

自動車部品を支える単結晶 素材に関する材料探索法 およびニアネット製造法

東北大学

未来科学技術共同研究センター

金属材料研究所

吉川 彰



yoshikawa@imr.tohoku.ac.jp

Outline



1. Introduction

2. ニアネット結晶製造法

i. ランガサイト系圧電結晶

ii. Ir系超高融点合金

3. 単結晶材料探索法

i. Pr:LuAG

ii. Ce:GAGG

iii. Ce, Eu: LiCAF

iv. 共晶体

4. Summary

研究・活動指針

**「世界初の」、「世界最高の」、「世界標準となる」、
結晶を創り、文明の発展と人類の幸福に貢献したい。**

**新規結晶を創り、外部からの刺激と結晶との
接点の理解と機能性追求を行う。**

- 1. 必要な機能を発現・向上させるために鍵となる元素や構造を活かしながら、結晶化学的視点で安定構造をデザインする。**
- 2. 好ましい特性を併せ持つ高機能結晶の開拓を目指し、ユニークな結晶構造を設計し、新しい機能性結晶を創出。**
- 3. 特性評価とデバイス化、そして装置展開。**

吉川研究室の研究体制

結晶材料設計

結晶成長

回折結晶学
・分析化学

物性評価

デバイス・装置化

マテリアル・
デザイン

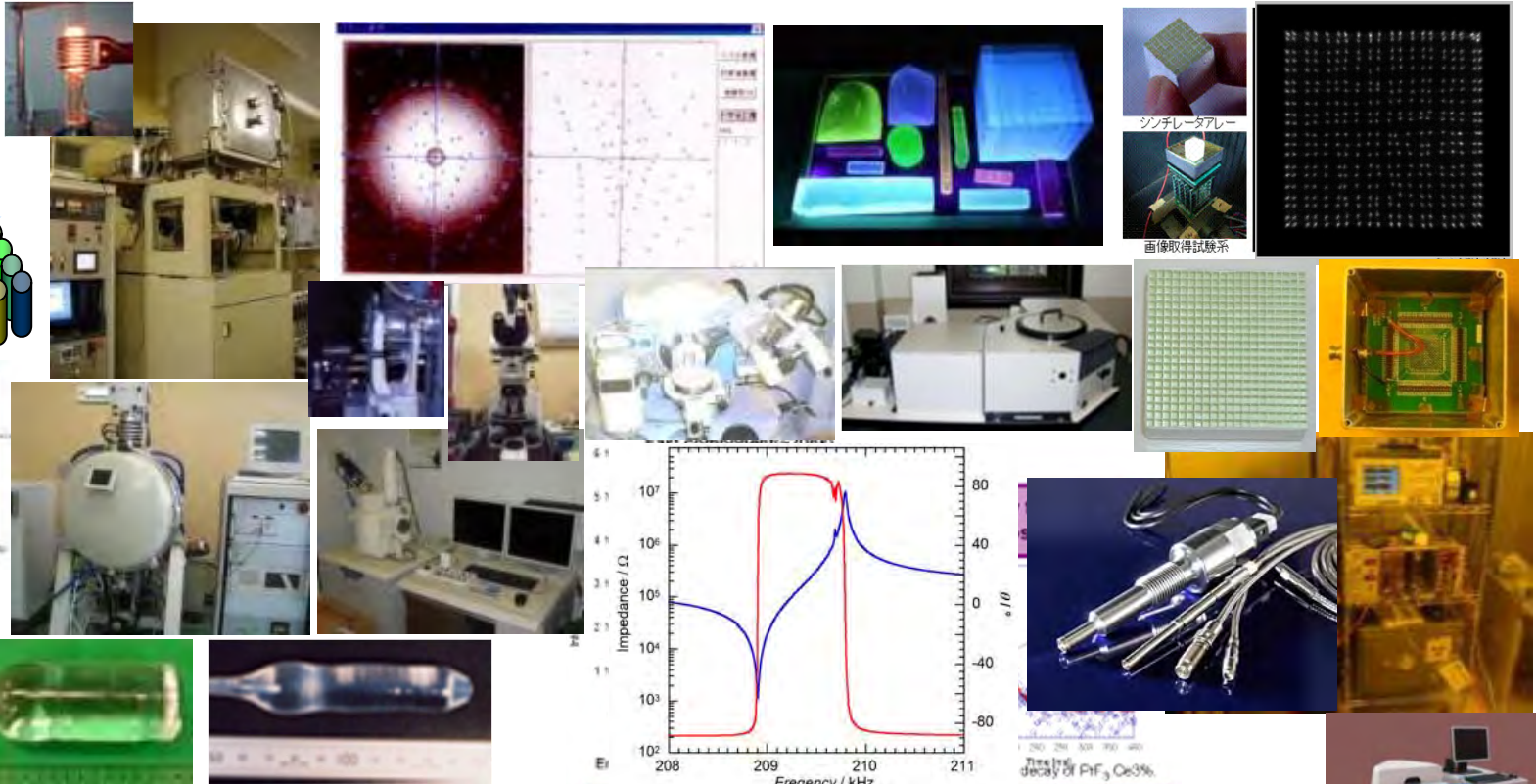
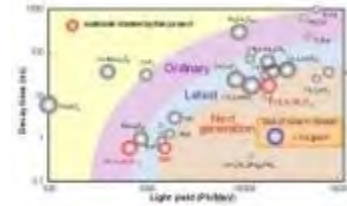
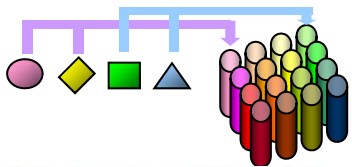
結晶作製

結晶性・組成評価

圧電・光学特性

デバイス・装置評価

Al, B, Y, ...
Ce, Pr, Nd, Tm, ...
Ca, Na, K, ...



物質設計・結晶成長・結晶性評価・物性評価・デバイス&装置化;
基礎科学を川上から川下まで垂直統合する体制で外部エネルギーと
結晶の相互作用の視点から 新規結晶を創り、機能性追求を目指す。

研究テーマとそのアウトプット

シンチレータ

用途	材料	実用化合成法	応用
X線用	CsI 共晶体	ブリッジマン EFG	セキュリティ FP-detector
γ線用	LuAG、GAGG、SrI ₂	CZ、ブリッジマン	PET、 <u>PEM</u> 、 <u>サーベイメータ</u>
α線用	ZnO	LPE	ダストモニタ
β線用	透明セラミックス	HP	カミオカンデ
中性子用	LiCAF	CZ	<u>セキュリティ</u> 、 <u>資源</u> 、治療、 <u>宇宙物理</u>

エネルギー

用途	材料	合成法	応用
太陽光 発電用	YAGG、GYAGG、 KYF、...	マイクロPD(探索用) LPE(実用)	太陽電池Siと接合してデバイス としての発光効率向上を目指す
圧電発光	CNGS、LT、...	マイクロPD(探索用)	圧電発光材料

結晶成長技術

用途	材料	実用化合成法	応用
燃焼圧センサー	CNGS圧電体	マイクロPD	自動車エンジンの内圧センサー
点火プラグ	Ir系合金	マイクロPD	自動車の点火プラグ
ステント	Ni-Ti系合金	EFG	医療用ステント

赤字: 既に実機搭載済み 青字: 実用化一步手前

Outline

1. Introduction



2. ニアネット結晶製造法

- i. ランガサイト系圧電結晶
- ii. Ir系超高融点合金

3. 単結晶材料探索法

- i. Pr:LuAG
- ii. Ce:GAGG
- iii. Ce, Eu: LiCAF
- iv. 共晶体

4. Summary

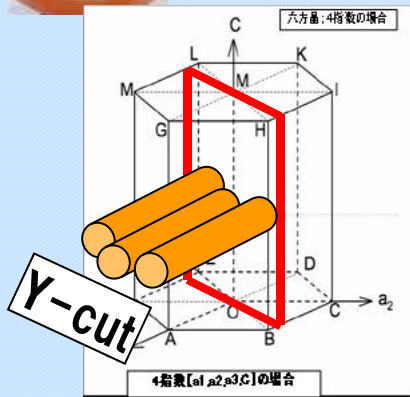
形状制御結晶成長技術：圧電材料製造工程の比較

CZ: 引上げ法

- ・大口径結晶
- ・結晶歪が小さい
- ・作製速度遅い (1mm/h)



φ75×80L mm
φ3×60L×80本 (1.2t切断)
4000個/インゴット×3回/月



※方位面の切断ロス

能力: 12千個/月産

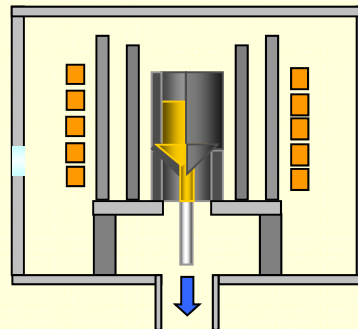
育成歩留 70%
加工歩留 60%
総合歩留: 42% 試算

生産数: 5千個/月/台

設備費: 6000万円

- ・形状制御結晶
- ・結晶歪は中程度
- ・高速結晶作製 (10mm/h)

φ3×360Lmm (1.2t切断)
100個/本×6本×20回/月



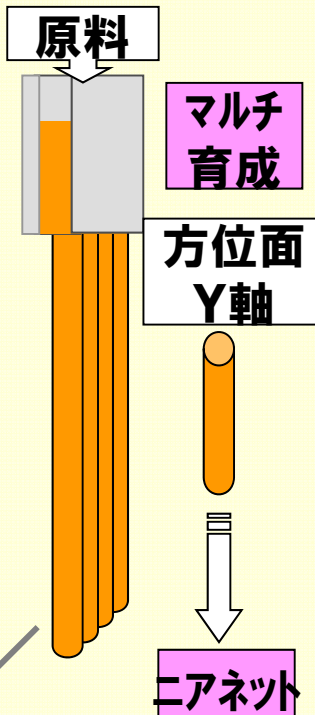
個片化

デバイスサイズ
φ3×1 t mm

約6倍

約1/5

m-PD: 引下げ法



スライス個片化

能力: 36千個/月産

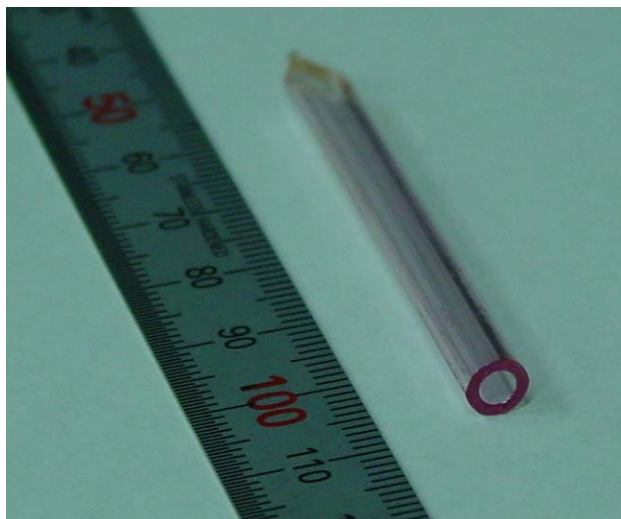
育成歩留 95%
加工歩留 95%
総合歩留: 90% 試算

生産数: 32.4千個/月/台

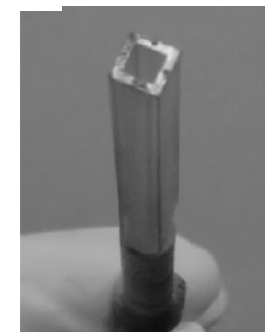
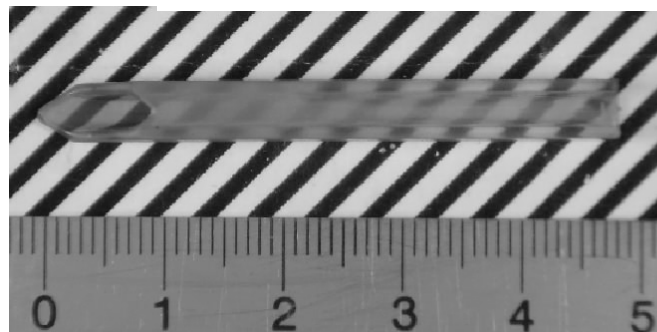
設備費: 1200万円

Shape-controlled sapphire crystals grown by μ -PD method

Tube



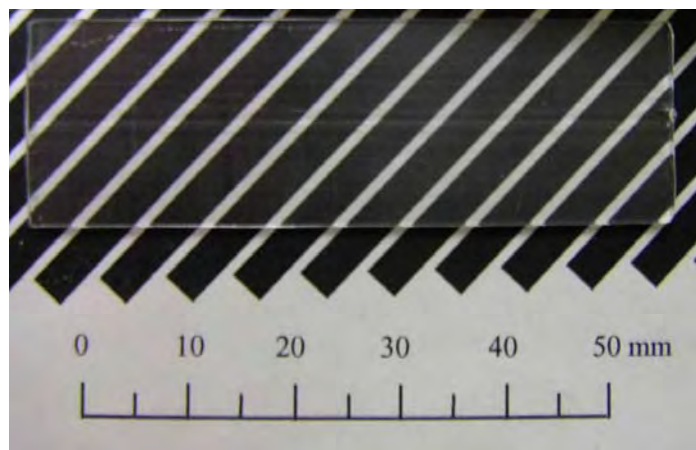
Square-shape tube



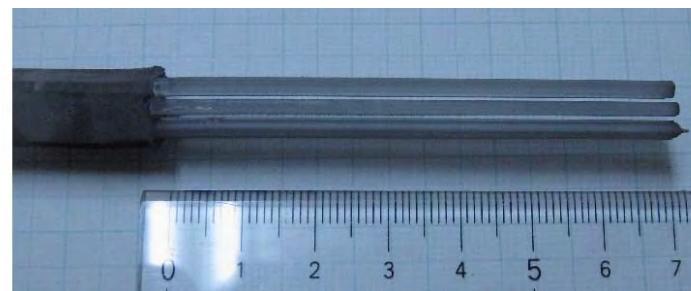
Fiber



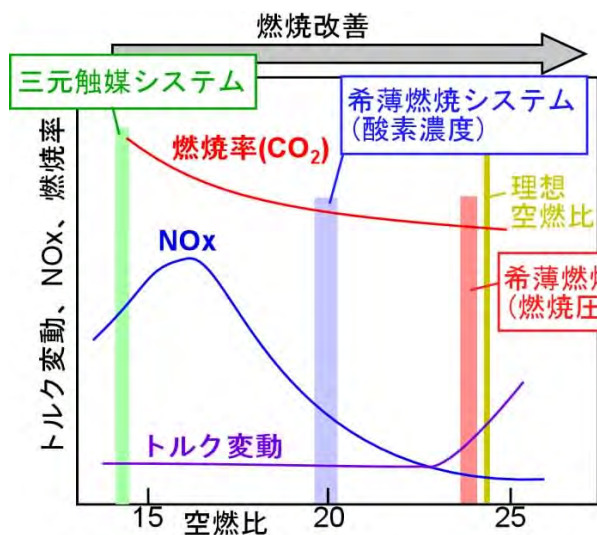
Plate



Multiple



ランガサイトを用いた新規エンジンセンサー

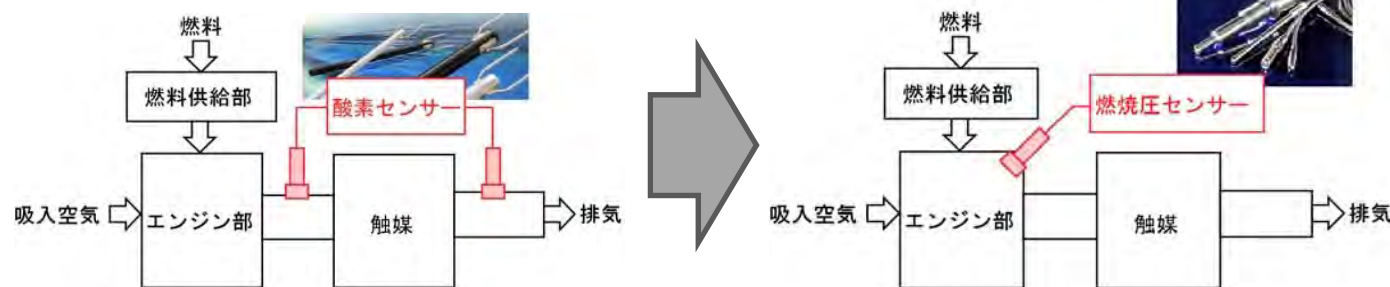


**燃焼圧センサトルク変動を
で直接検知することで
燃焼率改善、NO_x低減**

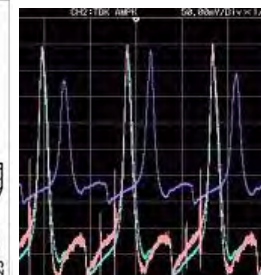
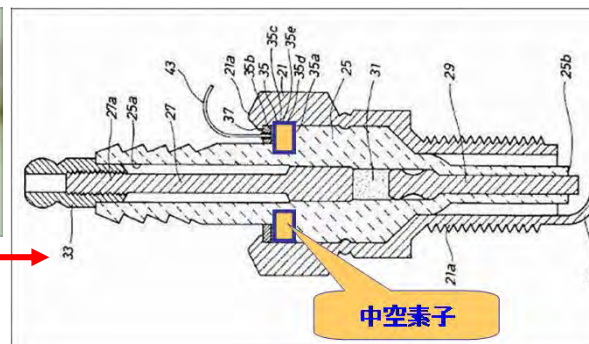
**ただし、ランガサイト型
結晶は、製造コストが
水晶圧電素子の100倍以上**

	水晶	PZT	ランガサイト
キュリー温度(°C)	573	~300	>1300
圧電定数 (pC/N)	2.0	~300	4 ~ 7
電気機械結合定数(%)	10	30 ~70	~ 15
機械的品質係数	> 10 ⁵	100 ~900	10 ³ ~10 ⁵

燃費改善効果:M/T車 約10%, A/T車 約4%



**耐熱温度400°C
以上が要求される**



平成22年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「燃焼圧センサー用ランガサイト型圧電結晶の形状制御単結晶作製装置及び作製技術の開発」

平成23年度グローバル技術連携・創業支援補助金（一般枠）

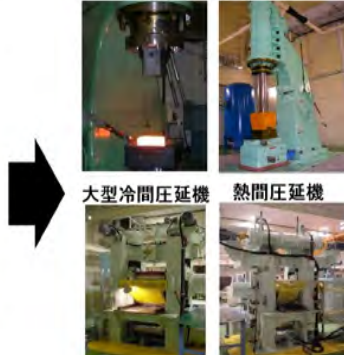
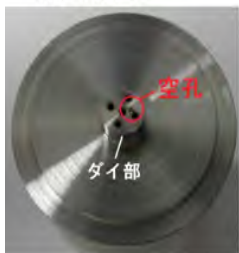
「燃焼圧センサー用形状制御圧電結晶作製を可能にする特殊合金坩堝の鑄造技術と連続原料供給システムの開発」

[1] 特殊合金坩堝の鑄造技術開発 (フルヤ金属・青山精工)

・ 東北大学)

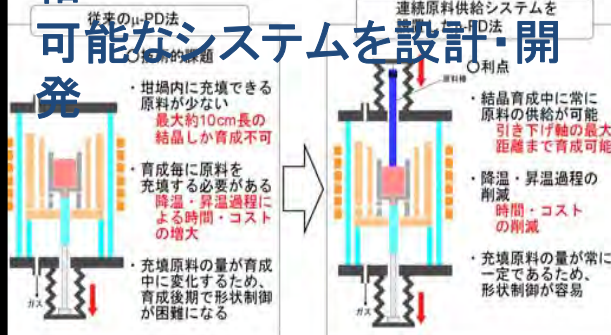
- ・ 特殊合金の鑄造技術開発
- ・ 新規特殊合金坩堝探索
- ・ 脱着機構の改良

通常の鑄造法で作製した特殊金属坩堝



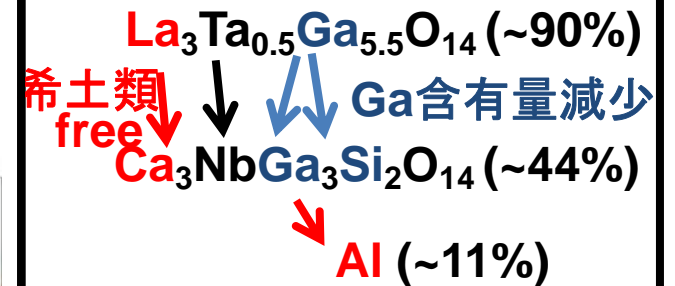
[2] 連続原料供給システムの開発(秋田精工・東北大学)

形状制御結晶育成中に坩堝上部から原料供給棒が供給可能なシステムを設計・開発



[3] 元素置換ランガサイト型圧電結晶の探索(東北大学)

