


 解説

## 示差熱分析による蛍光体材料IIaIII<sub>2</sub>VI<sub>4</sub>化合物の 状態図作成と結晶成長

日高千晴, 松下裕亮, 滝沢武男

(受取日: 2007年6月15日, 受理日: 2007年7月20日)

### Construction of Phase Diagrams by Differential Thermal Analysis for IIaIII<sub>2</sub>VI<sub>4</sub> Phosphors and their Crystal Growth

Chiharu Hidaka, Hiroaki Matsushita, and Takeo Takizawa

(Received June 15, 2007; Accepted July 20, 2007)

Differential thermal analysis (DTA) has been performed in order to grow or synthesize the alkaline earth thiogallate compounds that are currently known as useful and attractive phosphors. A big exothermic heat generated at the chemical reaction during synthesis and the pressure hereby produced sometimes prevents the compounds from being synthesized. The DTA measurements give us information to diminish the heat of reaction and hence the pressure due to sulfur. The phase diagrams of the pseudo-binary system for the compounds above have also been constructed from the results of DTA and powder X-ray diffraction. Based on these diagrams, alkaline earth thiogallates and their kindred can be grown from melts. Some compounds are abruptly solidified with supercooling, resulting in fragile polycrystals. Improvement of the shape of a crucible helps a crystalline seed to grow, leading to a single crystal with good quality.

Keywords: differential thermal analysis; phase diagram; crystal growth; phosphors; sulfide

#### 1. はじめに

希土類元素を添加した化合物は、古くから良い蛍光材料であることが知られており実用化されているものも多い。近年、希土類元素の精錬技術の向上に伴い、複数の希土類元素あるいは希土類元素と他の元素を精選して共添加することにより、新しい機能をもつ蛍光体の開発も進んでいる。<sup>1-6)</sup>

数ある蛍光材料の中で、アルカリ土類チオガレートは、その複雑な結晶構造ゆえに、添加元素がアルカリ土類金属位置を置換する場合には、蛍光強度の濃度依存性が少ない

といわれており、他の硫化物に比して耐水性にも優れている。<sup>1)</sup> さらにこの化合物は、光吸収端(エネルギーギャップ)が約4 eVと大きく、適当な蛍光中心を導入することにより良い蛍光体となる可能性を秘めている。<sup>1,7,8)</sup>

従来の研究により、アルカリ土類チオガレートにCeならびにEuを添加すると波長幅の広い、それぞれ青色および緑色発光を示すことが知られている。さらに、この化合物の単結晶を用いてレーザー発振も観測されており、波長幅の広さを生かして波長可変固体レーザーを実現する期待も持たれている。<sup>9,10)</sup>

また、薄膜に加工し電場を印加することにより発光させ

るEL素子作製の試みもなされており、MBE法<sup>11)</sup>や多元蒸着法<sup>12)</sup>によって作製された素子の発光特性の研究も報告されている。

他方、素子製作にとってこれらの物質の基本的な物性定数が必須であり、これを得るためには単結晶が不可欠である。いうまでもなく、良質な単結晶は固体レーザーの実現にも欠くことができない。しかし、これまで単結晶の作製例は極めて少ない。<sup>13)</sup>これは、この化合物の単結晶作製が、以下に示すような理由により困難であることと、単結晶作製の際に必要な熱的特性がほとんど知られていなかったことに起因する。

硫化物は、構成元素である硫黄の蒸気圧が高いため閉管中での合成は困難である。しかしまた、閉管にしないと硫黄が抜けてしまい、化学量論比を保てない。一般的に合成反応は、合成温度が高いほど進むが、閉管を用いると硫黄の蒸気圧が温度とともに上昇し、合成用のアンプルが破裂することがしばしば生ずる。そこで、我々は上述の硫化物を閉管を用いて作製するために、示差熱分析（以下DTAと称す）により各元素間の反応開始温度とその発熱量を調べ、合成過程を明確にし、合成における障害を除くことを試みた。同時に、このデータと各段階での生成化合物の粉末X線回折データを用いて、IIaS（IIa=Ca, Sr, Ba）とGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>との擬二元相図を作成した。相図は、融点や転移点を伴う相の変化ならびに単結晶作製に必要な情報を与えてくれる。

