



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I525228 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 11 日

(21) 申請案號：101103007

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 31 日

(51) Int. Cl. : C30B29/28 (2006.01)

C09K11/77 (2006.01)

G01T1/202 (2006.01)

G21K4/00 (2006.01)

(30) 優先權：2011/01/31 日本

2011-018579

2011/01/31 日本

2011-018583

2011/01/31 日本

2011-018586

(71) 申請人：東北泰克諾亞奇股份有限公司 (日本) TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD. (JP)
日本

古河機械金屬股份有限公司 (日本) FURUKAWA CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：吉川彰 YOSHIKAWA, AKIRA (JP)；柳田健之 YANAGIDA, TAKAYUKI (JP)；鎌田圭 KAMADA, KEI (JP)；佐藤浩樹 SATO, HIROKI (JP)；堤浩輔 TSUTSUMI, KOSUKE (JP)；遠藤貴範 ENDO, TAKANORI (JP)；伊藤繁記 ITO, SHIGEKI (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

CN 1283217A

CN 101084290A

US 2010/0187423A1

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：12 共 47 頁

(54) 名稱

閃爍器用石榴石型結晶及使用其之輻射線檢測器

GARNET CRYSTAL FOR SCINTILLATOR APPLICATION, AND RADIATION DETECTOR WITH THE SAME

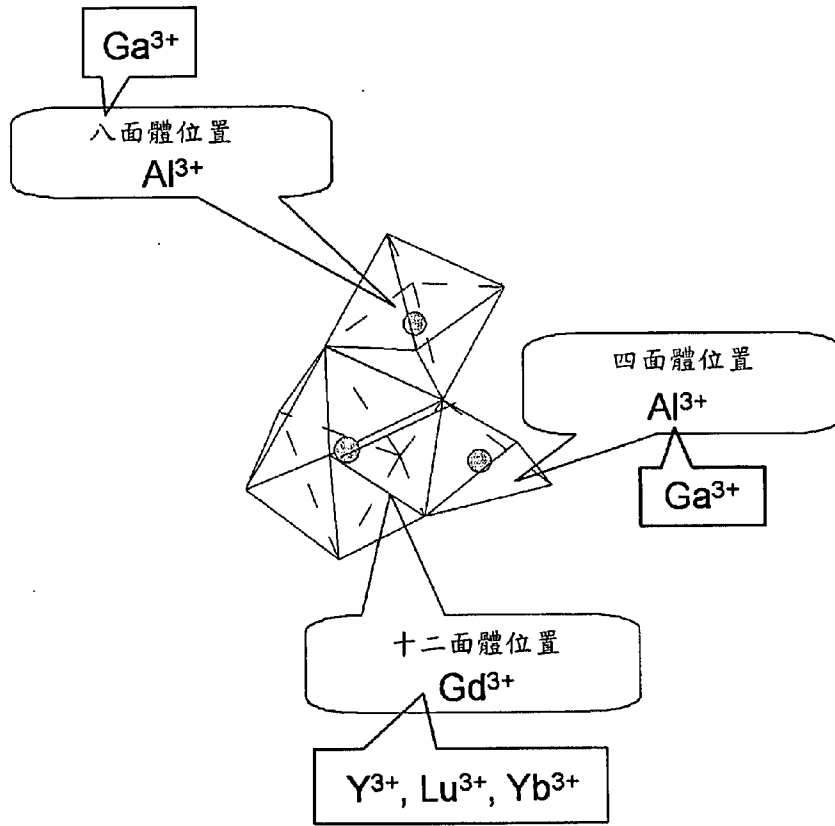
(57) 摘要

本發明的閃爍器用石榴石型結晶，係一般式(1)： $Gd_{3-x-y}Ce_xRE_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ (1)(式(1)中， $0.0001 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $2 < z \leq 4.5$ ，RE 係從 Y、Yb 及 Lu 中選擇之至少 1 種)所示；或一般式(2)： $Gd_{3-a-b}Ce_aLu_bAl_{5-c}Ga_cO_{12}$ (2)(式(2)中， $0.0001 \leq a \leq 0.15$ 、 $0.1 < b \leq 3$ 、 $2 < c \leq 4.5$)所示；或一般式(3)： $Gd_{3-p-q}Ce_rRE'_qAl_{5-r}Ga_rO_{12}$ (3)(式(3)中， $0.0001 \leq p \leq 0.15$ 、 $0.1 < q \leq 3$ 、 $1 < r \leq 4.5$ ，RE' 係 Y 或 Yb)所示。

The present invention relates to a garnet crystal for scintillator application, which is represented by the general formula (1): $Gd_{3-x-y}Ce_xRE_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ (1) wherein $0.0001 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.1$, $2 < z \leq 4.5$, and RE is selected from at least one of Y, Yb and Lu; or the general formula (2): $Gd_{3-a-b}Ce_aLu_bAl_{5-c}Ga_cO_{12}$ (2) wherein $0.0001 \leq a \leq 0.15$, $0.1 < b \leq 3$, and $2 < c \leq 4.5$; or the general formula (3): $Gd_{3-p-q}Ce_rRE'_qAl_{5-r}Ga_rO_{12}$ (3) wherein $0.0001 \leq p \leq 0.15$, $0.1 < q \leq 3$, $1 < r \leq 4.5$, and RE' is Y or Yb.

指定代表圖：

圖 2



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101103007

C30B 29/28 (2006.01)

※申請日：101/01/31

※IPC 分類：C09K 11/77 (2006.01)

G01T 1/202 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

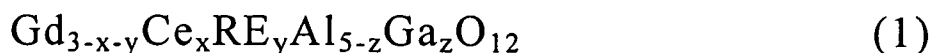
G21K 4/00 (2006.01)

閃爍器用石榴石型結晶及使用其之輻射線檢測器

GARNET CRYSTAL FOR SCINTILLATOR APPLICATION,
AND RADIATION DETECTOR WITH THE SAME

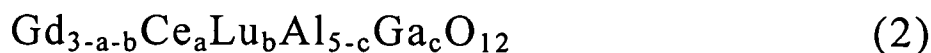
二、中文發明摘要：

● 本發明的閃爍器用石榴石型結晶，係一般式(1)：



(式(1)中， $0.0001 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $2 < z \leq 4.5$ ，RE 係從 Y、Yb 及 Lu 中選擇之至少 1 種)所示；或

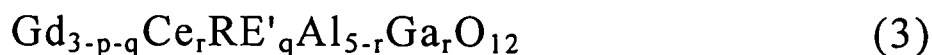
一般式(2)：



(式(2)中， $0.0001 \leq a \leq 0.15$ 、 $0.1 < b \leq 3$ 、 $2 < c \leq 4.5$)所示；

● 或

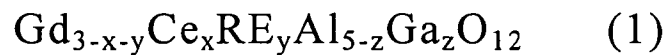
一般式(3)：



(式(3)中， $0.0001 \leq p \leq 0.15$ 、 $0.1 < q \leq 3$ 、 $1 < r \leq 4.5$ ，RE'係 Y 或 Yb)所示。

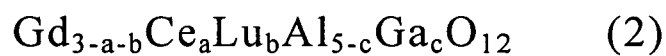
三、英文發明摘要：

The present invention relates to a garnet crystal for scintillator application, which is represented by the general formula (1):



wherein $0.0001 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.1$, $2 < z \leq 4.5$, and RE is selected from at least one of Y, Yb and Lu; or

the general formula (2):



wherein $0.0001 \leq a \leq 0.15$, $0.1 < b \leq 3$, and $2 < c \leq 4.5$; or

the general formula (3):



wherein $0.0001 \leq p \leq 0.15$, $0.1 < q \leq 3$, $1 < r \leq 4.5$, and RE' is Y or Yb.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於閃爍器用石榴石型結晶及使用其之輻射線檢測器。

【先前技術】

閃爍器單晶係使用於檢測 γ 線、X 射線、 α 線、 β 線、中子線等的輻射線檢測器，此種輻射線檢測器系廣泛應用於正子電腦斷層攝影(PET)裝置、X 射線電腦斷層裝置(CT 裝置)等醫療影像裝置、以及高能量物理領域的各晶種輻射線計測裝置、資源探勘裝置等。一般而言，輻射線檢測器係由閃爍器與受光元件構成。該閃爍器係吸收 γ 線、X 射線、 α 線、 β 線、中子線等，並轉換成低能量的複數光子(閃爍光)。該受光元件係接收閃爍器光，並轉換成電氣信號等。利用正子電腦斷層攝影法(PET)進行的癌症診斷，係在具有會集結於癌細胞周圍之性質的葡萄糖中，混合有微量的輻射性同位素，並事先投藥於患者，而由其所發出的伽瑪線便利用閃爍器轉換成複數的低能量光子，該光子經利用光電二極體(PD)、矽光電倍增元件(Si-PM)、或光電倍增管(PMT)、或其他光檢測器等轉換成電氣信號，再利用 PC 等將電氣信號進行資料處理，藉此獲得影像等資訊俾發現癌的位置。伽瑪線係朝 180 度正反方向釋放出 1 對 2 條，PET 裝置係在圓周形上排列輻射線檢測器(由閃爍器與光檢測器構成)，伽瑪線所

碰抵 2 處的閃爍器釋放光，該光便利用光檢測器轉變為電氣信號。利用後段的電路全部收集該電氣信號，並使用軟體再構建成影像。高能量物理學的輻射線檢測器中，就將輻射線由閃爍器轉換為複數的低能量光子，該光子則使用光電二極體(PD)、矽光電倍增元件(Si-PM)、或光電倍增管(PMT)、或其他受光元件轉換為電氣信號，再利用 PC 等對電氣信號進行資料處理的程序係屬相同。

● PD 與 Si-PM 特別係在輻射線檢測器與影像機器中具有廣泛的用途。已知有各種 PD，由矽半導體構成的 PD 與 Si-PM，感度較高的波長係 450~700nm，在 600nm 附近時感度最高。所以，組合使用在 600nm 附近具有發光波峰波長的閃爍器。輻射線影像係使用閃爍器陣列與光檢測器的陣列組合。光檢測器係除位置敏感型 PMT 之外，尚可例如半導體光檢測器的陣列，即例如 PD 陣列、崩潰光電二極體陣列(APD 陣列)、蓋格模式 APD 陣列(Geiger mode APD)等。藉由利用光檢測器鑑定是由閃爍器陣列中之哪一像素發光，而可查明輻射線係進入閃爍器陣列中之哪一位置。

此處，對適用於該等輻射線檢測器的閃爍器，就從檢測效率的觀點，係期待密度高且原子序大(光電吸收比較高)，就從高速響應之必要性與高能量解析力的觀點，係期待發光量較多、螢光壽命(螢光衰減時間)較短。又，閃爍器的發光波長、與光檢測器較高檢測感度的波長域呈一致之事亦屬重