希少元素含有量



CNGS+Al置換+形状制御育成により、(希土類+Ga)使用量を9割以上削減。

燃焼圧センサーとその圧電素子

エンジン部のトルク変動を燃焼圧センサーで直接検知することで、自動車の更なる燃焼率改善、NO_x低減が可能である。

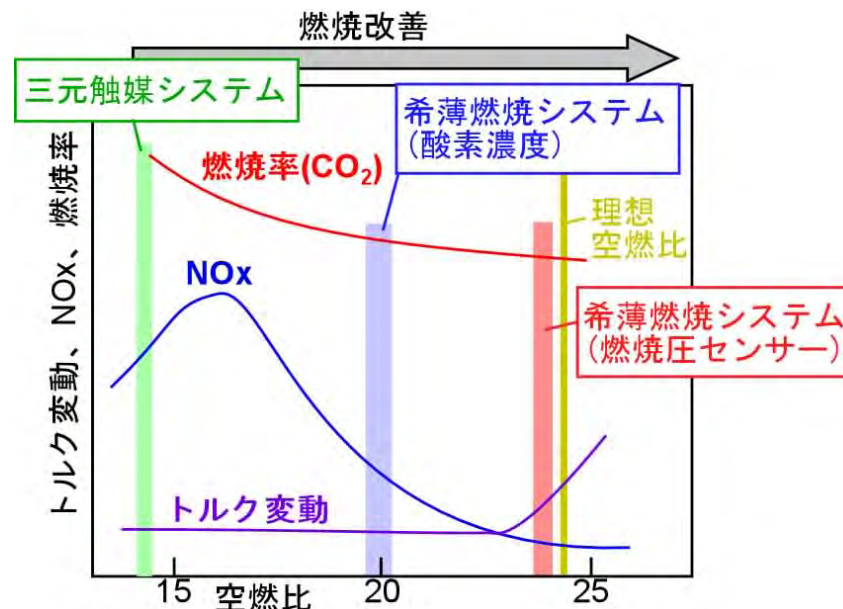
低トルク変動と低NO_xを両立

燃焼圧センサー内の圧電素子は、直接シリンダー内に設置されるため**耐熱温度400°C以上**が要求される。

圧電素子として一般的な水晶やPZTは、耐熱温度が低く水冷なしでは使用できない。

水晶の2~3倍の圧電定数を有し高温まで動作可能(キュリー温度 > 1300°C以上)なランガサイト型圧電材料が開発された。

しかし、ランガサイト型結晶は、製造コストが水晶圧電素子の**100倍以上**である。



	水晶	PZT	ランガサイト型
キュリー温度(°C)	573	~300	>1300
圧電定数(pC/N)	2.0	~300	4 - 7
電気機械結合定数(%)	10	30 - 70	~ 15
機械的品質係数	> 10 ⁵	100 - 900	10 ³ - 10 ⁵

ランガサイト型圧電結晶の特徴

- ランガサイト型圧電結晶 $A_3BC_3D_2O_{14}$ は、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ の融点を有し、融点まで相転移を示さない。
- $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) and $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LNG)等において、高温で高い圧電定数と電気機械結合定数を有することが発見された。

- 近年、新たなランガサイト型圧電材料として

$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS)

$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS)

$\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS)

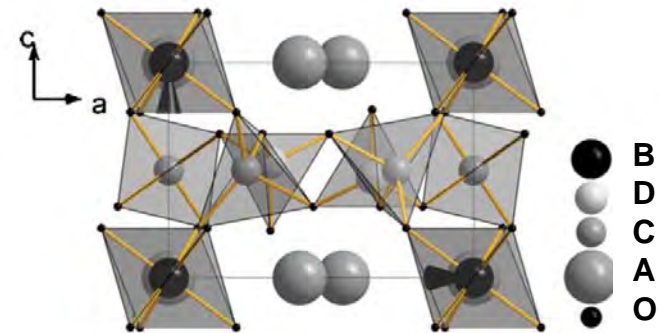
$\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS)

らが発見され、高温でより高い電気抵抗率を有することが明らかとなった。

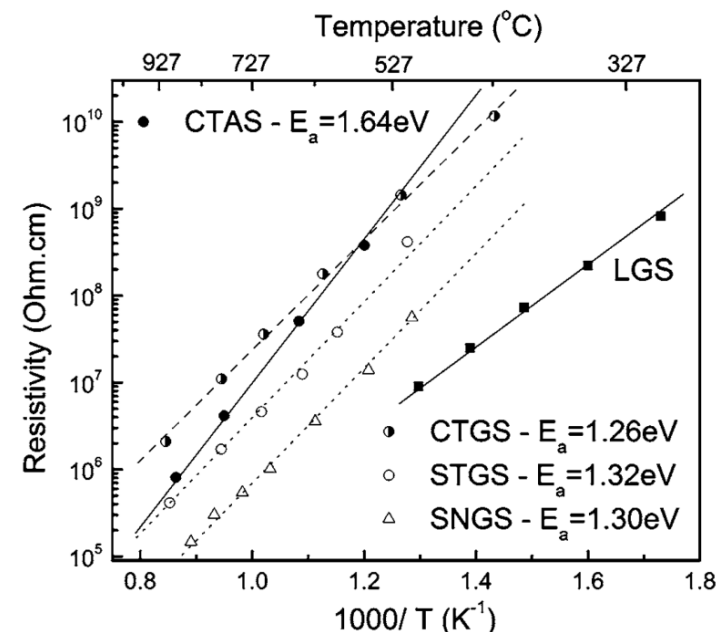
- チョクラルスキー(Cz)法によってバルク単結晶が作製されている。

バルク単結晶からデバイス素子への加工工程が製造コストの増大に起因

ランガサイト型圧電材料の結晶構造



Space group : P321
Trigonal



S. Zhang, et al., *J. Appl. Phys.* **105** 114107 (2009)

マイクロ引き下げ法の原理とその特徴

マイクロ引き下げ(μ -PD)法は、底部にダイを有する坩堝内の原料を下方方向に引き下げることで結晶育成を行う。

[マイクロ引き下げ法の特徴]

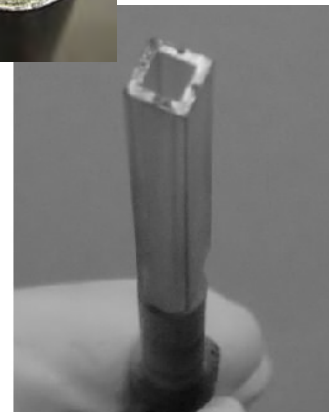
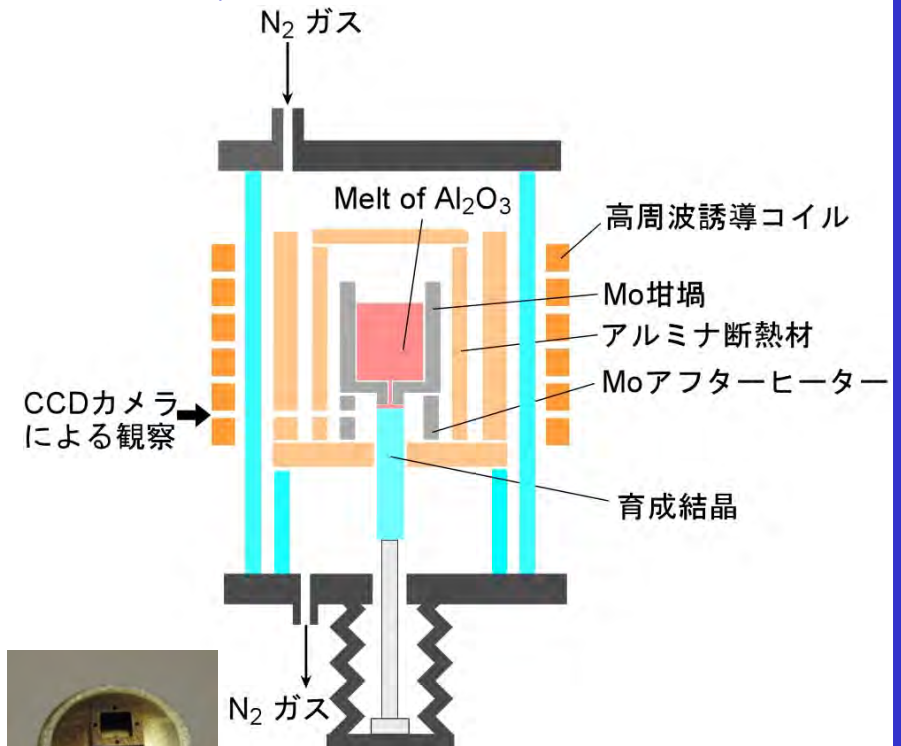
- 高速結晶育成が可能である。
(Cz法、BS法の数倍~数十倍の育成速度)
単結晶の材料探索に使用されている
- 形状制御単結晶が育成可能。
ニアネットシェイプ育成の達成
- 数ミリ系の単結晶

高速結晶育成でさらにニアネットシェイプ育成が可能な μ -PD法は、大量生産の必要とされる単結晶育成に置いて重要である。

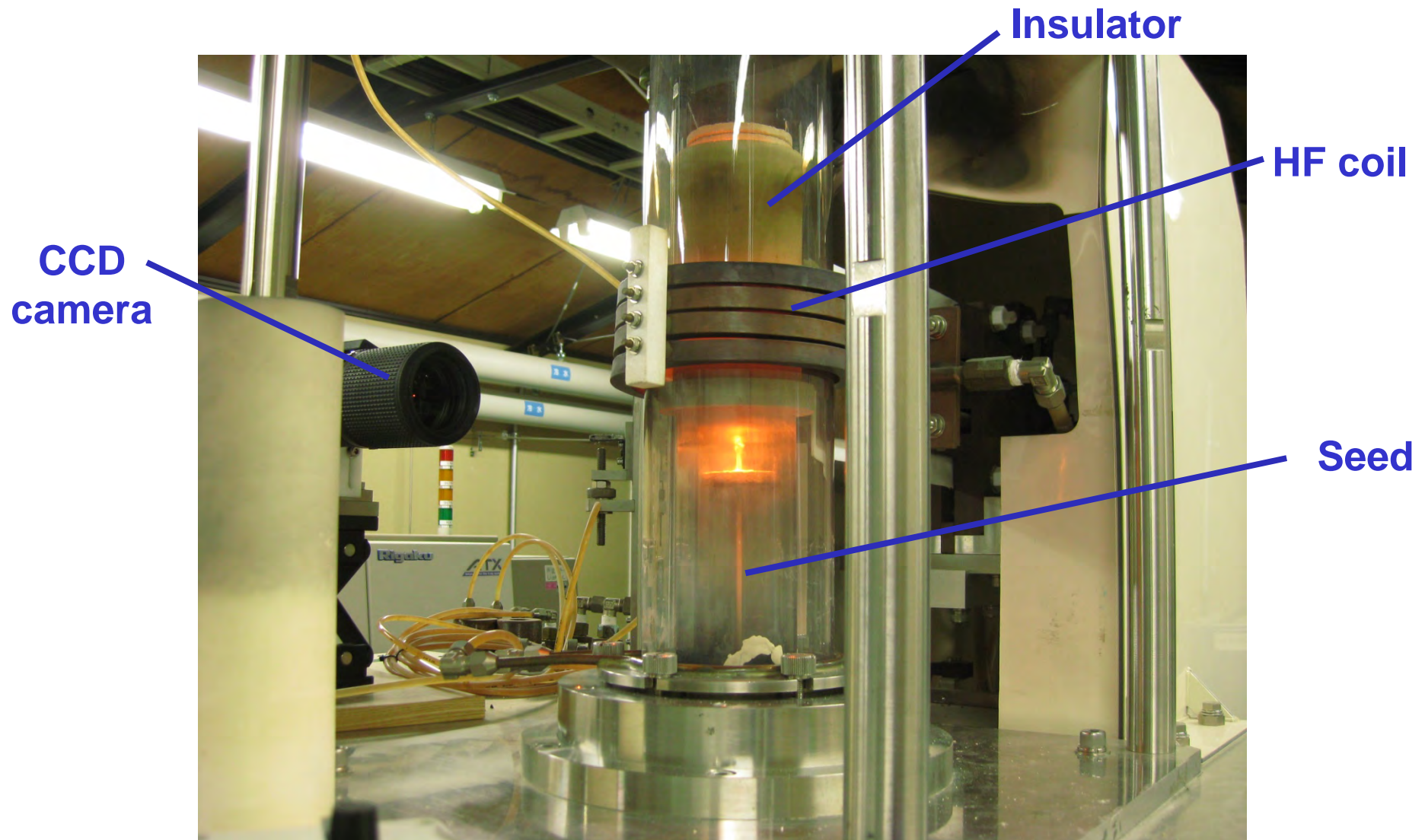


マイクロ引き下げ(μ -PD)法の形状制御単結晶育成技術
切断・加エコストを大幅に削減

μ -PD法の模式図

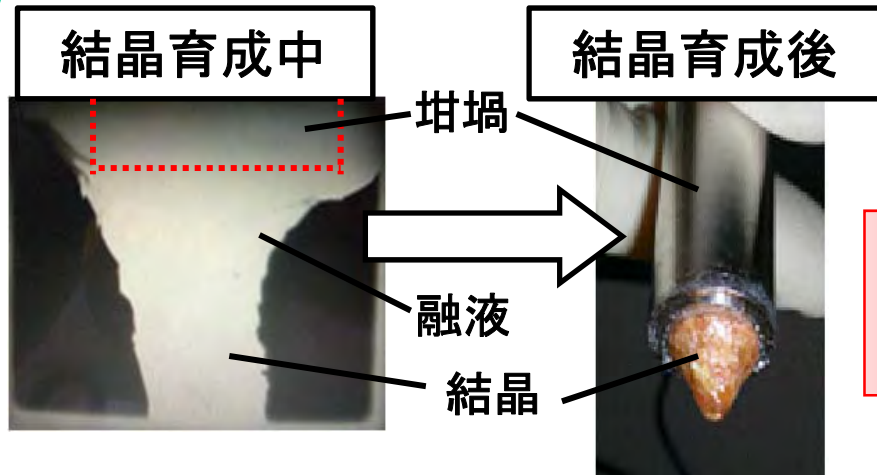


Appearance of μ -PD furnace



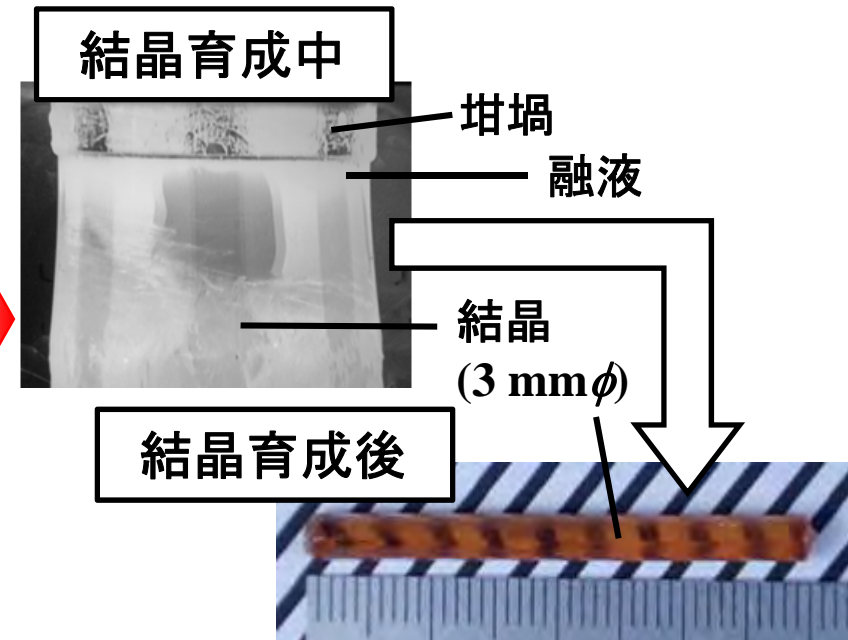
μ-PD法を用いた形状制御圧電結晶育成

従来の金属坩堝による育成



原料融液と坩堝材との濡れが良すぎるため、形状制御が困難であった。
複数の企業がランガサイト型単結晶の形状制御を試みたが未だに成功していない。

開発した金属坩堝による育成

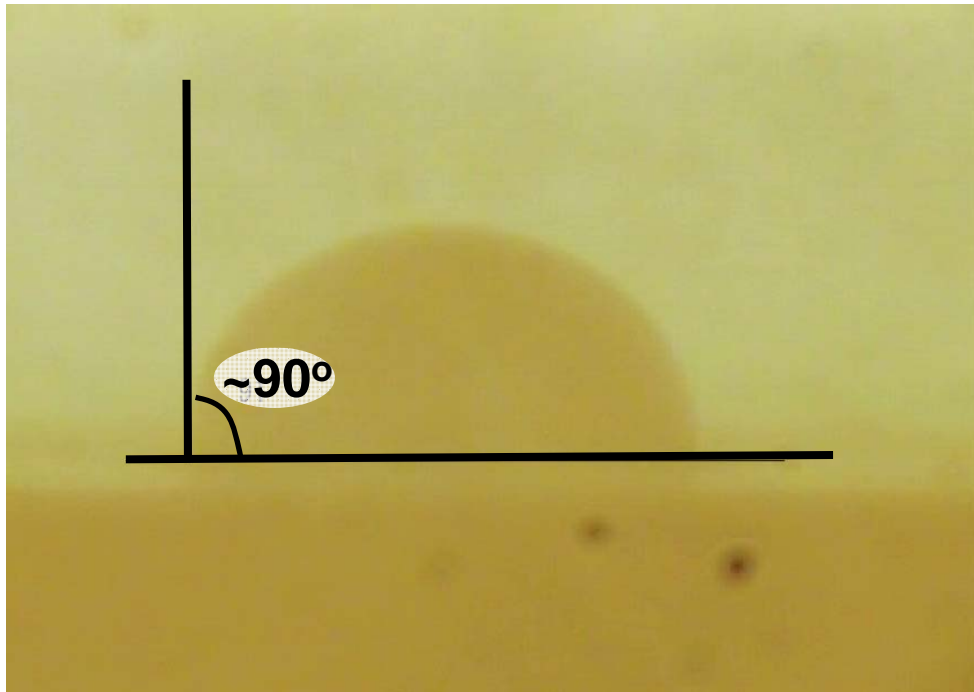


材料融液と濡れ性が最適となる坩堝材を開発した。

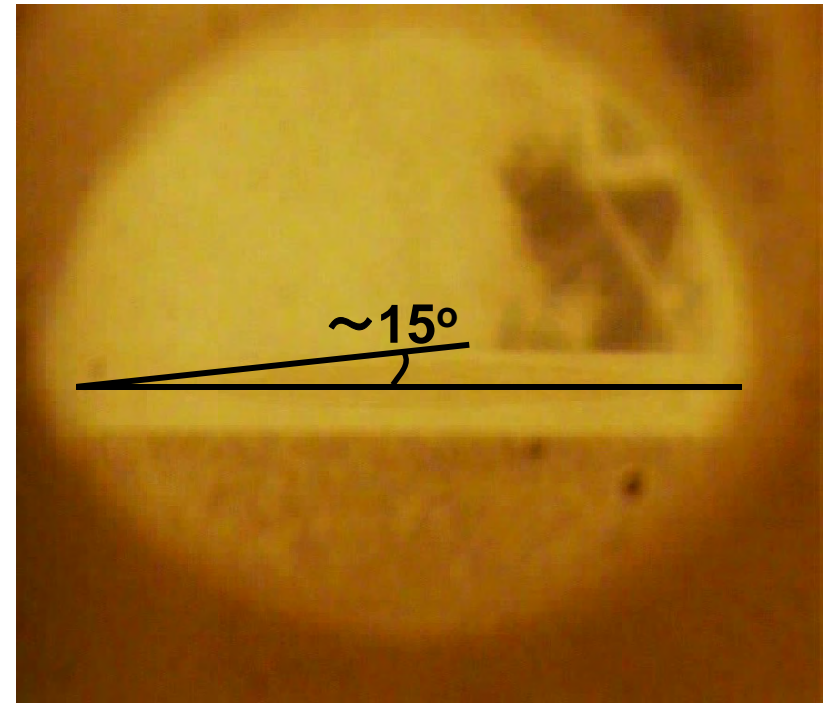
初めてランガサイト圧電結晶の形状制御単結晶の作製に成功した。

開発した金属坩堝を用いることでランガサイト型圧電結晶のニアネットシェイプ育成が可能となる。

Wetting angle measurement



BaF₂ melt on Graphite crucible
in Ar atmosphere



YAG melt on Ir crucible
in Ar atmosphere

In the μ -PD method, wetting angle is important to achieve the stable crystal growth.

Control of the shape of grown crystal.