本稿では、青色発光素子として注目されているアルカリ土類チオガレートおよび同族化合物（IIa-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>; IIa=Ca, Sr, Ba, III=Ga, In, VI=S, Se）に着目し、その化合物合成と単結晶作製方法を確立する過程の詳細について述べる。

## 2. DTAによる反応過程の解析

DTA測定にはFig.1に示す自作のDTA炉を用いて行った。<sup>14)</sup> 炉内に配置されたクロメル・アルメル熱電対（Kタイプ）で炉内の温度を制御した。発熱体（シリコニット）の電力は温度コントローラーによってPID制御され、炉内温度を一定の速度で昇・降温できる。本実験では、その速度をすべて2℃/分と設定した。クロメル・アルメル熱電対を用いて試料管と標準試料管底部の温度差を熱起電力の電位差に変換しデジタルボルトメーターで検出した。炉の温度較正には、Sn, Zn, Al, Cuの融点を用いた。

DTA試料として、各構成元素単体（Ca, Sr, Ga, In, S, Se）、および二元化合物（CaS, SrS, BaS）を用い、これらの原料を所望の組成となるよう総量0.4gに秤量し、内径7mmφ×40mmの透明石英管に真空封入した。ここで使用した原料、および生成物は、合成アンプルの材質であ

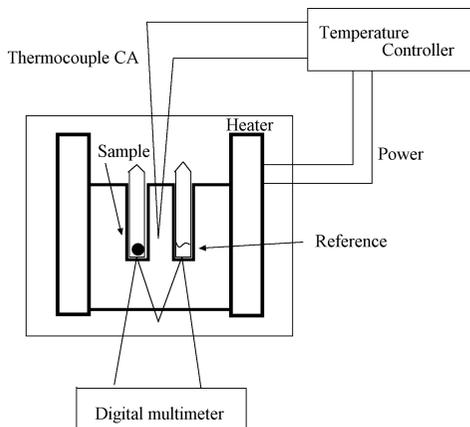


Fig.1 Schematic view of DTA measurements.

る石英との反応性が高く、高温で管壁に容易に融着しアンプルを破損してしまう。これを防ぐためにアセトンを燃やすことによって石英管の内壁にカーボンをコーティングした。DTA測定は2度行い、一度目の測定で化学元素間の反応を、2度目の測定で生成物の融点や転移点を調べた。得られた生成物の相の同定は粉末X線回折により行った。測定装置は、リガク社製のRINT2000であり、Cu-K $\alpha$ 線（40kV, 30mA）を用いた。

以下では、まず、CuInSe<sub>2</sub>の生成例を挙げ、初期原料の選定によって反応後の生成物に異相の有無が生ずることを説明する。

我々は、これまで様々な多元化合物の反応過程をDTA測定によって調べてきた。<sup>14-26)</sup> Fig.2に太陽電池材料として知られるCuInSe<sub>2</sub>の反応過程を示す。<sup>14)</sup> Cu + In + 2Seと示したのは、CuInSe<sub>2</sub>を合成するためCu, InおよびSeを1:1:2の組成で混合したものである。CuInSe<sub>2</sub>の場合の生成過程は、いくつかの中間生成物の形成過程から成っている。Fig.2におけるCu + In + 2Seの各DTA反応の前後における生成物の粉末X線回折解析結果から判断すると、大部分のCuInSe<sub>2</sub>は950℃での反応によって形成される。この反応は、Cu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>とIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の反応、あるいはCu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>とInSeおよびSeの反応によるものである。しかし、Cu<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>などのCu-Se系の中間生成物の融点はCuInSe<sub>2</sub>のそれよりも高いので、1000℃程度においても異相として含まれることがある。一方、Cu + Inの合金を作成し、それをセレン化するとFig.2の下から3番目のCuIn + 2Seと示した反応過程を経て合成される。この図中の520~600℃の発熱反応はIn過剰CuInの液相のセレン化反応と考えられ、ここでCuInSe<sub>2</sub>およびInSeが形成される。CuInSe<sub>2</sub>の融点直前950℃の発熱反応は、CuSeとInSeの反応によるものである。この反応過程では、CuInSe<sub>2</sub>以外の異相が含まれる可能性は少ない。す

なわちCuInSe<sub>2</sub>の合成では、CuIn合金を作製しそれをセレン化すると中間生成物としての異相を抑制でき、CuInSe<sub>2</sub>単相生成に効果がある。