要。

目前應用於各晶種輻射線檢測器的較佳閃爍器，係具有石榴石構造的閃爍器。具有石榴石構造的閃爍器係具有化學性安定、沒有劈裂性與潮解性、且加工性亦優異的優點。例如專利文獻 1 所記載具有利用 Pr^{3+} 從 4f5d 能階發光之石榴石構造的閃爍器，係螢光壽命為 40ns 左右以下的較短壽命。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

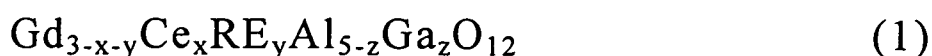
專利文獻 1：國際公開第 2006/049284 號公報

【發明內容】

然而，專利文獻 1 的技術，發光波峰波長係 350nm 以下的短波長，並未與由矽半導體所構成 PD 與 Si-PM 的較高感度之波長一致。

本發明係有鑑於上述實情而完成，提供頗適用於輻射線檢測器，螢光壽命較短、且高密度、高發光量，並具有高能量解析力的閃爍器用結晶。

根據本發明第 1 態樣所提供的閃爍器用石榴石型結晶，係一般式(1)：

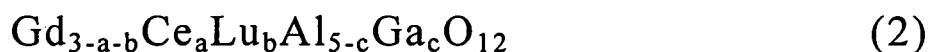


[式(1)中， $0.0001 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $2 < z \leq 4.5$ ，RE 係從 Y、Yb 及 Lu 中選擇之至少 1 種]所示。

根據一般式(1)所示閃爍器用石榴石型結晶，藉由使以 Ce

為發光元素、且以 Ga、Al 及 O 為必要成分、並含有 Y、Yb 及 Lu 中任一者的石榴石型結晶中，含有 Ga，便可使利用 γ 線所激發及螢光發光時的螢光成分之螢光波峰波長，與由矽半導體所構成 PD 與 Si-PM 的較高感度波長呈一致。又，上述式(1)所示結晶構成，藉由 Ga 含量設為 $2 < z$ ，便可將能帶構造最佳化，促進從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷，結果便使螢光壽命縮短，而減少長壽命發光成分，且提高發光量。又，該閃爍器結晶係具有高密度與及較高的能量解析力。所以，頗適用於輻射線檢測器，可實現螢光壽命短、並具有高密度、高發光量、較高之能量解析力的閃爍器用石榴石型結晶。

再者，根據本發明第 2 態樣所提供的閃爍器用石榴石型結晶，係一般式(2)：



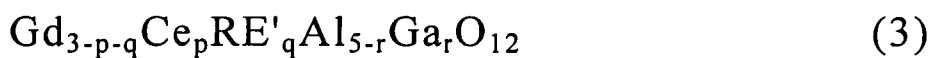
[式(2)中， $0.0001 \leq a \leq 0.15$ 、 $0.1 < b \leq 3$ 、 $2 < c \leq 4.5$]

所示。

根據一般式(2)所示閃爍器用石榴石型結晶，藉由使以 Ce 為發光元素、並以 Al 與 O 為必要成分、且含有 Lu 的石榴石型結晶中含有 Ga，便可使利用 γ 線所激發及螢光發光時的螢光成分之螢光波峰波長，與由矽半導體所構成 PD 與 Si-PM 的較高感度波長呈一致。又，上述式(2)所示結晶構成，藉由 Ga 含量設為 $2 < c$ ，而可將能帶構造最佳化，促進

從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷，結果可使螢光壽命縮短，而減少長壽命發光成分，且提高發光量。且，該閃爍器結晶係具有高密度、高發光量、且較高的能量解析力，特別係藉由使 Lu 含有 $0.1 < b \leq 3$ 範圍，而可形成高密度的結晶。所以，頗適用於輻射線檢測器，可實現螢光壽命短、並具有高密度、高發光量、較高之能量解析力的閃爍器用石榴石型結晶。

根據本發明第三態樣所提供的閃爍器用石榴石型結晶，係一般式(3)：



[式(3)中， $0.0001 \leq p \leq 0.15$ 、 $0.1 < q \leq 3$ 、 $1 < r \leq 4.5$ ， RE' 係 Y 或 Yb]

所示。

根據一般式(3)所示閃爍器用石榴石型結晶，藉由使以 Ce 為發光元素、且以 Al 與 O 為必要成分、並含有 Y 或 Yb 的石榴石型結晶中，含有 Ga，而可使利用 γ 線所激發及螢光發光時的螢光成分之螢光波峰波長，與由矽半導體所構成 PD 與 Si-PM 的較高感度波長呈一致。又，上述式(3)所示結晶構成，藉由 Ga 含量設為 $2 < r$ ，而可將能帶構造最佳化，促進從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷，結果可使螢光壽命縮短，而減少長壽命發光成分，且提高發光量。又，該閃爍器結晶係具有高密度、高發光量、以及較高的能量解析

力。所以，頗適用於輻射線檢測器，可實現螢光壽命短、並具有高密度、高發光量、較高之能量解析力的閃爍器用石榴石型結晶。

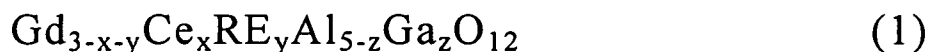
再者，根據本發明所提供的輻射線檢測器，係具備有：由上述閃爍器用石榴石型結晶構成的閃爍器、以及檢測上述閃爍器之發光的受光器。

根據本發明，可提供頗適用於輻射線檢測器，可實現具有高密度、較高發光量、較短螢光壽命、及較高能量解析力的閃爍器用石榴石型結晶。

上述目的、以及其他目的、特徵及優點，利用以下所述較佳實施形態、及其所附示的以下圖式便可更加清楚明白。

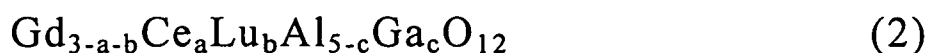
【實施方式】

第一閃爍器用石榴石型結晶係依以下一般式(1)所示：



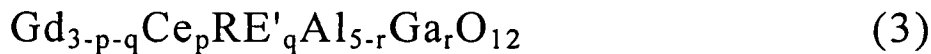
式(1)中， $0.0001 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $2 < z \leq 4.5$ 。RE係從 Y、Yb 及 Lu 中選擇之至少 1 種，較佳係 Y。

再者，第二閃爍器用石榴石型單晶係依以下一般式(2)所示：



式(2)中， $0.0001 \leq a \leq 0.15$ 、 $0.1 < b \leq 3$ 、 $2 < c \leq 4.5$ 。

再者，第三閃爍器用石榴石型單晶係依照以下一般式(3)所示：



式(3)中， $0.0001 \leq p \leq 0.15$ 、 $0.1 < q \leq 3$ 、 $1 < r \leq 4.5$ 。RE' 係 Y 或 Yb，較佳係 Y。

依照上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶係可利用 γ 線使激發，藉此可使進行螢光發光。該發光波峰波長係可設為 460nm 以上且 700nm 以下、較佳係 480nm 以上且 550nm 以下。

一般式(1)~(3)所示石榴石型結晶係藉由將 Ce 組成量最佳化，促進從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷，結果可使螢光壽命縮短、減少長壽命發光成分，且提高發光量。

具體而言，上述式(1)所示石榴石型結晶中，Ce 的濃度 x 係 $0.0001 \leq x \leq 0.15$ 、較佳係 $0.001 \leq x \leq 0.15$ 、更佳係 $0.003 \leq x \leq 0.15$ 。

上述式(2)所示閃爍器用石榴石型結晶中，Ce 的濃度 a 係 $0.0001 \leq a \leq 0.15$ 、較佳係 $0.001 \leq a \leq 0.10$ 、更佳係 $0.015 \leq a \leq 0.09$ 。

上述式(3)所示閃爍器用石榴石型結晶中，Ce 的濃度 p 係 $0.0001 \leq p \leq 0.15$ 、較佳係 $0.001 \leq p \leq 0.10$ 、更佳係 $0.015 \leq p \leq 0.09$ 。

一般式(1)~(3)所示石榴石型結晶，係藉由將 Ga 組成量最佳化，促進從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷，結果可使螢光壽命縮短、減少長壽命發光成分，且提高發光量。

上述式(1)所示石榴石型結晶中，Ga 的濃度 z 係 $2 < z \leq 4.5$ 。z 的下限較佳係 2.2 以上，z 的上限較佳係 4.0 以下。

上述式(2)所示閃爍器用石榴石型結晶中，Ga 的濃度 c 係 $2 < c \leq 4.5$ 、較佳係 $3 < c \leq 4.5$ 、更佳係 $3 < c \leq 4.0$ 。

上述式(3)所示閃爍器用石榴石型結晶中，Ga 的濃度 r 係 $1 < r \leq 4.5$ 、較佳係 $2 < r \leq 4.5$ 、更佳係 $3 < r \leq 4.5$ 。

上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶利用 γ 線激發所產生螢光發光的發光量，係可設為 20000photon/MeV 以上。

再者，一般式(1)所示石榴石型結晶係若滿足式(1)中 $0.003 \leq x \leq 0.15$ 、 $2.5 \leq z \leq 3.5$ 的單晶，而可使利用 γ 線激發所產生螢光發光的發光量達 40000photon/MeV 以上。下限並無特別的限定，若在 50000photon/MeV 以下便屬實用。

再者，上述式(2)所示石榴石型結晶的發光量，係若滿足式(2)中之 $0.1 < b \leq 2.5$ 、 $2.5 \leq c \leq 3.5$ 的單晶，而可使利用 γ 線激發所產生螢光發光的發光量達 35000photon/MeV 以上。

再者，若屬於上述式(3)所示石榴石型結晶的發光量，係滿足 $0.5 \leq q \leq 3$ 、 $2 \leq r \leq 4$ 的結晶，而可使利用 γ 線激發所產生螢光發光的發光量達 25000photon/MeV 以上，若滿足式(3)中 $0.5 \leq q \leq 1.5$ 、 $2.5 \leq r \leq 3.5$ 的結晶，而可使利用 γ 線激發所產生螢光發光的發光量達 35000photon/MeV 以上。

本發明所謂「石榴石型結晶的發光量」係指 $\phi 3 \times 2$ mm 尺寸的結晶依 25°C 進行測定者，例如使用如圖 1 所示測定裝

置即可進行測定。該測定裝置係在暗箱 10 內設置有： $\text{Cs}^{137}\gamma$ 線源 11、屬於測定樣品的閃爍器 12、以及光電倍增管 14。閃爍器 12 係使用鐵氟龍膠帶 13 物理性固接於光電倍增管 14，且利用光學接著劑等進行光學黏著。然後，從 $\text{Cs}^{137}\gamma$ 線源 11 對閃爍器 12 照射 622keV 的 γ 線，再將從光電倍增管 14 所輸出的脈衝信號，輸入給前置放大器 15、脈波整形放大器 16，而施行放大。脈波整形，進而輸入至多頻道分析儀(multichannel analyzer, MCA)17，再使用個人電腦 18 取得 $\text{Cs}^{137}\gamma$ 線激發的能量頻譜。所獲得能量頻譜中的光電吸收波峰位置，與已知閃爍器的 Ce:LYSO(發光量：33000photon/MeV)進行比較，分別考慮光電倍增管 14 的波長感度，最終計算出發光量。