実験方法

出発原料 : CaCO_3 , SrCO_3 , Nb_2O_5 , Ga_2O_3 , SiO_2 粉末 (> 4N purity)
仕込組成 : $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [CNGS], $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [SNGS]

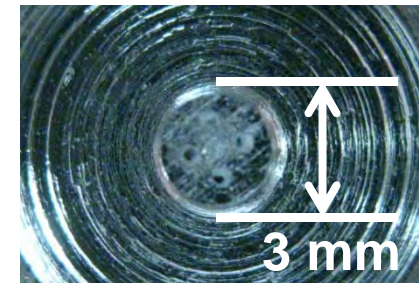
μ-PD法による形状制御単結晶育成

仕込組成で秤量・混合した原料粉末を1200°Cで焼結

焼結粉末を入れた坩堝を高周波誘導コイルにより加熱

空气中0.05 mm/minで種結晶を用いて単結晶を引き下げ

結晶育成に用いた坩堝



評価

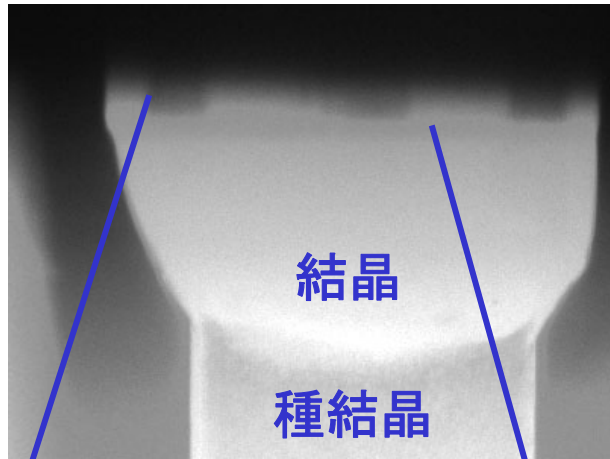
粉末X線回折(XRD)
X線ロッキングカーブ(XRC)
走査型電子顕微鏡/
エネルギー分散型蛍光X線分析(SEM/EDX)
インピーダンスアナライザ

相分析、格子定数
結晶性評価

表面観察、組成分析
圧電定数

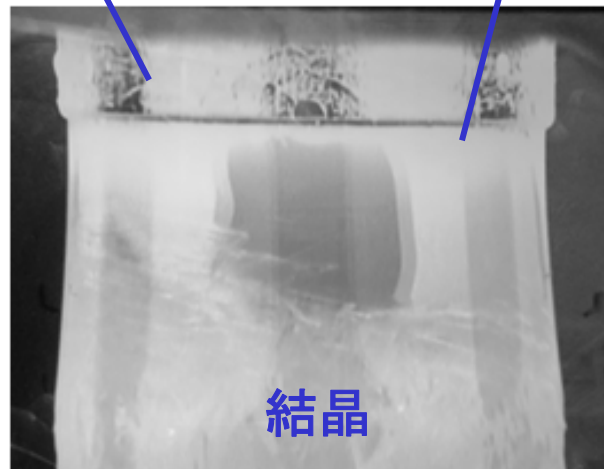
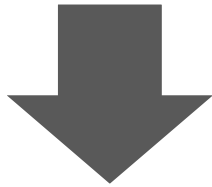
μ -PD法によるCNGS, SNGS単結晶の育成と育成した単結晶

育成中の固液界面

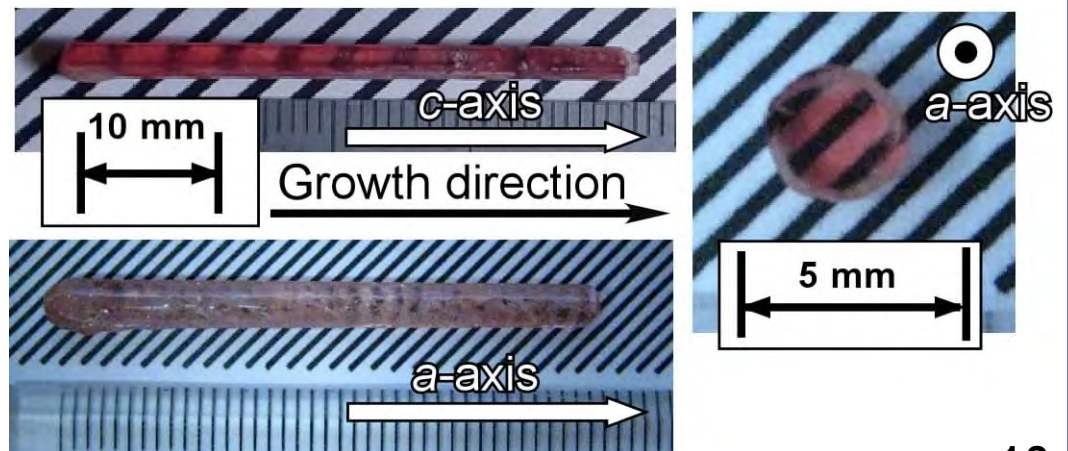
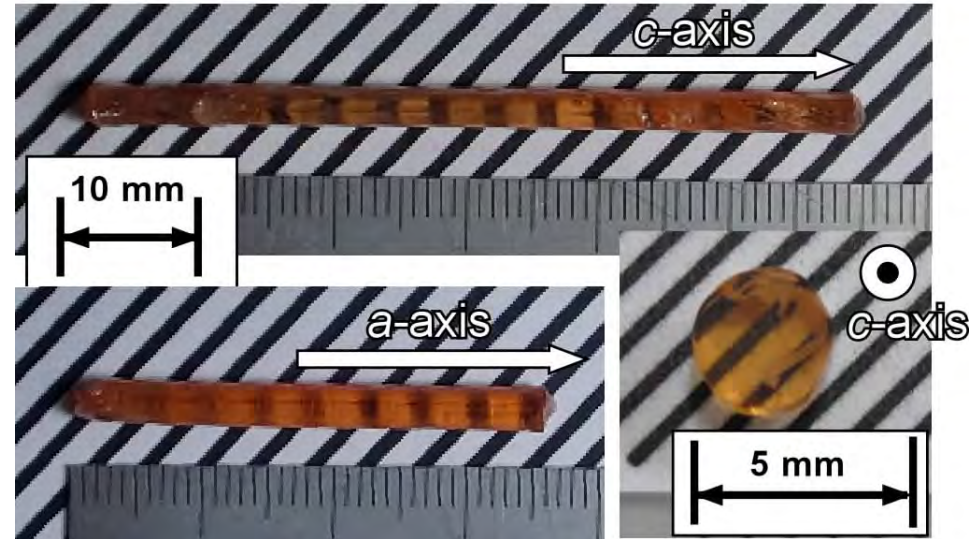


坩堝の
ダイ

原料融液

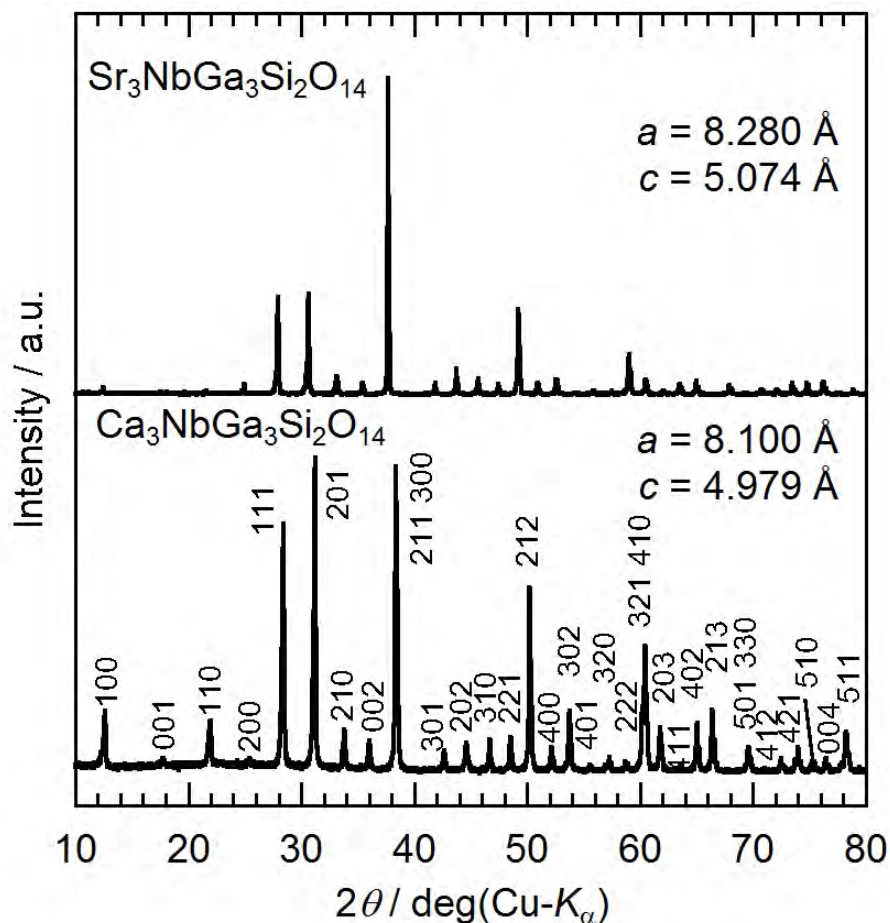


Growth direction

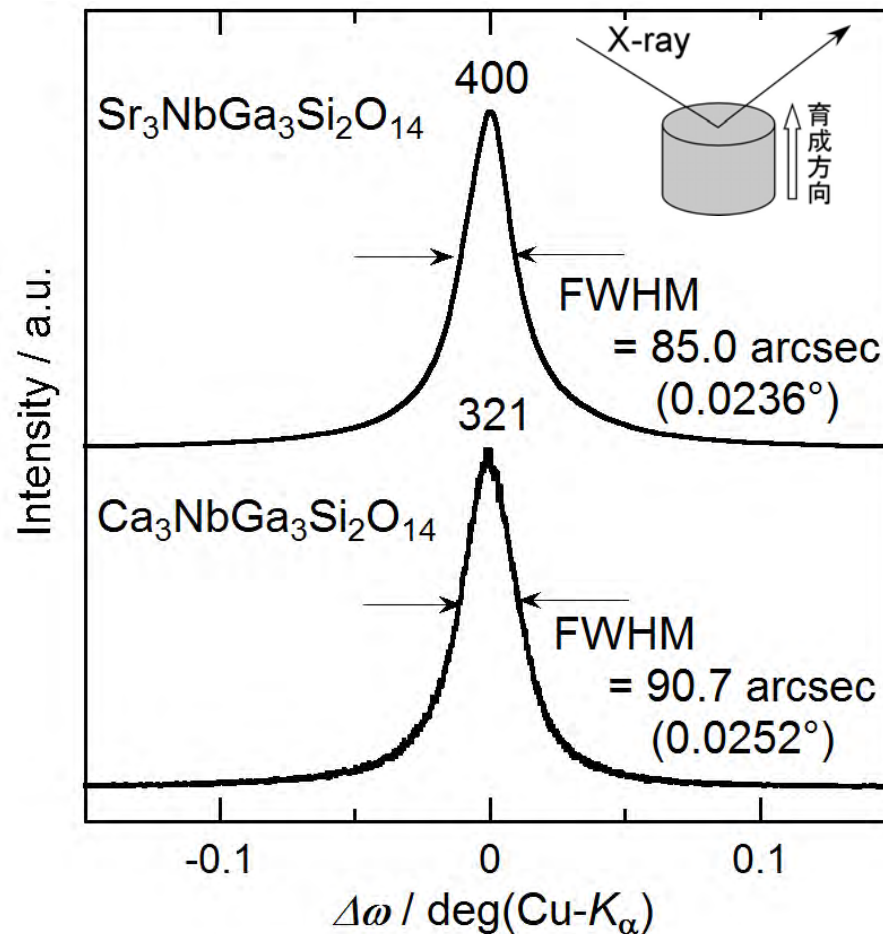


育成した結晶の粉末XRDパターンとX線ロックングカーブ

粉末XRDパターン



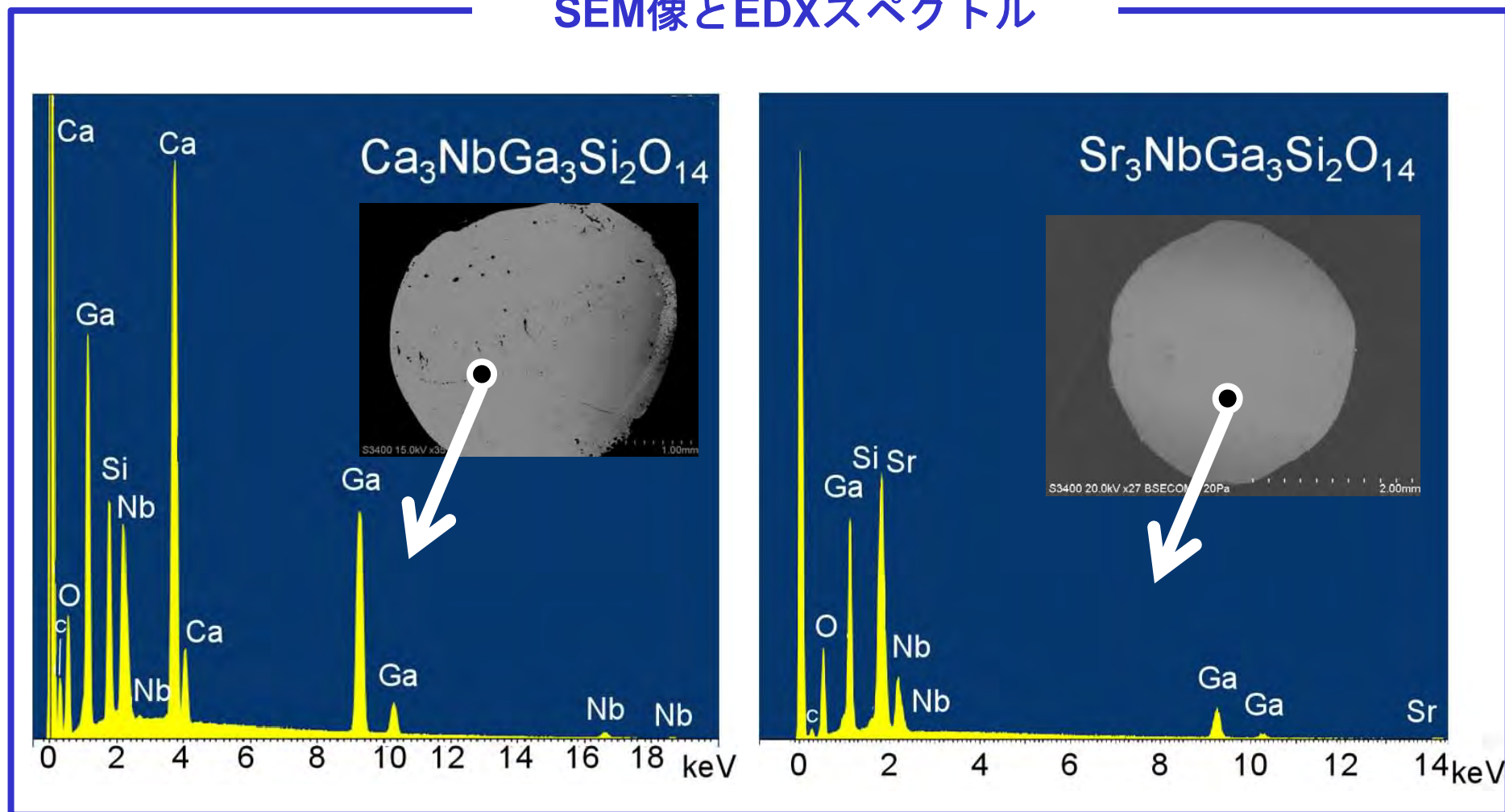
X線ロックングカーブ



- 育成した単結晶は、ランガサイト型構造の単相を示した。
- Cz法で作製した単結晶と遜色ない結晶性を示した。

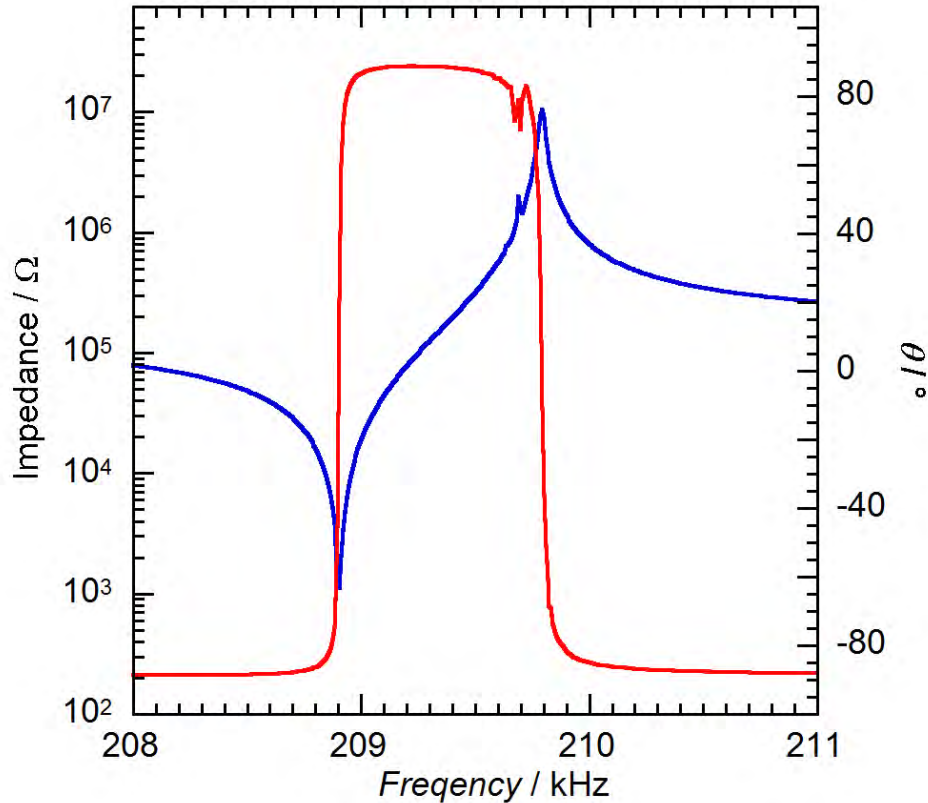
育成した単結晶のSEM像とEDXスペクトル

SEM像とEDXスペクトル



- 育成した単結晶の中央部分の組成は、目的とするCNGSおよびSNGSの組成を示しており、不純物は見られなかった。

育成したCNGS単結晶の室温の圧電定数



$d_{11} = 3.98 \text{ pC/N}$
 (文献値: 4.00 pC/N)

S. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **100** 114107

$$\frac{k_{12}^2}{k_{12}^2 - 1} = \frac{\pi f_a}{2 f_r} \cot\left(\frac{\pi f_a}{2 f_r}\right)$$

$$s_{22}^E = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2}$$

$$d_{12}^2 = k_{12}^2 e_{11}^T s_{22}^E$$

$$d_{11} = -d_{12}$$

k_{12} : 電気機械結合定数

f_r : 共振周波数

f_a : 反共振周波数

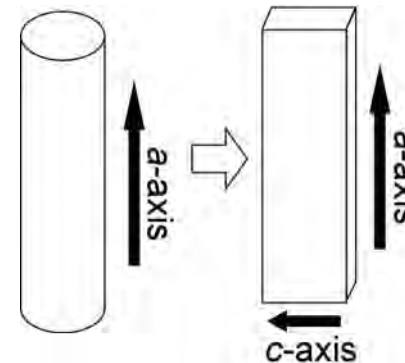
s_{22}^E : 弾性コンプライアンス

ρ : 密度, l : 試料長

e_{11} : 誘電定数

d_{11}, d_{12} : 圧電定数

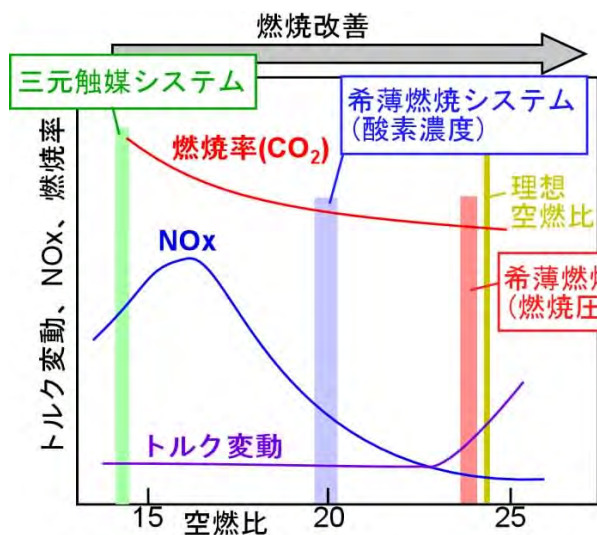
測定試料の作製



- 室温で圧電定数 d_{12} が 3.98 pC/N を示した。

Cz法で育成した結晶の文献値とほぼ同等の値を示した。

ランガサイトを用いた新規エンジンセンサー

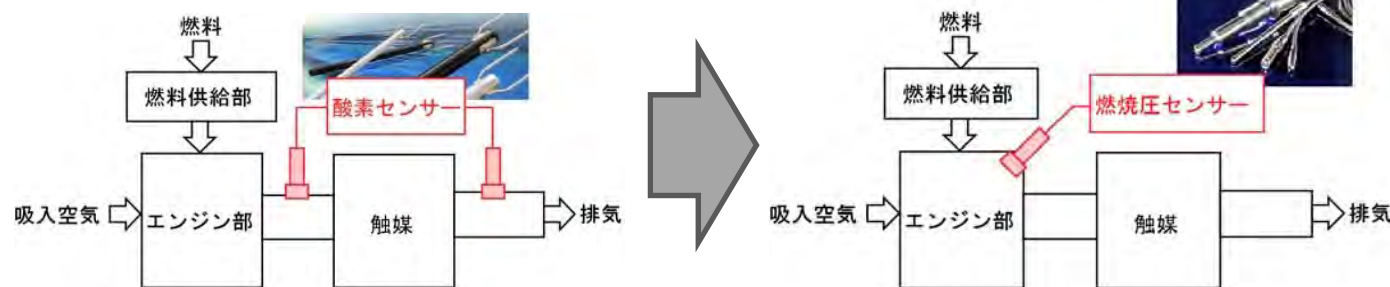


**燃焼圧センサトルク変動を
で直接検知することで
燃焼率改善、NO_x低減**

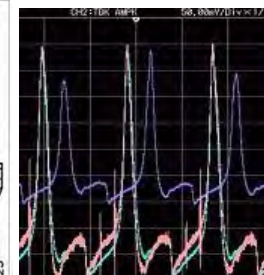
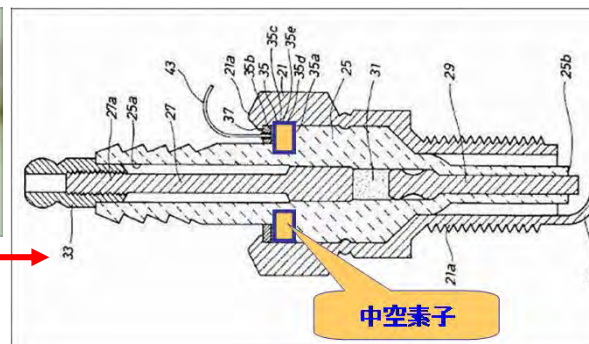
**ただし、ランガサイト型
結晶は、製造コストが
水晶圧電素子の100倍以上**