このように初期原料の組み合わせにより、合成後の化合物に異相の混入を減らすことが可能である。そこで、蛍光材料として用いられるアルカリ土類チオガレートおよびその同族化合物についてもCuInSe<sub>2</sub>で用いた方法に倣いDTA測定により各元素間の反応過程を調べた。

Fig.3にCa, Sr, Ga, Sのそれぞれの構成元素のDTAシグナルを示す。<sup>23,24)</sup>ある温度において元素間の化学反応が起こると、その温度で、発熱反応によるDTAシグナルが観測される。Ca-Sでは、200から300℃の間にCaS合成に伴う急激かつ大きな発熱反応が現れる。また、GaとS

を2:3に混合し、昇温すると約950℃で同様の発熱反応が見られる。1105℃に現れている吸熱反応は、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の融解によるものである。

これらの発熱反応は、ミリ秒以下の短い時間内に起こることがあり (Fig.3, 4の鋭い信号を参照)、局部的に発生した熱により石英の部分的な熱歪が起これ、急冷・急熱に強い試料石英アンプルが破損することもある。実際、炉の温度が400℃以下でSの蒸気圧が1気圧以下のときは、この発熱により石英アンプルにひびが入り、空気が入って酸化してしまう。また周囲温度が600℃以上でSの蒸気圧が1気圧以上になると、大音響を伴う爆発に至ることがある。これらの反応熱の大きさは、DTAシグナルの面積で見積もることが出来るが、種々の要因が重なっているため定量的に決めることは困難である。

この種の合成反応は、通常それぞれの化合物の融点以下で起こるが、その反応温度は混合元素材料の形状や混合状態により変化し、一定値をもたない。例えばCaSやGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の融点は、それぞれ1200℃以上および1105℃であるのに対し、反応温度は、上述のようにそれぞれ約250℃および約950℃と概略値しか決まらない。また、Ca, GaおよびSを1:2:4の組成で秤量し、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>を合成する場合も、合成反応は、CaS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の合成反応を経た後、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の融点からやや低いGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の融点1105℃で起こっていることがDTAシグナルとX線回折の結果からわかる。CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の融点は、Fig.3(a)の一番下に示すCaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>化合物のDTA測定から、1132℃である。同様にSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>もFig.3(b)に示すように元素からの合成過程において、まずSrとGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が作られ、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>化合物はGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の融点(1105℃)で合成され、その融点は1230℃である。すなわち、アルカリ土類チオガレートでは、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の融液にCaS,あるいはSrS

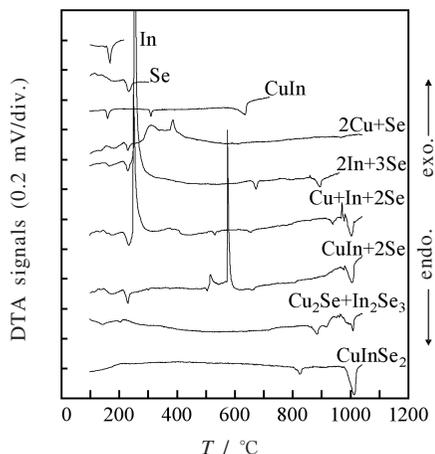


Fig.2 DTA curves of CuInSe<sub>2</sub> for the heating process. DTA curves of elements and compounds are also shown.

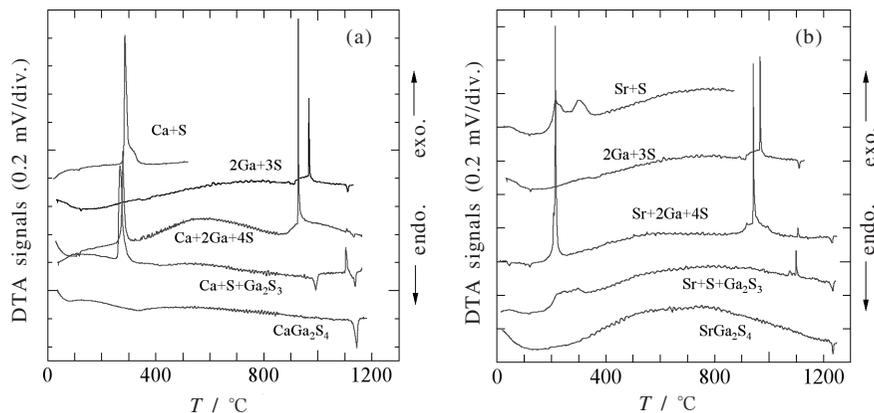


Fig.3 DTA signals of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (a) and SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (b) in the heating process. The signals of CaS, SrS and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> are also shown.