該測定方法中，依照閃爍計數法(scintillation counting)測定發光量，可求取相對於輻射線的光電轉換效率。所以，可測定閃爍器所具有的特有發光量。

上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶，因為 Ga 係含有既定範圍，因而可將利用 γ 線激發所產生螢光發光的螢光壽命(螢光衰減時間)設為 100 奈秒以下、較佳係 80 奈秒以下、更佳係 75 奈秒以下。又，上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶，因為 Ga 係含有既定範圍，因而亦可使長壽命成分明顯減少，例如螢光壽命超過 100 奈秒的長壽命成分強度，相對螢光成分全體強度，係可設為 20%以下。

上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶可使螢光壽命縮短、且能使長壽命成分明顯減少的理由，係可推測如下述。

一般石榴石型結晶係具有化學式 $C_3A_2D_3O_{12}$ 所示立方晶的結晶構造，如圖 2 的示意圖所示。此處，C 係十二面體(Dodecahedral)位置，A 係八面體(Octahedral)位置，D 係四面體(Tetrahedral)位置，各位置均被 O^{2-} 離子所包圍。例如由 Gd、Al、O 構成的釷鋁石榴石則記為如 $Gd_3Al_2Al_3O_{12}$ 。更一般的簡單記載則為 $Gd_3Al_5O_{12}$ ，已知 Gd 係配置於十二面體位置，Al 係配置於八面體及四面體位置。此處，例如當 $Gd_3Al_5O_{12}$ 的 Al 位置被 Ga 所代的情況，已知 Ga 會隨機取代八面體與四面體位置。又，當 Y、Lu、Yb 之類的稀土族元素取代 Gd 位置的情況，已知係取代十二面體位置。例如 $Gd_3Al_5O_{12}$ 的 Al 位置被 Ga 取代的情況，晶格會有變化，晶格常數係 $Gd_3Al_5O_{12}$ 變化為 12.11\AA ， $Gd_3Ga_5O_{12}$ 變化為 12.38\AA 。依此，藉由對 Al 位置的 Ga 取代，若晶格產生變化，晶場會變化，導致能帶構造亦會有所變化。

上述一般式(1)~(3)所示石榴石型結晶，藉由取最佳的 Ga 取代量，可將能帶構造最佳化，俾促進從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷現象，且亦促進 Ce^{3+} 的 $4f5d$ 發光。所以，判斷螢光壽命呈短壽命化，且減少長壽命成分。

本發明中，利用 γ 線激發所產生螢光發光的螢光衰減時間，係例如使用上述圖 1 所示測定裝置便可進行測定。具體

而言，從 Cs^{137} γ 線源 11 對閃爍器 12 照射 γ 線，並使用數位示波器(digital oscilloscope)19，取得由光電倍增管 14 所輸出的脈衝信號，藉由解析螢光衰減成分，而可計算出各螢光衰減成分的螢光衰減時間、及各螢光衰減成分的強度對螢光壽命成分全體強度的比例。

再者，上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶係可設為高密度的結晶。

具體而言，上述式(1)所示石榴石型結晶的密度，係可設為 $6.5\sim 7.1\text{g/cm}^3$ 範圍。

再者，上述式(2)所示石榴石型結晶的密度，係可設為 $6.7\sim 7.8\text{g/cm}^3$ 範圍。

再者，上述式(3)所示石榴石型結晶的密度，係可設為 $5.3\sim 6.6\text{g/cm}^3$ 範圍。

其次，針對本發明石榴石型結晶之製造方法說明如下。任一組成的結晶之製造方法，雖起始原料均可使用一般的氧化物原料，但當使用為閃爍器用結晶的情況，較佳係使用 99.99%以上(4N 以上)的高純度原料，該等起始原料係依形成熔液時能成為目標組成的方式進行秤量、混合使用。又，該等原料中，特別係經盡力減少(例如 1ppm 以下)除目標組成以外之雜質者。特別較佳係使用盡力未含有在發光波長附近具有發光之元素(例如 Tb 等)的原料。

結晶的生成較佳係在惰性氣體(例如 Ar、 N_2 、He 等)環境

下實施。或者，亦可使用惰性氣體(例如 Ar、N₂、He 等)、與氧氣的混合氣體。但，當在該混合氣體的環境下施行結晶生成的情況，在防止坩堝遭氧化之目的下，最好將氧分壓設為 2% 以下。另外，在結晶成長後之諸如退火等後續步驟中，可使用氧氣、惰性氣體(例如 Ar、N₂、He 等)、及惰性氣體(例如 Ar、N₂、He 等)與氧氣的混合氣體。當使用混合氣體的情況，氧分壓而不受 2% 以下的限制，可使用氧分壓為 0% 至 100% 的任一混合比者。

本發明石榴石型結晶的製造方法，係除微下拉法(micro pulling down method)之外，尚可舉例如：柴可斯基法(Czochralski method)(提拉法)、布里奇曼法(Bridgman method)、帶域熔融法(zone melting method)、限邊饋膜生長(EFG 法，Edge-defined Film-fed Growth method)、及熱等靜壓燒結法，惟並不僅侷限於該等。

再者，能使用為坩堝及後熱器的材料係可舉例如：白金、鉍、銻、銻、或該等的合金。

閃爍器用結晶的製造中，亦可更進一步使用高頻振盪機、聚光加熱器、及電阻加熱機。

以下，就本發明石榴石型結晶之製造方法中，針對閃爍器用單晶的製造方法係以使用微下拉法的結晶製造法為一例，惟並不僅侷限於此。

相關微下拉法，係可使用利用高頻感應加熱施行的環境控

制型微下拉裝置實施。微下拉裝置係具備有坩堝、晶種保持具、移動機構、移動機構的移動速度控制裝置、及感應加熱手段的單晶製造裝置。該晶種保持具係保持著使接觸到從坩堝底部所設置細孔中所流出熔液的晶種。該移動機構係使晶種保持具朝下方移動。該感應加熱手段係對坩堝加熱。根據此種單晶製造裝置，藉由在坩堝正下方形成固液界面，並使晶種結晶朝下方向移動，便可製作結晶。

上述微下拉法裝置中，坩堝係碳、白金、鈹、銻、銻、或該等的合金製。又，在坩堝底部外周配置著由碳、白金、鈹、銻、銻、或該等的合金所構成，屬於發熱體的後熱器(after heater)。藉由坩堝與後熱器的感應加熱手段之輸出調整，調整發熱量，而可控制從坩堝底部所設置細孔中拉出熔液的固液境界領域之溫度及分佈。

上述環境控制型微下拉裝置係處理室材質採用不鏽鋼(SUS)，窗材係採用石英，為能進行環境控制便設有旋轉泵，在氣體取代前，便可形成真空度在 $0.13\text{Pa}(1 \times 10^{-3}\text{Torr})$ 以下的裝置。又，對處理室係可依經利用所附設氣體流量計進行精密調整過的流量，導入 Ar、N₂、H₂、O₂ 氣體等。

使用該裝置，將依照上述方法所準備的原料裝入坩堝中，並將爐內施行排氣而形成高真空之後，再將 Ar 氣體、或 Ar 氣體與 O₂ 氣體的混合氣體導入爐內，將爐內形成惰性氣體環境或低氧分壓環境，再藉由對高頻感應加熱線圈徐緩施加

高頻功率，而加熱坩堝，使坩堝內的原料完全溶解。

接著，使晶種結晶依既定速度徐緩上升，使其前端接觸到坩堝下端的細孔，待充分浸漬時，則調整熔液溫度，藉由使下拉軸下降而使結晶進行成長。

晶種結晶最好使用與結晶成長對象物同等，且構造、組成亦均較接近者，惟並不僅侷限於此。又，晶種結晶較佳係使用方位明確者。

在所準備的材料全部均結晶化，熔液消失的時點，則視為結晶成長已結束。另一方面，在保持組成均勻之目的、及長條化之目的下，亦可搭配原料的連續補充用機器。

上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶，亦具有熔點低、單晶容易量產的優點。具體而言，上述式(1)~(3)所示石榴石型結晶的熔點係可設為 $1700\sim 1900^{\circ}\text{C}$ 範圍。例如 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的熔點係 1980°C 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的熔點係 1930°C 之較高溫，但本發明的結晶因為熔點較低，因而可減輕絕熱材料遭損傷，且當結晶製作時使用坩堝之際，亦可減輕坩堝遭損傷。除此之外，亦可獲得降低屬於構成元素之氧化鎂的蒸發效果。且，在式(1)中若 z 設為 3 以上、在式(2)中若 c 設為 3 以上、在式(3)中若 r 設為 3 以上，更可達工業性量產，因而屬較佳。

再者，本發明石榴石型結晶之製造方法另一例，係可例如使用熱等靜壓燒結裝置製作透明陶瓷的方法。該方法中，首先將各粉末原料裝入氧化鋁坩堝中，蓋上氧化鋁蓋之後，依

1500°C 施行 2 小時鍛燒。經冷卻後，將利用純水施行洗淨並經乾燥的閃爍器粉末，施行 24 小時的球磨機粉碎，獲得粒徑 1~2 μm 的閃爍器粉碎粉。接著，在該粉碎粉中添加純水 5 重量%，依 500kg/cm² 壓力施行單軸壓製成形，然後依加壓力 3ton/cm² 施行冷等靜壓，獲得相對於理論密度為 64% 左右的成形體。然後，將獲得成形體裝入匣鉢中並蓋上蓋體，施行 1750°C、3 小時的一次燒結，獲得相對於理論密度為 98.5% 以上的燒結體。

此處，當在氫、氮或氫環境中施行燒結的情況，匣鉢最好係使用氧化鋁匣鉢，當在真空中施行燒結的情況，最好係使用氮化硼。依此可有效率地獲得所需石榴石型結晶。

再者，1350°C 以上的升溫速度較佳係設為 50°C/hr。藉此，可獲得高密度且均勻的燒結體。

然後，最後依 1550°C、3 小時、1000atm 的條件施行熱等靜壓燒結。藉此，可獲得具有與理論密度相同密度的燒結體。

本發明的石榴石型結晶係閃爍器用結晶，藉由與受光器組合，而可使用為輻射線檢測器。且，亦可使用為以具備該等輻射線檢測器當作輻射線檢測器為特徵之輻射線檢查裝置。輻射線檢查裝置係可例示如：PET、單光子放射斷層掃描(SPECT)、及 CT。

本發明的石榴石型結晶係若被輻射線所激發，則可依 460nm 以上且 700nm 以下的螢光波峰波長進行發光。所以，

可與由矽半導體所構成 PD 與 Si-PM 的感度較高之波長呈一致。又，因為此時的發光量較高，因而可實現具有較高的位置解析力且較高 S/N 的輻射線檢測器。

再者，本發明的石榴石型結晶係發出螢光壽命(螢光衰減時間)在 100 奈秒以下的螢光成分，可將螢光壽命超過 100 奈秒的長壽命成分之強度，相對於螢光成分全體強度形成 20% 以下。所以，設有本發明石榴石型結晶的輻射線檢測器，在螢光測定時只要較短的取樣時間即可，具有高時間解析力，即可縮短取樣間隔。

