

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 727**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/80** (2006.01)

**G01T 1/202** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2012 PCT/JP2012/000525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12105202**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2012 E 12742388 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2671940**

54 Título: **Crystal de tipo granate para centelleador y detector de radiación que utiliza el mismo**

30 Prioridad:

**31.01.2011 JP 2011018579**

**31.01.2011 JP 2011018583**

**31.01.2011 JP 2011018586**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**02.02.2017**

73 Titular/es:

**TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD. (50.0%)  
Tohoku University Administration Building, 2-1-1  
Katahira, Aoba-ku, Sendai  
Miyagi 980-8577, JP y  
FURUKAWA CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**YOSHIKAWA, AKIRA;  
YANAGIDA, TAKAYUKI;  
KAMADA, KEI;  
SATO, HIROKI;  
TSUTSUMI, KOSUKE;  
ENDO, TAKANORI y  
ITO, SHIGEKI**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 599 727 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Cristal de tipo granate para centelleador y detector de radiación que utiliza el mismo.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un cristal de tipo granate para un centelleador y a un detector de radiación que utiliza el mismo.

10 **Antecedentes de la técnica**

Se utiliza un centelleador de monocristal para un detector de radiación que detecta rayos  $\gamma$ , rayos X, rayos  $\alpha$ , rayos  $\beta$ , rayos de neutrones, y similares. Un detector de radiación de este tipo se aplica ampliamente a dispositivos médicos de obtención de imágenes tales como un dispositivo para tomografía por emisión de positrones (PET) y el dispositivo para tomografía computerizada por rayos X (CT), diversos dispositivos de medición de radiación en el campo de la física de alta energía, dispositivos de exploración de recursos, y similares. El detector de radiación está constituido generalmente por un centelleador que absorbe los rayos  $\gamma$ , rayos X, rayos  $\alpha$ , rayos  $\beta$ , rayos de neutrones, y similares y convierte estos en una pluralidad de fotones de baja energía (luz de centelleo) y un elemento de recepción de luz que recibe la luminiscencia procedente del centelleador y convierte la luz en señales eléctricas. En el diagnóstico de cáncer que utiliza el dispositivo para tomografía por emisión de positrones (PET), se mezcla glucosa que presenta una propiedad de reunirse alrededor de las células cancerosas, con trazas de radioisótopo y se administra a un paciente por adelantado, se convierten los rayos  $\gamma$  emitidos desde la sustancia en una pluralidad de fotones de baja energía mediante un centelleador, se convierten los fotones en señales eléctricas utilizando un fotodiodo (PD), un fotomultiplicador de silicio (Si-PM), un tubo fotomultiplicador (PMT), u otros fotodetectores, y las señales eléctricas se someten a procesamiento de datos utilizando un PC o similar para obtener información tal como imágenes, mediante lo cual se encuentra el emplazamiento del cáncer. Cada uno de un par de rayos  $\gamma$  se emite en un sentido diametralmente opuesto. En el dispositivo para PET, están dispuestos detectores de radiación (constituidos por un centelleador y un fotodetector) en una conformación cilíndrica, los centelleadores en dos ubicaciones en las que inciden los rayos  $\gamma$  emiten luz, y los fotodetectores convierten la luz en señales eléctricas. Todas las señales eléctricas se recogen mediante un circuito en la parte posterior del dispositivo y se reconstruyen para dar una imagen utilizando software. Incluso en el detector de radiación en la física de alta energía, se aplica de la misma manera el procedimiento en el que el centelleador convierte radiación en una pluralidad de fotones de baja energía, los fotones se convierten en señales eléctricas utilizando un fotodiodo (PD), un fotomultiplicador de silicio (Si-PM), un tubo fotomultiplicador (PMT), u otros elementos de recepción de luz y las señales eléctricas se someten a procesamiento de datos utilizando un PC o similar.

Se utiliza un PD o Si-PM para amplios fines, particularmente en detectores de radiación o instrumentos de obtención de imágenes. Se conocen diversos PD, y el PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio muestra alta sensibilidad a una longitud de onda de 450 nm a 700 nm, y la sensibilidad del mismo alcanza su mayor nivel a aproximadamente 600 nm. Por consiguiente, se utilizan en combinación con un centelleador que presenta una longitud de onda de emisión pico a aproximadamente 600 nm. Para la obtención de imágenes con radiación, se utiliza una combinación de una red de centelleadores y una red de fotodetectores. Los ejemplos del fotodetector incluyen un PMT sensible a la posición y una red de fotodetectores de semiconductor, es decir, una red de PD, una red de fotodiodos de avalancha (red de APD), una red de APD en modo Geiger, y similares. El fotodetector identifica qué píxeles producen luminiscencia en la red de centelleadores, haciendo de ese modo posible determinar en qué posición entra la radiación en la red de centelleadores.

Por tanto, se requiere que el centelleador apropiado para estos detectores de radiación presente alta densidad y un alto número atómico (presente una alta razón de absorción fotoeléctrica) a partir de la eficiencia de detección, y se requiere que emita una gran cantidad de luz y presente una corta vida de fluorescencia (tiempo de extinción de fluorescencia) en vista de la necesidad de respuesta a alta velocidad y resolución a alta energía. También es importante que la longitud de onda de emisión del centelleador coincida con la banda de longitud de onda en la que la sensibilidad de detección del fotodetector se vuelve alta.

Actualmente, como centelleador preferido aplicado a diversos detectores de radiación, hay un centelleador que presenta una estructura de tipo granate. El centelleador que presenta una estructura de tipo granate presenta las ventajas de que el centelleador es químicamente estable, no es ni escindible ni delicuescente, y presenta excelente capacidad de procesamiento. Por ejemplo, el centelleador, que se da a conocer en el documento de patente 1, que presenta una estructura de tipo granate que utiliza luminiscencia desde un nivel 4f5d de  $\text{Pr}^{3+}$  presenta una corta vida de fluorescencia que no es más larga de 40 ns.

El documento de patente 2 describe un material fluorescente que debe contener Gd, Al, Ga, O, Fe, y un componente M y que presenta la siguiente fórmula general  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Lu}_x\text{Ce}_z)_{3+a}(\text{Al}_{1-u-s}\text{Ga}_u\text{Sc}_s)_{5-a}\text{O}_{12}$  en la que  $0 \leq a \leq 0,15$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$ ,  $0,0003 \leq z \leq 0,0167$ ,  $0,2 \leq u \leq 0,6$ ,  $0 \leq s \leq 0,1$ , y M es al menos uno de Mg, Ti, y Ni.

65

El documento de patente 3 se refiere a un dispositivo de iluminación que incluye una lámpara fluorescente que incluye un fósforo azul y un fósforo rojo aplicados en una superficie interna, y una capa de fósforo verde dispuesta en el exterior de la lámpara fluorescente, conteniendo la capa de fósforo verde un fósforo verde que contiene  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Ce}^{3+}$  como centro luminiscente.

El documento de patente 4 da a conocer un material fluorescente con estructura de tipo granate que contiene Gd, Al, Ga y O al menos, que contiene Lu y/o Y, y también que contiene Ce como activador, en el que dicho material fluorescente se expresa como  $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{L}_x\text{Ce}_z)_{3+a}(\text{Al}_{1-u}\text{Ga}_u)_{5-a}\text{O}_{12}$  (Fórmula (II)), en la que L es Lu y/o Y, en la que  $0 < a \leq 0,15$ ,  $0 < x < 1,0$ ,  $0,0003 \leq z \leq 0,0167$  (en este caso,  $x + z < 1,0$ ), y  $0,2 \leq u \leq 0,6$ .

El documento de patente 5 describe un material de fósforo que presenta una estructura de tipo granate que utiliza Ce como elemento de emisión de luz, contiene al menos Gd, Al, Ga y O, y se caracteriza por que contiene Eu e Yb, y que presenta del  $1 \times 10^{-5}$  al  $2 \times 10^{-3}\%$  de suma molar del contenido de Eu e Yb.

El documento de patente 6 describe un centelleador que presenta una estructura de tipo granate que contiene Ce como un elemento luminiscente y que comprende Gd, Al, Ga y O, en el que comprende además Eu e Yb y presenta del  $1 \times 10^{-5}$  al  $2 \times 10^{-3}\%$  molar de suma de contenido de Eu e Yb.

El documento de patente 7 describe fósforos representados por la fórmula general  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ , en los que x es un valor que satisface la relación  $0,0005 \leq x \leq 0,02$ ; e y es un valor que satisface la relación  $0 < y < 5$ .

El documento de patente 8 describe una sustancia fluorescente de óxido que presenta una estructura de tipo granate con Ce como ion central de emisión de luz y con Gd, Al, Ga y O como elementos principales y que contienen al menos una clase de elemento de los grupos IVa, Va y VIa de  $\geq 0,0001\%$  molar y  $\leq$  del  $1,0\%$  molar al  $1\%$  molar de sustancia fluorescente de óxido.

El documento de patente 9 describe un fósforo de óxido que incluye un óxido que consiste en al menos Gd, Ce, Al, Ga y O, y presenta la estructura cristalina de una estructura de tipo granate, cuya razón atómica  $(\text{Gd}+\text{Ce})/(\text{Al}+\text{Ga}+\text{Gd}+\text{Ce})$  es de más de 0,375 y 0,44 o menos, y cuya razón atómica  $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Gd})$  es de 0,0005 o más y de 0,02 o menos.

El documento de patente 10 describe un fósforo de óxido que puede utilizarse para un aparato de TC de rayos X y en el que se utiliza como cristal madre una estructura de tipo granate en la que Gd en un sitio (c) se sustituye por Ga y/o huecos y en la que Ga y Al en un sitio (a) y un sitio (d) se sustituyen entre sí y se sustituyen por Gd y/o huecos, y se utiliza como componente luminoso Ce.

## Documentos relacionados

### Documentos de patente

[Documento de patente 1] Solicitud internacional nº WO 2006/049284

[Documento de patente 2] Solicitud de patente US nº 2010/0187423

[Documento de patente 3] Solicitud de patente US nº 2009/0129055

[Documento de patente 4] Solicitud internacional nº WO 2006/068130

[Documento de patente 5] Solicitud de patente japonesa nº JP 2007-217456

[Documento de patente 6] Solicitud de patente japonesa nº JP 2009-046610

[Documento de patente 7] Solicitud internacional n.º WO 99/33934

[Documento de patente 8] Solicitud de patente japonesa n.º JP 2005-095514

[Documento de patente 9] Solicitud de patente japonesa n.º JP 2002-189080

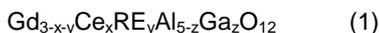
[Documento de patente 10] Solicitud de patente japonesa n.º JP 2001-4753

### Divulgación de la invención

Sin embargo, en la técnica del documento de patente 1, una longitud de onda de emisión pico es tan corta como no ser más larga de 350 nm y no coincide con la longitud de onda a la que el PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio presenta alta sensibilidad.

La presente invención se ha realizado considerando las circunstancias anteriores, y proporciona un cristal para un centelleador que puede aplicarse de manera adecuada a detectores de radiación, presenta una corta vida de fluorescencia y alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta un alto grado de resolución de energía.

5 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (1).



10 En la fórmula (1),  $0,003 \leq x \leq 0,15$ ,  $0 \leq y \leq 0,1$ ,  $2,5 \leq z \leq 3,5$ , y RE es al menos uno seleccionado de Y e Yb.

Según el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (1), si se añade Ga a un cristal de tipo granate que contiene Ce como elemento de emisión de luz, Ga, Al, y O como componentes esenciales, y uno de Y e Yb, puede hacerse que una longitud de onda de emisión pico de un componente de emisión de luz que se obtiene cuando se excita el monocristal con rayos  $\gamma$  y emite fluorescencia coincida con una longitud de onda a la que el PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio presenta alta sensibilidad. Además, si se fija el contenido de Ga en  $2,5 \leq z$  en la estructura de monocristal representada por la fórmula general (1), se optimiza la estructura de la banda de energía, y se acelera la transición de energía de un nivel de energía de  $\text{Gd}^{3+}$  a un nivel de energía de  $\text{Ce}^{3+}$ . Como resultado, se acorta la vida de fluorescencia, mediante lo cual disminuye el contenido de un componente de emisión de luz que presenta una vida larga, y aumenta la cantidad de luminiscencia. Además, el centelleador de monocristal presenta alta densidad y un alto grado de resolución de energía. Por consiguiente, puede realizarse un monocristal de tipo granate para un centelleador que puede aplicarse de manera adecuada a detectores de radiación, presenta una corta vida de fluorescencia y alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta un alto grado de resolución de energía.