	水晶	PZT	ランガサイト
キュリー温度(°C)	573	~300	>1300
圧電定数 (pC/N)	2.0	~300	4 ~ 7
電気機械結合定数(%)	10	30 ~70	~ 15
機械的品質係数	> 10 ⁵	100 ~900	10 ³ ~10 ⁵

燃費改善効果:M/T車 約10%, A/T車 約4%



**耐熱温度400°C
以上が要求される**



Outline

1. Introduction

2. ニアネット結晶製造法

i. ランガサイト系圧電結晶

ii. Ir系超高融点合金



3. 単結晶材料探索法

i. Pr:LuAG

ii. Ce:GAGG

iii. Ce, Eu: LiCAF

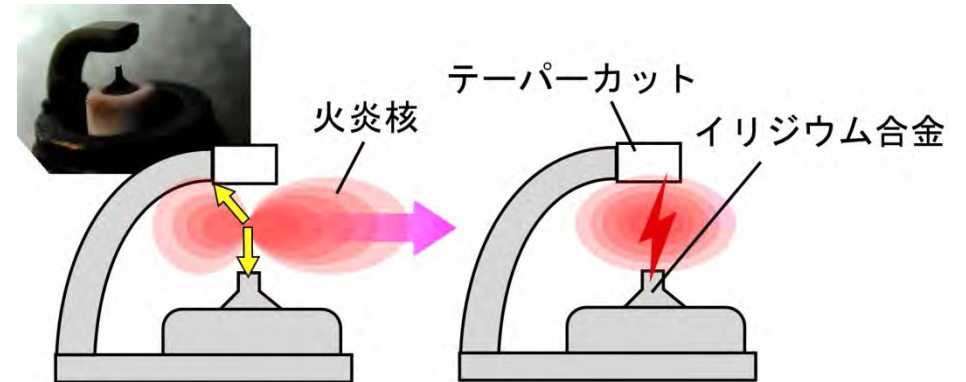
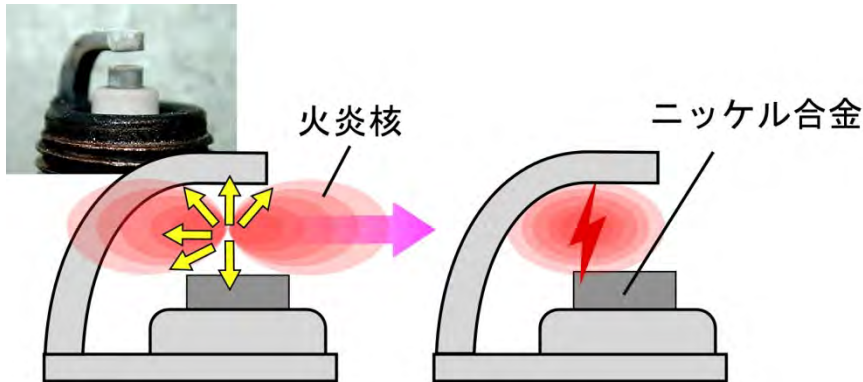
iv. 共晶体

4. Summary

点火プラグ用Ir系合金の細径化技術

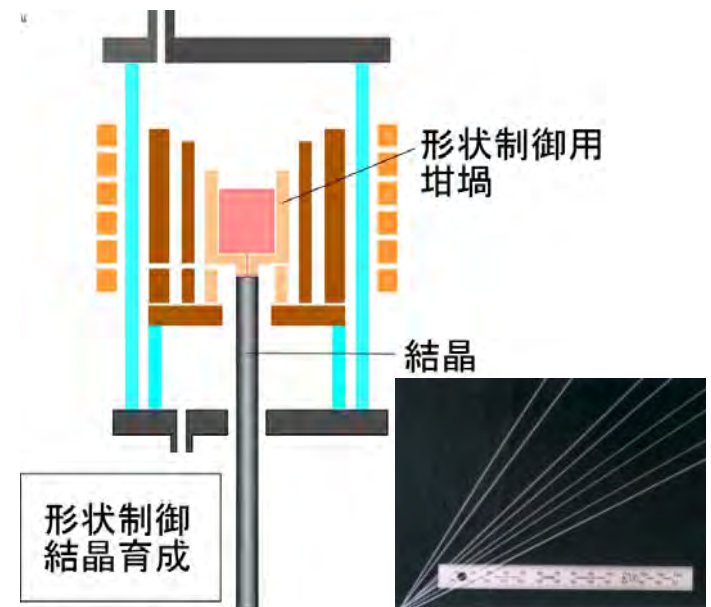
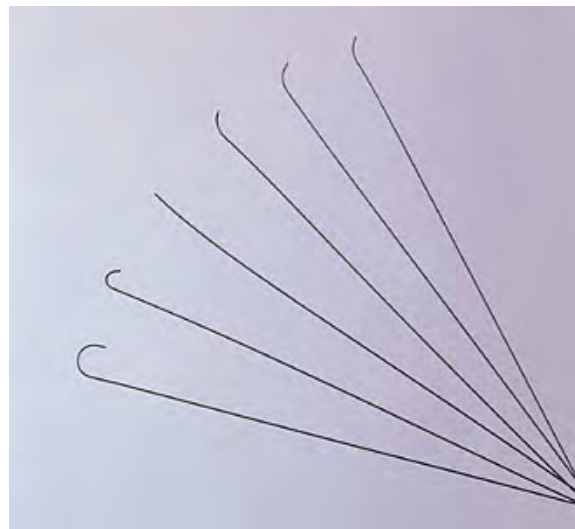
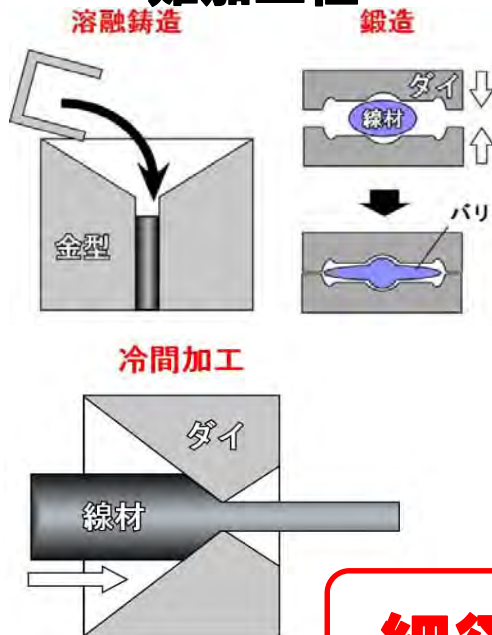
従来技術(ニッケル合金系プラグ)

新技術(イリジウム合金プラグ)



- ・超高融点
- ・難加工性

m.p. ≒ 2000 ~ 2400°C



細径化合金の低コスト作製技術の開発へ期待

戦略的基盤技術高度化支援事業

「難加工性機能性合金の形状制御結晶育成技術の開発」

**【1】機能性合金材料の形状制御結晶育成が可能な
坩堝材の開発**

**【2】機能性合金材料の形状制御結晶育成用坩堝材の
加工技術開発**

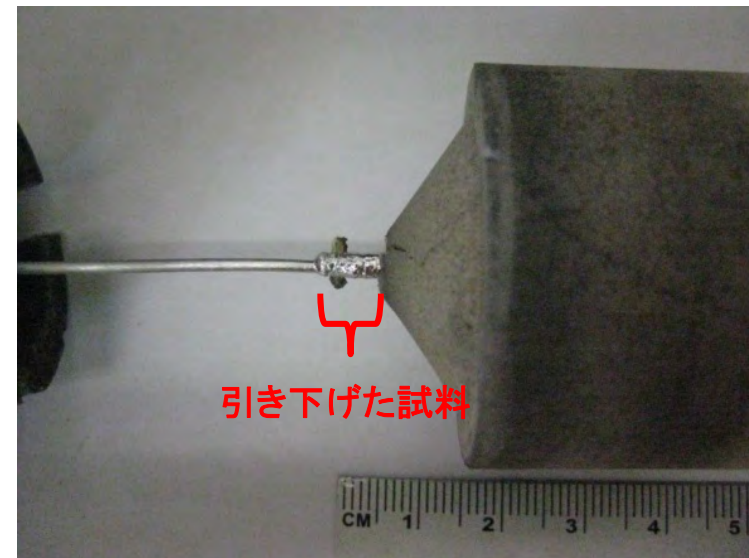
**【3】機能性合金材料の形状制御結晶育成
技術開発**

Ir系合金の育成実験

坩堝: ZrO_2 (穴径 $\phi 2$ mm、中間配合)

原料: Ir-Pt合金 (インゴット75g x 3枚)

N_2 flow (上から下、1 l/min)



- ・破損が生じたまま引き下げを続けたところ、坩堝底部の僅かな部分(~1 mm)だけが剥がれそのまま結晶育成に成功した。
- ・0.1 mm/minで引き下げを行い~5 mm程度の引き下げた試料が得られた。

Ir系合金の育成実験

2回目

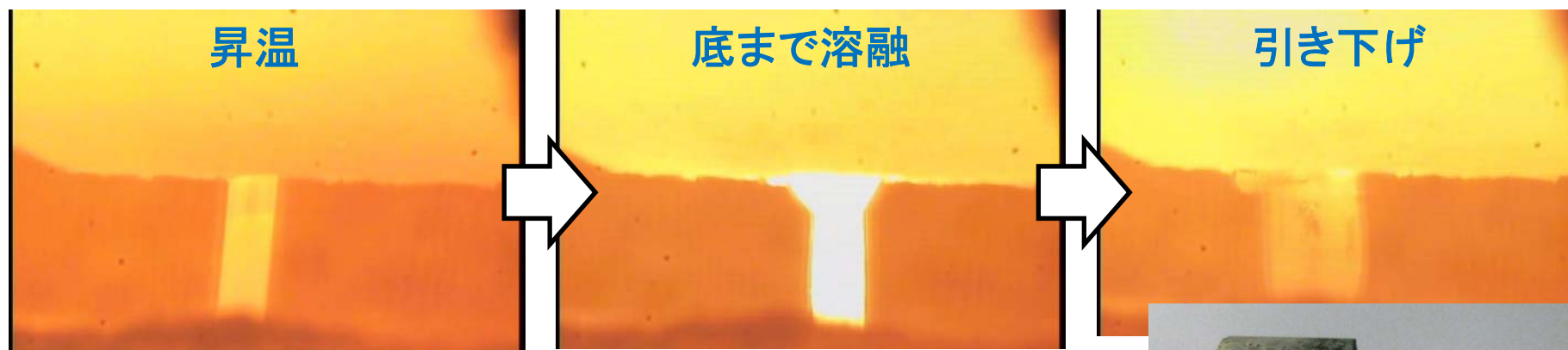
坩堝:中間配合ZrO₂
(穴径φ1 mm、底厚5 mm)

原料:Ir合金 (インゴット3枚)

N₂ flow (上から下、1 l/min)

結果:

- ・原料を加熱し、割れることなく原料溶融できた。
- ・原料が底部分まで完全に溶融した後、引き下げを行ったが、育成途中で融液が付いてこなくなった。



底厚が厚すぎて融液が出にくくなった。



Ir系合金の育成実験

3回目

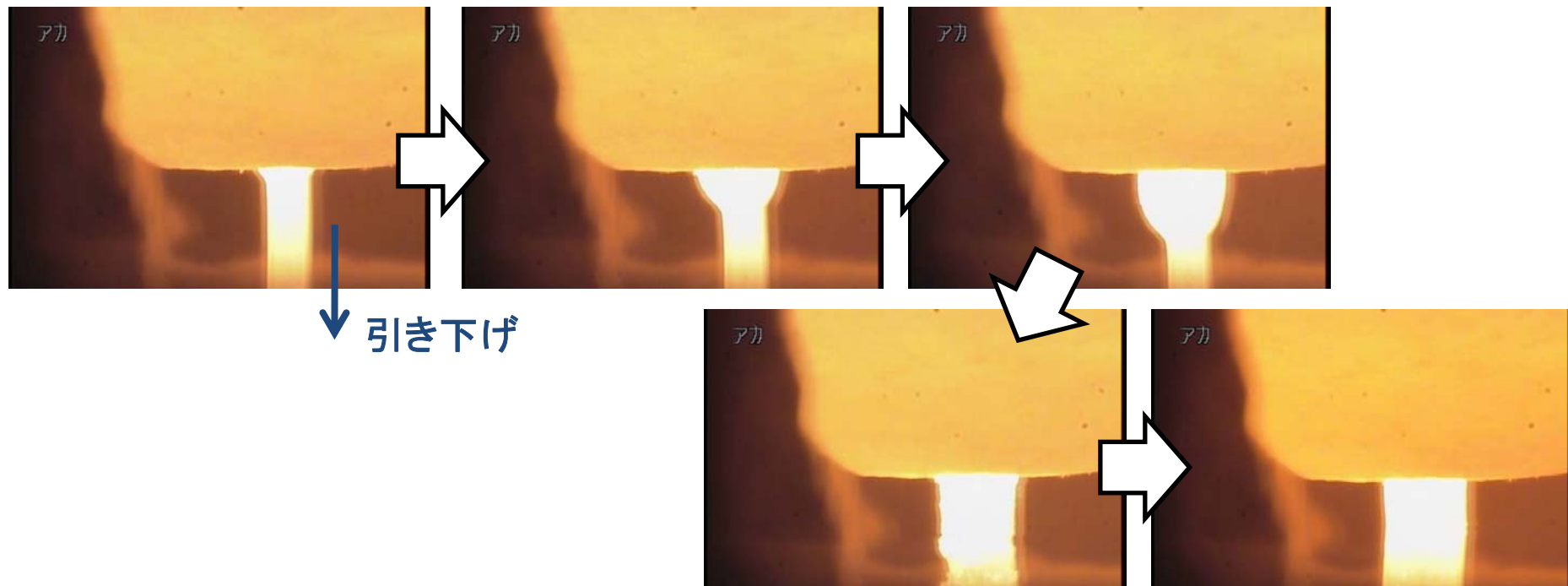
坩堝:中間配合ZrO₂
(穴径φ1 mm、底厚4 mm)

原料:Ir合金 (インゴット3枚)

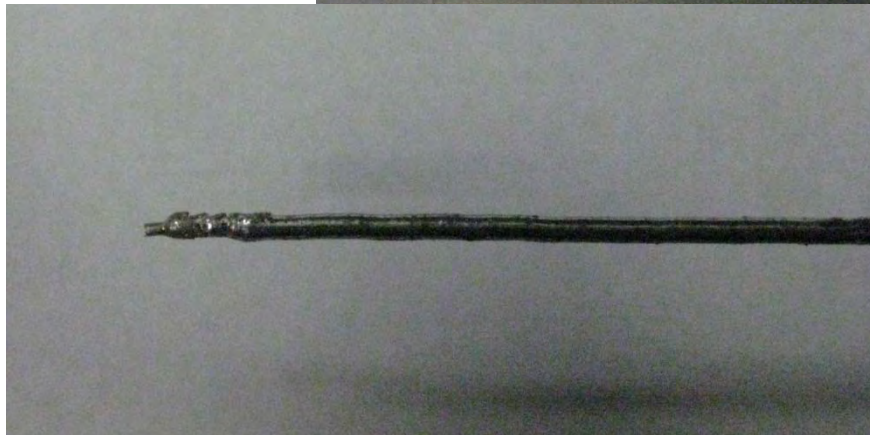
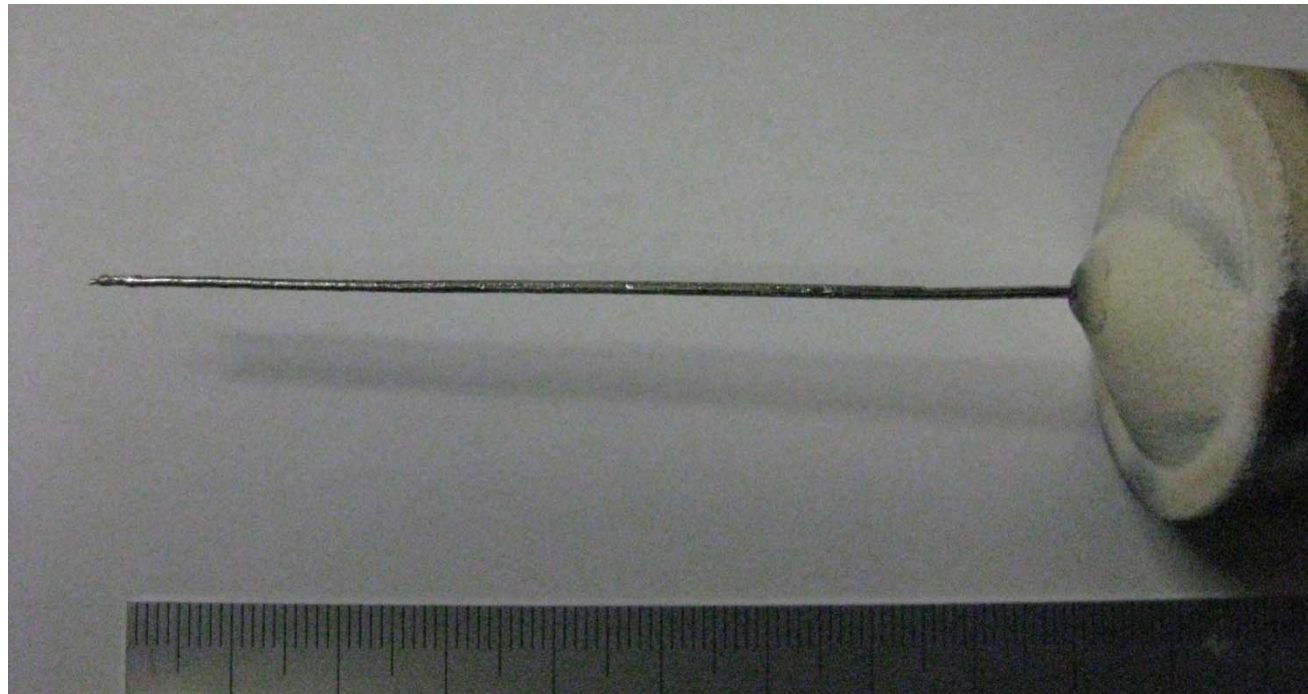
N₂ flow (上から下、1 l/min)

結果:

- ・前回同様に原料を加熱し、割れることなく原料溶融できた。
- ・原料が底部分まで完全に溶融した後、引き下げを行った所、融液を連続して引き下げることに成功した。



育成したIr系合金の外観



約8.5 cmの試料引き下げに成功した。

Outline

1. Introduction

2. ニアネット結晶製造法

i. ランガサイト系圧電結晶

ii. Ir系超高融点合金



3. 単結晶材料探索法

i. Pr:LuAG

ii. Ce:GAGG

iii. Ce, Eu: LiCAF

iv. 共晶体

4. Summary

マイクロ引下法を利用した 新規シンチレータ結晶の開拓・機能性追求の流れ



Challenge and study for developing of novel single crystalline optical materials using micro-pulling-down method