再者，本發明的石榴石型結晶係可將 662keV 下的能量解析力設為 10% 以下。所以，具備有本發明石榴石型結晶的輻射線檢測器，可進行高精度的輻射線檢測。

再者，因為本發明的石榴石型結晶係屬於高密度，因而可構成高感度的檢測器，亦可達裝置小型化。

再者，式(1)所示石榴石型結晶中，因為式(1)中可設為 $0 \leq y \leq 0.1$ 範圍，在式(3)中並沒有含 Lu，因而可減少 Lu 的自然輻射能力。所以，藉由使用式(1)、(3)所示石榴石結晶，亦具有能降低背景，俾獲得精度更高的輻射線檢測器。

依此，因為本發明的石榴石型結晶係具有高發光量、高能量解析力、高密度、且短壽命的發光，因而具備本發明石榴石型結晶的輻射線檢測器，便可進行高速響應的輻射線檢測。

以上，針對本發明的實施形態進行敘述，惟該等只是本發明的例示而已，亦可採用上述以外的各種構成。

(實施例)

以下，針對本發明的具體例，參照圖式進行詳細說明，惟本發明並不僅侷限於此。另外，以下的實施例中，Ce 濃度係記載為特定結晶中的濃度、或熔液(裝填入)的濃度中任一者，但各實施例中，具有相對於結晶中的濃度 1，成為裝填入時之濃度 1~10 左右的關係。

(實施例 A1)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.997}\text{Ce}_{0.003}\text{Ga}_{2.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 A2)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.997}\text{Ce}_{0.003}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 A3)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 A4)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 A5)

依照熱等靜壓燒結法，製作依 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 組成

所示的石榴石型結晶。

(實施例 A6)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。熔點係較低於 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 與 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ，在 1890°C 以下。

(實施例 A7)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.87}\text{Y}_{0.1}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 A1)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 A2)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.994}\text{Ce}_{0.006}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 A3)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

由比較例 A1~3、實施例 A1~7 所獲得結晶，經加工、研磨為 $\phi 3 \times 2\text{mm}$ 尺寸之後，再評價各個閃爍器特性。又，由實施例與比較例所獲得結晶利用光激發光法施行激發，並測定發光光譜。具體而言，使用分光螢光光度計，取得如圖 3、4 所示分佈。圖 3 係實施例 3 所獲得激發、發光光譜。圖 4

所示係比較例 1 所獲得激發・發光光譜。圖 3、4 中，橫軸係表示發光波長(nm)，縱軸係表示激發波長(nm)。

再者，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線，並測定螢光衰減時間與發光量。相關發光量測定，係由所獲得能量頻譜中的光電吸收波峰位置，與已知閃爍器的 $\text{Ce}:\text{LYSO}$ (發光量： 33000photon/MeV)進行比較，分別考慮光電倍增管的波長感度，再計算出發光量。測定溫度係設為 25°C 。

相關實施例 A1~7、比較例 A1~3 所獲得結晶的諸項特性，整理如表 1、2 所示。

[表 1]

	理論 密度 (g/cm^3)	發光 波峰 波長 (nm)	γ 線激發 的螢光衰 減時間 (ns)	250nm紫外線 激發的螢光衰 減時間 (發光波長 530nm) (ns)	γ 線激發時的 發光量 (photon/MeV)
(實施例 A1) $\text{Gd}_{2.997}\text{Ce}_{0.003}\text{Ga}_{2.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{12}$	6.4	535	95.7	97.7(87%) 205(13%)	36000
(實施例 A2) $\text{Gd}_{2.997}\text{Ce}_{0.003}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	6.6	520	71.2	72(96%) 385(4%)	40000
(實施例 A3) $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	6.6	520	71.1	69(100%)	46000
(實施例 A4) $\text{Gd}_{2.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	6.6	520	63	9(8%) 55(92%)	42000
(實施例 A5) $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	6.6	520	68(95%) 151(5%)	63(95%) 255(5%)	23000
(實施例 A6) $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$	6.9	515	49(85%) 256(15%)	52(85%) 12(15%)	20000
(實施例 A7) $\text{Gd}_{2.87}\text{Y}_{0.1}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	6.6	520	68	65(100%)	43000

[表 2]

	理論 密度 (g/cm ³)	發光波 峰波長 (nm)	γ線激發的螢 光衰減時間 (ns)	250nm紫外 線激發的螢 光衰減時間 (發光波長 530nm) (ns)	γ線激發時的 發光量 (photon/MeV)
(比較例 A1) Gd _{2.97} Ce _{0.03} Al ₅ O ₁₂	6.0	540	—	78(82%) 380(18%)	500
(比較例 A2) Gd _{2.994} Ce _{0.006} Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	6.2	540	266	85.3(85%) 277(15%)	15000
(比較例 A3) Gd _{2.97} Ce _{0.03} Ga ₅ O ₁₂	7.1	—	—	—	0

由實施例 A3 所獲得結晶，如圖 3 所示，源自 Gd³⁺ 的 4f4f 發光之發光波峰極微弱。另一方面，比較例 A1 的結晶係如圖 4 所示，在發光波長 530nm 附近確認到源自 Ce³⁺ 的 4f5d 發光之發光波峰，在發光波長 312nm 附近確認到源自 Gd³⁺ 的 4f4f 發光之發光波峰。

再者，如表 1 的實施例 A2~4 所示，隨 Ce 濃度的增加，螢光壽命會縮短。實施例 A2 中所確認到的 385ns 長壽命成分，係若 Ce 濃度增加便會減少。該長壽命成分可認為從 Gd³⁺ 能階朝 Ce³⁺ 能階的能量變遷結果所產生，若 Ce 濃度增加，則能量變遷的機率增加，判斷長壽命成分會減少。同時亦會提升發光量，實施例 A3 的結晶將成為最大。由此項測定結果，可確認到從 Gd³⁺ 能階朝 Ce³⁺ 能階的能量變遷現象之存在。

再者，相關實施例 A3、比較例 A1、2 的結晶，從利用光

激發光所觀測到的螢光衰減曲線，針對發光波長 530nm 附近的 Ce^{3+} 之 4f5d 發光、及發光波長 312nm 附近的 Gd^{3+} 之 4f4f 發光，分別測定螢光壽命(螢光衰減時間)。結果如表 3 所示。

[表 3]

	螢光壽命 激發波長 450nm 發光波長 530nm	螢光壽命 激發波長 250nm 發光波長 530nm	螢光壽命 激發波長250nm 發光波長312nm
(比較例 A1) $Gd_{2.97}Ce_{0.03}Al_5O_{12}$	64ns(100%)	78ns(82%) 380ns(18%)	24 μ s(15%) 235 μ s(85%)
(比較例 A2) $Gd_{2.994}Ce_{0.006}Al_4Ga_1O_{12}$	61ns(100%)	85.3ns(85%) 277ns(15%)	137 μ s(100%)
(實施例 A3) $Gd_{2.97}Ce_{0.03}Ga_3Al_2O_{12}$	51ns(100%)	69ns(100%)	1.4 μ s(72%) 10 μ s(28%)

如表 3 所示，當發光波長 530nm 附近的 Ce^{3+} 之 4f5d 發光，係利用激發波長 450nm 直接激發時，便呈現 44~55ns 的螢光壽命，隨 Ga 的增加，螢光壽命會縮短。又，當 Ce^{3+} 的 4f5d 發光係利用 Gd^{3+} 的 4f4f 發光激發波長之激發波長 250nm 進行激發時，隨 Ga 濃度的增加，螢光壽命會縮短，除此之外，比較例 A1、2 有確認到 300ns 左右的長壽命成分，但實施例 A3 並沒有確認到長壽命成分。又，當發光波長 312nm 的 Gd^{3+} 之 4f4f 發光係利用 250nm 進行激發時，亦可獲得數 μ s~235 μ s 的螢光壽命，且隨 Ga 濃度增加，螢光壽命亦會縮短。由以上的測定結果，亦可確認到從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷現象存在。

再者，針對實施例 A3 所獲得結晶，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線並使用 PMT 測定能量頻譜。結果如圖 5 所示。能量解析力係 3.6%。

圖 6 所示係實施例 A3 所獲得結晶使用光學接著劑黏著於光電倍增管，經照射 ^{252}Cf 中子線而獲得的能量頻譜。確認到因 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 中所含 Gd、與中子間之 (n,γ) 反應而釋放出的中子線，被 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 吸收而生成的中子波峰。

依此，式(1)所示鈰激活石榴石型結晶，得知藉由設為最佳的 Ga 濃度、Ce 濃度，而可具有較高的發光量、與較高的能量解析力，且縮短螢光衰減時間並可減少長壽命成分。又，因為在 460~550nm 附近具有發光波峰波長，因而適用於與由矽半導體構成的 PD 或 Si-PM 等，在 460~700nm 具有高感度波長的受光器相搭配組合。又，螢光壽命係 30~95 奈秒左右，得知係屬於非常優異的閃爍器材料。

另外，由實施例 A1~4、6、7、比較例 A2、3 所獲得結晶，均屬於透明的單晶，實施例 5 的結晶係屬於透明陶瓷，比較例 1 的結晶係屬於不透明的多晶。

(實施例 B1)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 B2)

依照微下拉法，製作依 $\text{Lu}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 B3)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{2.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 B4)

依照熱等靜壓燒結法，製作依 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 B5)

依照熱等靜壓燒結法，製作依 $\text{Lu}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 B1)

依照微下拉法，製作依 $\text{Lu}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 B2)

依照微下拉法，製作依 $\text{Lu}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 B3)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 B4)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ 組成所示

的石榴石型結晶。

(比較例 B5)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

由實施例 B1~5、比較例 B1~5 所獲得結晶，經加工、研磨為 $\phi 3 \times 2\text{mm}$ 尺寸之後，再評價各個閃爍器特性。又，由實施例與比較例所獲得結晶利用光激發光法施行激發，並測定發光光譜。具體而言，使用分光螢光光度計，取得如圖 7、8 所示分佈。圖 7 係實施例 B1 所獲得激發、發光光譜。圖 8 所示係比較例 B3 所獲得激發、發光光譜。圖 7、8 中，橫軸係表示發光波長(nm)，縱軸係表示激發波長(nm)。

再者，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線，並測定螢光衰減時間與發光量。相關發光量測定，係由所獲得能量頻譜中的光電吸收波峰位置，與已知閃爍器的 Ce : LYSO(發光量 : 33000photon/MeV)進行比較，分別考慮光電倍增管的波長敏感度，再計算出發光量。測定溫度係設為 25°C 。

相關實施例 B1~5、比較例 B1~5 所獲得結晶的諸項特性，整理如表 4、5 所示。

[表 4]