25 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (2).



30 En la fórmula (2),  $0,0001 \leq a \leq 0,15$ ,  $0,1 < b \leq 3$ , y  $3 < c \leq 4,5$ .

Según el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (2), si se añade Ga a un cristal de tipo granate que contiene Ce como elemento de emisión de luz, Al y O como componentes esenciales, y Lu, puede hacerse que una longitud de onda de emisión pico de un componente de emisión de luz que se obtiene cuando se excita el monocristal con rayos  $\gamma$  y emite fluorescencia coincida con una longitud de onda a la que el PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio presenta alta sensibilidad. Además, si se fija el contenido de Ga en  $3 < c$  en la estructura de monocristal representada por la fórmula general (2), se optimiza la estructura de la banda de energía, y se acelera la transición de energía de un nivel de energía de  $\text{Gd}^{3+}$  a un nivel de energía de  $\text{Ce}^{3+}$ . Como resultado, se acorta la vida de fluorescencia, mediante lo cual disminuye el contenido de un componente de emisión de luz que presenta una vida larga, y aumenta la cantidad de luminiscencia. Además, el centelleador de monocristal presenta alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta un alto grado de resolución de energía. Particularmente, si el monocristal contiene Lu en un intervalo de  $0,1 < b \leq 3$ , puede obtenerse un monocristal de alta densidad. Por consiguiente, puede realizarse un monocristal de tipo granate para un centelleador que puede aplicarse de manera adecuada a detectores de radiación, presenta una corta vida de fluorescencia y alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta un alto grado de resolución de energía.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (3).



En la fórmula (3),  $0,0001 \leq p \leq 0,15$ ,  $0,5 \leq q \leq 3$ ,  $2 \leq r \leq 4$ , y RE' representa Y.

55 Según el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (3), si se añade Ga a un cristal de tipo granate que contiene Ce como elemento de emisión de luz, Al y O como componentes esenciales, e Y, puede hacerse que una longitud de onda de emisión pico de un componente de emisión de luz que se obtiene cuando se excita el monocristal con rayos  $\gamma$  y emite fluorescencia coincida con una longitud de onda a la que el PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio presenta alta sensibilidad. Además, si se fija el contenido de Ga en  $2 < r$  en la estructura de monocristal representada por la fórmula general (3), se optimiza la estructura de la banda de energía, y se acelera la transición de energía de un nivel de energía de  $\text{Gd}^{3+}$  a un nivel de energía de  $\text{Ce}^{3+}$ . Como resultado, se acorta la vida de fluorescencia, mediante lo cual disminuye el contenido de un componente de emisión de luz que presenta una vida larga, y aumenta la cantidad de luminiscencia. Además, el centelleador de monocristal presenta alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta un alto grado de resolución de energía. Por consiguiente, puede realizarse un monocristal de tipo granate para un centelleador que

puede aplicarse de manera adecuada a detectores de radiación, presenta una corta vida de fluorescencia y alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta un alto grado de resolución de energía.

5 Además, según la presente invención, se proporciona un detector de radiación que incluye un centelleador que está constituido por el monocristal de tipo granate para un centelleador según uno cualquiera de los aspectos primero, segundo y tercero de la presente invención y un receptor de luz que detecta la luminiscencia procedente del centelleador.

10 Según la presente invención, se proporciona un monocristal de tipo granate para un centelleador que puede aplicarse de manera adecuada a detectores de radiación, presenta alta densidad, emite una gran cantidad de luz, y presenta una corta vida de fluorescencia y un alto grado de resolución de energía.

### Breve descripción de los dibujos

15 Los objetos descritos anteriormente y otros objetos, características y ventajas se pondrán más claramente de manifiesto mediante las formas de realización preferidas descritas a continuación y los siguientes dibujos acompañados por las formas de realización.

20 la figura 1 es una vista que ilustra un ejemplo de un dispositivo para medir la cantidad de luminiscencia y el tiempo de extinción de fluorescencia en el momento en el que el monocristal de tipo granate para un centelleador de la presente invención se excita con rayos  $\gamma$ .

25 la figura 2 es una vista que muestra que la vida de la fluorescencia emitida cuando el monocristal de tipo granate para un centelleador de la presente invención se excita con rayos  $\gamma$  es corta, y que ilustra el principio que reduce el contenido de un componente de larga duración.

la figura 3 es una vista que muestra los espectros de excitación y emisión de un cristal de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente (*micro-pulling-down*).

30 la figura 4 es una vista que muestra los espectros de excitación y emisión de un cristal de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente.

35 la figura 5 es una vista que muestra un espectro de energía que se obtiene cuando se utiliza un cristal de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente se irradia con rayos  $\gamma$  procedentes de  $^{137}Cs$  y un tubo fotomultiplicador (PMT).

40 la figura 6 es una vista que muestra espectros de energía obtenidos adhiriendo  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$  a un tubo fotomultiplicador e irradiando el cristal con rayos de neutrones de  $^{252}Cf$ . Se confirmó un pico de neutrones, que se forma cuando un rayo de neutrones emitido por una reacción  $(n,\gamma)$  entre Gd contenido en  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$  y neutrones se absorben en  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$ .

la figura 7 es una vista que muestra los espectros de excitación y emisión de un cristal de  $Gd_{0,97}Lu_{2}Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente.

45 la figura 8 es una vista que muestra los espectros de excitación y emisión de un cristal de  $Gd_{0,97}Lu_{2}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente.

50 la figura 9 es una vista que muestra los espectros de excitación y emisión de un cristal de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente.

la figura 10 es una vista que muestra los espectros de excitación y emisión de un cristal de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Al_5O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente.

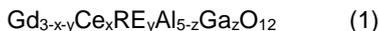
55 la figura 11 es una vista que muestra un espectro de energía que se obtiene cuando se utiliza un cristal de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$  preparado mediante un método de microtracción descendente se irradia con rayos  $\gamma$  procedentes de  $^{137}Cs$  y un tubo fotomultiplicador (PMT).

60 la figura 12 es una vista que muestra un espectro de energía obtenido adhiriendo  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$  a un tubo fotomultiplicador e irradiando el cristal con rayos de neutrones de  $^{252}Cf$ . Se confirmó un pico de neutrones, que se forma cuando un rayo de neutrones emitido por una reacción  $(n,\gamma)$  entre Gd contenido en  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$  y neutrones se absorben en  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

### Descripción de las formas de realización

65 Un primer monocristal de tipo granate para un centelleador está representado por la siguiente fórmula general (1).

## ES 2 599 727 T3



5 En la fórmula (1),  $0,003 \leq x \leq 0,15$ ,  $0 \leq y \leq 0,1$ , y  $2,5 \leq z \leq 3,5$ . RE representa al menos uno seleccionado de Y e Yb, y preferentemente representa Y.

Un segundo monocristal de tipo granate para un centelleador está representado por la siguiente fórmula general (2).



En la fórmula (2),  $0,0001 \leq a \leq 0,15$ ,  $0,1 < b \leq 3$ , y  $3 < c \leq 4,5$ .

Un tercer monocristal de tipo granate para un centelleador está representado por la siguiente fórmula general (3).



En la fórmula (3),  $0,0001 \leq p \leq 0,15$ ,  $0,5 \leq q \leq 3$ , y  $2 \leq r \leq 4$ . RE' representa Y.

20 Los cristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) pueden excitarse con rayos  $\gamma$  y pueden emitir fluorescencia al excitarse de esta manera. La longitud de onda de emisión pico de los mismos puede fijarse para que sea igual a o más larga de 460 nm e igual a o más corta de 700 nm, y puede fijarse más preferentemente para que sea igual a o más larga de 480 nm e igual a o más corta de 550 nm.

25 Si la cantidad en la composición de Ce en los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas generales (1) a (3) se fija de manera apropiada, se acelera la transición de energía de un nivel de energía de  $\text{Gd}^{3+}$  a un nivel de energía de  $\text{Ce}^{3+}$ . Por consiguiente, se acorta la vida de fluorescencia, mediante lo cual disminuye el contenido de un componente de emisión de luz de larga duración, y aumenta la cantidad de luminiscencia.

30 Específicamente, en el monocristal de tipo granate representado por la fórmula (1), x como concentración de Ce satisface  $0,003 \leq x \leq 0,15$ .

En el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula (2), a como concentración de Ce satisface  $0,0001 \leq a \leq 0,15$ , satisface preferentemente  $0,001 \leq a \leq 0,10$ , y satisface más preferentemente  $0,015 \leq a \leq 0,09$ .

35

En el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula (3), p como concentración de Ce satisface  $0,0001 \leq p \leq 0,15$ , satisface preferentemente  $0,001 \leq p \leq 0,10$ , y satisface más preferentemente  $0,015 \leq p \leq 0,09$ .

40

Si la cantidad en la composición de Ga en los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas generales (1) a (3) se fija de manera apropiada, se acelera la transición de energía de un nivel de energía de  $\text{Gd}^{3+}$  a un nivel de energía de  $\text{Ce}^{3+}$ . Por consiguiente, se acorta la vida de fluorescencia, mediante lo cual disminuye el contenido de un componente de emisión de luz de larga duración, y aumenta la cantidad de luminiscencia.

45

En el monocristal de tipo granate representado por la fórmula (1), z como concentración de Ga satisface  $2,5 \leq z \leq 3,5$ .

En el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula (2), c como concentración de Ga satisface  $3 < c \leq 4,5$ , y satisface preferentemente  $3 < c \leq 4,0$ .

50

En el monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula (3), r como concentración de Ga satisface  $2 \leq r \leq 4$ , y satisface preferentemente  $3 < r \leq 4$ .

55 La cantidad de fluorescencia que se emite cuando los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) se excitan con rayos  $\gamma$  es 20.000 fotones/MeV o más.

Además, si el monocristal de tipo granate representado por la fórmula general (1) se realiza en un monocristal que satisface  $0,003 \leq x \leq 0,15$  y  $2,5 \leq z \leq 3,5$  en la fórmula (1), la cantidad de fluorescencia emitida por la excitación con rayos  $\gamma$  puede ser de 40.000 fotones/MeV o más. Si se fija el límite inferior para que no sea mayor de 50.000 fotones/MeV, esto resulta práctico aunque el límite inferior no está particularmente limitado.

60

Si el monocristal de tipo granate representado por la fórmula (2) se realiza en un monocristal que satisface  $0,1 < b \leq 2,5$  y  $3 < c \leq 3,5$  en la fórmula (2), la cantidad de fluorescencia emitida desde el monocristal excitado con rayos  $\gamma$  puede ser de 35.000 fotones/MeV o más.

65

Además, si el monocristal de tipo granate representado por la fórmula (3) se realiza en un monocristal que satisface  $0,5 \leq q \leq 3$  y  $2 \leq r \leq 4$ , la cantidad de fluorescencia emitida desde el monocristal excitado con rayos  $\gamma$  puede ser de 25.000 fotones/MeV o más. Si el monocristal de tipo granate se realiza en un monocristal que satisface  $0,5 \leq q \leq 1,5$  y  $2,5 \leq r \leq 3,5$  en la fórmula (3), la cantidad de fluorescencia emitida mediante excitación por rayos  $\gamma$  puede ser de 35.000 fotones/MeV o más.