以上より、初期原料にCaS、SrSとGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を選択すればこれらの化合物の生成の際に生ずる反応熱を避けることができ、アンプルに熱的な衝撃を与えずに合成できることがわかった。また化合物合成後の2度目のDTA測定において昇温、降温過程それぞれに、融点ならびに凝固点における吸熱、放熱が見られる。これらの開始温度が一致していることからこれら二つの化合物は、調和融解していると判断した。また、得られた生成物の粉末X線回折線には、どちらの化合物の場合にも異相は見られなかった。またCa、SrとGaの合金を作製しこれを硫化する方法も試みた。しかし、アルカリ土類金属の反応性が高いため、秤量時にこの金属表面が酸化されてしまう。したがって、アルカリ土類金属の取り扱い上の問題から、アルカリ土類チオガレート単相を得るための方法として合金を作製後にそれを硫化

することを断念した。すなわち、アルカリ土類チオガレートの場合には、CuInSe<sub>2</sub>の場合と異なり、合金を作製するのではなく、二元硫化物を原料として使用することにより硫黄蒸気圧を抑え化合物を合成することとした。CaSならびにSrS化合物の融点は、アルカリ土類チオガレートのそれよりもはるかに高いこと（1200℃以上）が知られているが、上記の合成においてアルカリ土類硫化物の異相は見られていない。

Fig.4はSrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>の反応過程を調べるため、各元素間の合成反応をDTAシグナルで示したものである。<sup>25)</sup> この化合物においてもSrSeとIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の二つの二元化合物が化し、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の融点近傍でSrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>が合成される。SrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>化合物では、降温過程（Fig.4の一番下）において鋭い放熱シグナルが融点より約200℃も低い低温部で観測される。これは、過冷却によるものである。このような過冷却を示す場合、単結晶を作製するには工夫が必要である。この詳細については、4章で説明する。

### 3. 状態図

#### 3.1 共晶反応

前述のように、原料としてCaS、SrSとGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を使用するので、ここではCaS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SrS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>系擬二元状態図について説明する。試料はGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>濃度の関数としてCaSならびにSrSとの組成比の異なる粉末混合試料を作製し、そのDTAシグナルを測定した。Fig.5(a)および(b)にSrS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>系におけるGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>濃度50 mol%から100 mol%のDTAシグナルを示す。化合物の融点は、50 mol%から75 mol%（Fig.5(a)）では濃度増加とともに減少しているが75 mol%から100 mol%（Fig.5(b)）では、増加している。Fig.6にDTAシグナルより得られた融点、転移点をGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の濃度の関数として示す。我々はこの図を擬二元系状態図、ある

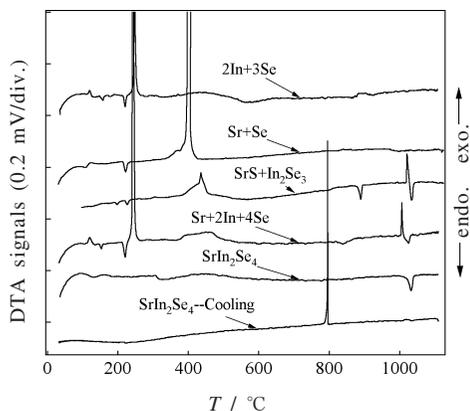


Fig.4 DTA signals of SrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. The DTA signals with the sharp exothermic reaction in the cooling process are shown in the bottom of the graph.