	理論 密度 (g/cm ³)	發光波 峰波長 (nm)	γ線激發 的螢光衰 減時間 (ns)	250nm紫外線 激發的螢光衰 減時間 (發光波長530nm) (ns)	γ線激發時的 發光量 (photon/MeV)
(實施例B1) Gd _{0.97} Lu ₂ Ce _{0.03} Ga _{3.1} Al _{1.9} O ₁₂	7.1	500	43	7(3%) 39(97%)	36000
(實施例B2) Lu _{2.97} Ce _{0.03} Ga _{3.1} Al _{1.9} O ₁₂	7.4	480	46	43	20000
(實施例B3) Gd _{0.97} Lu ₂ Ce _{0.03} Ga _{2.2} Al _{2.8} O ₁₂	6.9	510	76	62.6(88%) 235(12%)	20000
(實施例B4) Gd _{0.97} Lu ₂ Ce _{0.03} Ga _{3.1} Al _{1.9} O ₁₂	7.1	500	43	9(17%) 45(83%)	28000
(實施例B5) Lu _{2.97} Ce _{0.03} Ga _{3.1} Al _{1.9} O ₁₂	7.4	480	49(87%) 256(13%)	42(85%) 455(11%)	20000

[表 5]

	理論 密度 (g/cm ³)	發光波 峰波長 (nm)	γ線激發 的螢光衰 減時間 (ns)	250nm紫外 線激發的螢 光衰減時間 (發光波長 530nm) (ns)	γ線激發時的 發光量 (photon/MeV)
(比較例B1) Lu _{2.97} Ce _{0.03} Al ₅ O ₁₂	6.7	480	43	78(90%) 350(10%)	9000
(比較例B2) Lu _{2.97} Ce _{0.03} Ga ₅ O ₁₂	7.8	—	46	—	0
(比較例B3) Gd _{0.97} Lu ₂ Ce _{0.03} Al ₅ O ₁₂	6.2	535	76	71(90%) 360(10%)	3000
(比較例B4) Gd _{0.97} Lu ₂ Ce _{0.03} Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	6.5	525	43	63(87%) 316(13%)	5000
(比較例B5) Gd _{0.97} Lu ₂ Ce _{0.03} Ga ₅ O ₁₂	7.3	—	49(87%) 256(13%)	—	0

由實施例 B1 所獲得結晶，如圖 7 所示，源自 Gd^{3+} 的 4f4f 發光之發光波峰極微弱。另一方面，比較例 B3 的結晶係如圖 8 所示，在發光波長 530nm 附近確認到源自 Ce^{3+} 的 4f5d 發光之發光波峰，在發光波長 312nm 附近確認到源自 Gd^{3+} 的 4f4f 發光之發光波峰。

再者，相關實施例 B1、比較例 B3、4 的結晶，從利用光激發光所觀測到的螢光衰減曲線，針對發光波長 530nm 附近的 Ce^{3+} 之 4f5d 發光、及發光波長 312nm 附近的 Gd^{3+} 之 4f4f 發光，分別測定螢光壽命(螢光衰減時間)。結果如表 6 所示。

[表 6]

	螢光壽命 激發波長 450nm 發光波長 530nm	螢光壽命 激發波長 250nm 發光波長 530nm	螢光壽命 激發波長 250nm 發光波長 312nm
(比較例 B3) $Gd_{0.97}Lu_2Ce_{0.03}Al_5O_{12}$	55ns(100%)	71ns(90%) 360ns(10%)	11 μ s(35%) 106 μ s(65%)
(比較例 B4) $Gd_{0.97}Lu_2Ce_{0.03}Al_4Ga_1O_{12}$	54ns(100%)	63ns(87%) 316ns(13%)	8 μ s(67%) 121 μ s(33%)
(實施例 B1) $Gd_{0.97}Lu_2Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$	37ns(100%)	7ns(3%) 39ns(97%)	1.5 μ s(72%) 9.6 μ s(28%)

如表 6 所示，當發光波長 530nm 附近的 Ce^{3+} 之 4f5d 發光，係利用激發波長 450nm 直接激發時，便呈現 44~55ns 的螢光壽命，隨 Ga 的增加，螢光壽命會縮短。又，當 Ce^{3+} 的 4f5d 發光係利用 Gd^{3+} 的 4f4f 發光激發波長之激發波長 250nm 進行激發時，隨 Ga 濃度的增加，螢光壽命會縮短，除此之外，

比較例 B3、4 有確認到 300ns 左右的長壽命成分，但實施例 B1 並沒有確認到長壽命成分。又，當發光波長 312nm 的 Gd^{3+} 之 4f4f 發光係利用 250nm 進行激發時，亦可獲得數 $\mu s \sim 121 \mu s$ 的螢光壽命，且隨 Ga 濃度增加，螢光壽命亦會縮短。由以上的測定結果，亦可確認到從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷現象存在。

依此，式(2)所示鈰激活石榴石型結晶，得知藉由設為最佳的 Ga 濃度、Ce 濃度，便可具有較高的發光量、與較高的能量解析力，且縮短螢光衰減時間並可減少長壽命成分。又，因為在 450~550nm 附近具有發光波峰波長，因而適用於與由矽半導體構成的 PD 或 Si-PM 等，在 400~700nm 具有高感度波長的受光器相搭配組合。又，螢光壽命係 30~95 奈秒左右，得知係屬於非常優異的閃爍器材料。

另外，由實施例 B1~3、比較例 B1~5 所獲得結晶，均屬於透明的單晶，實施例 B4、5 的結晶係屬於透明陶瓷。

(實施例 C1)

依照微下拉法，製作依 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C2)

依照微下拉法，製作依 $Gd_{1.997}Y_1Ce_{0.003}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C3)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{1.85}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.15}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C4)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C5)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_1\text{Y}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C6)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_1\text{Y}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C7)

依照微下拉法，製作依 $\text{Y}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C8)

依照微下拉法，製作依 $\text{Gd}_{1.997}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{2.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C9)

依照熱等靜壓燒結法，製作依 $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(實施例 C10)

依照熱等靜壓燒結法，製作依 $\text{Y}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 組成

所示的石榴石型結晶。

(比較例 C1)

依照微下拉法，製作依 $Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_5O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 C2)

依照微下拉法，製作依 $Y_{2.97}Ce_{0.03}Ga_5O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 C3)

依照微下拉法，製作依 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Al_5O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 C4)

依照微下拉法，製作依 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Al_4Ga_1O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

(比較例 C5)

依照微下拉法，製作依 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_5O_{12}$ 組成所示的石榴石型結晶。

由實施例 C1~10、比較例 C1~5 所獲得結晶，經加工・研磨為 $\phi 3 \times 2\text{mm}$ 尺寸之後，再評價各個閃爍器特性。又，由實施例與比較例所獲得結晶利用光激發光法施行激發，並測定發光光譜。具體而言，使用分光螢光光度計，取得如圖 9、10 所示分佈。圖 9 係實施例 C1 所獲得激發・發光光譜。圖 10 所示係比較例 C3 所獲得激發・發光光譜。圖 9、10 中，

橫軸係表示發光波長(nm)，縱軸係表示激發波長(nm)。又，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線，並測定螢光衰減時間與發光量。相關發光量測定，係由所獲得能量頻譜中的光電吸收波峰位置，與已知閃爍器的 $\text{Ce}:\text{LYSO}$ (發光量：33000photon/MeV) 進行比較，分別考慮光電倍增管的波長感度，再計算出發光量。測定溫度係設為 25°C 。

相關實施例 C1~10、比較例 C1~5 所獲得結晶的諸項特性，整理如表 7、8 所示。

[表 7]

	理論 密度 (g/cm^3)	發光波 峰波長 (nm)	γ 線激發 的螢光衰 減時間 (ns)	250nm 紫 外 線激發的 螢光衰減 時間 (發光波長 530nm) (ns)	γ 線激 發時的 發光量 (photon/ MeV)
(實施例 C1) $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$	6.5	520	55(84%) 11(16%)	5(5%) 49(95%)	36000
(實施例 C2) $\text{Gd}_{1.997}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.003}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$	6.5	520	56(92%) 240(8%)	51(89%) 120(11%)	42000
(實施例 C3) $\text{Gd}_{1.85}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.15}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$	6.5	520	50	8(8%) 45(92%)	48000
(實施例 C4) $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$	6.6	510	61(87%) 23(13%)	20(15%) 58(85%)	40000
(實施例 C5) $\text{Gd}_1\text{Y}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_3\text{O}_{12}$	5.3	520	54	5(5%) 48(95%)	33000
(實施例 C6) $\text{Gd}_1\text{Y}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_4\text{Al}_1\text{O}_{12}$	5.4	510	48	7(3%) 42(97%)	28000
(實施例 C7) $\text{Y}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$	5.3	500	58	52	33000
(實施例 C8) $\text{Gd}_{1.997}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{2.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{12}$	6.0	520	86	76	28000
(實施例 C9) $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$	6.2	520	29(16%) 73(84%)	32(65%) 86(35%)	48000
(實施例 C10) $\text{Y}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$	5.3	500	58(92%) 112(8%)	52(95%) 211(5%)	25000

[表 8]

	理論 密度 (g/cm ³)	發光波 峰波長 (nm)	γ線激發 的螢光衰 減時間 (ns)	250nm紫外 線激發的螢 光衰減時間 (發光波長 530nm) (ns)	γ線激發時 的發光量 (photon/MeV)
(比較例C1) Y _{2.97} Ce _{0.03} Al ₅ O ₁₂	4.6	480	78(90%) 350(10%)	70	9000
(比較例C2) Y _{2.97} Ce _{0.03} Ga ₅ O ₁₂	5.8	—	—	—	0
(比較例C3) Gd _{1.97} Y ₁ Ce _{0.03} Al ₅ O ₁₂	5.5	540	111	58(73%) 224(27%)	11000
(比較例C4) Gd _{1.97} Y ₁ Ce _{0.03} Al ₄ Ga ₁ O ₁₂	5.7	540	107	78.5(78%) 189(22%)	14000
(比較例C5) Gd _{1.97} Y ₁ Ce _{0.03} Ga ₅ O ₁₂	6.7				0

由實施例 C1 所獲得結晶，如圖 9 所示，源自 Gd³⁺ 的 4f4f 發光之發光波峰極微弱。另一方面，比較例 C3 的結晶係如圖 10 所示，在發光波長 530nm 附近確認到源自 Ce³⁺ 的 4f5d 發光之發光波峰，在發光波長 312nm 附近確認到源自 Gd³⁺ 的 4f4f 發光之發光波峰。

再者，如表 7 的實施例 C1~3 所示，隨 Ce 濃度的增加，螢光壽命會縮短。實施例 C2 中所確認到的 240ns 長壽命成分，係若 Ce 濃度增加便會減少。該長壽命成分可認為從 Gd³⁺ 能階朝 Ce³⁺ 能階的能量變遷結果所產生，若 Ce 濃度增加，則能量變遷的機率增加，判斷長壽命成分會減少。同時亦會提升發光量，實施例 C3 的結晶將成為最大。由此項測定結果，可確認到從 Gd³⁺ 能階朝 Ce³⁺ 能階的能量變遷現象之存