La cantidad de la luminiscencia procedente del monocristal de tipo granate de la presente invención se mide a 25°C utilizando un cristal que presenta un tamaño de  $\phi$  3 mm x 2 mm. La cantidad puede medirse utilizando, por ejemplo, un dispositivo de medición mostrado en la figura 1. En este dispositivo de medición, una fuente 11 de rayos  $\gamma$  de  $^{137}\text{Cs}$ , un centelleador 12 como muestra que va a medirse, y un tubo 14 fotomultiplicador están dispuestos en una caja 10 oscura. El centelleador 12 se fija físicamente al tubo 14 fotomultiplicador utilizando una cinta 13 de teflón y se adhiere ópticamente al tubo utilizando un adhesivo óptico o similar. El centelleador 12 se irradia con rayos  $\gamma$  de 622 keV procedente de la fuente 11 de rayos  $\gamma$  de  $^{137}\text{Cs}$ , y una salida de señal pulsada procedente del tubo 14 fotomultiplicador se introduce en un preamplificador 15 y un amplificador 16 de conformación de forma de onda de modo que experimente amplificación y conformación de forma de onda. La señal se introduce entonces en un analizador 17 multicanal, y se obtiene un espectro de energía formado mediante la excitación con rayo  $\gamma$  de  $^{137}\text{Cs}$  utilizando un ordenador 18 personal. Se compara la posición de un pico de absorción fotoeléctrica en el espectro de energía obtenido con Ce:LYSO (cantidad de luminiscencia: 33.000 fotones/MeV) como centelleador conocido, y se calcula finalmente la cantidad de luminiscencia considerando la sensibilidad a la longitud de onda del tubo 14 fotomultiplicador, respectivamente.

En este método de medición, se mide la cantidad de luminiscencia mediante un método de recuento por centelleo, y puede medirse la eficiencia de conversión fotoeléctrica con relación a la radiación. Por consiguiente, puede medirse la cantidad de luminiscencia que es única para un centelleador.

Los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) contienen Ga en un intervalo predeterminado. Por consiguiente, la vida de fluorescencia (tiempo de extinción de fluorescencia) de la fluorescencia emitida mediante excitación por rayos  $\gamma$  puede fijarse para que no sea más larga de 100 ns, preferentemente no más larga de 80 ns, y más preferentemente no más larga de 75 ns. Además, los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) contienen Ga en un intervalo predeterminado, puede reducirse notablemente el contenido de un componente de larga duración, y por ejemplo, puede reducirse la intensidad del componente de larga duración que presenta una vida de fluorescencia que supera los 100 ns para que sea de no más del 20% de la intensidad de todos los componentes de fluorescencia.

Puede suponerse que el motivo por el cual los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) pueden acortar una vida de fluorescencia y reducir notablemente el contenido de un componente de larga duración es el siguiente.

Generalmente, un cristal de tipo granate presenta una estructura cristalina cúbica representada por la fórmula química  $\text{C}_3\text{A}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$ , y se describe mediante la vista esquemática tal como la figura 2. En la estructura, C es un sitio dodecaédrico, A es un sitio octaédrico, D es un sitio tetraédrico, y cada sitio está rodeado por iones  $\text{O}^{2-}$ . Por ejemplo, el granate de gadolinio y aluminio constituido por Gd, Al y O se describe como  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Más generalmente, se describe simplemente como  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , y se sabe que el Gd se sitúa en el sitio dodecaédrico, Al se sitúa en los sitios octaédricos y tetraédricos. En el presente documento, se sabe que, por ejemplo, cuando el sitio de Al en  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se sustituye por Ga, Ga se dispone de manera aleatoria en los sitios octaédricos y tetraédricos. También se sabe que cuando el sitio de Gd se sustituye por un elemento de las tierras raras tal como Y, Lu o Yb, el elemento se dispone en los sitios dodecaédricos. Por ejemplo, cuando el sitio de Al en  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  se sustituye por Ga, cambia la red cristalina, y la constante de red cambia a 12,11 Å en  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y a 12,38 Å en  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . De esta manera, si el sitio de Al se sustituye por Ga, cambia la red cristalina, y como resultado, cambia el campo cristalino, y también cambia la estructura de la banda de energía.

En los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas generales (1) a (3), si se optimiza el contenido de Ga para la sustitución, se optimiza la estructura de la banda de energía, se acelera el fenómeno de transición de energía de un nivel de energía de  $\text{Gd}^{3+}$  a un nivel de energía de  $\text{Ce}^{3+}$ , y también se acelera la emisión de luz desde el nivel 4f5d de  $\text{Ce}^{3+}$ . Se considera que por este motivo, se acorta la vida de fluorescencia, y disminuye el contenido de un componente de larga duración.

En la presente invención, puede medirse el tiempo de extinción de la fluorescencia emitida mediante excitación por rayos  $\gamma$  utilizando, por ejemplo, el dispositivo de medición mostrado en la figura 1. Específicamente, el centelleador 12 se irradia con rayos  $\gamma$  procedentes de la fuente 11 de rayos  $\gamma$  de  $^{137}\text{Cs}$ , y se obtiene una salida de señal pulsada procedente del tubo 14 fotomultiplicador utilizando un osciloscopio 19 digital para analizar un componente provocando extinción de la fluorescencia. De esta manera, es posible calcular el tiempo de extinción de fluorescencia de los componentes respectivos provocando extinción de la fluorescencia, y la razón de la intensidad de los componentes respectivos provocando extinción de la fluorescencia para la intensidad de todos los

componentes que presentan vida de fluorescencia.

Los monocristales de tipo granate según las fórmulas (1) a (3) pueden realizarse en cristales de alta densidad.

5 Específicamente, la densidad del cristal de tipo granate representado por la fórmula (1) puede estar en un intervalo de  $6,5 \text{ g/cm}^3$  a  $7,1 \text{ g/cm}^3$ .

Además, la densidad del cristal de tipo granate representado por la fórmula (2) puede estar en un intervalo de  $6,7 \text{ g/cm}^3$  a  $7,8 \text{ g/cm}^3$ .

10 Además, la densidad del cristal de tipo granate representado por la fórmula (3) puede estar en un intervalo de  $5,3 \text{ g/cm}^3$  a  $6,6 \text{ g/cm}^3$ .

15 A continuación, se describirá un método de producción del monocristal de tipo granate de la presente invención más adelante. En cualquier método de producción de cristales compuestos de cualquier modo, puede usarse una materia prima de óxido como material de partida en general. Sin embargo, cuando se utiliza el cristal como cristal para un centelleador, es particularmente preferible utilizar materias primas de alta pureza que presenten una pureza del 99,99% o mayor (4 N o más). Estos materiales de partida se utilizan pesándose y mezclándose de tal manera que se obtenga una composición deseada en el momento que forman una masa fundida. Además, es particularmente  
20 preferible que la cantidad de impurezas distintas a la composición deseada sea tan pequeña como sea posible (por ejemplo, de no más de 1 ppm) en estas materias primas. Particularmente, es preferido utilizar una materia prima que no contenga un elemento (por ejemplo, Tb) del que se observa emisión de luz alrededor de la longitud de onda de emisión en la medida de lo posible.

25 Resulta preferido que el cristal crezca en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, Ar,  $\text{N}_2$  o He). También resulta preferido utilizar gas mixto que contiene gas inerte (por ejemplo, Ar,  $\text{N}_2$  o He) y gas oxígeno. En este caso, cuando se permite que el cristal crezca en la atmósfera de gas mixto, es preferible fijar una presión parcial de oxígeno que no sea mayor del 2% de modo que se impida la oxidación de un crisol. Además, en un procedimiento posterior tal como recocido realizado después del crecimiento cristalino, puede utilizarse gas oxígeno, gas inerte (por ejemplo, Ar,  $\text{N}_2$  o He) y gas mixto que contiene gas inerte (por ejemplo, Ar,  $\text{N}_2$  o He) y gas oxígeno. Cuando se utiliza el gas mixto, la presión parcial de oxígeno no se limita a un valor que no es mayor del 2%, y puede utilizarse gas mixto  
30 mezclado a cualquier razón en la que la presión parcial de oxígeno es de desde el 0% hasta el 100%.

35 Los ejemplos del método de producción del monocristal de tipo granate de la presente invención incluyen un método de microtracción descendente, método de Czochralski (método de tracción ascendente), método de Bridgman, un método de fusión por zonas, de crecimiento con alimentación de película definida por el borde (método EFG), y un método de sinterización en prensa isostática caliente, pero el método no se limita a estos.

40 Los ejemplos de materiales que pueden utilizarse para un crisol y un calentador posterior incluyen platino, iridio, rodio, renio, y una aleación de estos.

Para producir el cristal para un centelleador, también pueden utilizarse un oscilador de alta frecuencia, un calentador de condensación y un calentador de resistencia.

45 Entre los métodos de producción del monocristal de tipo granate de la presente invención, se describirá más adelante el método de producción de cristales que utiliza un método de microtracción descendente como ejemplo del método de producción de un cristal para un centelleador, pero la presente invención no se limita al mismo.

50 El método de microtracción descendente puede implementarse utilizando un aparato de microtracción descendente que controla la atmósfera mediante calentamiento por inducción de alta frecuencia. El aparato de microtracción descendente es un aparato de producción de monocristales que incluye un crisol, una herramienta de contención de simiente que contiene una simiente que va a ponerse en contacto con una masa fundida que fluye al exterior desde un orificio fino situado en la parte inferior del crisol, un mecanismo móvil que mueve hacia abajo la herramienta de contención de simiente, un dispositivo que controla la velocidad de movimiento del mecanismo móvil, y una unidad de calentamiento por inducción que calienta el crisol. Según este aparato de producción de monocristales, se forma una interfase sólido-líquido justo debajo del crisol, y se mueve hacia abajo el cristal simiente, mediante lo cual puede prepararse un cristal.

60 En el aparato de microtracción descendente, el crisol está compuesto por carbono, platino, iridio, rodio, renio, o una aleación de estos. Además, en la periferia exterior de la parte inferior del crisol, se dispone un calentador posterior que es un elemento de calentamiento formado por carbono, platino, iridio, rodio, renio, o una aleación de éstos. Se ajusta la cantidad de calor generado ajustando la salida del crisol y la unidad de calentamiento por inducción del calentador posterior, mediante lo cual es posible controlar la temperatura y distribución de la zona del límite sólido-líquido de la masa fundida extraída del orificio fino situado en la parte inferior del crisol.

65 El aparato de microtracción descendente del tipo de control de la atmósfera emplea acero inoxidable (SUS) como

material de la cámara y cuarzo como material de la ventana, e incluye una bomba giratoria para hacer que sea posible controlar la atmósfera. Es un aparato en el que puede fijarse el grado de vacío para que no sea mayor de 0,13 Pa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) antes de la sustitución del gas. Además, en la cámara del mismo, pueden introducirse gas Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y similares mediante un caudalímetro de gas adicional, a una velocidad de flujo ajustada con precisión.

Utilizando el aparato, la materia prima preparada mediante el método descrito anteriormente se pone en el crisol, se evacua el aire del interior del horno para crear un alto grado de estado de vacío, y se introduce en el horno gas Ar o un gas mixto que contiene gas Ar y gas O<sub>2</sub>. De esta manera, se forma en el interior del horno una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de una baja presión parcial de oxígeno, y se aplica lentamente potencia de alta frecuencia al serpentín de calentamiento por inducción de alta frecuencia para calentar el crisol, mediante lo cual se funde por completo la materia prima en el crisol.

A continuación, el cristal simiente se eleva lentamente a una velocidad predeterminada, y el extremo delantero del mismo se pone en contacto con el orificio fino de la parte inferior del crisol y se permite que se adapte suficientemente al orificio. Después de eso, mientras se ajusta la temperatura de la masa fundida, se hace descender un vástago de tracción descendente para permitir que crezca el cristal.

Como cristal simiente, es preferible utilizar materiales que son equivalentes al objeto del crecimiento cristalino o presentan una estructura y composición próximas a las del objeto, pero la presente invención no se limita a estos. También es preferible utilizar un cristal simiente que presenta orientación definida.

En el punto en el tiempo en el que se cristalizan todos los materiales preparados y se agota la masa fundida, termina el crecimiento cristalino. Mientras tanto, con el fin de mantener de manera uniforme la composición y el alargamiento del cristal, puede emplearse un instrumento para cargar de manera continua la materia prima.