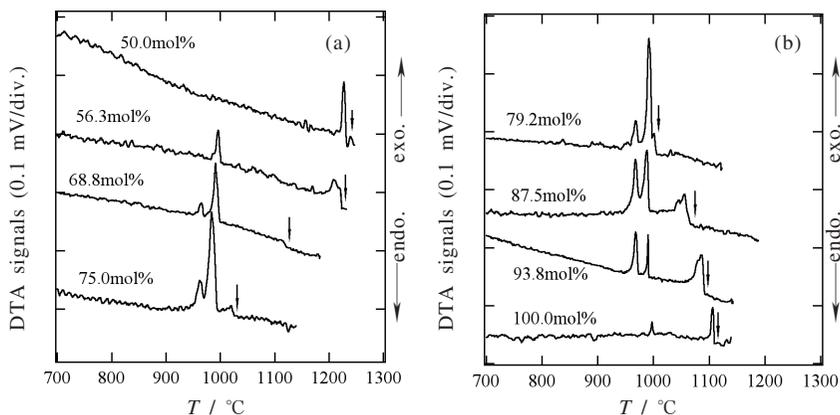
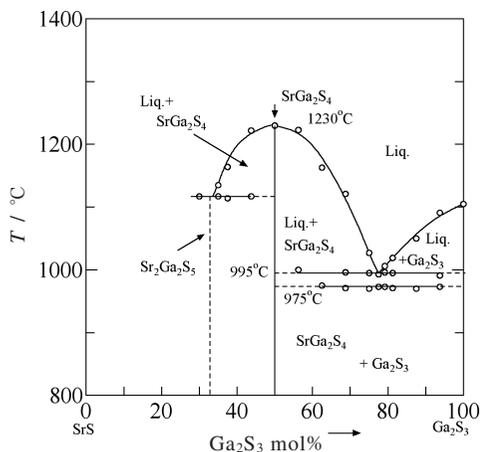


Fig.5 DTA signals from 50 to 75 mol% (a), and from 79 mol% to 100 mol% (b) in the SrS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. The arrows show melting points of these compounds.

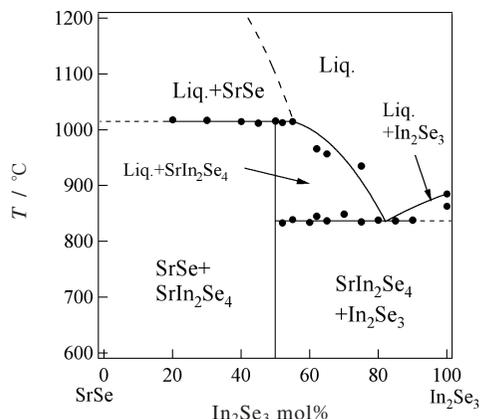


**Fig.6** Phase diagram of the SrS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. A eutectic reaction is found between 50 and 100 mol%.

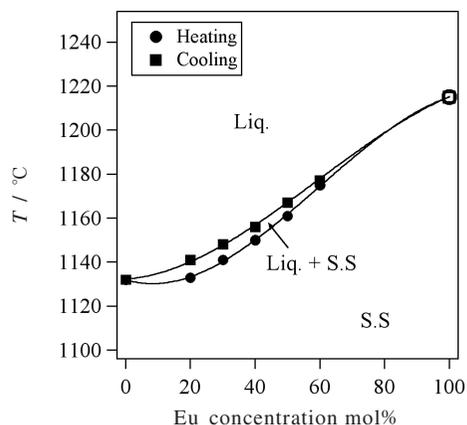
いは相図と呼んでいる。**Fig.6**において、50 mol% Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の濃度のときがCaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>あるいはSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>化合物に相当している。この状態図より50 mol%から100 mol%の濃度範囲で共晶反応が生じていることがわかる。共晶反応では、一方の化合物を溶媒として用いるともう一方の化合物を融点以下で析出させることができる。すなわち、化合物の成分であるGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を溶媒（フラックス）として自己フラックス法による単結晶作製が可能となる。共晶反応は前述の系に属する化合物で生じ易く、以上の系のほかにSrS-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、BaS-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、BaS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>系でも確認されている。<sup>25-26</sup> これらの化合物の融点が石英の軟化点（約1250℃）より低い場合は石英アンプルを用いる融液成長法を用い、高い場合にはフラックス法を用いることで化合物の融点より低温で単結晶を作製できる。

### 3.2 包晶反応

**Fig.7**にSrSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>系状態図を示す。これは前述と同様の方法で測定したSrSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>系の転移点、ならびに融点をIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>濃度を横軸にして示したものである。<sup>25)</sup> この系では上述の系とは異なり包晶反応を示す。包晶反応では、ある結晶相のまわりに他の結晶相が形成されるため、単相化合物を得にくい。すなわち**Fig.7**においてIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>濃度が約55 mol%までSrSeと融液の混合状態が存在し、50 mol%の1010℃以下にSrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>相が現れる。ただし55~80 mol%にSrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>と融液の混合状態が存在するので、この液相線を利用してIn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>を溶媒としてSrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>をフラックス成長させることができる。このような液相線の温度領域幅が広いと結晶成長が容易である。この系の液相線は、約200℃の



**Fig.7** Phase diagram of the SrSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system. A peritectic reaction is seen around 50 mol% In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.