在。

再者，相關實施例 C1、比較例 C3、4 的結晶，從利用光激發光所觀測到的螢光衰減曲線，針對發光波長 530nm 附近的 Ce^{3+} 之 4f5d 發光、及發光波長 312nm 附近的 Gd^{3+} 之 4f4f 發光，分別測定螢光壽命(螢光衰減時間)。結果如表 9 所示。

[表 9]

	螢光壽命 激發波長 450nm 發光波長 530nm	螢光壽命 激發波長 250nm 發光波長 530nm	螢光壽命 激發波長 250nm 發光波長 312nm
(比較例 C3) $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Al_5O_{12}$	54ns	58ns(73%) 224ns(27%)	13 μ s(32%) 166 μ s(68%)
(比較例 C4) $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Al_4Ga_1O_{12}$	68ns(84%) 11ns(16%)	78.5(78%) 189ns(22%)	7 μ s(57%) 98 μ s(43%)
(實施例 C3) $Gd_{1.85}Y_1Ce_{0.15}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$	50ns	8ns(8%) 45ns(92%)	1.1 μ s(68%) 8.6 μ s(34%)

如表 9 所示，當發光波長 530nm 附近的 Ce^{3+} 之 4f5d 發光，係利用激發波長 450nm 直接激發時，則呈現 48~86ns 的螢光壽命，隨 Ga 的增加，螢光壽命會縮短。又，當 Ce^{3+} 的 4f5d 發光係利用 Gd^{3+} 的 4f4f 發光激發波長之激發波長 250nm 進行激發時，隨 Ga 濃度的增加，螢光壽命會縮短，除此之外，比較例 C3、4 有確認到~224ns 左右的長壽命成分，但實施例 C3 並沒有確認到長壽命成分。又，當發光波長 312nm 的 Gd^{3+} 之 4f4f 發光係利用 250nm 進行激發時，亦可獲得數 μ s~166 μ s 的螢光壽命，且隨 Ga 濃度增加，螢光壽命亦會縮

短。由以上的測定結果，亦可確認到從 Gd^{3+} 能階朝 Ce^{3+} 能階的能量變遷現象存在。

再者，針對實施例 C3 所獲得結晶，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線並使用 APD 測定能量頻譜。結果如圖 11 所示。能量解析力係 3.6%。

圖 12 所示係實施例 C1 所獲得結晶使用光學接著劑黏著於光電倍增管，經照射 ^{252}Cf 中子線而獲得的能量頻譜。確認到因 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 中所含 Gd、與中子間之 (n,γ) 反應而釋放出的 γ 線，被 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 吸收而生成的光峰(photopeak)。

依此，式(3)所示鈰激活石榴石型結晶，得知藉由設為最佳的 Ga 濃度、Ce 濃度，而可具有較高的發光量、與較高的能量解析力，且縮短螢光衰減時間並可減少長壽命成分。又，因為在 450~550nm 附近具有發光波峰波長，因而適用於與由矽半導體構成的 PD 或 Si-PM 等，在 400~700nm 具有高感度波長的受光器相搭配組合。又，螢光壽命係 50~86 奈秒左右，得知係屬於非常優異的閃爍器材料。

另外，由實施例 C1~8、比較例 C1~5 所獲得結晶，均屬於透明的單晶，實施例 C9、10 的結晶係屬於透明陶瓷。

【圖式簡單說明】

圖 1 係使本發明閃爍器用石榴石型結晶進行 γ 線激發時，測定發光量及螢光衰減時間的裝置一例說明圖。

圖 2 係使本發明閃爍器用石榴石結晶進行 γ 線激發時，所發光的螢光壽命係短壽命，且長壽命成分減少的原理說明圖。

圖 3 係依照微下拉法所製作 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 結晶的激發・發光光譜圖。

圖 4 係依照微下拉法所製作 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶的激發・發光光譜圖。

圖 5 係依照微下拉法所製作 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 結晶中，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線，且使用 PMT(光電倍增管)的能量頻譜圖。

圖 6 係 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 黏著於光電倍增管，並照射 ^{252}Cf 中子線而獲得的能量頻譜圖。確認到利用 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 中所含 Gd、與中子間之 (n,γ) 反應而釋放出的中子線，因被 $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 吸收而生成的中子波峰。

圖 7 係依照微下拉法所製作的 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 結晶之激發・發光光譜圖。

圖 8 係依照微下拉法所製作的 $\text{Gd}_{0.97}\text{Lu}_2\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶之激發・發光光譜圖。

圖 9 係依照微下拉法所製作的 $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{3.1}\text{Al}_{1.9}\text{O}_{12}$ 結晶之激發・發光光譜圖。

圖 10 係依照微下拉法所製作的 $\text{Gd}_{1.97}\text{Y}_1\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶

之激發・發光光譜圖。

圖 11 係依照微下拉法所製作的 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 結晶中，照射來自 ^{137}Cs 的 γ 線並使用 PMT(光電倍增管)的能量頻譜圖。

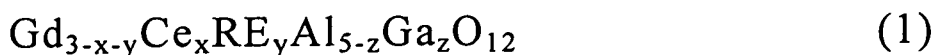
圖 12 係 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 黏著於光電倍增管，照射 ^{252}Cf 中子線而獲得的能量頻譜圖。確認到利用 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 中所含 Gd、與中子間之(n, γ)反應而釋放出的中子線，因被 $Gd_{1.97}Y_1Ce_{0.03}Ga_{3.1}Al_{1.9}O_{12}$ 所吸收而生成的中子波峰。

【主要元件符號說明】

10	暗箱
11	Cs^{137} γ 線源
12	閃爍器
13	鐵氟龍膠帶
14	光電倍增管
15	前置放大器
16	脈波整形放大器
17	多頻道分析儀
18	個人電腦
19	數位示波器

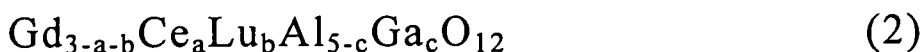
七、申請專利範圍：

1. 一種閃爍器用石榴石型單晶，係一般式(1)：



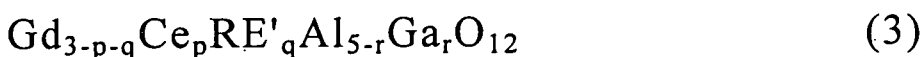
[式(1)中， $0.0001 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $2.5 < z \leq 3.5$ ，RE係從 Y 及 Yb 中選擇之至少 1 種]所示；

一般式(2)：



[式(2)中， $0.0001 \leq a \leq 0.15$ 、 $0.1 < b \leq 3$ 、 $3 < c \leq 4.5$ (但， $a+b \leq 3$)]所示；或

一般式(3)：



[式(3)中， $0.0001 \leq p \leq 0.15$ 、 $0.1 < q \leq 3$ 、 $1 < r \leq 4.5$ ，RE'係 Y 或 Yb(但， $p+q \leq 3$)]所示；

γ 線激發時的發光量係 20000photon/MeV 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之閃爍器用石榴石型單晶，其中，螢光成分係具有 100 奈秒以下的螢光壽命。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之閃爍器用石榴石型單晶，其中，具有超過 100 奈秒螢光壽命的長壽命螢光成分之強度，相對於螢光成分全體的強度係 20% 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之閃爍器用石榴石型單晶，其中，螢光成分之螢光波峰波長係 460nm 以上且 700nm 以下。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之閃爍器用石榴石型單晶，其中，662keV 下的能量解析力為 10% 以下。

6.一種輻射線檢測器，係具備有：由申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之閃爍器用石榴石型單晶所構成的閃爍器、以及檢測上述閃爍器之發光的受光器。