Los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) también presentan las ventajas de que el punto de fusión de los mismos es bajo y se producen fácilmente monocristales en grandes cantidades. Específicamente, el punto de fusión de los monocristales de tipo granate representados por las fórmulas (1) a (3) puede estar en un intervalo de 1.700°C a 1.900°C. Por ejemplo, el punto de fusión de Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> es de 1.980°C y 1.930°C, respectivamente, que es una temperatura alta. Sin embargo, puesto que el punto de fusión del monocristal de la presente invención es bajo, es posible reducir el daño a un material aislante y el daño a un crisol cuando se utiliza el crisol para preparar cristales. También es posible obtener un efecto de reducción de la evaporación de óxido de galio como elemento constitutivo. Además, si z en la fórmula (1) es 3 o mayor, c en la fórmula (2) es mayor de 3, y r en la fórmula (3) es 3 o mayor, esto es preferible puesto que puede realizarse la producción en serie de manera más industrial.

Como otro ejemplo del método de producción del monocristal de tipo granate de la presente invención, se ejemplifica un método de preparación de cerámicas transparentes utilizando un aparato de sinterización en prensa isostática caliente. En este método, en primer lugar, las materias primas en polvo respectivas se ponen en un crisol de alúmina, se pone una tapa de alúmina sobre el crisol, y luego se sinterizan temporalmente los materiales durante 2 horas a 1.500°C. El polvo centelleador que se ha sometido a enfriamiento, lavado con agua pura y secado se pulveriza con un molino de bolas durante 24 horas, obteniéndose de ese modo un polvo centelleador pulverizado que presenta un tamaño de partícula de 1 μm a 2 μm. Después de eso, se añade el 5% en peso de agua pura al polvo pulverizado y se realiza moldeado en prensa uniaxial a una presión de 500 kg/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, se realiza prensado isostático en frío con la aplicación de una presión de 3 ton/cm<sup>2</sup>, obteniéndose de ese modo un material moldeado que presenta una densidad de aproximadamente el 64% de la densidad teórica. El material moldeado obtenido se pone en una gaceta, se pone una tapa sobre la gaceta, y se realiza sinterización primaria durante 3 horas a 1.750°C, obteniéndose de ese modo un producto sinterizado que presenta una densidad del 98,5% o mayor de la densidad teórica.

En la presente memoria, cuando se realiza la sinterización en una atmósfera de hidrógeno, nitrógeno o argón, es preferible utilizar una gaceta de alúmina como gaceta, y cuando se realiza la sinterización a vacío, es preferible utilizar nitruro de boro. De esta manera, puede obtenerse de manera eficiente un monocristal de tipo granate deseado.

Resulta preferido que se eleve la temperatura a una velocidad de 50°C/h desde 1.350°C. De esta manera, puede obtenerse un producto sinterizado uniforme que presenta una alta densidad.

Después de eso, finalmente, se realiza la sinterización en prensa isostática caliente en las condiciones de 1.550°C, 3 horas y 1.000 atm. De esta manera, puede obtenerse un producto sinterizado que presenta la misma densidad que la densidad teórica.

El monocristal de tipo granate de la presente invención es un cristal para un centelleador. Si se combina con un receptor de luz, el cristal puede utilizarse como detector de radiación. Además, el cristal puede utilizarse en un aparato de examen radiológico que se caracteriza por que incluye esos detectores de radiación como detectores de radiación. Los ejemplos del aparato de examen radiológico incluyen PET, tomografía computerizada de emisión de

fotón único (SPECT) y TC.

5 Cuando se excita con radiación, el monocristal de tipo granate de la presente invención puede emitir luz a una longitud de onda de emisión pico igual a o más larga de 460 nm y igual a o más corta de 700 nm. Por consiguiente, la longitud de onda de emisión del mismo puede hacerse coincidir con la longitud de onda a la que el PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio presenta alta sensibilidad. Además, la cantidad de luminiscencia en este momento es grande, de modo que es posible realizar un detector de radiación que presenta un alto grado de resolución de posición y alta relación señal-ruido.

10 Además, el monocristal de tipo granate de la presente invención emite la luz de un componente de fluorescencia que presenta una vida de fluorescencia (tiempo de extinción de fluorescencia) no más larga de 100 ns, y puede hacer que la intensidad de un componente de larga duración que presenta una vida de fluorescencia que supera los 100 ns no sea de más del 20% de la intensidad de todos los componentes de fluorescencia. Por consiguiente, con el detector de radiación que incluye el monocristal de tipo granate de la presente invención, lleva un corto tiempo tomar  
15 muestras de medición de fluorescencia, y se obtiene una alta resolución temporal, es decir, puede reducirse el intervalo de toma de muestras.

Además, con el monocristal de tipo granate de la presente invención, puede fijarse la resolución de energía a 662 KeV para que no sea mayor del 10%. Por consiguiente, con el detector de radiación que incluye el monocristal de tipo granate de la presente invención, puede detectarse radiación con una alta precisión.  
20

Además, el monocristal de tipo granate de la presente invención presenta alta densidad. Por consiguiente, un detector de alta sensibilidad puede estar constituido por el cristal, y puede reducirse el tamaño del aparato.

25 En el monocristal de tipo granate representado por la fórmula (1), se emplea un intervalo de  $0 \leq y \leq 0,1$  en la fórmula (1), y no está incluido Lu en la fórmula (3). Por consiguiente, puede disminuir la radiactividad natural de Lu. Por consiguiente, si se utiliza el monocristal de tipo granate representado por la fórmula (1) o (3), se obtienen las ventajas de que es posible reducir el fondo y obtener un detector de radiación que presenta una mayor precisión.

30 Tal como se ha descrito anteriormente, el monocristal de tipo granate de la presente invención emite una gran cantidad de luz, presenta un alto grado de resolución de energía y alta densidad, y emite luz de vida corta. Por tanto, con un detector de radiación que incluye el monocristal de tipo granate de la presente invención, se detecta radiación a una alta velocidad de respuesta.

35 Se han descrito anteriormente las formas de realización de la presente invención. Sin embargo, las formas de realización son ejemplos de la presente invención, y pueden utilizarse diversas constituciones distintas a las anteriores.

### Ejemplos

40 A continuación en la presente memoria, se describirán en detalle ejemplos específicos de la presente invención haciendo referencia a los dibujos, pero la presente invención no se limita a los mismos. Además, en los siguientes ejemplos, se describe la concentración de Ce como una concentración en un cristal específico o como una concentración en una masa fundida (cargada). Sin embargo, en los ejemplos respectivos, existe una relación en la  
45 que la concentración en el momento de la carga es de aproximadamente 1 a 10 con respecto a 1 como concentración en un cristal.

#### (Ejemplo A1 - no según la invención)

50 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,997}Ce_{0,003}Ga_{2,2}Al_{2,8}O_{12}$ .

#### (Ejemplo A2)

55 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,997}Ce_{0,003}Ga_3Al_2O_{12}$ .

#### (Ejemplo A3)

60 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$ .

#### (Ejemplo A4)

65 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,85}Ce_{0,15}Ga_3Al_2O_{12}$ .

**(Ejemplo A5 - no según la invención)**

5 Mediante un método de sinterización en prensa isostática caliente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$ .

**(Ejemplo A6 - no según la invención)**

10 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_4Al_1O_{12}$ . El punto de fusión del mismo era de 1.890°C que es menor que el de  $Lu_3Al_5O_{12}$  o  $Y_3Al_5O_{12}$ .

**(Ejemplo A7)**

15 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,87}Y_{0,1}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo A1)**

20 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo A2)**

25 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,994}Ce_{0,006}Al_4Ga_1O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo A3)**

30 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_5O_{12}$ .

35 Se procesaron los cristales obtenidos en los ejemplos comparativos A1 a A3 y los ejemplos A1 a A7 y se pulieron para presentar un tamaño de  $\phi$  3 mm x 2 mm, y se evaluaron las propiedades como centelleador de cada uno de los cristales. Además, se midieron los espectros de excitación y emisión de los cristales obtenidos en los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante un método de fotoluminiscencia. Específicamente, se obtuvieron los perfiles mostrados en las figuras 3 y 4 utilizando un espectrofotofluorómetro. La figura 3 muestra los espectros de excitación y emisión obtenidos en el ejemplo 3, y la figura 4 muestra los espectros de excitación y emisión obtenidos en el ejemplo comparativo A1. En las figuras 3 y 4, las abscisas indican la longitud de onda de emisión (nm), y las ordenadas indican la longitud de onda de excitación (nm).

40 Además, se irradiaron los cristales con rayos  $\gamma$  procedentes de  $^{137}Cs$ , y se midieron el tiempo de extinción de fluorescencia y la cantidad de luminiscencia. Para medir la cantidad de luminiscencia, se comparó la posición de un pico de absorción fotoeléctrica en el espectro de energía obtenido con Ce:LYSO (cantidad de luminiscencia: 33.000 fotones/MeV) como centelleador conocido, y se calculó la cantidad de luminiscencia considerando la sensibilidad a la longitud de onda del tubo fotomultiplicador, respectivamente. Se realizó la medición a 25°C.

45 En las tablas 1 y 2, se resumen diversas propiedades de los cristales obtenidos en los ejemplos A1 a A7 y los ejemplos comparativos A1 a A3.

50

[Tabla 1]

	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Longitud de onda de emisión pico (nm)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con rayos $\gamma$ (ns)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con ultravioleta a 250 nm (longitud de onda de emisión de 530 nm) (ns)	Cantidad de luminiscencia en el momento de la excitación con rayos $\gamma$ (fotón/MeV)
(Ejemplo A1) $Gd_{2,997}Ce_{0,003}Ga_{2,2}Al_{2,8}O_{12}$	6,4	535	95,7	97,7 (87%) 205 (13%)	36.000
(Ejemplo A2) $Gd_{2,997}Ce_{0,003}Ga_3Al_2O_{12}$	6,6	520	71,2	72 (96%) 385 (4%)	40.000
(Ejemplo A3) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$	6,6	520	71,1	69 (100%)	46.000
(Ejemplo A4) $Gd_{2,85}Ce_{0,15}Ga_3Al_2O_{12}$	6,6	520	63	9 (8%) 55 (92%)	42.000
(Ejemplo A5) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$	6,6	520	68 (95%) 151 (5%)	63 (95%) 255 (5%)	23.000
(Ejemplo A6) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_4Al_1O_{12}$	6,9	515	49 (85%) 256 (15%)	52 (85%) 12 (15%)	20.000
(Ejemplo A7) $Gd_{2,87}Y_{0,1}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$	6,6	520	68	65 (100%)	43.000

[Tabla 2]

5

	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Longitud de onda de emisión pico (nm)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con rayos $\gamma$ (ns)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con ultravioleta a 250 nm (longitud de onda de emisión de 530 nm) (ns)	Cantidad de luminiscencia en el momento de la excitación con rayos $\gamma$ (fotón/MeV)
(Ejemplo comparativo A1) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$	6,0	540	-	78 (82%) 300 (18%)	500
(Ejemplo comparativo A2) $Gd_{2,994}Ce_{0,006}Al_4Ga_1O_{12}$	6,2	540	266	85,3 (85%) 277 (15%)	15.000
(Ejemplo comparativo A3) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_5O_{12}$	7,1	-	-	-	0

10

Tal como se muestra en la figura 3, en los cristales obtenidos en el ejemplo A3, un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  era extremadamente débil. Por otra parte, tal como se muestra en la figura 4, en el cristal del ejemplo comparativo A1, se confirmó un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm, y se confirmó un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 312 nm.

15

Además, tal como se muestra en los ejemplos A2 a A4 de la tabla 1, a medida que aumentó la concentración de Ce, se acortó la vida de fluorescencia. El contenido de un componente de larga duración de 385 ns confirmado en el ejemplo A2 disminuyó a medida que aumentó la concentración de Ce. Se considera que se genera el componente de larga duración como resultado de la transición de energía de un nivel de energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ , y se considera que a medida que aumenta la concentración de Ce, se intensifica la probabilidad de una transición de energía, mediante lo cual disminuye el contenido de un componente de larga duración. Además, también aumentó la cantidad de luminiscencia y se volvió máxima en el cristal del ejemplo A3. A partir de estos resultados de medición, es posible confirmar la aparición de un fenómeno de transición de energía de un nivel de

20

energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ .

Además, para los cristales del ejemplo A3 y los ejemplos comparativos A1 y A2, se midió la vida de fluorescencia (tiempo de extinción de fluorescencia) respectivamente con respecto a la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm y la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 312 nm, a partir de una curva de extinción de fluorescencia observada mediante fotoluminiscencia. Se muestran los resultados en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 450 nm Longitud de onda de emisión de 530 nm	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 250 nm Longitud de onda de emisión de 530 nm	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 250 nm Longitud de onda de emisión de 312 nm
(Ejemplo comparativo A1) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$	64 ns (100%)	78 ns (82%) 380 ns (18%)	24 $\mu$ s (15%) 235 $\mu$ s (85%)
(Ejemplo comparativo A2) $Gd_{2,994}Ce_{0,006}Al_4Ga_1O_{12}$	61 ns (100%)	85,3 ns (85%) 277 ns (15%)	137 $\mu$ s (100%)
(Ejemplo A3) $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$	51 ns (100%)	69 ns (100%)	1,4 $\mu$ s (72%) 10 $\mu$ s (28%)

Tal como se muestra en la tabla 3, cuando se excitó directamente la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm con la longitud de onda de excitación de 450 nm, se observó una vida de fluorescencia de 44 ns a 55 ns, aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. Además, cuando se excitó la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  con la longitud de onda de excitación de 250 nm que es la longitud de onda de excitación de la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$ , aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. Además, en los ejemplos comparativos A1 y A2, se confirmó un componente de larga duración que presenta una vida de aproximadamente 300 ns, pero no se confirmó un componente de larga duración en el ejemplo A3. Cuando se excitó la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  a una longitud de onda de emisión de 312 nm con una longitud de onda de 250 nm, se obtuvo una vida de fluorescencia de varios  $\mu$ s a 235  $\mu$ s, aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. A partir de los resultados de medición anteriores, es posible confirmar la aparición de un fenómeno de transición de energía de un nivel de energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ .

También se irradiaron los cristales obtenidos en el ejemplo A3 con rayos  $\gamma$  procedentes de  $^{137}Cs$ , y se midió un espectro de energía de los mismos utilizando un PMT. Se muestra el resultado en la figura 5. La resolución energética del mismo era del 3,6%.

La figura 6 muestra un espectro de energía obtenido adhiriendo los cristales obtenidos en el ejemplo A3 a un tubo fotomultiplicador utilizando un adhesivo óptico e irradiando el cristal con rayos de neutrones procedente de  $^{252}Cf$ . Se confirmó un pico de neutrones, que se forma cuando un rayo de neutrones emitido por una reacción ( $n,\gamma$ ) entre Gd contenido en  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$  y un neutrón se absorbe en  $Gd_{2,97}Ce_{0,03}Ga_3Al_2O_{12}$ .

Tal como se describió anteriormente, se descubrió que si se optimizan la concentración de Ga concentración y la concentración de Ce en el cristal de tipo granate activado por cerio representado por la fórmula (1), el cristal puede emitir una gran cantidad de luz, presentar un alto grado de resolución de energía, y puede reducir el tiempo de extinción de fluorescencia y el contenido de un componente de larga duración. Además, al presentar una longitud de onda de emisión pico alrededor de 460 nm a 550 nm, el cristal es adecuado para combinarse con un receptor de luz de un PD o Si-PM constituido por un semiconductor de silicio que muestra alta sensibilidad a una longitud de onda de 460 nm a 700 nm. También se encontró que la vida de fluorescencia del cristal es de aproximadamente 30 ns a 95 ns y el cristal es extremadamente excelente como material centelleador.

Todos los cristales obtenidos en los ejemplos A1 a A4, A6, y A7 y los ejemplos comparativos A2 y A3 eran monocristales transparentes, el cristal del ejemplo A5 era una cerámica transparente, y el cristal del ejemplo comparativo A1 era un policristal opaco.

**(Ejemplo B1)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{0,97}Lu_{2}Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo B2)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Lu}_{2,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ga}_{3,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo B3 - no según la invención)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Gd}_{0,97}\text{Lu}_{2}\text{Ce}_{0,03}\text{Ga}_{2,2}\text{Al}_{2,8}\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo B4 - no según la invención)**

Mediante un método de sinterización en prensa isostática caliente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Gd}_{0,97}\text{Lu}_{2}\text{Ce}_{0,03}\text{Ga}_{3,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo B5 - no según la invención)**

Mediante un método de sinterización en prensa isostática caliente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Lu}_{2,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ga}_{3,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo B1)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Lu}_{2,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo B2)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Lu}_{2,97}\text{Ce}_{0,03}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo B3)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Gd}_{0,97}\text{Lu}_{2}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo B4)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Gd}_{0,97}\text{Lu}_{2}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo B5)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $\text{Gd}_{0,97}\text{Lu}_{2}\text{Ce}_{0,03}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .

Se procesaron los monocristales obtenidos en los ejemplos B1 a B5 y los ejemplos comparativos B1 a B5 y se pulieron para presentar un tamaño de  $\phi$  3 mm x 2 mm, y se evaluaron las propiedades como centelleador de cada uno de los cristales. Además, se midieron los espectros de excitación y emisión de los cristales obtenidos en los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante un método de fotoluminiscencia. Específicamente, se obtuvieron los perfiles mostrados en las figuras 7 y 8 utilizando un espectrofotofluorómetro. La figura 7 muestra los espectros de excitación y emisión obtenidos en el ejemplo B1, y la figura 8 muestra los espectros de excitación y emisión obtenidos en el ejemplo comparativo B3. En las figuras 7 y 8, las abscisas indican la longitud de onda de emisión (nm), y las ordenadas indican la longitud de onda de excitación (nm).

Además, se irradiaron los cristales con rayos  $\gamma$  desde  $^{137}\text{Cs}$ , y se midieron el tiempo de extinción de fluorescencia y la cantidad de luminiscencia. Para medir la cantidad de luminiscencia, se comparó la posición de un pico de absorción fotoeléctrica en el espectro de energía obtenido con Ce:LYSO (cantidad de luminiscencia: 33.000 fotones/MeV) como centelleador conocido, y se calculó la cantidad de luminiscencia considerando la sensibilidad a la longitud de onda del tubo fotomultiplicador respectivamente. Se realizó la medición a 25°C.

En las tablas 4 y 5 se resumen diversas propiedades de los cristales obtenidos en los ejemplos B1 a B5 y los ejemplos comparativos B1 a B5.

[Tabla 4]

	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Longitud de onda de emisión pico (nm)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con rayos $\gamma$ (ns)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con ultravioleta a 250 nm (longitud de onda de emisión de 530 nm) (ns)	Cantidad de luminiscencia en el momento de la excitación con rayos $\gamma$ (fotón/MeV)
(Ejemplo B1) Gd <sub>0,97</sub> Lu <sub>2</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	7,1	500	43	7 (3%) 39 (97%)	36.000
(Ejemplo B2) Lu <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	7,4	480	46	43	20.000
(Ejemplo B3) Gd <sub>0,97</sub> Lu <sub>2</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>2,2</sub> Al <sub>2,8</sub> O <sub>12</sub>	6,9	510	76	62,6 (88%) 235 (12%)	20.000
(Ejemplo B4) Gd <sub>0,97</sub> Lu <sub>2</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	7,1	500	43	9 (17%) 45 (83%)	28.000
(Ejemplo B5) Lu <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	7,4	480	49 (87%) 256 (13%)	42 (85%) 455 (11%)	20.000

[Tabla 5]

5

	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Longitud de onda de emisión pico (nm)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con rayos $\gamma$ (ns)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con ultravioleta a 250 nm (longitud de onda de emisión de 530 nm) (ns)	Cantidad de luminiscencia en el momento de la excitación con rayos $\gamma$ (fotón/MeV)
(Ejemplo comparativo B1) Lu <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	6,7	480	43	78 (90%) 350 (10%)	9.000
(Ejemplo comparativo B2) Lu <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	7,8	-	46	-	0
(Ejemplo comparativo B3) Gd <sub>0,97</sub> Lu <sub>2</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	6,2	535	76	71 (90%) 360 (10%)	3.000
(Ejemplo comparativo B4) Gd <sub>0,97</sub> Lu <sub>2</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>4</sub> Ga <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	6,5	525	43	63 (87%) 316 (13%)	5.000
(Ejemplo comparativo B5) Gd <sub>0,97</sub> Lu <sub>2</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	7,3	-	49 (87%) 256 (13%)	-	0

10 Tal como se muestra en la figura 7, en los cristales obtenidos en el ejemplo B1, un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f4f de Gd<sup>3+</sup> era extremadamente débil. Por otra parte, tal como se muestra en la figura 8, en el cristal del ejemplo comparativo B3, se confirmó un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f5d de Ce<sup>3+</sup> alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm, y se confirmó un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f4f de Gd<sup>3+</sup> alrededor de la longitud de onda de emisión de 312 nm.

15 Además, para los cristales del ejemplo B1 y los ejemplos comparativos B3 y B4, se midió la vida de fluorescencia (tiempo de extinción de fluorescencia) respectivamente con respecto a la emisión desde el nivel 4f5d de Ce<sup>3+</sup> alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm y la emisión desde el nivel 4f4f de Gd<sup>3+</sup> alrededor de la longitud de onda de emisión de 312 nm, a partir de una curva de extinción de fluorescencia observada mediante fotoluminiscencia. Se muestran los resultados en la tabla 6.

[Tabla 6]

	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 450 nm Longitud de onda de emisión de 530 nm	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 250 nm Longitud de onda de emisión de 530 nm	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 250 nm Longitud de onda de emisión de 312 nm
(Ejemplo comparativo B3) $Gd_{0,97}Lu_2Ce_{0,03}Al_5O_{12}$	55 ns (100%)	71 ns (90%) 360 ns (10%)	11 $\mu$ s (35%) 106 $\mu$ s (65%)
(Ejemplo comparativo B4) $Gd_{0,97}Lu_2Ce_{0,03}Ga_1Al_4O_{12}$	54 ns (100%)	63 ns (87%) 316 ns (13%)	8 $\mu$ s (67%) 121 $\mu$ s (33%)
(Ejemplo B1) $Gd_{0,97}Lu_2Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$	37 ns (100%)	7 ns (3%) 39 ns (97%)	1,5 $\mu$ s (72%) 9,6 $\mu$ s (28%)

5 Tal como se muestra en la tabla 6, cuando se excitó directamente la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  alrededor de 530 nm con la longitud de onda de excitación de 450 nm, se observó una vida de fluorescencia de 44 ns a 55 ns, aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. Además, cuando se excitó la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  con la longitud de onda de excitación de 250 nm que es la longitud de onda de excitación de la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$ , aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. Además, en los ejemplos comparativos B3 y B4, se confirmó un componente de larga duración que presenta una vida de aproximadamente 300 ns, pero no se confirmó un componente de larga duración en el ejemplo B1. Cuando la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  a una longitud de onda de emisión de 312 nm con una longitud de onda de 250 nm, se obtuvo una vida de fluorescencia de varios  $\mu$ s a 121  $\mu$ s, aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. A partir de los resultados anteriores, es posible confirmar la aparición de un fenómeno de transición de energía de un nivel de energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ .

15 Tal como se describió anteriormente, se descubrió que si se optimizan la concentración de Ga y la concentración de Ce en el cristal de tipo granate activado por cerio representado por la fórmula (2), el cristal puede emitir una gran cantidad de luz y puede reducir el tiempo de extinción de fluorescencia y el contenido de un componente de larga duración. Además, al presentar una longitud de onda de emisión pico de luminiscencia a alrededor de 450 nm a 550 nm, el cristal es adecuado para combinarse con un receptor de luz de un PD, Si-PM, o similar constituido por un semiconductor de silicio que muestra alta sensibilidad a una longitud de onda de 400 nm a 700 nm. También se encontró que la vida de fluorescencia del cristal es de aproximadamente 30 ns a 95 ns y el cristal es extremadamente excelente como material centelleador.

25 Todos los cristales obtenidos en los ejemplos B1 a B3 y los ejemplos comparativos B1 y B5 eran monocristales transparentes, y los cristales de los ejemplos comparativos B4 y B5 eran cerámicas transparentes.