Akira Yoshikawa ^{a,*}, Martin Nikl ^{b,d}, Georges Boulon ^c, Tsuguo Fukuda ^a

^a Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Katahira 2-1-1 Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

^b Institute of Physics, AS CR, Cukrovarnická 10, 162 53 Prague, Czech Republic

^c Physical Chemistry of Luminescent Materials, Claude Bernard Lyon 1 University, UMR 5620 CNRS, Villeurbanne, France

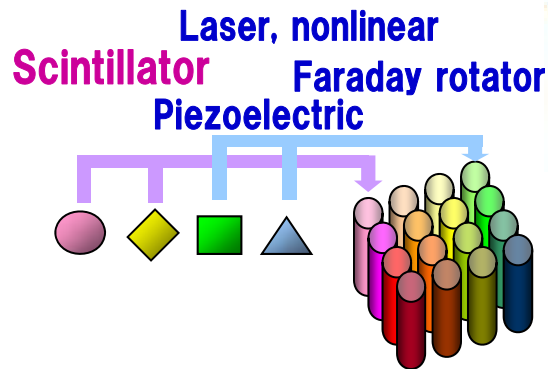
^d Dip. Scienze dei Materiali, Università di Milano-Bicocca, via Cozzi 53, 20125 Milano, Italy

Available online 31 January 2007

Opt. Mater. 30 (2007) 6

結晶評価装置

マイクロ引下げ法
候補結晶の迅速な試作



CZ法
高品質結晶の作製



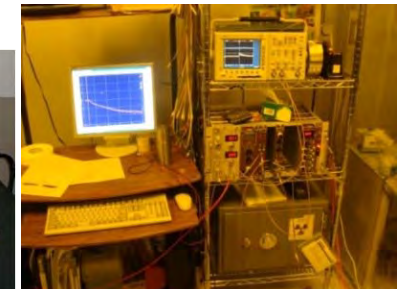
SEM-EDS-EPMA
組成分析



XRC
結晶性評価



分光システム
光物性評価



放射線応答評価
発光量・蛍光寿命
評価

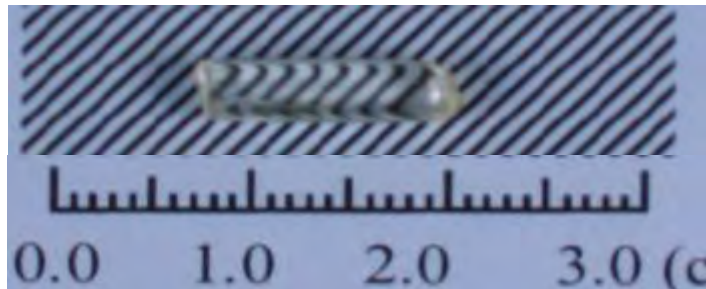
Pr doped Oxide and Fluoride



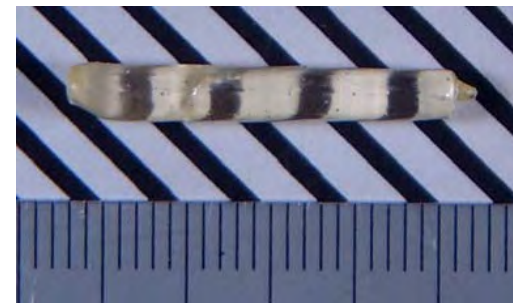
Pr 0.25%:Y₃Al₅O₁₂(YAG)



Pr0.1%:Lu₃Al₅O₁₂(LuAG)



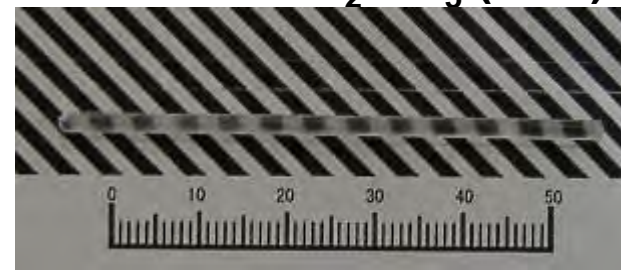
Pr0.1%:YAIO₃(YAP)



Pr0.25%: Lu₂SiO₅ (LSO)



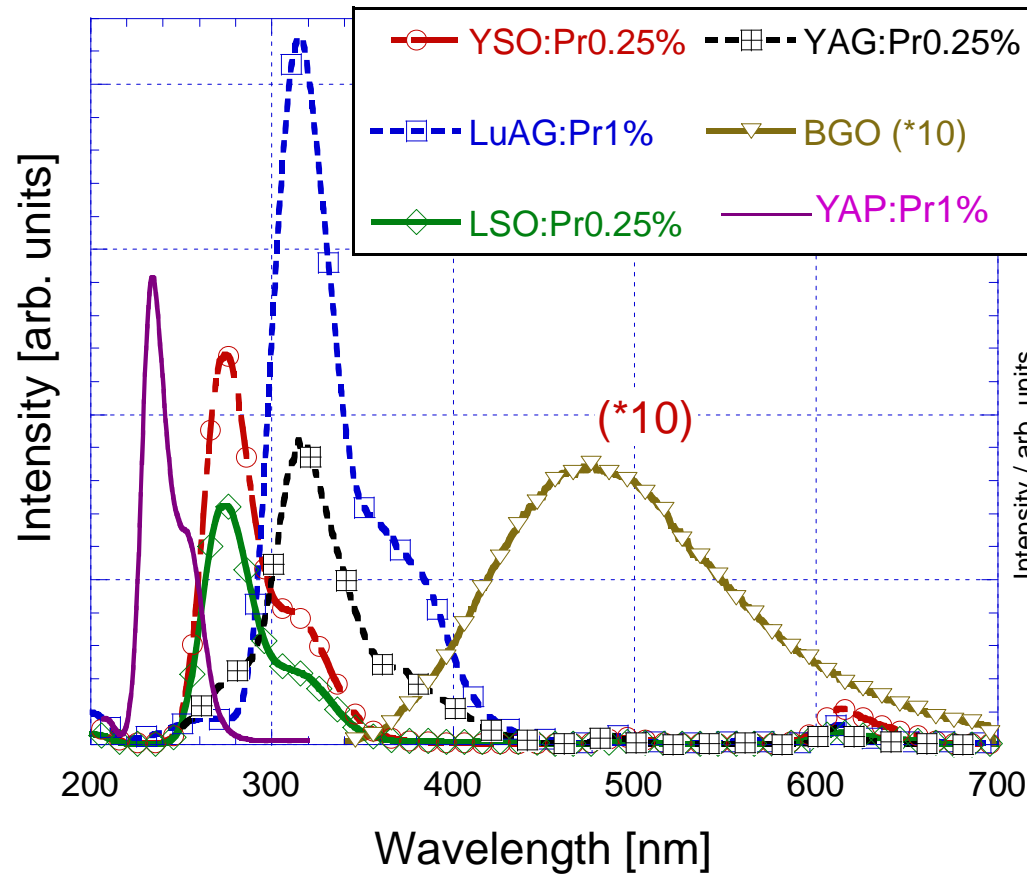
Pr0.1%: Y₂SiO₅ (YSO)



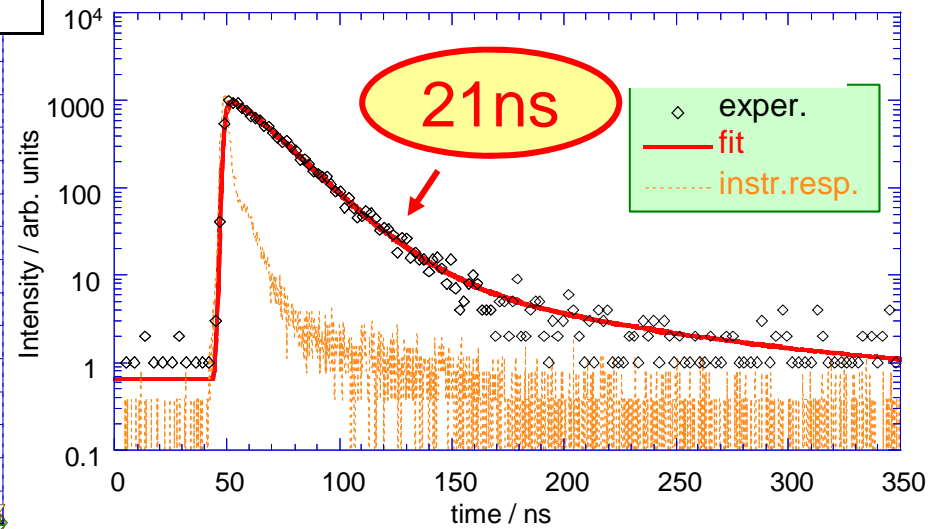
Pr0.1%KY₃F₁₀ (KYF)

Pr:YAG, Pr:LuAG, Pr:YAP, Pr:YSO, Pr:LSO, Pr:KYF single crystals

RL and PL decay



Radioluminescence spectra of Pr doped crystals
(excited by X-ray)



Photoluminescence decay of
Pr0.25%:LuAG

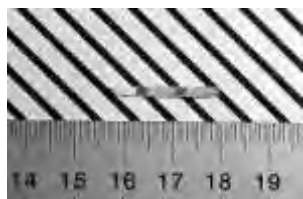
$\lambda_{exc.}=280\text{nm}$; $\lambda_{em.}=310\text{nm}$, RT

Scintillation properties of Pr:LuAG

Scintillators	Pr:LuAG (Lu ₃ Al ₅ O ₁₂)	Ce:GSO (Gd ₂ SiO ₅)	Ce:LSO (Lu ₂ SiO ₅)	BGO (Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂)	Tl:NaI
Density (g/cm ³)	6.7	6.7	7.39	7.13	3.67
Light Yield (BGO=100)	~330	200	400-500	100	500
Decay Time (ns)	~22	60	40	300	230
Peak emission (nm)	310	430	420	480	415
Energy Resolution (%@662keV)	4.6	10	10	12	5.6
Hygroscopicity	No	No	No	No	Yes
Cleavage	No	Yes	No	No	No
Melting Point (°C)	1970	1950	2150	1050	651

ガンマ線用シンチレータの開発とデバイス化、装置化

2004年11月



$\text{Pr:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

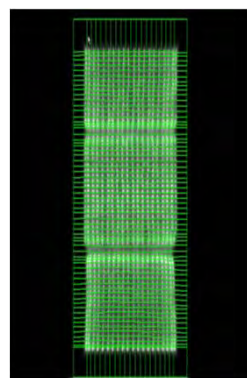
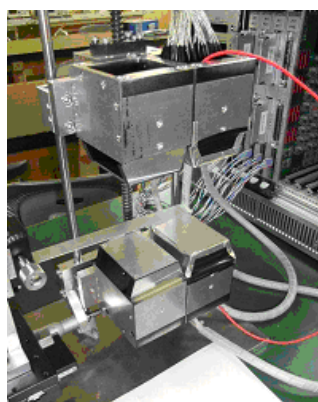
材料発見
JST 育成研究



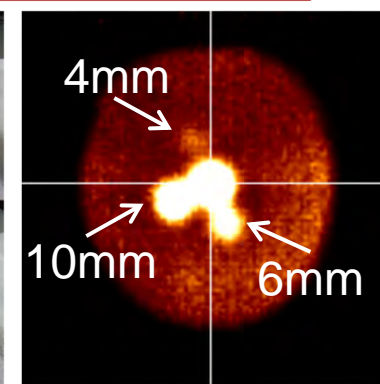
4インチ化に成功!

量産化技術の確立

加工アSEMBリ技術



2009年
3月



開発から4年半で
実機搭載!

撮像検出器の開発

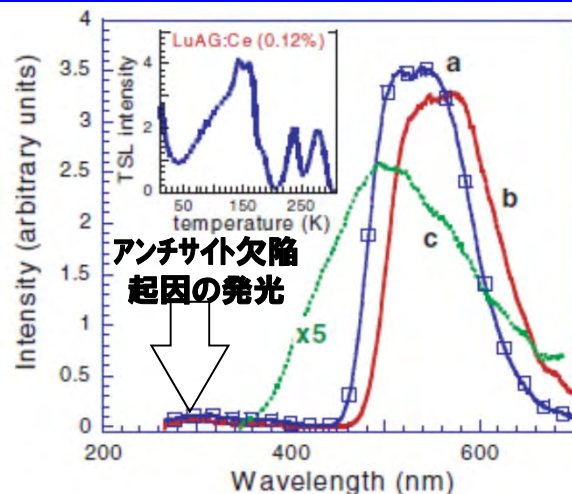
PEM プロトタイプ開発
JST 地域資源活用事業

乳房ファントムの撮像

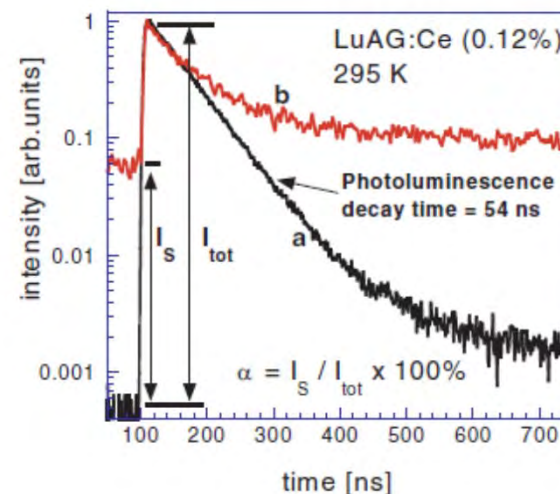
材料から核医学検診装置までを JST のプロジェクトで垂直統合的に開発

神戸高専 山本教授、東北大RIセンター 馬場教授、伊藤教授、古河機械金属(株)、
仙台画像検診クリニック、チェコ・物理研 M.Niki室長、オランダ・デルフト工科大 P.Dorenbos教授

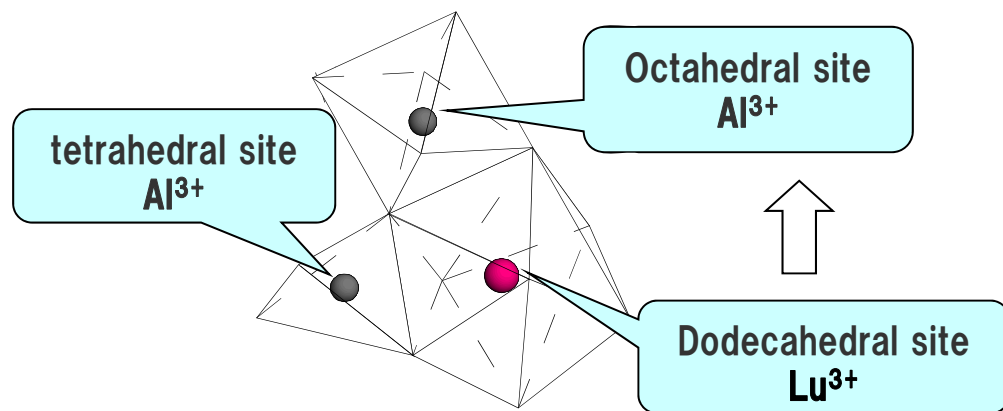
LuAG結晶のアンチサイト欠陥発光(長寿命発光の原因)の検討



Radioluminescence (X-ray excitation, 35 kV) of (a) LuAG:Ce (0.12%), (b) YAG:Ce (0.32%) and (c) BGO ($\times 5$), at room temperature.



Normalized (a) photoluminescence (ex = 335 nm, em = 500 nm) and (b) scintillation decays. (spectrally unresolved, ex = 511 keV, ^{22}Na)
 ※M. Nikl, phys. stat. sol. (a) **202**, 201 (2005).



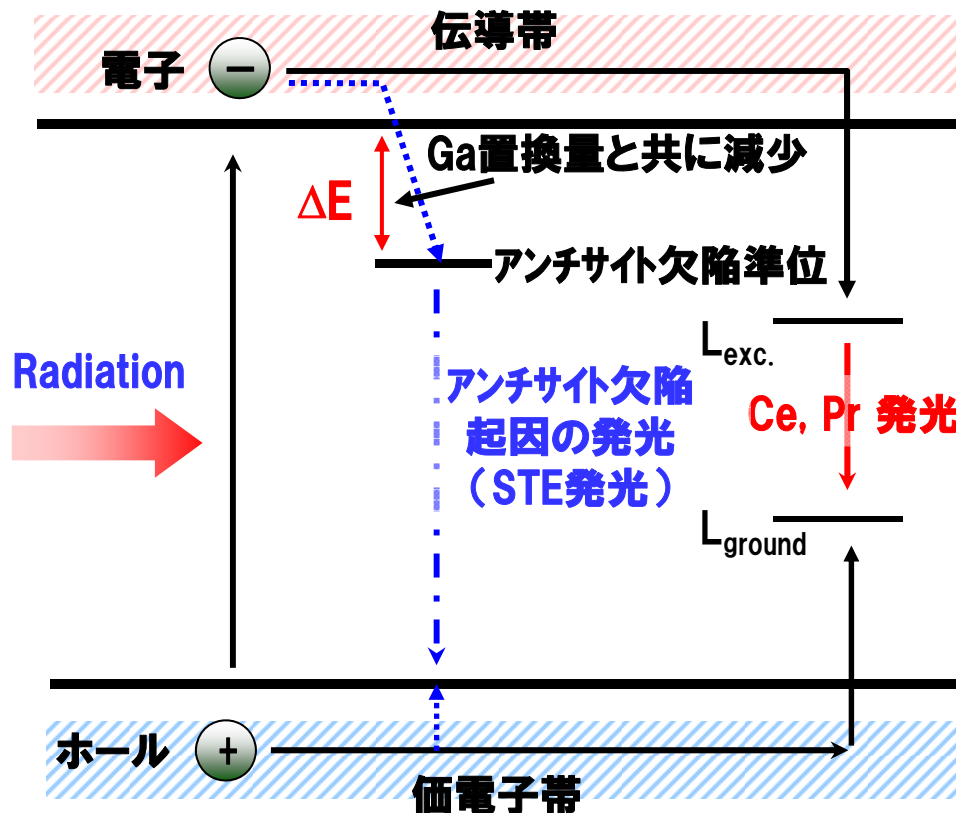
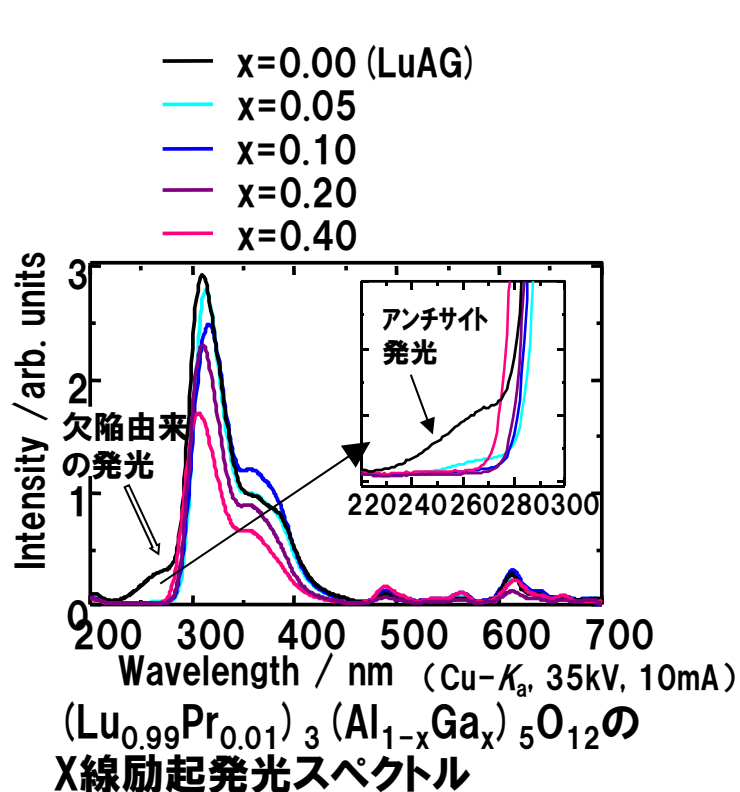
ガーネット結晶のアンチサイト欠陥

Octahedral siteの一部をREが占める結晶欠陥。CZ法など融液成長で作製された多くのガーネットで報告があり、LuAGでも0.5%程度存在するとされる。

- YAG・LuAGにはアンチサイト欠陥由来の長寿命(数百n秒～μ秒)発光が存在。
- アンチサイト欠陥に束縛された励起子からの発光は、Ga置換で抑制可能とされる。

