2. アーク：電極間が電子とイオンのプラズマからなる柱状の状態で結ばれた放電現象のこと。各電極およびアークは3000°C以上の高温になる。

【お問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学未来科学技術共同研究センター

黒澤俊介准教授、倉嶋佑太郎

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

電話番号: 022-215-2214

Eメール: kurosawa@imr.tohoku.ac.jp

(取材に関すること)

東北大学未来科学技術共同研究センター

吉川研究室 (黒澤)

電話番号: 022-215-2214

FAX 番号: 022-215-2215

Eメール: yl-sec@imr.tohoku.ac.jp