**Fig.8** Phase diagram of the CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> system.

温度にわたって存在するため単結晶作製が可能と判断した。

### 3.3 固溶体

蛍光体を作製するために、母体化合物であるCaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>に発光体となる希土類元素を添加することが多い。その際、CaやSrを置換する希土類元素の添加可能量を知らなければならない。希土類元素の中でEuは2価イオンとしてチオガレート中に入り、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のCaはEuにより完全に置換されると言われている。そこで、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>系擬二元状態図の作成を試みた。DTA測定において、凝固点は融解点よりも高温側で観測される。**Fig.8**に、それらの凝固点、融解点をEuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>濃度の関数として作成した状態図を示す。<sup>27)</sup> この図は、CaとEuチオガレート2元系が全率固溶体を形成していることを示している。通常、固溶体では固溶状態の温度領域が広く、液相から結晶を固化する場合、

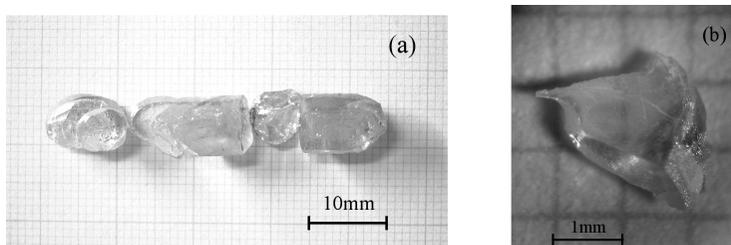


Fig.9 Photographs of a single crystal of CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (a) and SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (b).

液相線に到達すると固溶体を析出し始め、温度が下がるにつれて固溶体成分のずれが生じる。このため作製する結晶の組成を制御することは困難である。Fig.8における状態図で固溶体と液相の混合領域は比較的狭く、成分のずれが少ないので融液成長による結晶作製が可能と考えられる。

#### 4. 結晶作製

ここでは以上で述べた状態図を参考に、液相成長によって調和融解を示す化合物と過冷却を示す化合物とについて結晶成長を試みた結果について紹介する。

##### 4.1 調和融解を示す化合物の単結晶作製

結晶成長は、原料IIaS (IIa = Ca, Sr) およびGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>化合物を使用した。結晶成長にはカーボン坩堝を用いて石英管との融着を防いだ。原料は秤量後、混合しカーボン坩堝中に置き1120℃で1時間熱処理した。示差熱分析の結果からこの過程でIIaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>が完全に反応することが知られている。常温に冷却後、得られた化合物を再び取り出し粉碎し、希土類元素を添加して再度カーボン坩堝につめて透明石英管に真空封入した。CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の場合は、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>組成で融点以上の温度から融液成長法によって結晶成長させた。得られた結晶のサイズは、使用した坩堝のサイズで決まる。Fig.9(a)に示すような良質な単結晶が得られ、成長方向に垂直な面でヘキ開が起った。

SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の場合は融点が高く、この付近で石英管が軟化し膨らみ始める。そこで、共晶反応を利用して65 mol% Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の組成の化合物を合成し、融点の低下を図った。一般に、硫化物Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を融点以上の高温にすると沸騰により気泡が生じ、結晶性に影響を与える。これを回避するため融点および液相点近傍(2~3℃高温側)から徐冷した。化合物は共晶の融点以上である1120℃まで上昇させ、水平ブリッジマン炉で成長速度2.5 mm h<sup>-1</sup>で結晶成長させた。得られた結晶は、1 mm角程度の大きさであるが、成長速度や最高温度の制御によってさらに結晶を拡大させることは可能である。(Fig.9(b))<sup>24)</sup>

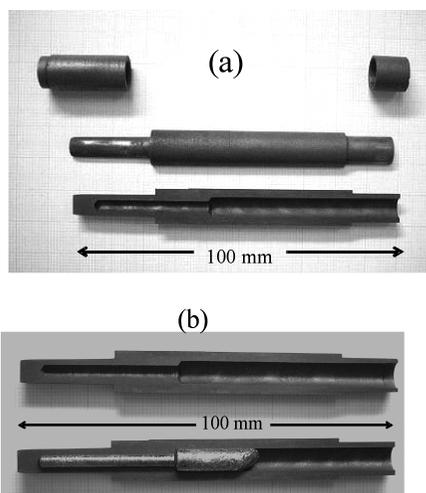


Fig.10 Photographs of a crucible for diminishing super cooling. A hole with two different diameters is coaxially drilled in a carbon rod (a). A grown crystal in a crucible (b).