欠陥発光低減のメカニズムの理解

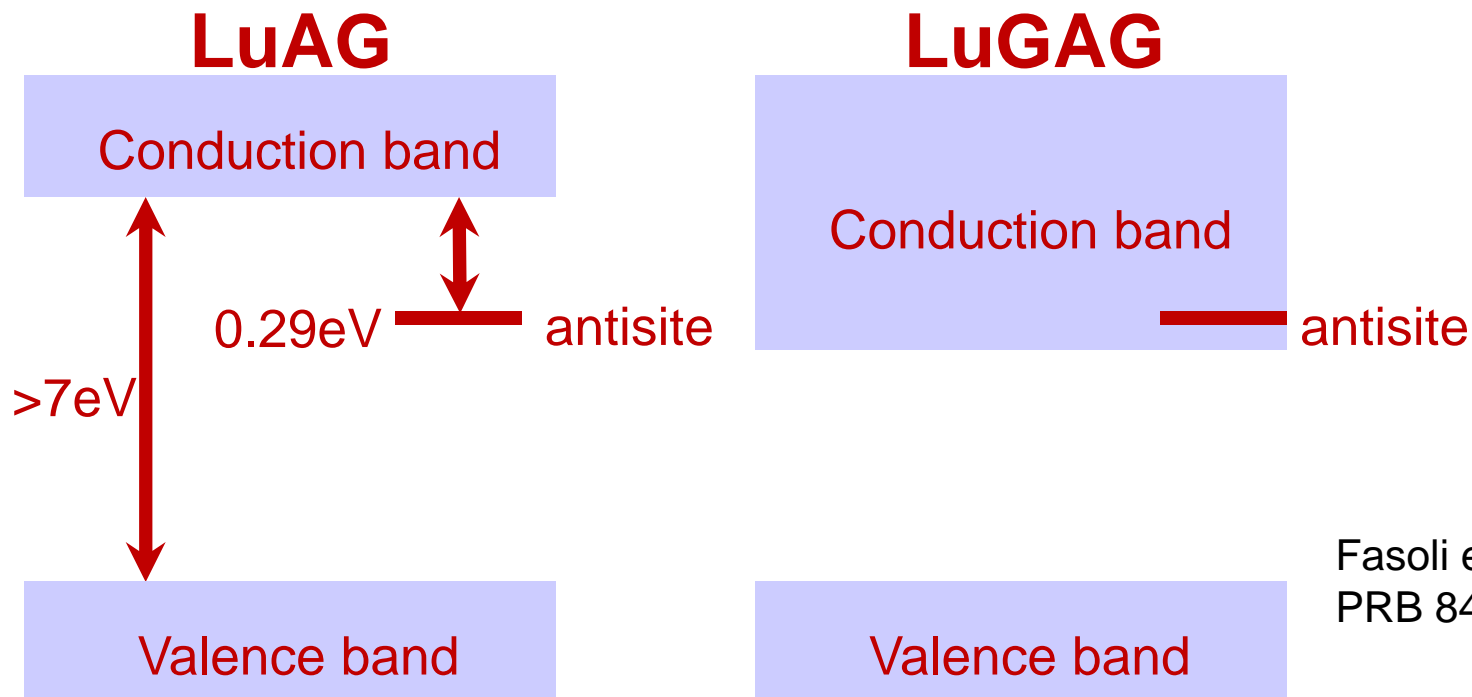
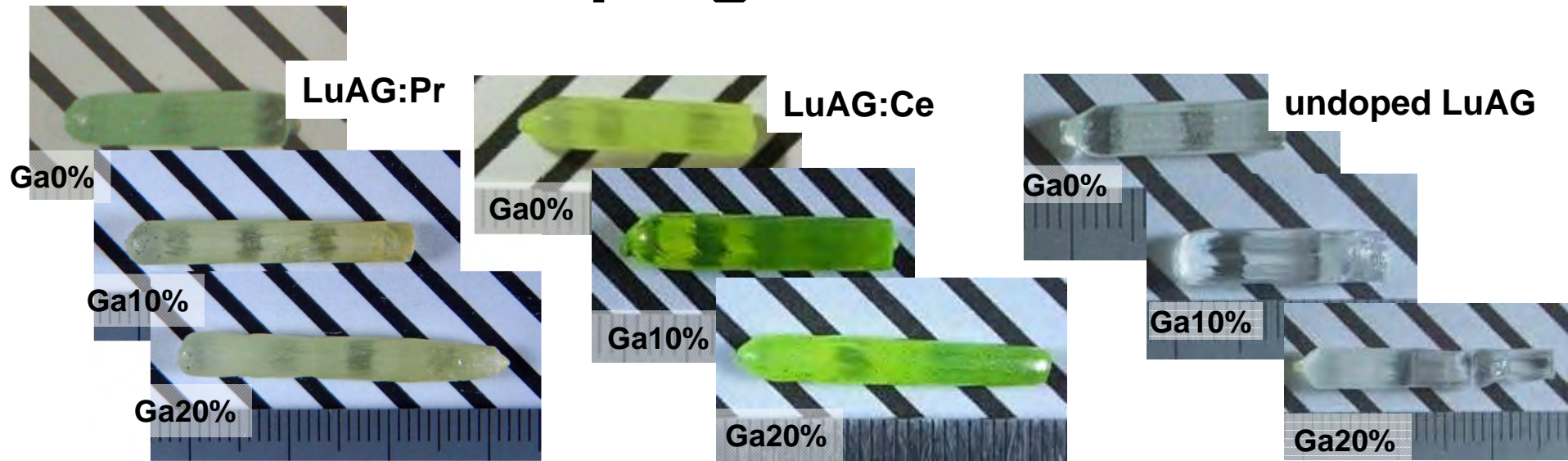
チェコ物理研ニクル所長
独 M.Zimmer教授との共同研究



- LuAG-LuGGの固溶系では、**Ga置換量の増加と共にバンドギャップが小さくなる。**
- その結果、アンチサイト(ホスト)欠陥の準位と伝導帯が近づき、電子が欠陥に束縛される確率が低減し、STE発光が減少。
- Pr系ではGa置換量が高くなると賦活材による高速発光が減少し、**発光強度が減少**したが、**Ce系ではGa置換量が高くなるとある量までは発光量向上。**

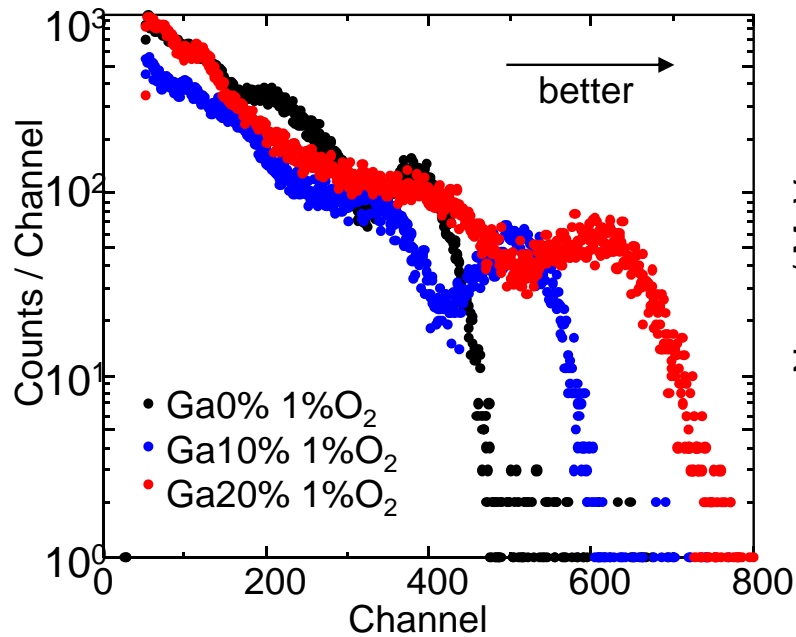
Ce: (Lu,RE)₃(Al,Ga)₅O₁₂ が良さそう! ?

Effect of Ga doping in LuAG

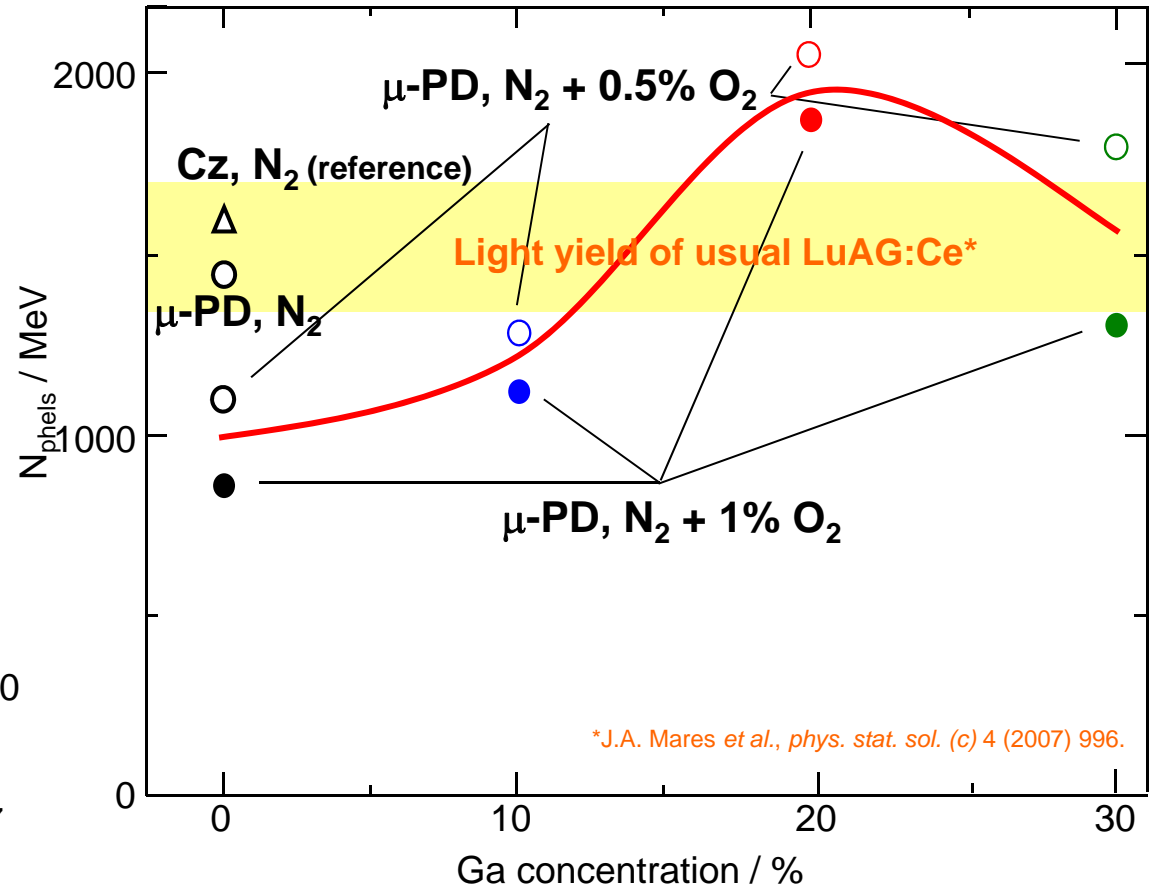


Fasoli et. al.,
PRB 84 (2011)

Light yield of LuAG:Ce by Ga substitution



Energy spectra of LuAG:Ce by Cs^{137} excitation



Light yields of LuAG:Ce (^{137}Cs excitation, R.T.)

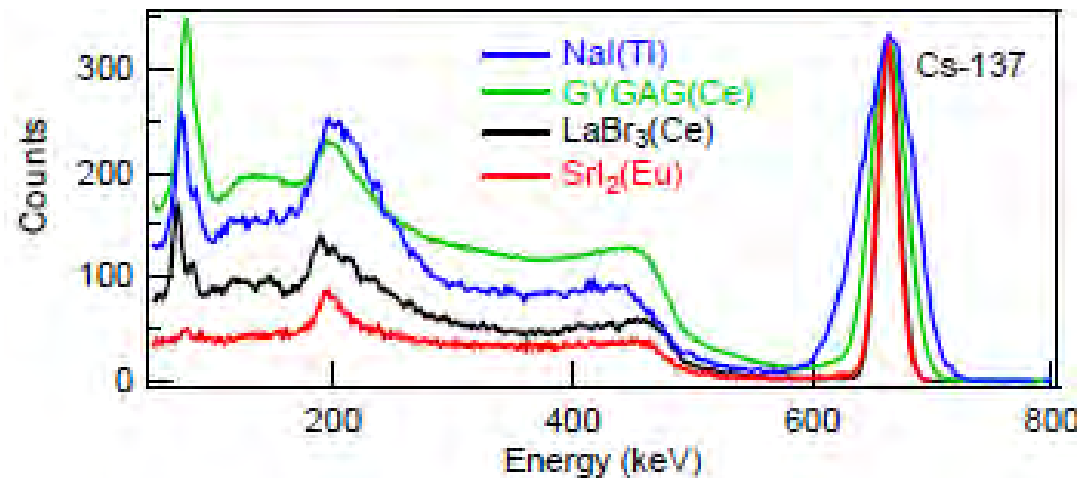
- Light yield of the samples slightly depends on growth atmosphere, samples grown in oxidizing atmosphere have low light yield. Robbins *et al.*, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 1254.
- **Higher light yield was observed for Ga substituted samples.**
- Light yields are NOT correlated with radioluminescence intensity.
 ⇒ Increase of light yield was due to suppression of long component.

Ce:(Gd,RE)₃(Ga,Al)₅O₁₂の開発動向

- 2005 H. Ogino, A. Yoshikawa et. al., Ce:Lu₃(Al,Ga)₅O₁₂ single crystal
2006 T. Yanagida et. al., SORMA Ce:(Gd,Y)₃Al₅O₁₂ trans. ceramics
2008 N. J. Cherepy et. al., LLNL-PROC Ce: (Gd,Y)₃(Al,Sc)₅O₁₂ trans. ceramics
2010 N. J. Cherepy et. al., IEEE TNS (2010) 1288-1291 **Ce: (Gd,Y)₃(Al,Ga)₅O₁₂**
trans. ceramics **50,000ph/MeV** is reported
2010 K. Kamada, A. Yoshikawa et. al., **Ce: (Gd,RE)₃(Al,Ga)₅O₁₂** single crystal

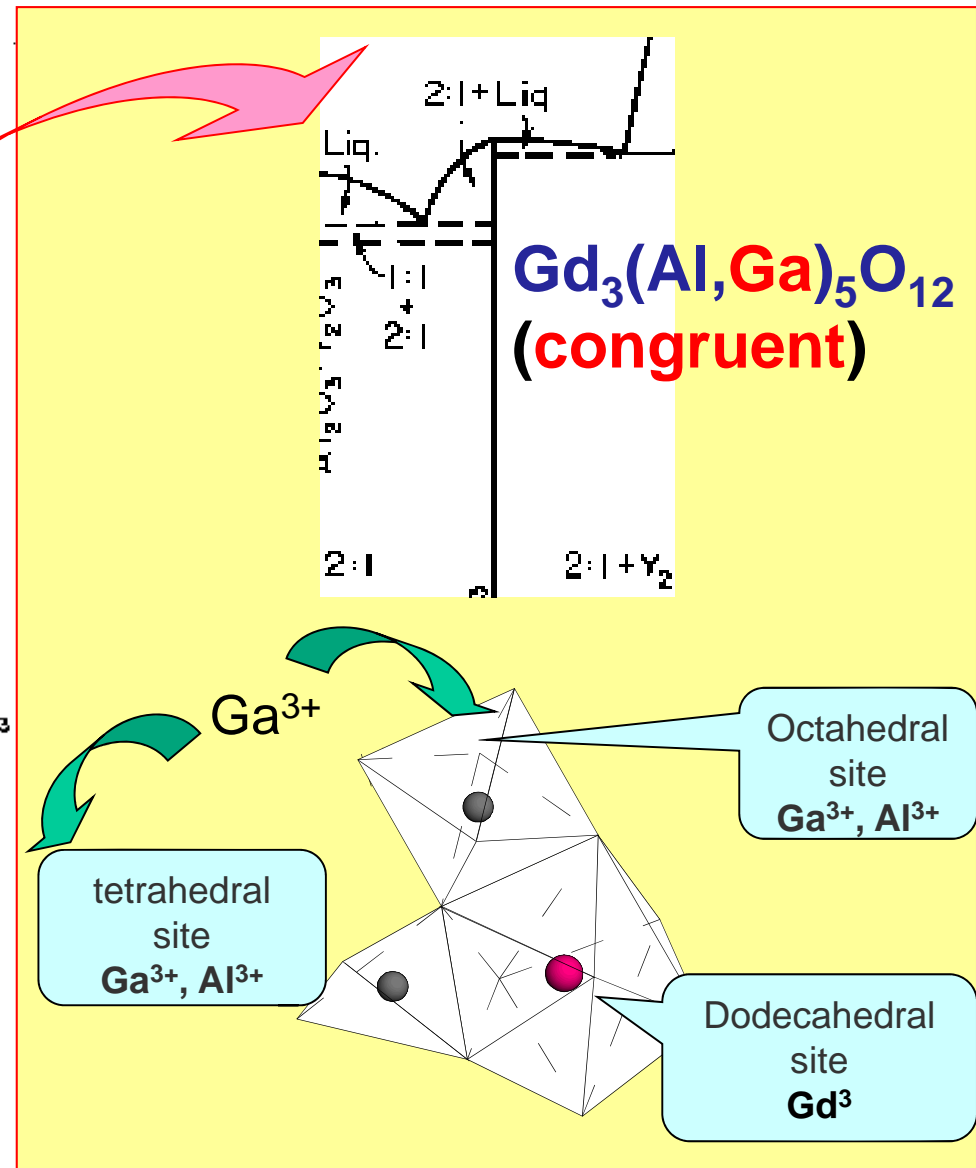
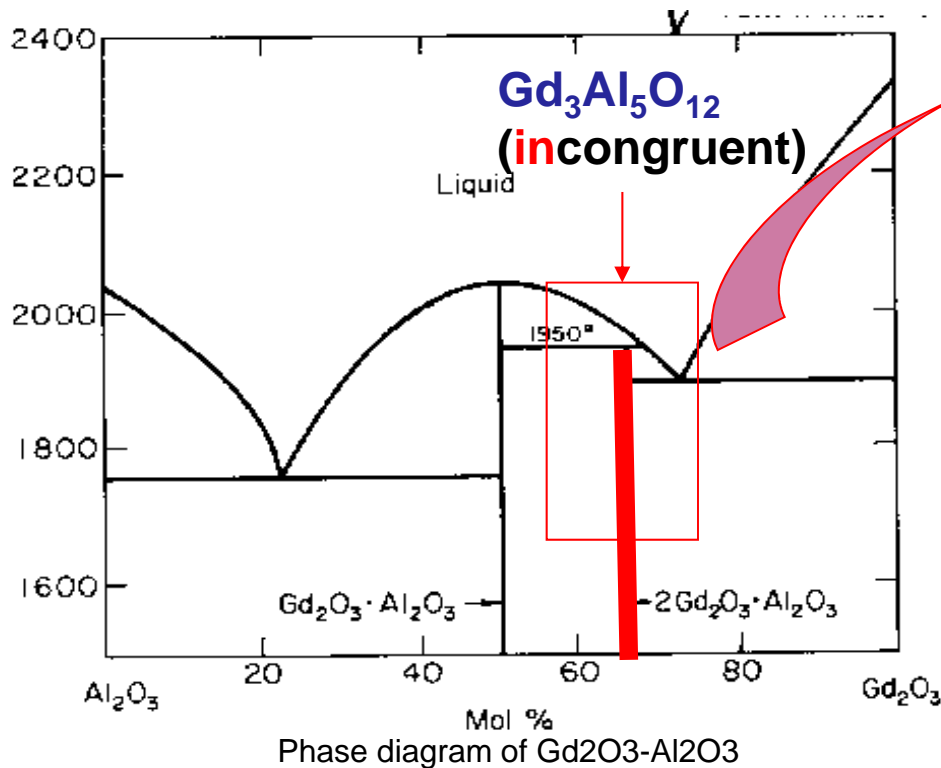


Ce: (Gd,Y)₃(Al,Ga)₅O₁₂ trans. Ceramics



Suitable composition
for **single crystal** ??