八、圖式：

圖 1

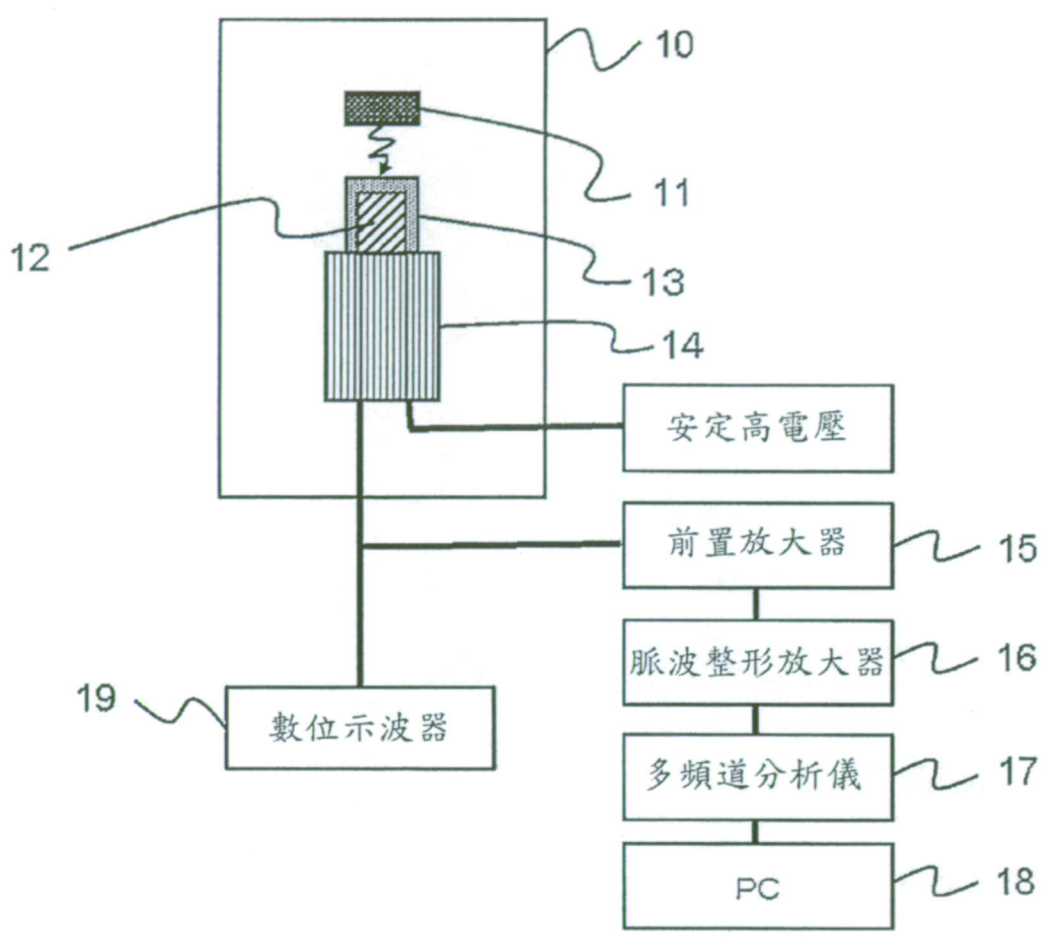


圖 2

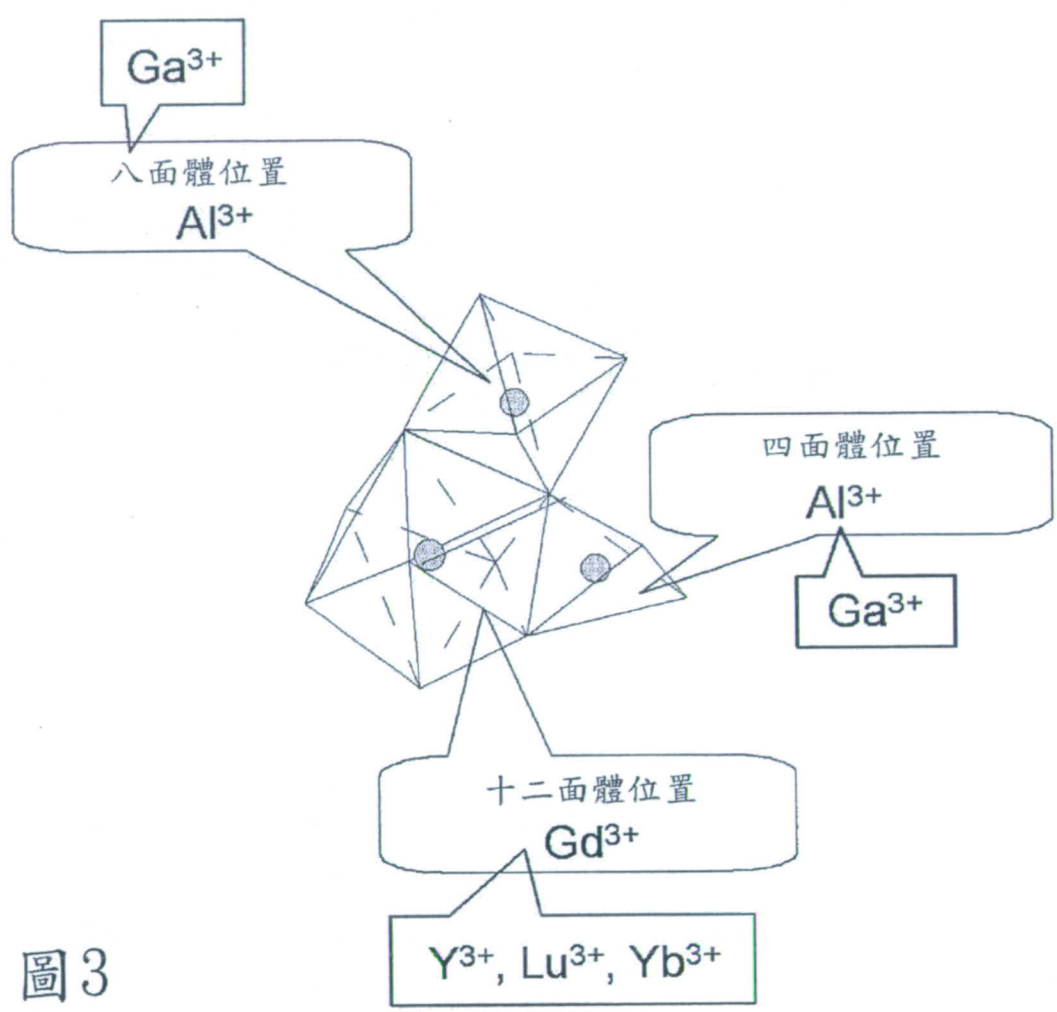


圖 3

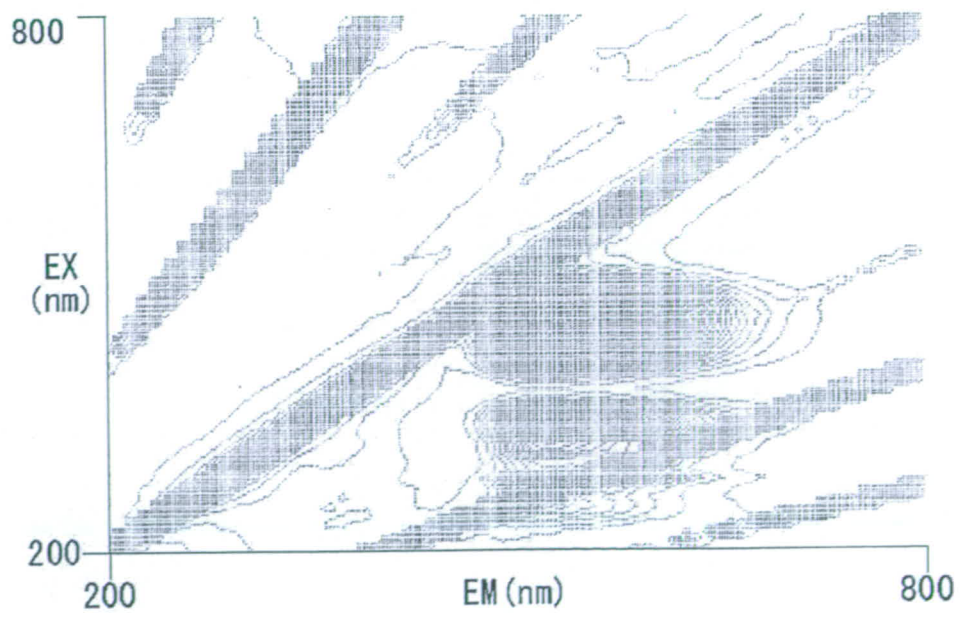


圖 4

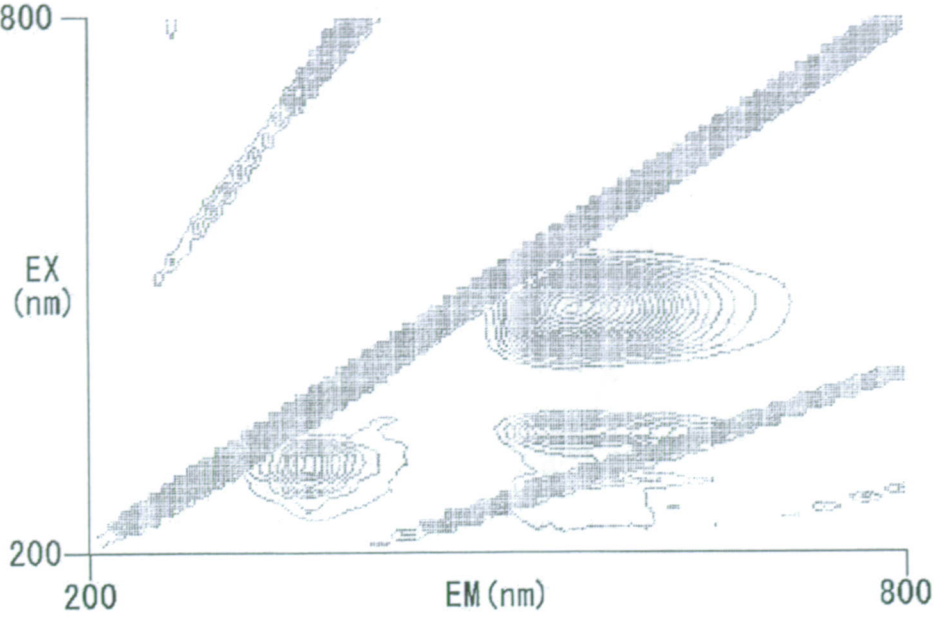


圖 5

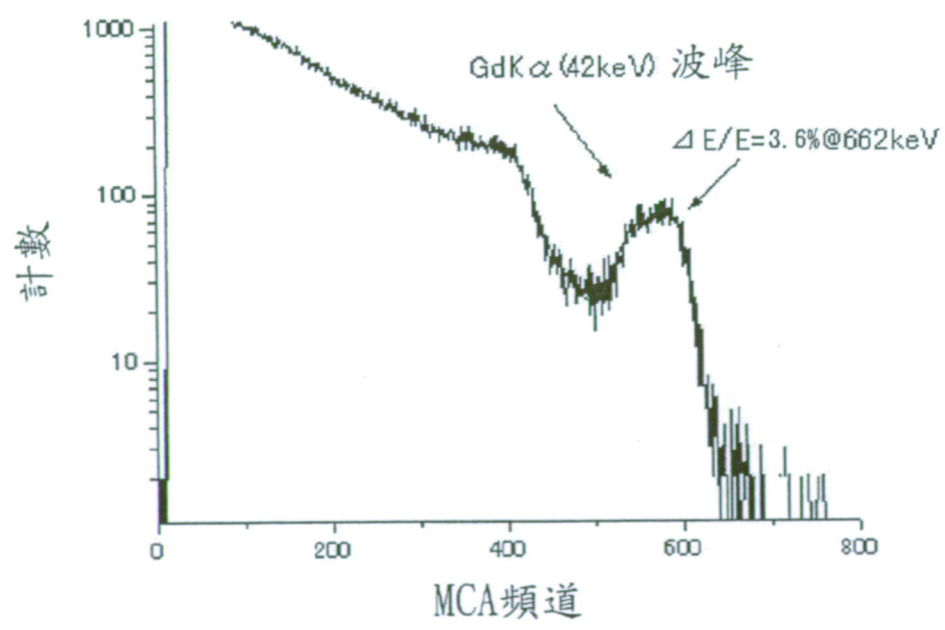


圖6