**(Ejemplo C1)**

30 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo C2)**

35 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,997}Y_1Ce_{0,003}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo C3)**

40 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,85}Y_1Ce_{0,15}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo C4)**

45 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_4Al_1O_{12}$ .

**(Ejemplo C5)**

50 Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_1Y_{1,97}Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_3O_{12}$ .

**(Ejemplo C6)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_{1,97}Ce_{0,03}Ga_4Al_1O_{12}$ .

**(Ejemplo C7)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Y_{2,97}Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo C8)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,997}Y_1Ce_{0,03}Ga_{2,2}Al_{2,8}O_{12}$ .

**(Ejemplo C9 - no según la invención)**

Mediante un método de sinterización en prensa isostática caliente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo C10 - no según la invención)**

Mediante un método de sinterización en prensa isostática caliente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Y_{2,97}Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo C1)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo C2)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Y_{2,97}Ce_{0,03}Ga_5O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo C3)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Al_5O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo C4)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Al_4Ga_1O_{12}$ .

**(Ejemplo comparativo C5)**

Mediante un método de microtracción descendente, se preparó un cristal de tipo granate representado por una composición de  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_5O_{12}$ .

Se procesaron los monocristales obtenidos en los ejemplos C1 a C10 y los ejemplos comparativos C1 a 5 y se pulieron para presentar un tamaño de  $\phi$  3 mm x 2 mm, y se evaluaron las propiedades como centelleador de cada uno de los cristales. Además, se midieron los espectros de excitación y emisión de los cristales obtenidos en los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante un método de fotoluminiscencia. Específicamente, se obtuvieron los perfiles mostrados en las figuras 9 y 10 utilizando un espectrofotofluorómetro. La figura 9 muestra los espectros de excitación y emisión obtenidos en el ejemplo C1, y la figura 10 muestra los espectros de excitación y emisión de los cristales obtenidos en el ejemplo comparativo C3. En las figuras 9 y 10, las abscisas indican la longitud de onda de emisión (nm), y las ordenadas indican la longitud de onda de excitación (nm). Además, se irradiaron los cristales con rayos  $\gamma$  procedentes de  $^{137}Cs$ , y se midieron el tiempo de extinción de fluorescencia y la cantidad de luminiscencia. Para medir la cantidad de luminiscencia, se comparó la posición de un pico de absorción fotoeléctrica en el espectro de energía obtenido con Ce:LYSO (cantidad de luminiscencia: 33.000 fotones/MeV) como centelleador conocido, y se calculó la cantidad de luminiscencia considerando la sensibilidad a la longitud de onda del tubo fotomultiplicador respectivamente. Se realizó la medición a 25°C.

En las tablas 7 y 8 se resumen diversas propiedades de los cristales obtenidos en los ejemplos C1 a C10 y los ejemplos comparativos C1 a C5.

[Tabla 7]

	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Longitud de onda de emisión pico (nm)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con rayos $\gamma$ (ns)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con ultravioleta a 250 nm (longitud de onda de emisión de 530 nm) (ns)	Cantidad de luminiscencia en el momento de la excitación con rayos $\gamma$ (fotón/MeV)
(Ejemplo C1) Gd <sub>1,97</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	6,5	520	55 (84%) 11 (16%)	5 (5%) 49 (95%)	36.000
(Ejemplo C2) Gd <sub>1,997</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,003</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	6,5	520	56 (92%) 240 (8%)	51 (89%) 120 (11%)	42.000
(Ejemplo C3) Gd <sub>1,85</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,15</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	6,5	520	50	8 (8%) 45 (92%)	48.000
(Ejemplo C4) Gd <sub>1,97</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	6,6	510	61 (87%) 23 (13%)	20 (15%) 58 (85%)	40.000
(Ejemplo C5) Gd <sub>1</sub> Y <sub>1,97</sub> Ce <sub>0,3</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	5,3	520	54	5 (5%) 48 (95%)	33.000
(Ejemplo C6) Gd <sub>1</sub> Y <sub>1,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	5,4	510	48	7 (3%) 42 (97%)	28.000
(Ejemplo C7) Y <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	5,3	500	58	52	33.000
(Ejemplo C8) Gd <sub>1,997</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>2,2</sub> Al <sub>2,8</sub> O <sub>12</sub>	6,0	520	86	76	28.000
(Ejemplo C9) Gd <sub>1,97</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	6,2	520	29 (16%) 73 (84%)	32 (65%) 86 (35%)	48.000
(Ejemplo C10) Y <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>3,1</sub> Al <sub>1,9</sub> O <sub>12</sub>	5,3	500	58 (92%) 112 (8%)	52 (95%) 211 (5%)	25.000

5

[Tabla 8]

	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Longitud de onda de emisión pico (nm)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con rayos $\gamma$ (ns)	Tiempo de extinción de fluorescencia que resulta de la excitación con ultravioleta a 250 nm (longitud de onda de emisión de 530 nm) (ns)	Cantidad de luminiscencia en el momento de la excitación con rayos $\gamma$ (fotón/MeV)
(Ejemplo comparativo C1) Y <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	4,6	480	78 (90%) 350 (10%)	70	9.000
(Ejemplo comparativo C2) Y <sub>2,97</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5,8	-	-	-	0
(Ejemplo comparativo C3) Gd <sub>1,97</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5,5	540	111	58 (73%) 224 (27%)	11.000
(Ejemplo comparativo C4) Gd <sub>1,97</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Al <sub>4</sub> Ga <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	5,7	540	107	78,5 (78%) 189 (22%)	14.000
(Ejemplo comparativo C5) Gd <sub>1,97</sub> Y <sub>1</sub> Ce <sub>0,03</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	6,7				0

Tal como se muestra en la figura 9, en los cristales obtenidos en el ejemplo C1, un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f4f de Gd<sup>3+</sup> era extremadamente débil. Por otra parte, tal como se muestra en la figura 10, en el cristal del ejemplo comparativo C3, se confirmó un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f5d de Ce<sup>3+</sup> alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm, y un pico de emisión derivado de la emisión desde el nivel 4f4f de Gd<sup>3+</sup> alrededor de la longitud de onda de emisión de 312 nm.

10

Además, tal como se muestra en los ejemplos C1 a C3 de la tabla 7, a medida que aumentó la concentración de Ce, se acortó la vida de fluorescencia. El contenido de un componente de larga duración de 240 ns confirmado en el ejemplo C2 disminuyó a medida que aumentó la concentración de Ce. Se considera que se genera el componente de larga duración como resultado de la transición de energía de un nivel de energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ , y se considera que a medida que aumenta la concentración de Ce, se intensifica la probabilidad de una transición de energía, mediante lo cual se reduce el contenido de un componente de larga duración. Además, también aumentó la cantidad de luminiscencia y se volvió máxima en el cristal del ejemplo C3. A partir de estos resultados de medición, es posible confirmar la aparición de un fenómeno de transición de energía de un nivel de energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ .

Además, para los cristales del ejemplo C1 y los ejemplos comparativos C3 y C4, se midió la vida de fluorescencia (tiempo de extinción de fluorescencia) respectivamente con respecto a la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 530 nm y la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  alrededor de la longitud de onda de emisión de 312 nm, a partir de una curva de extinción de fluorescencia observada mediante fotoluminiscencia. Se muestran los resultados en la tabla 9.

[Tabla 9]

	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 450 nm Longitud de onda de emisión de 530 nm	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 250 nm Longitud de onda de emisión de 530 nm	Duración de vida de fluorescencia Longitud de onda de excitación de 250 nm Longitud de onda de emisión de 312 nm
(Ejemplo comparativo C3) $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Al_5O_{12}$	54 ns	58 ns (73%) 224 ns (27%)	13 $\mu s$ (32%) 166 $\mu s$ (68%)
(Ejemplo comparativo C4) $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Al_4Ga_1O_{12}$	68 ns (84%) 11 ns (16%)	78,5 ns (78%) 189 ns (22%)	7 $\mu s$ (57%) 98 $\mu s$ (43%)
(Ejemplo C3) $Gd_{1,85}Y_1Ce_{0,15}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$	50 ns	8 ns (8%) 45 ns (92%)	11 $\mu s$ (68%) 86 $\mu s$ (34%)

Tal como se muestra en la tabla 9, cuando se excitó directamente la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  alrededor de 530 nm con la longitud de onda de excitación de 450 nm, se observó una vida de fluorescencia de 48 ns a 86 ns, aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. Además, cuando se excitó la emisión desde el nivel 4f5d de  $Ce^{3+}$  con la longitud de onda de excitación de 250 nm que es la longitud de onda de excitación de la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$ , aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. Además, en los ejemplos comparativos C3 y C4, se confirmó un componente de larga duración que presenta una vida de aproximadamente 224 ns, pero no se confirmó un componente de larga duración en el ejemplo C3. Cuando se excitó la emisión desde el nivel 4f4f de  $Gd^{3+}$  a una longitud de onda de emisión de 312 nm con una longitud de onda de 250 nm, se obtuvo una vida de fluorescencia de varias  $\mu s$  a 166  $\mu s$ , aumentó la concentración de Ga, y se acortó la vida de fluorescencia. A partir de los resultados anteriores, es posible confirmar la aparición de un fenómeno de transición de energía de un nivel de energía de  $Gd^{3+}$  a un nivel de energía de  $Ce^{3+}$ .

Además, se irradió el cristal obtenido en el ejemplo C3 con rayos  $\gamma$  procedentes de  $^{137}Cs$ , y se midió un espectro de energía de los mismos utilizando APD. Se muestra el resultado en la figura 11. La resolución energética del mismo era del 3,6%.

La figura 12 muestra un espectro de energía que se obtiene adhiriendo los cristales obtenidos en el ejemplo C1 a un tubo fotomultiplicador utilizando un adhesivo óptico e irradiando el cristal con rayos de neutrones de  $^{252}Cf$ . Se confirmó un fotopico, que se forma cuando un rayo  $\gamma$  emitido por una reacción (n, $\gamma$ ) entre Gd contenido en  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$  y neutrones se absorben en  $Gd_{1,97}Y_1Ce_{0,03}Ga_{3,1}Al_{1,9}O_{12}$ .

Tal como se describió anteriormente, se optimizan la concentración de Ga y la concentración de Ce en el cristal de tipo granate activado por cerio representado por la fórmula (3), el cristal puede emitir una gran cantidad de luz, y puede reducir el tiempo de extinción de fluorescencia y el contenido de un componente de larga duración. Además, puesto que el cristal presenta una longitud de onda de emisión pico de luminiscencia a alrededor de 450 nm a 550 nm con respecto a la cantidad de luminiscencia, el cristal es adecuado para combinarse con un detector de luz de un PD, Si-PM, o similar constituido por un semiconductor de silicio que muestra alta sensibilidad a una longitud de onda de 400 nm a 700 nm. También se encontró que la vida de fluorescencia del mismo es de aproximadamente 50 ns a 86 ns y el cristal es extremadamente excelente como material centelleador.

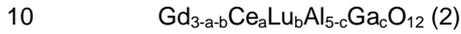
Todos los cristales obtenidos en los ejemplos C1 a C8 y los ejemplos comparativos C1 a C5 eran monocristales transparentes, y los cristales de los ejemplos C9 y C10 eran cerámicas transparentes.

**REIVINDICACIONES**

1. Monocristal de tipo granate para un centelleador que está representado por la fórmula general (1), (2) o (3),



en el que en la fórmula (1),  $0,003 \leq x \leq 0,15$ ,  $0 \leq y \leq 0,1$ ,  $2,5 \leq z \leq 3,5$ , y RE representa por lo menos uno seleccionado de entre Y e Yb,



en el que en la fórmula (2),  $0,0001 \leq a \leq 0,15$ ,  $0,1 < b \leq 3$ , y  $3 < c \leq 4,5$ ,



en el que en la fórmula (3),  $0,0001 \leq p \leq 0,15$ ,  $0,5 \leq q \leq 3$ ,  $2 \leq r \leq 4$ , y RE' representa Y, en el que una cantidad de luminiscencia mediante excitación por rayos  $\gamma$  es 20.000 fotones/MeV o más.

20 2. Monocristal de tipo granate para un centelleador según la reivindicación 1, en el que un componente de fluorescencia presenta una duración de vida de fluorescencia de no más de 100 ns.