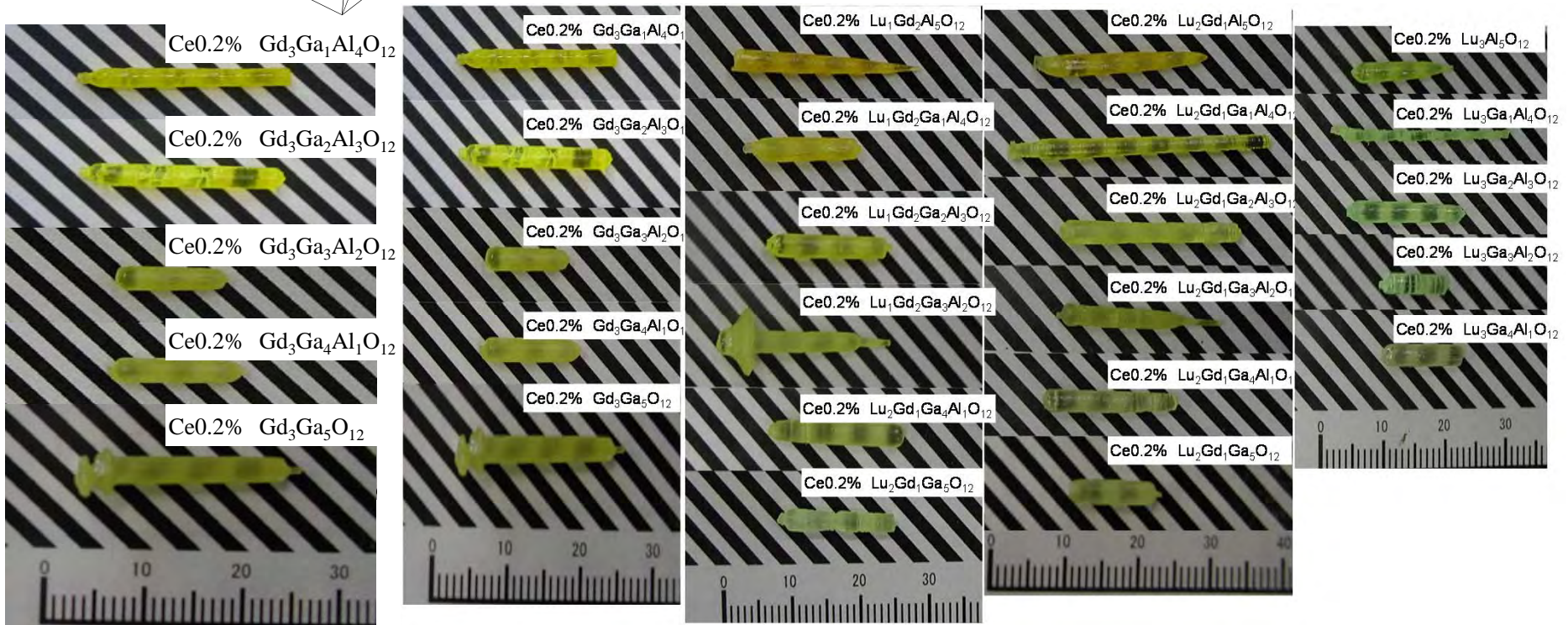
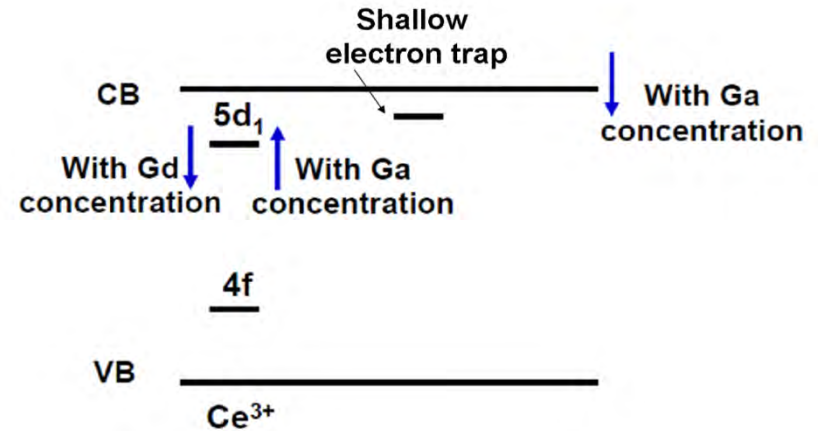
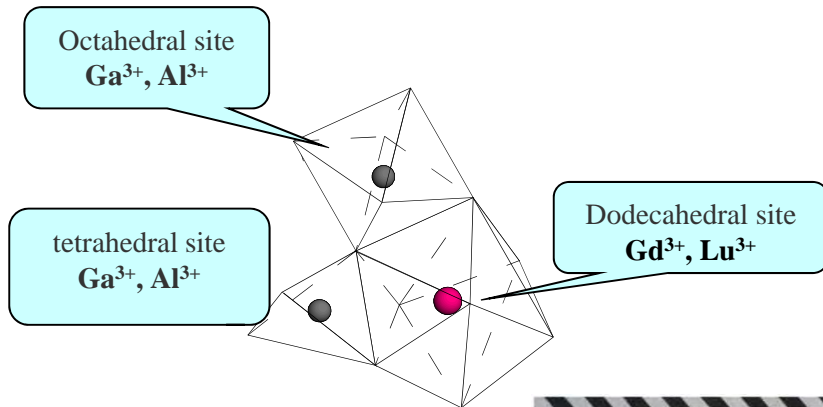
Pseud binary phase diagram of $Gd_2O_3-Al_2O_3$



- $Gd_3Al_5O_{12}$ single crystal **can not be grown** from melt.
- By Ga^{3+} substitution in Al^{3+} site, $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ phase can be **congruent**.

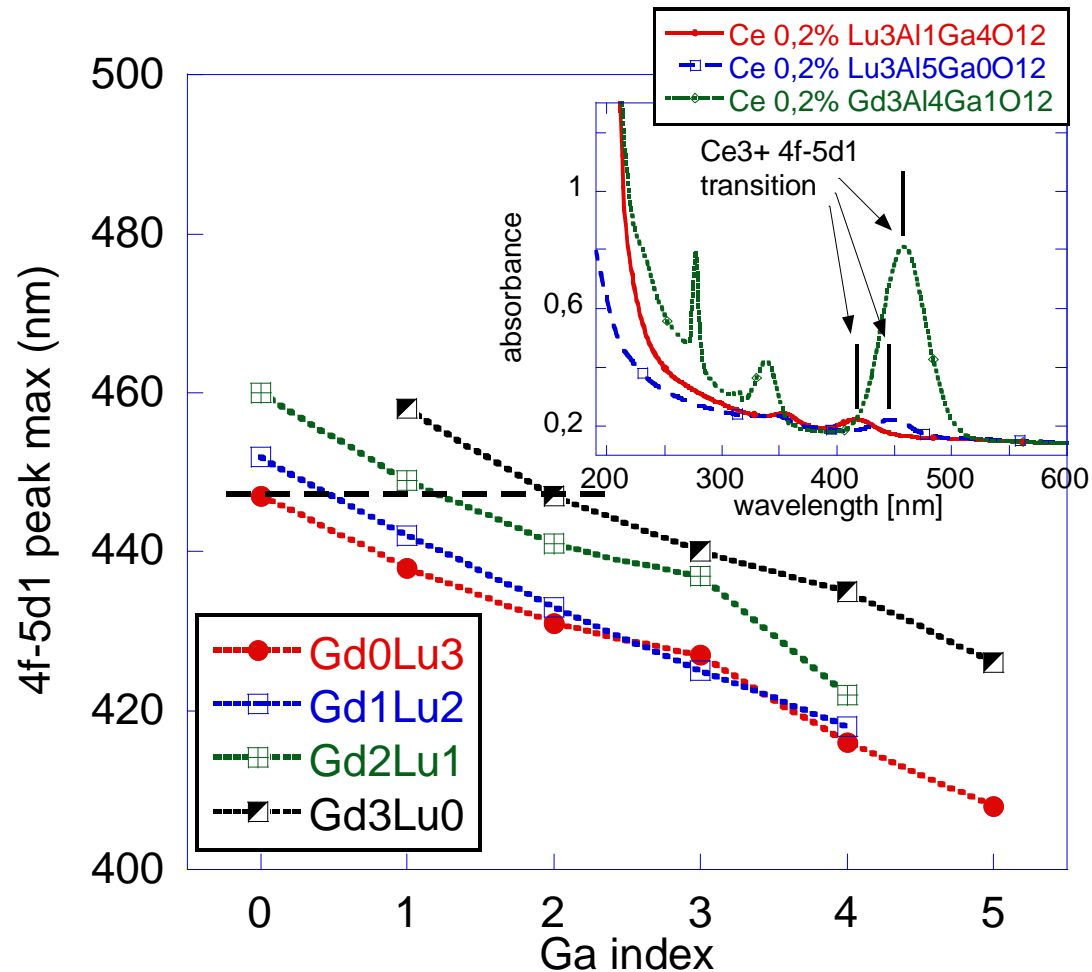
Kimura, H.; Maeda, H.; Sato, M., J. of Cryst. vol. 74, Jan. 1986, p. 187-190.

Possible composition engineering of $\text{Ce}:(\text{Gd},\text{Lu})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$



M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, et al., Phys. Rev. B 84, 081102(R) (2011), 10.1103/PhysRevB.84.081102
 K. Kamada, T. Yanagida, M. Nikl, A. Yoshikawa et al., Cryst. Growth & Design, 11 (2011) 4484–4490

Absorption spectra measurements

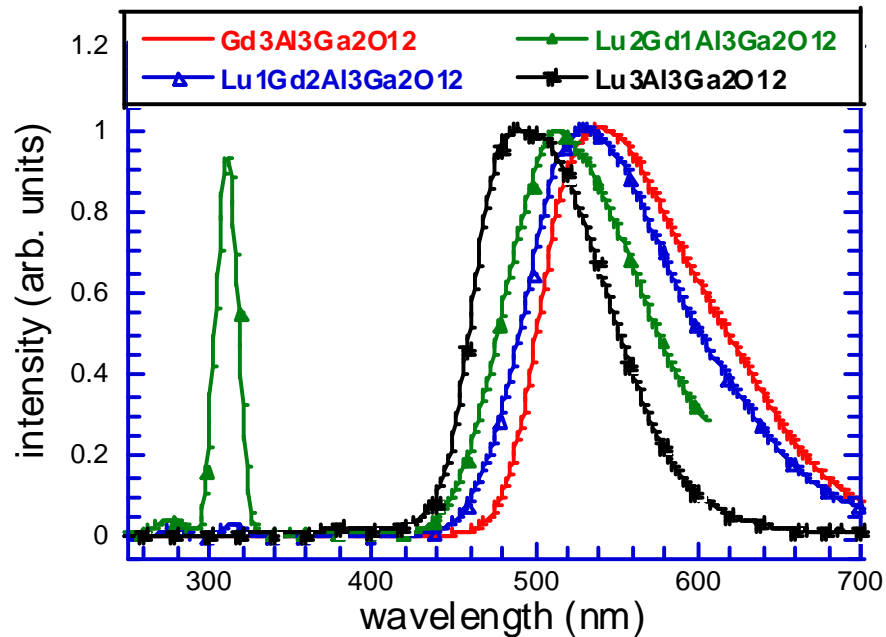


In the inset three absorption spectra are provided as an example with peaks related to 4f-5d₁ and 4f-5d₂ transitions of Ce³⁺ within 420-450 nm and 330-350 nm, respectively, and ⁸S-⁶I transition of Gd³⁺ at about 275 nm.

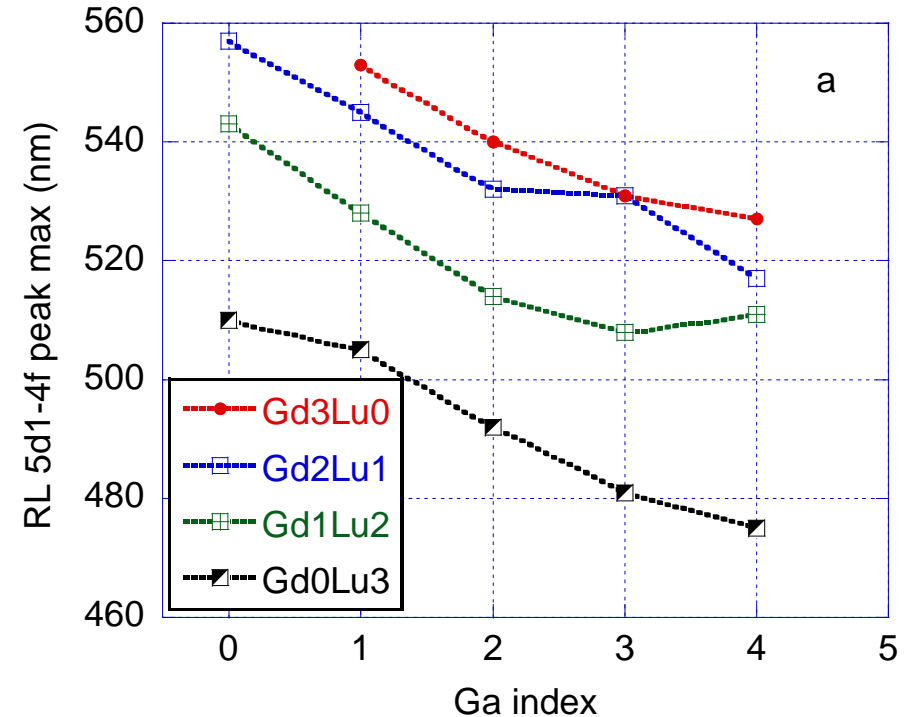
The band-edge of the host is significantly low-energy shifted by both Gd³⁺ and Ga³⁺ admixture with respect to Lu₃Al₅O₁₂ composition.

Radioluminescence spectra measurements

Evaluations of radioluminescence spectra of Ce: (Lu,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂ crystals (CuK α , R.T.)



Radioluminescence spectra on material composition - Ce³⁺:Lu_{3-y}Gd_yAl_{5-x}Ga_xO₁₂, y = 0,1,2,3 and x = 0,1,2,3,4,5,



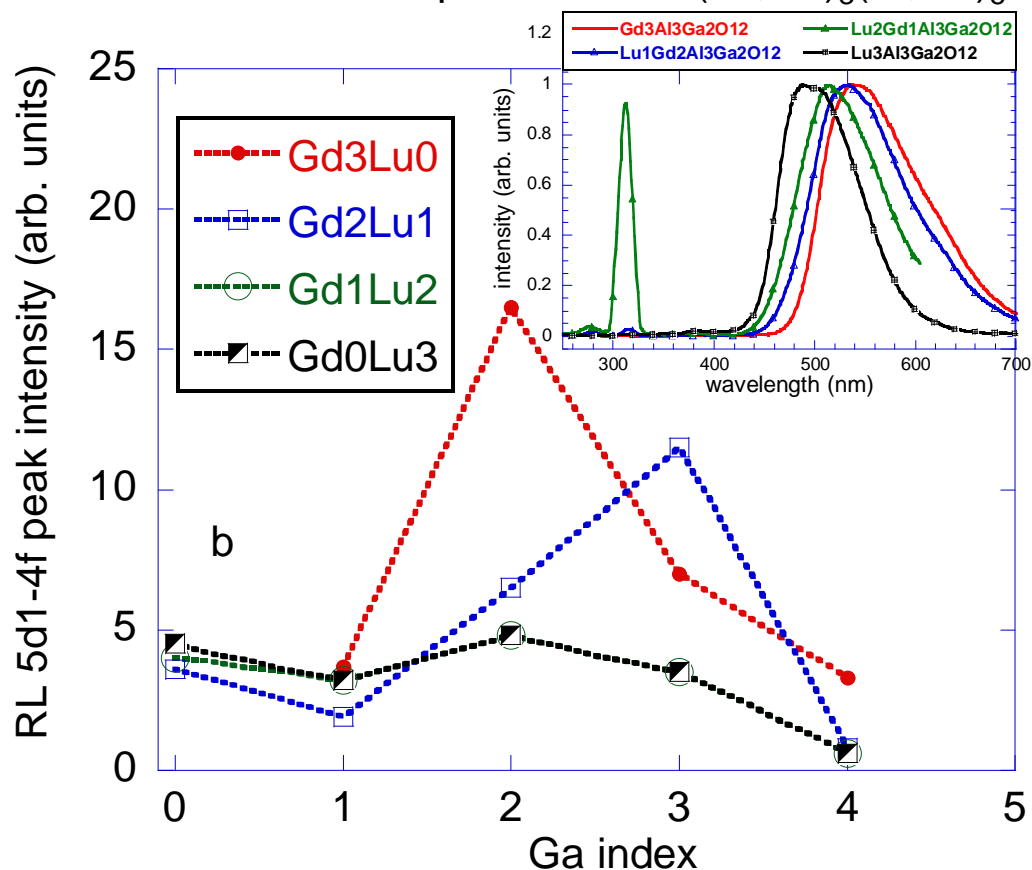
Dependence of radioluminescence peak position (5d₁-4f transition of Ce³⁺) on material composition - Ce³⁺:Lu_{3-y}Gd_yAl_{5-x}Ga_xO₁₂, y = 0,1,2,3 and x = 0,1,2,3,4,5,

- In case of low Gd concentration the Gd³⁺ emission at 310 nm is very intense, but in case of the Gd-concentrated garnet it disappears completely

- The Gd admixture clearly shifts the maximum to longer wavelengths (lower energies), while increasing Ga concentration shows the opposite effect.

Radioluminescence spectra measurements

Evaluations of radioluminescence spectra of Ce: (Lu,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂ crystals (CuK α , R.T.)



Dependence of radioluminescence peak intensity (multiples of BGO standard sample)

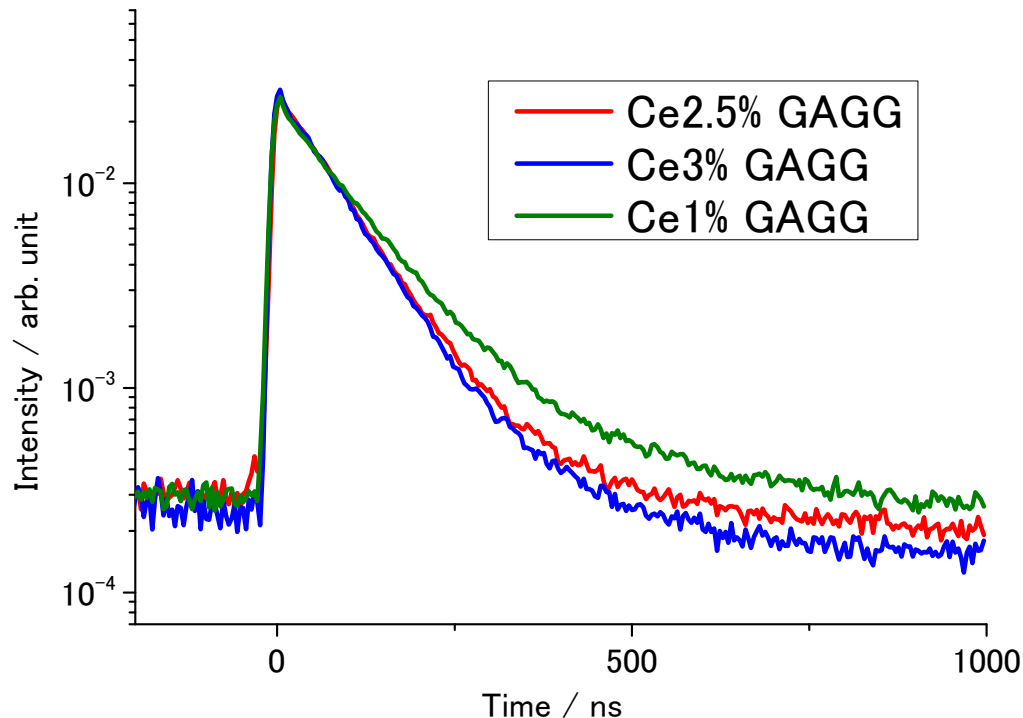
Noticeably higher Stokes shift in Gd-rich samples is estimated from the Ce³⁺ absorption and luminescence peak positions. While it is about 0.34 eV for Ce:LuAG, it is about 0.48 eV for Ce:Gd₃Al₃Ga₂O₁₂ and 0.50 eV for Ce:Gd₂Lu₁Al₃Ga₂O₁₂ compositions which show the highest RL intensity

From the scintillation efficiency point of view the region of host compositions Gd₂₋₃Lu₁₋₀Al₂₋₃Ga₃₋₂O₁₂ is the most advantageous one.