##### 4.2 過冷却を示す化合物の単結晶作製

SrSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>系にはFig.4に示した過冷却が現れる。過冷却は通常の凝固点よりかなり低い温度で急激に結晶化が起る現象であり、この場合には単結晶を育成するのが困難である。そこで、次のような合成方針を立てた。

- ① まず、合成した化合物を融点以上で溶融し、徐冷により過冷却点以下に降温し多結晶を作製する。
- ② 次に、この多結晶を温度勾配をつけた電気炉中に挿入し、一部を残して溶融する。
- ③ 溶融しないで残った一部を結晶成長用の種として用い、温度勾配をつけた炉の温度をその勾配を保ったままゆっくり徐冷する。

Fig.10に、過冷却を避けるために工夫を施した坩堝の形状、および結晶成長後の坩堝内の結晶写真を示す。坩堝は、円柱型の高純度のカーボン製で、内部に径の異なる二つの円柱状の穴を同軸上に有する。この坩堝は二つに分割でき、



Fig.11 A photograph of a single crystal of SrIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.

結晶成長後に結晶を取り出しやすいようにしてある。写真最上部左側に示した蓋を閉めて原料を詰め、最後に蓋をする。この坩堝を石英アンブルに真空封入し、温度勾配をもつ電気炉に入れた。前述のように化合物全体を一度融点以上にし、その後、過冷却するまで温度を下げた。次に、Fig.10の左側、細い円柱部の左側一部を固化状態に保ち、右側は融解状態になるよう温度を上昇させた。その後徐冷すると左側の固化した部分が種となり結晶成長していく。Fig.11に得られた単結晶の一部を示す。<sup>25)</sup> この結晶は平坦なヘキ開面を持ち、この単結晶を用いて光学吸収端を見積もることができた。

## 5. おわりに

硫化物蛍光体作製にあたって、作製上の問題点を示差熱分析により化学反応過程を知ることにより解決した。アルカリ土類チオガレート化合物および同族化合物は、2元化合物を使用することで硫黄蒸気圧を抑え、また元素からの2元化合物生成の際に生ずる熱をなくすることができる。また、DTA測定によって作成された状態図から作製方法を確立し、化合物およびその単結晶を得た。これを用いて化合物の基礎物性を調べることが可能となった。

## 謝 辞

本研究は、日本大学学術研究助成金の補助を受けてなされたものであり、関係各位に謝意を表します。最後に、本稿の執筆を助めてくださった日本大学文理学部橋本拓也教授に感謝します。

## 文 献

- 1) T. E. Peters and J. A. Baglio, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 230 (1972).
- 2) J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, and R. Metselaar, *J. Sol. Stat. Chem.*