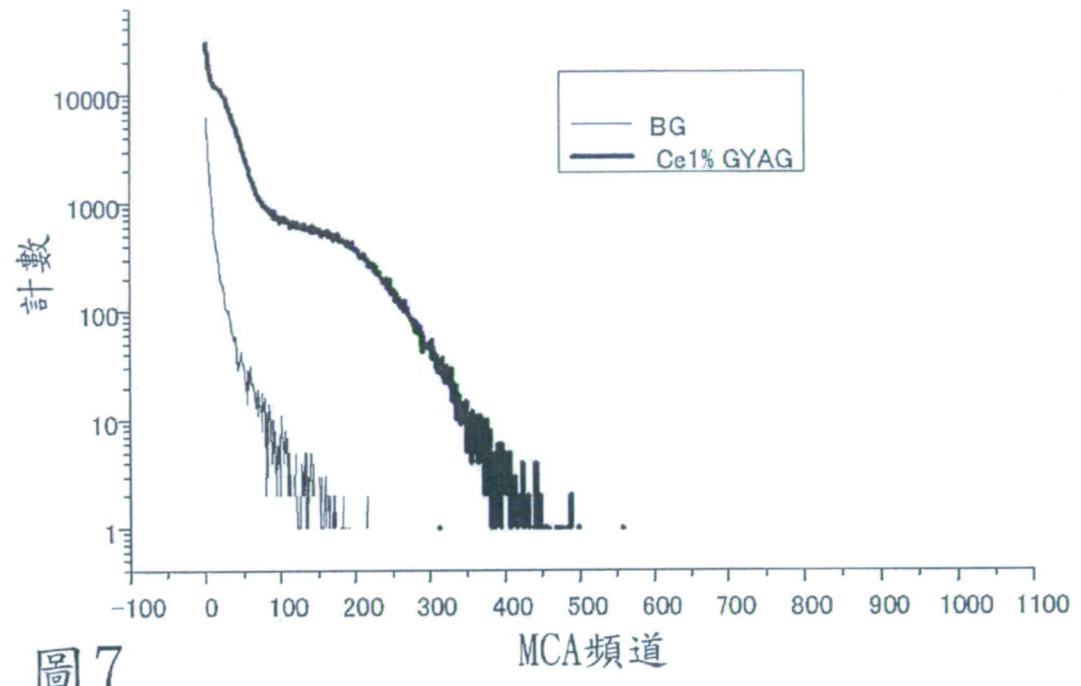


圖7

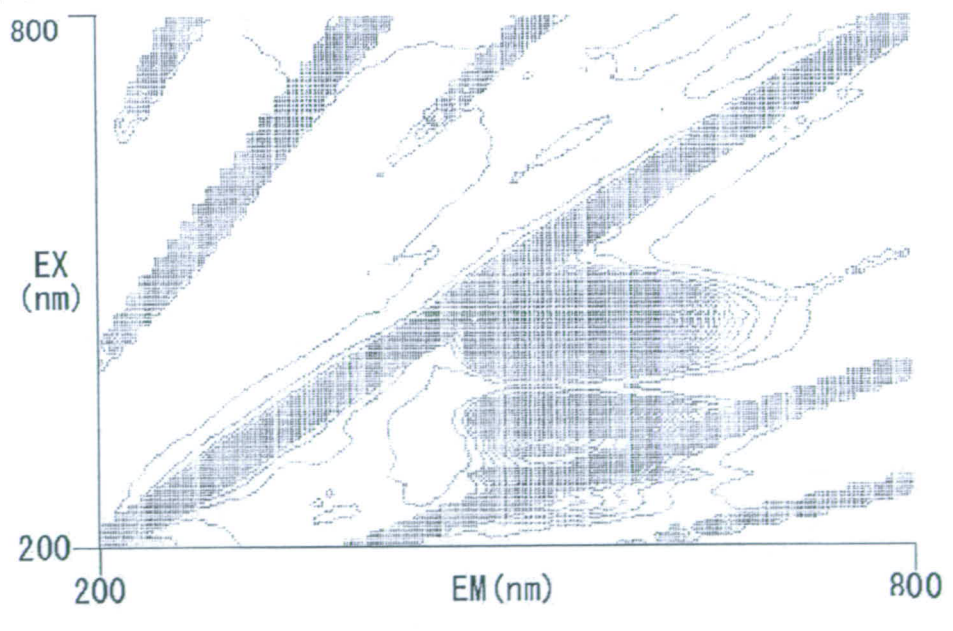


圖 8

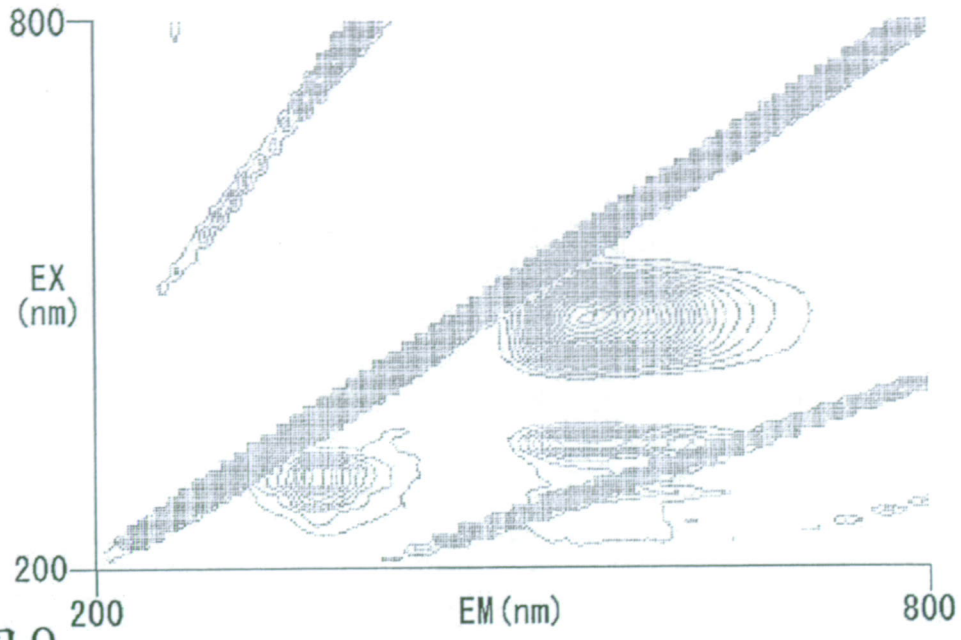


圖 9

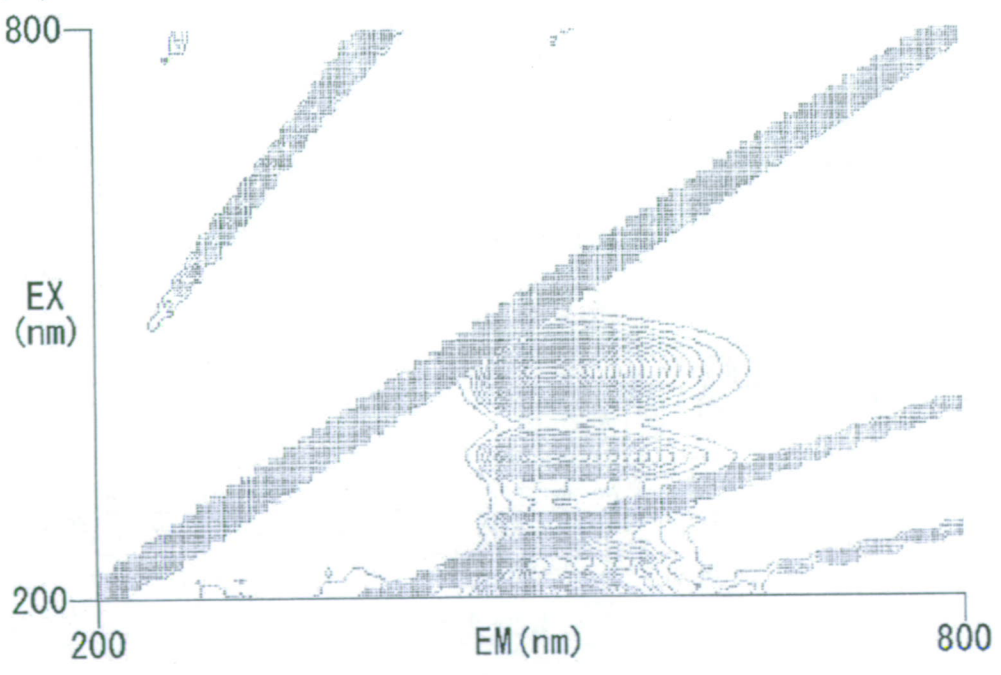


圖 10

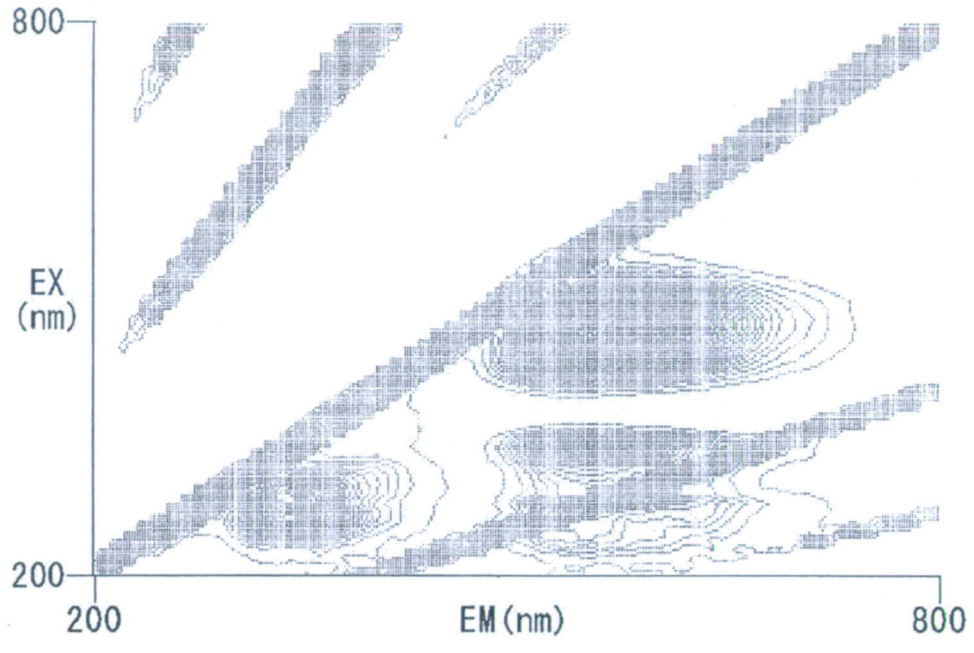


圖 11

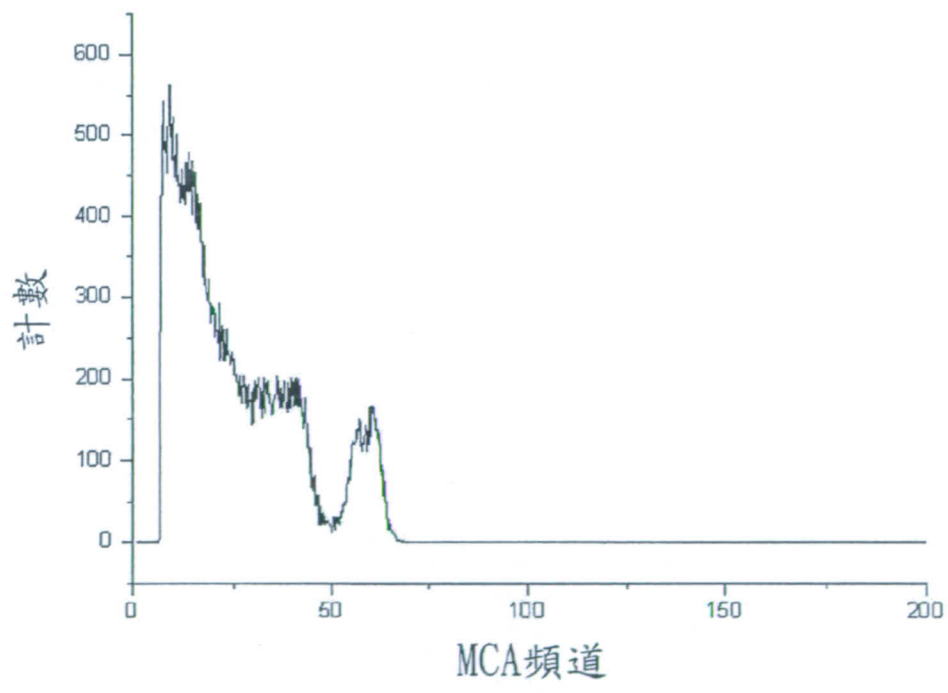


圖12