Gamma-ray response of various Ce concentration GAGG

▪ Decay time measurements

PMT Hamamatsu H6521 and digital oscilloscope TDS 3052



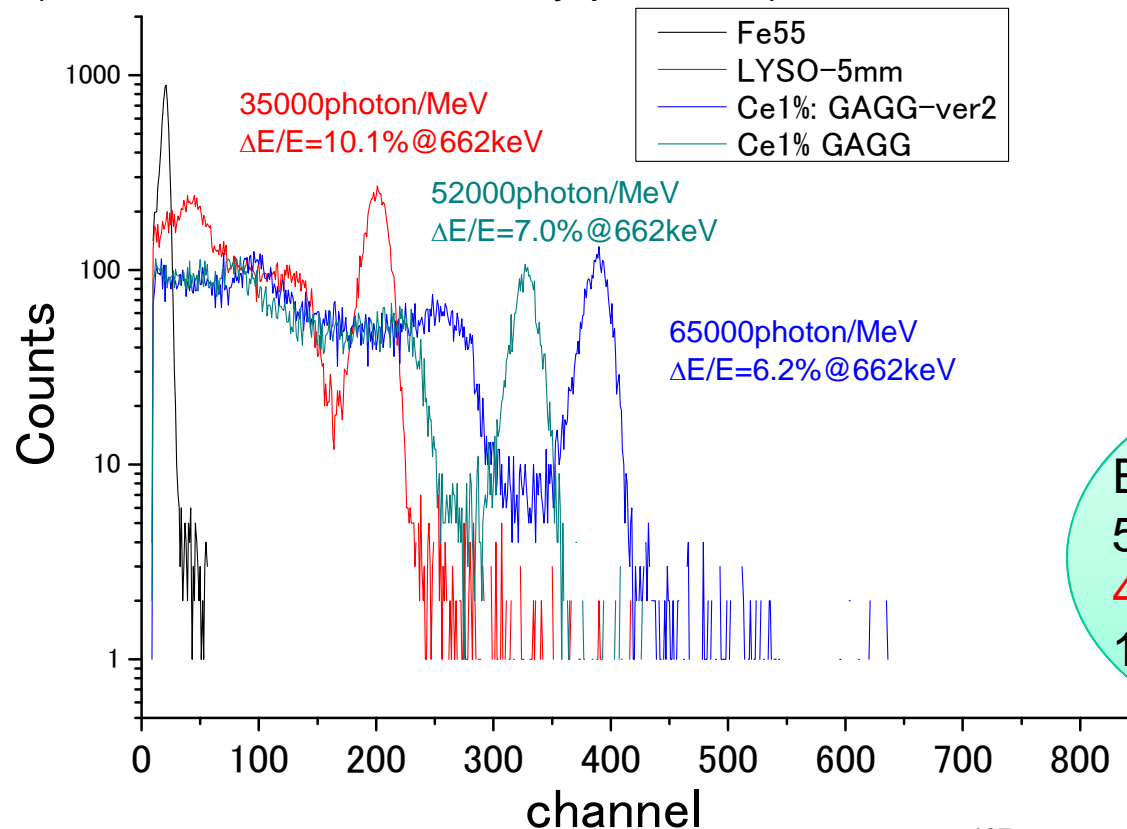
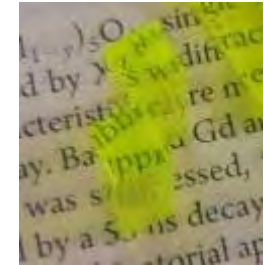
Typical decay curves of Ce:GAGG using the PMT, excited by ^{137}Cs at room temperature

	Light yield (photon / MeV)	Decay time (ns)
Ce1%	650000	88ns(92%) 254ns(8%)
Ce2.5%	59500	80.6ns(95%) 800ns(5%)
Ce3%	58500	75ns(99%) 855ns(1%)

- Decay time was accelerated and slower decay components were reduced with increasing Ce concentration.
- Light yield was decreased with increasing Ce concentration.

Energy spectra of Ce1%:GAGG

- Light yield
(correction by Fe55 peak and QE of the APD: 80% @ 520nm, 70% @ 420nm)
APD Hamamatsu S8664-55, shaping time: 2 μ S
- sample size
5x5x5mm (All face are mechanically polished)

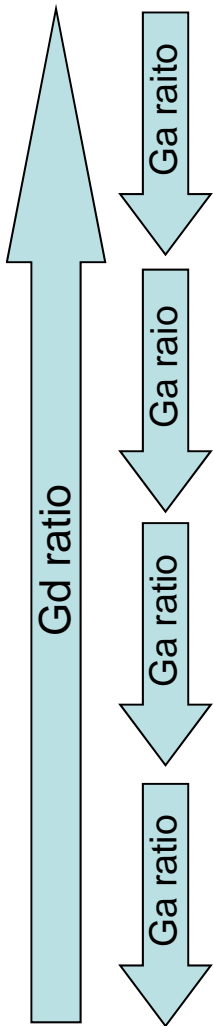


Energy resolutions were
5.6% @ 511keV and
4.6% @ 662keV in the
1mm thickness sample

Typical energy spectrum of Ce1%GAGG using the APD, excited by ^{137}Cs at room temperature

- The light yield was around **65,000photon/MeV**. Ce:LYSO standard with the same size shows 35000photon/MeV.
- Energy resolutions was **6.3% @ 662keV** in **5x5x5mm size GAGG sample**

LY and Decay time of Ce:(Gd,RE)₃(Ga,Al)₅O₁₂

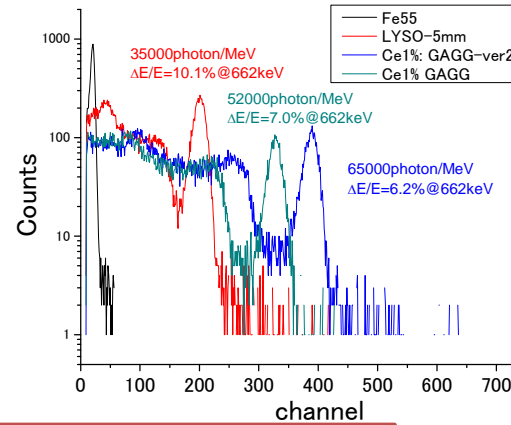
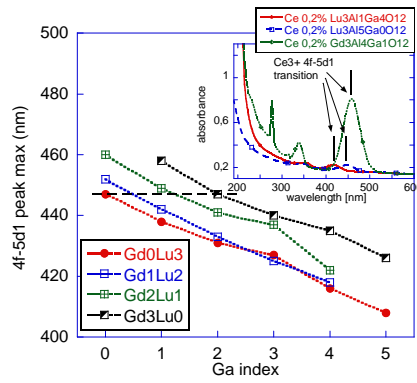
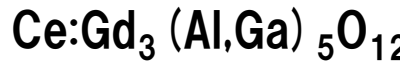


	LY (photon/MeV)	First component (ns)	Second component (ns)
Gd ₃ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	15895	316 (100%)	
Gd ₃ Al ₃ Ga ₂ O ₁₂	45931	60.5(30%)	221(70%)
Gd₃Al₂Ga₃O₁₂	42217	52.8 (73%)	282 (27%)
Gd ₃ Al ₁ Ga ₄ O ₁₂	17912	42.2 (34%)	90.5 (66%)
Gd ₃ Al ₀ Ga ₅ O ₁₂	0	N.D	N.D
Lu ₁ Gd ₂ Al ₅ Ga ₀ O ₁₂	6410	N.D	N.D
Lu ₁ Gd ₂ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	3633	N.D	N.D
Lu₁Gd₂Al₃Ga₂O₁₂	30627	75.7 (38%)	326 (62%)
Lu ₁ Gd ₂ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂	18166	50.7 (65%)	298 (35%)
Lu ₁ Gd ₂ Al ₁ Ga ₄ O ₁₂	0	N.D	N.D
Lu ₂ Gd ₁ Al ₅ Ga ₀ O ₁₂	1720	N.D	N.D
Lu ₂ Gd ₁ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	2477	N.D	N.D
Lu₂Gd₁Al₃Ga₂O₁₂	21288	67.2 (52%)	293 (48%)
Lu₂Gd₁Al₂Ga₃O₁₂	20808	9.06 (6%)	46.6 (94%)
Lu ₂ Gd ₁ Al ₁ Ga ₄ O ₁₂	0	N.D	N.D
Lu ₃ Al ₅ Ga ₀ O ₁₂	8285	38.7 (60%)	232 (40%)
Lu ₃ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	17622	50.9 (46%)	109 (54%)
Lu₃Al₃Ga₂O₁₂	20447	36.15 (56%)	93.1 (44%)
Lu ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂	9720	58.4 (86%)	234 (14%)
Lu ₃ Al ₁ Ga ₄ O ₁₂	0	N.D	N.D

1. **K. Kamada**, T. Yanagida J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori and A. Yoshikawa, "Composition Engineering in Cerium-Doped (Lu,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ Single-Crystal Scintillators", *Cryst. Growth Des.*, vol.11 part10, pp 4484–4490 Aug. 2011,
2. **K. Kamada**, T. Yanagida J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori and A. Yoshikawa, "**Scintillator-oriented combinatorial search in the Ce doped (Y,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ multicomponent garnet compounds**", *J. Phys.D* . 2011(accepted)

ガンマ線用GAGGシンチレータの開発とデバイス化、装置化

2010年11月



2011年1月

2インチ化に成功!

材料開発

現象の理解
特性・合成条件の最適化

2011年11月に発売開始



材料開発から
1年で製品化!



GAGG検出器

GAGG
+APD

2012年9月



カメラ

検出部

マップソフト

コンパクトなリアルタイム
放射線量計の開発

食品検査装置へ搭載

福島放射線量マップ用
無人ヘリへ搭載予定

Outline

1. Introduction

2. ニアネット結晶製造法

i. ランガサイト系圧電結晶

ii. Ir系超高融点合金

3. 単結晶材料探索法

i. Pr:LuAG

ii. Ce:GAGG

iii. Ce, Eu: LiCAF

iv. 共晶体



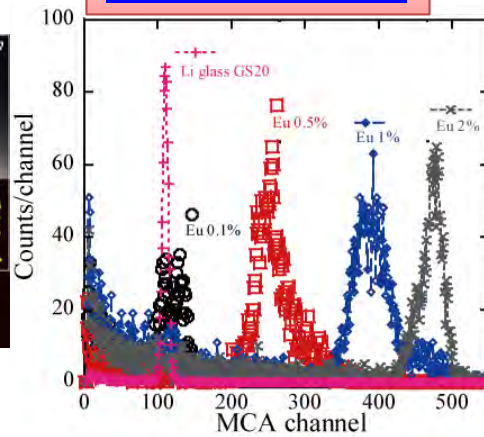
4. Summary

中性子用 LiCAF シンチレータの開発と実用化

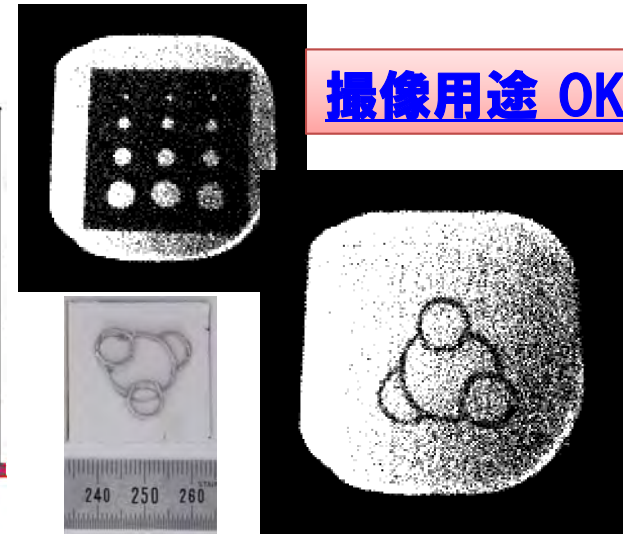
^3He ガスに代わる固体材料
LiCAF シンチレータ



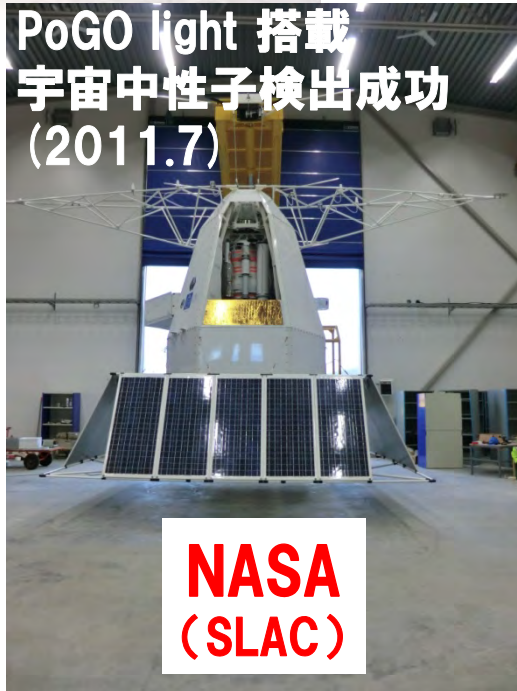
計数用途 OK



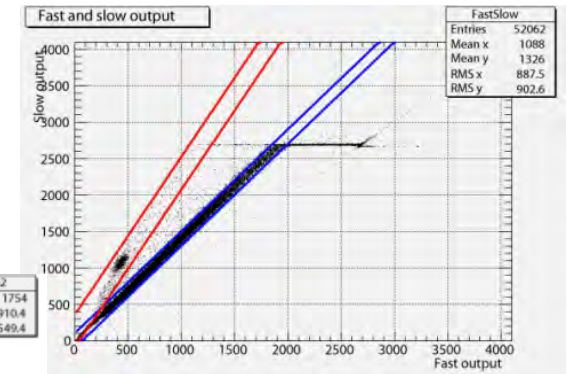
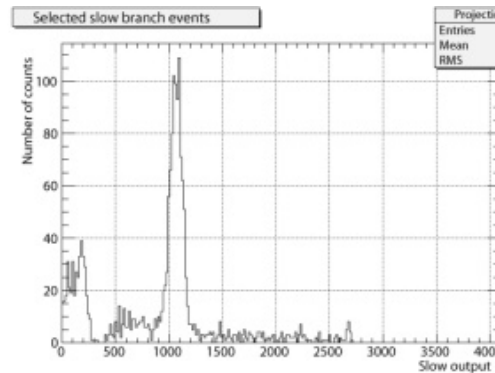
撮像用途 OK



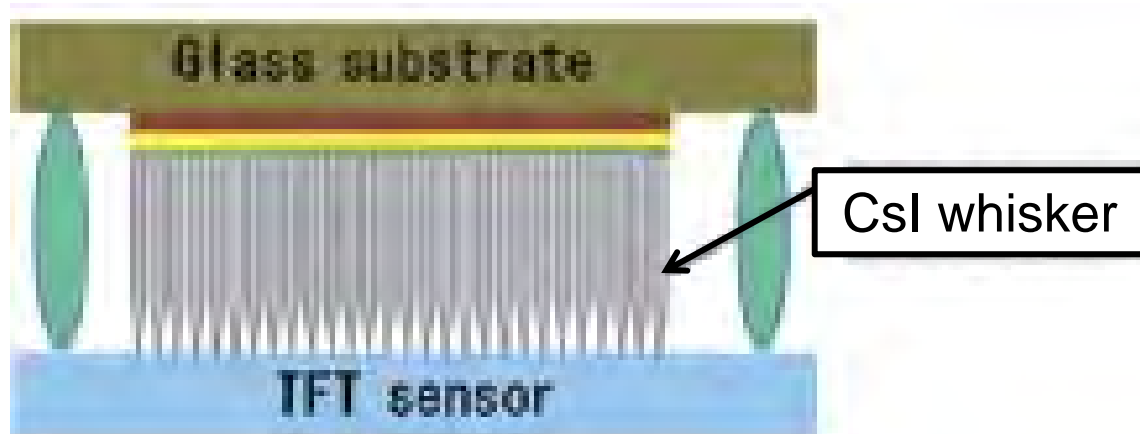
PoGO light 搭載
宇宙中性子検出成功
(2011.7)



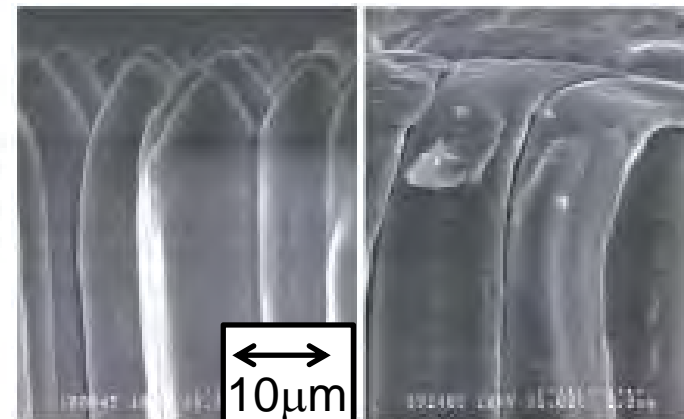
中性子ピーク
直接観測に成功！



High resolution scintillation detector using CsI whisker for FPD of X-CT



Structure of high resolution scintillation detector using CsI whisker



SEI of CsI (a) Normal edge
(b) damaged edge

Konika Minoruta technical report 8(2011)96-100



Can we improve...

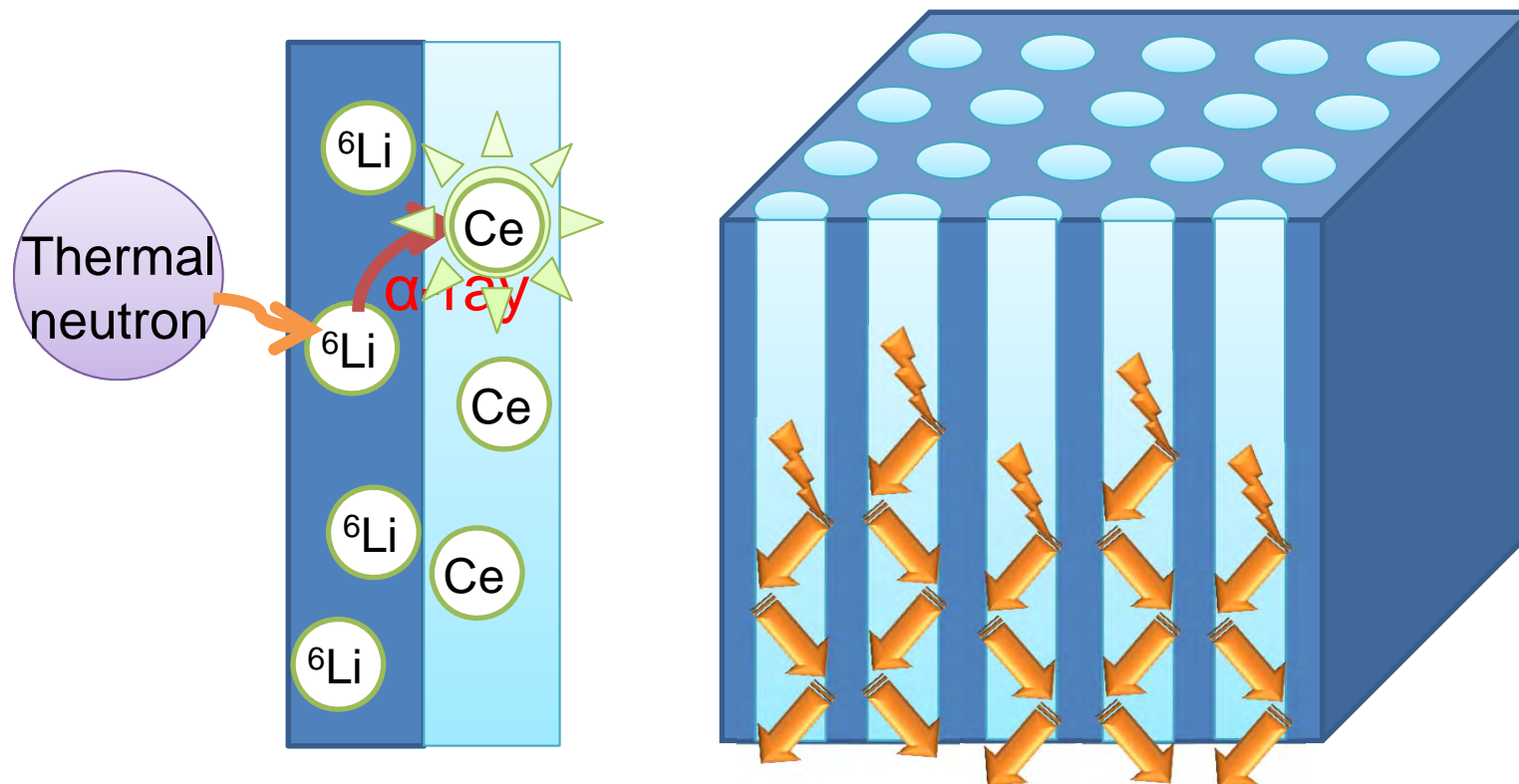
1. the **spacial resolution** using **eutectic**?
2. structural properties using **eutectic**?

*Is it realistic / romantic approach to use **eutectic**?*

1. Microstructure **smaller than that of CsI whisker** should be fabricated.
2. **Scintillation light** should be observed.

Eutectic Scintillator for thermal neutron detection

${}^6\text{Li}$ High cross-section for thermal neutron capture



Schematic of the idea for eutectic scintillator under thermal neutron excitation

研究テーマとそのアウトプット

シンチレータ

用途	材料	実用化合成法	応用
X線用	CsI 共晶体	ブリッジマン EFG	セキュリティ FP-detector
γ線用	LuAG、GAGG、SrI ₂	CZ、ブリッジマン	PET、 <u>PEM</u> 、 <u>サーベイメータ</u>
α線用	ZnO	LPE	ダストモニタ
β線用	透明セラミックス	HP	カミオカンデ
中性子用	LiCAF	CZ	<u>セキュリティ</u> 、 <u>資源</u> 、治療、 <u>宇宙物理</u>

エネルギー

用途	材料	合成法	応用
太陽光 発電用	YAGG、GYAGG、 KYF、...	マイクロPD(探索用) LPE(実用)	太陽電池Siと接合してデバイス としての発光効率向上を目指す
圧電発光	CNGS、LT、...	マイクロPD(探索用)	圧電発光材料

結晶成長技術

用途	材料	実用化合成法	応用
燃焼圧センサー	CNGS圧電体	マイクロPD	自動車エンジンの内圧センサー
点火プラグ	Ir系合金	マイクロPD	自動車の点火プラグ
ステント	Ni-Ti系合金	EFG	医療用ステント

赤字: 既に実機搭載済み 青字: 実用化一歩手前