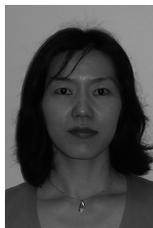
- 165**, 19 (2002).
- 3) R.-J. Xie, M. Kimto, K. Uheda, F.-F. Xu, and Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1229 (2002).
- 4) P. Yang, G.-Q. Yao, and J.-H. Lin, *Opt. Mat.* **26**, 327 (2004).
- 5) S. M. Abo-Naf, U. Dulias, J. Schneider, K.-H. Zum Gahr, S. Holzer, and M. J. Hoffmann, *J. Mat. Proc. Technol.* **183**, 264 (2007).
- 6) Z. H. Zhang and Y. H. Wang, *Mat. Lett.* **61**, 4128 (2007).
- 7) W. A. Barrow, R. C. Coovert, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wetross, and J. Kane, *SID Int. Symp. Dig.* (1993).
- 8) A. N. Georgobiani, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, and B. M. Izzatov, *Inorganic Materials* **31**, 16 (1995).
- 9) S. Iida, T. Matsumoto, N. T. Mamedov, Y. Maruyama, A. I. Bairamov, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, and R. B. Dzhabbarov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L857 (1997).
- 10) K. Takayama, K. Tanaka, H. Uchiki, C. Hidaka, and T. Takizawa, *Phys. Sol C* **3**, 2722 (2006).
- 11) K. Tanaka, Y. Inoue, S. Okamoto, and K. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **150**, 1211 (1995).
- 12) Y. Nakanishi, N. Uekura, F. Nakano, and Y. Hatanaka, *J. Lumin.* **72-74**, 373 (1997).
- 13) K. Tanaka, T. Ohgoh, K. Kimura, H. Yamamoto, K. Shinagawa, and K. SATO, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1651 (1995).
- 14) H. Matsushita and T. Takizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4699 (1995).
- 15) H. Matsushita, H. Jitsukawa, and T. Takizawa, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan.* **20**, 715 (1996).
- 16) H. Matsushita, H. Jitsukawa, and T. Takizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3830 (1996).
- 17) H. Matsushita, H. Jitsukawa, and T. Takizawa, *J. Crystal Growth* **166**, 712 (1996).
- 18) H. Matsushita, T. Mihira, and T. Takizawa, *J. Crystal Growth* **197**, 169 (1999).
- 19) H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **39-1**, 62 (2000).
- 20) H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **208**, 416 (2000).
- 21) H. Matsushita and T. Takizawa, *Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century IPAP Books* 1, 11 (2001).
- 22) H. Matsushita, A. Katsui, and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1986 (2002).
- 23) C. Komatsu-Hidaka and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **222**, 574 (2001).
- 24) C. Komatsu and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **210**,

677 (2000).

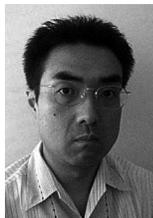
- 25) T. Takizawa, M. Kubo, and C. Hidaka, *J. Cryst. Growth* **275**, 433 (2005).  
 26) C. Hidaka, M. Goto, M. Kubo, and T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **275**, 439 (2005).  
 27) C. Hidaka, E. Yamagishi, and T. Takizawa, *J. Phys. Chem. Sol.* **66**, 2058 (2005).

### 要 旨

蛍光体材料として着目されているアルカリチオガレートおよび同族化合物の単結晶作製を目指し、これらの化合物の熱的特性を調べた。この化合物の作製において、2元化合物合成の際に生ずる生成熱と未反応の硫黄により蒸気圧が上昇してしまうことが化合物合成の妨げとなっていた。2元化合物を初期原料として用いることにより、高温での硫黄の蒸気圧および化合物の反応熱を抑えられることが示差熱分析 (DTA) の測定によって明らかとなった。さらに DTA 測定と粉末 X 線回折測定から、単結晶作製の際に必要な状態図を作成した。この図により溶融法による単結晶作製が可能であることが示された。化合物によっては、過冷却の制御のために坩堝の形状を工夫し、一度融解した化合物の一部を固化して種結晶を形成することによって光吸収測定に耐えうる良質の単結晶作製に成功した。



日高千晴 Chiharu Hidaka  
 日本大学文理学部, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ.,  
 TEL. 03-3329-1151, FAX 03-5317-9772, e-mail: komaz@phys.chs.nihon-u.ac.jp  
 研究テーマ: 硫化物蛍光体の単結晶作製とその物性評価  
 趣味: 映画鑑賞



松下裕亮 Hiroaki Matsushita  
 東海大学開発工学部, School of High-Technology for Human Welfare, Tokai Univ.,  
 TEL. 055-968-1211, FAX 055-968-1155, e-mail: matusita@wing.ncc.u-tokai.ac.jp  
 研究テーマ: 多元系エネルギー変換デバイス, 硫化物系蛍光体, 多元系磁性半導体  
 趣味: スポーツジム, ガーデニング, 旅行



滝沢武男 Takeo Takizawa  
 日本大学文理学部, College of Humanities and Sciences, Nihon Univ.,  
 TEL. 03-5317-9772, FAX 03-5317-9772, e-mail: takiz@phys.chs.nihon-u.ac.jp  
 研究テーマ: 化合物結晶中の不純物準位  
 趣味: 囲碁, 種々言語によるプログラム作成