3. Monocristal de tipo granate para un centelleador según la reivindicación 1 o 2, en el que la intensidad de un componente de fluorescencia de larga duración que presenta una duración de vida de fluorescencia que supera 100 ns no es superior a 20% de la intensidad de todos los componentes de fluorescencia.

25 4. Monocristal de tipo granate para un centelleador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una longitud de onda de emisión pico del componente de fluorescencia es igual a o más larga que 460 nm e igual a o más corta que 700 nm.

30 5. Monocristal de tipo granate para un centelleador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la resolución energética a 662 KeV es 10% o menos.

6. Detector de radiación que comprende:

35 un centelleador constituido con el monocristal de tipo granate para un centelleador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y

un receptor de luz que detecta la luminiscencia del centelleador.

FIG.1

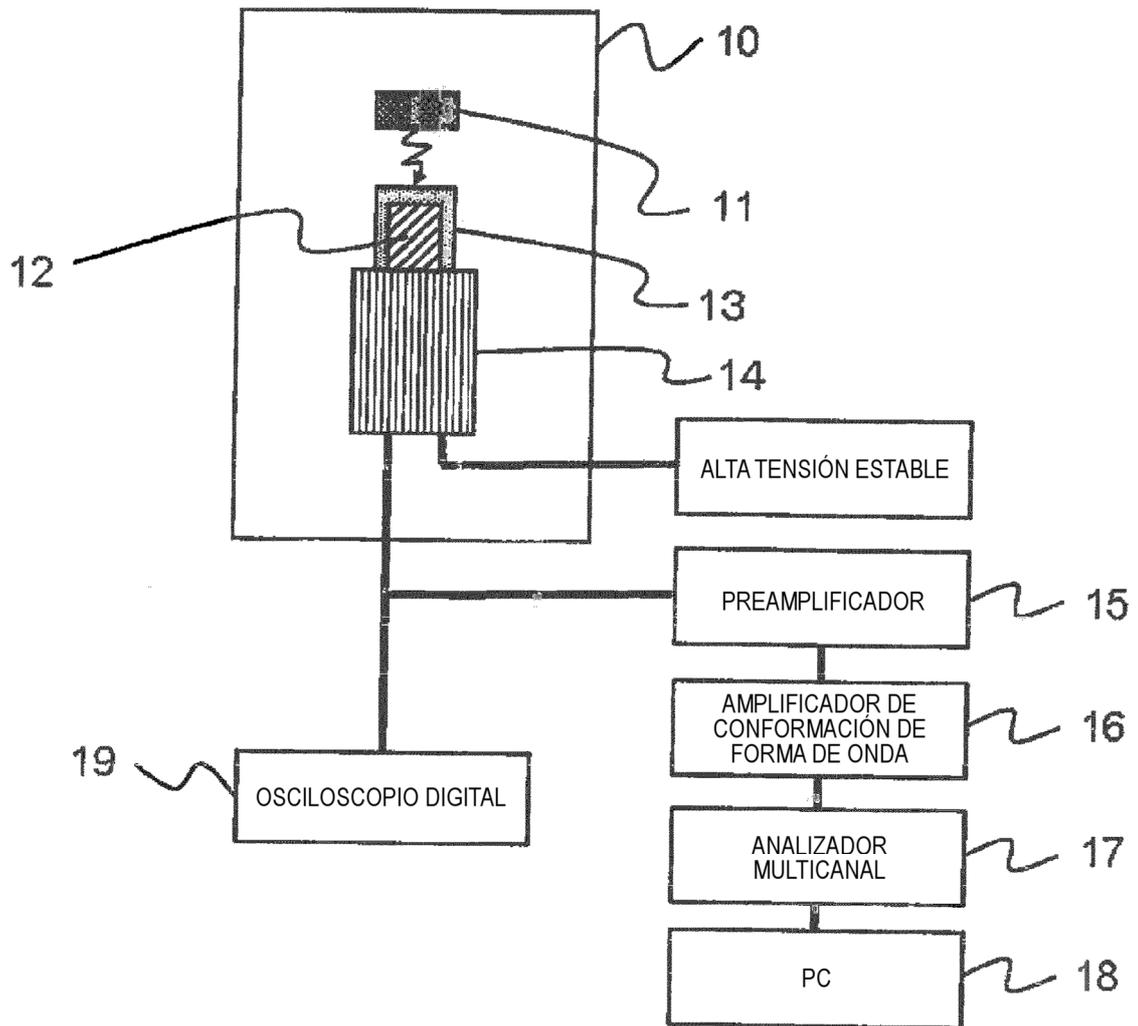


FIG.2

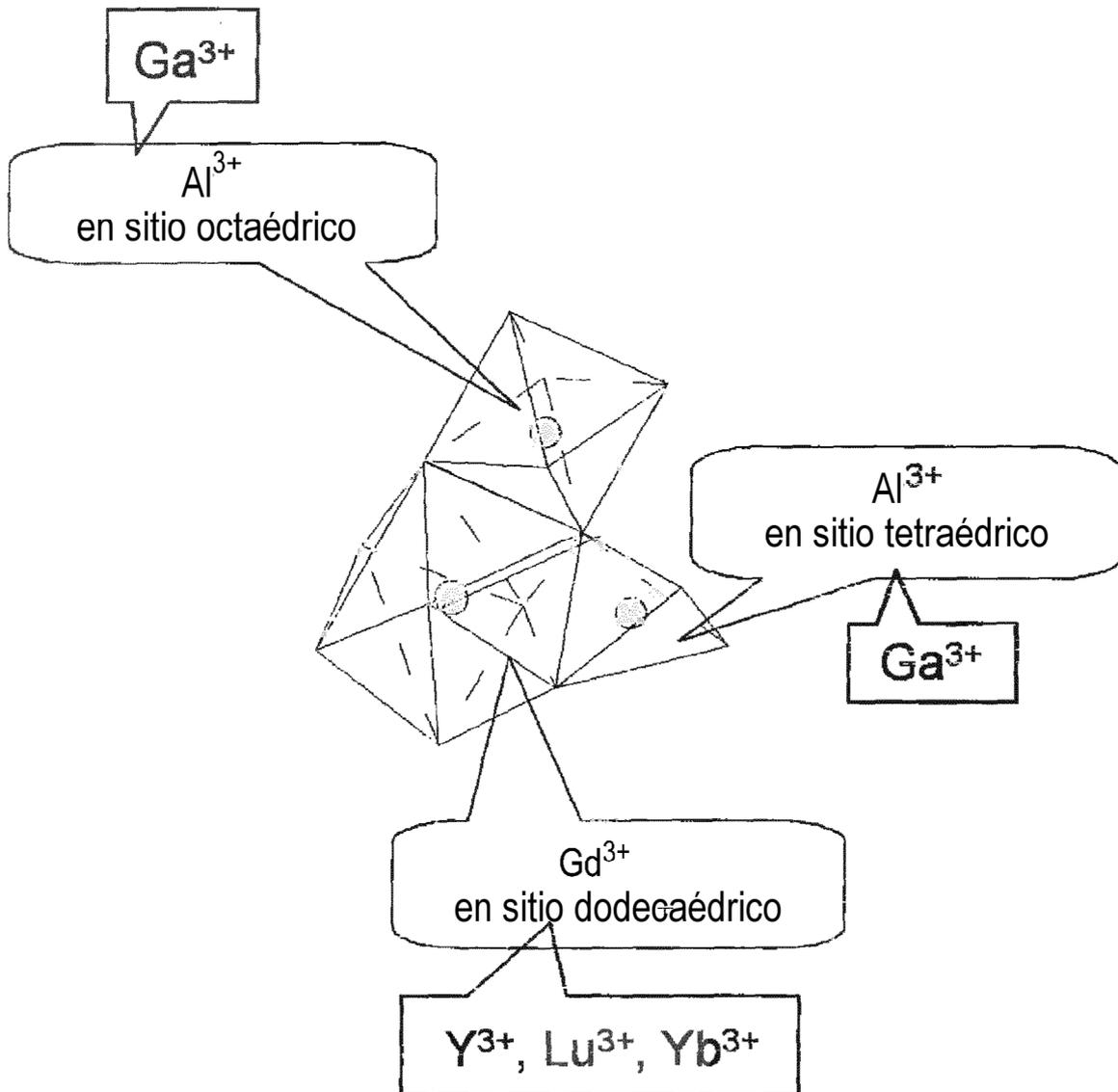


FIG. 3

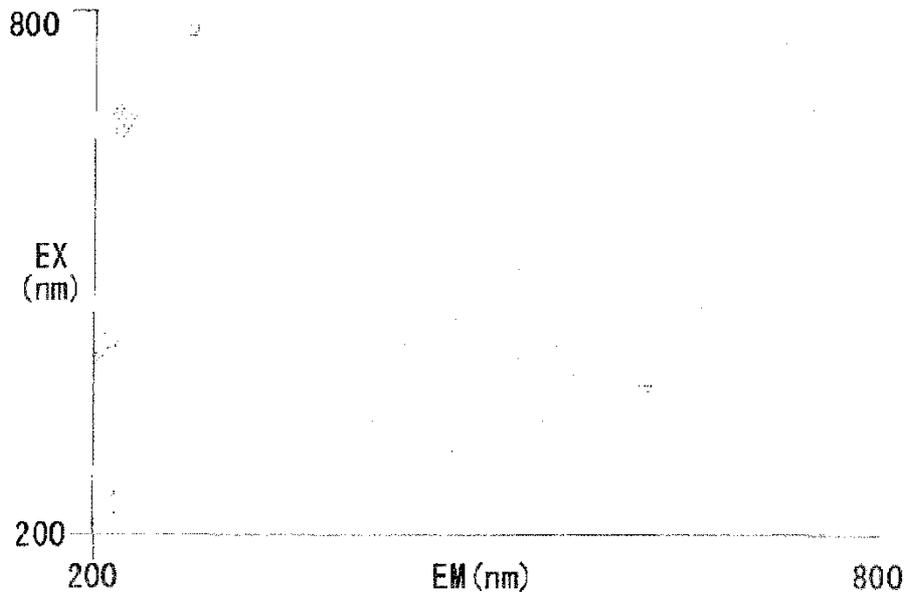


FIG. 4

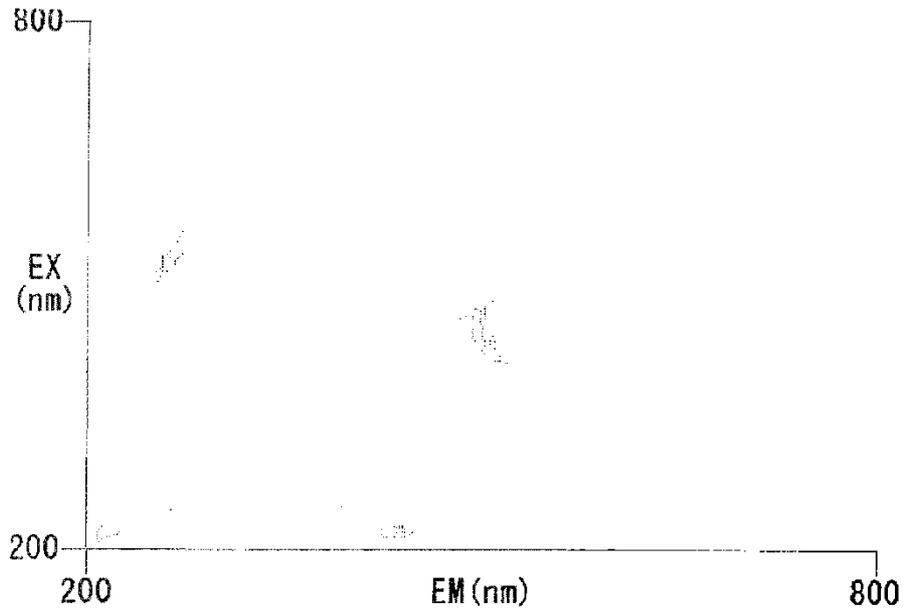


FIG. 5

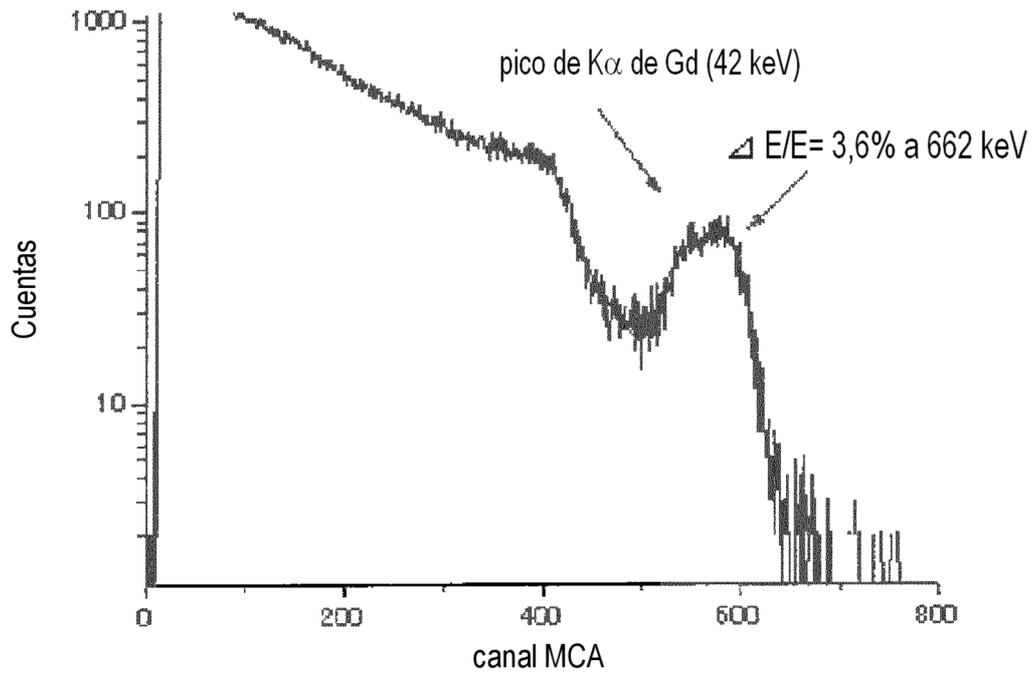


FIG. 6

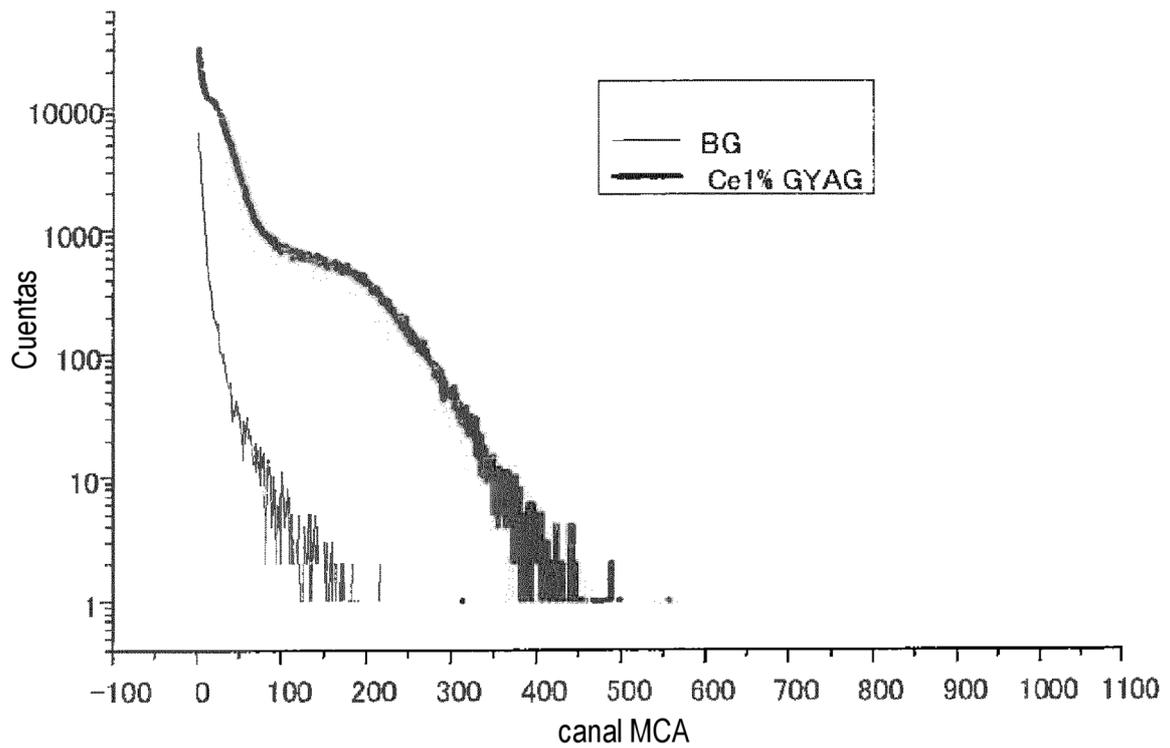


FIG. 7

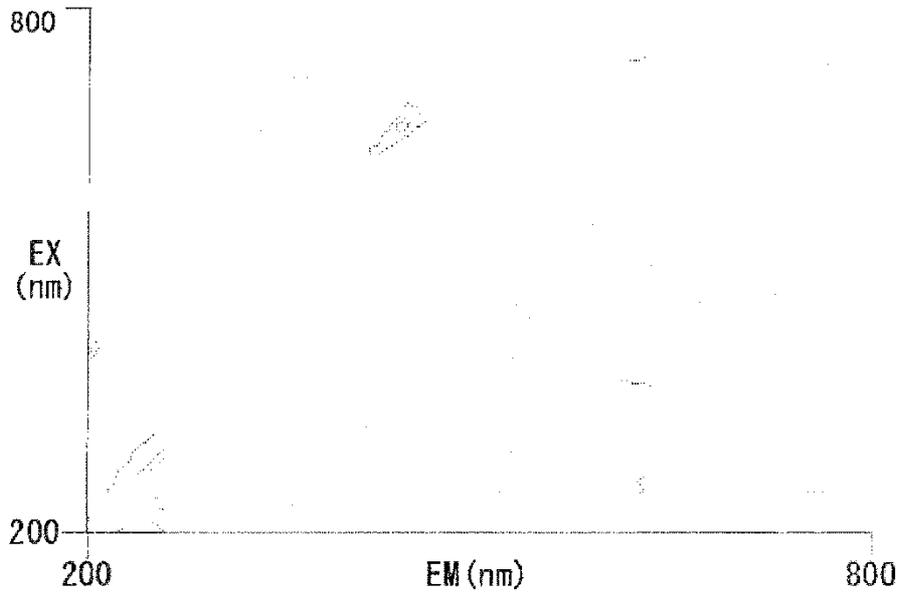


FIG. 8

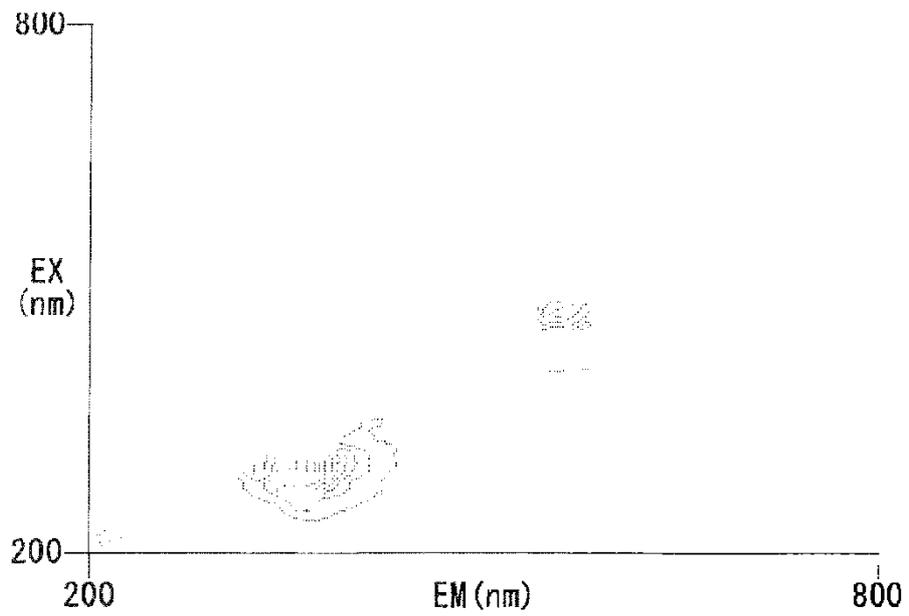


FIG. 9

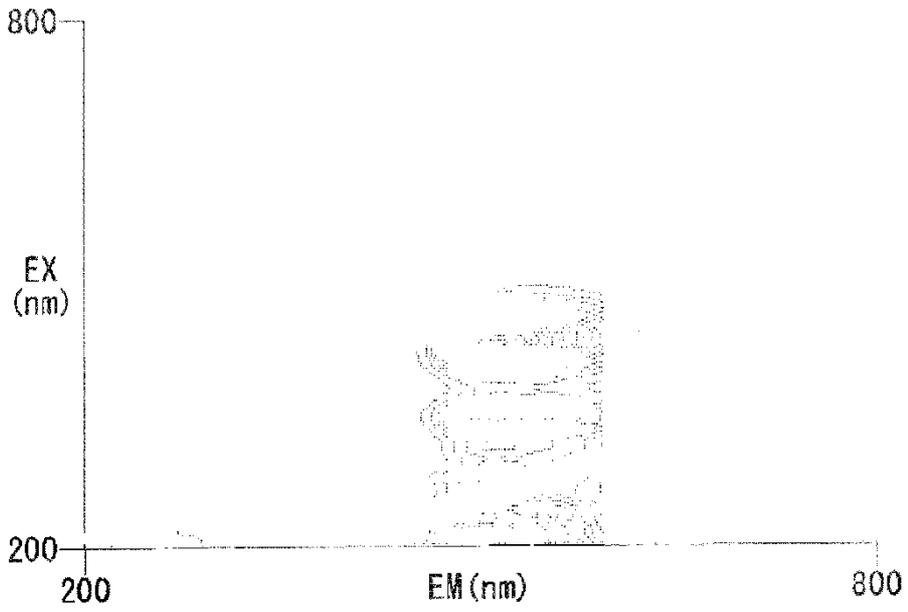


FIG. 10

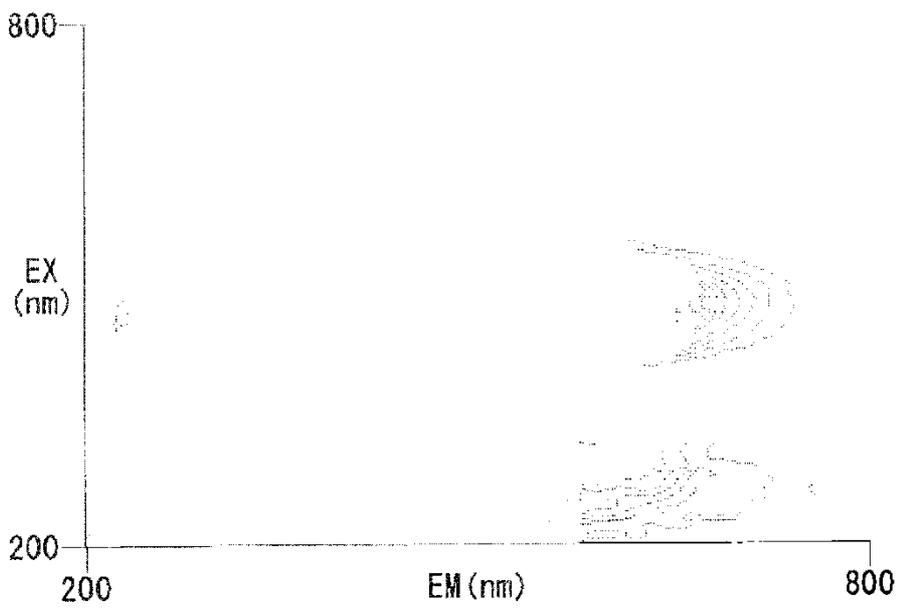


FIG.11

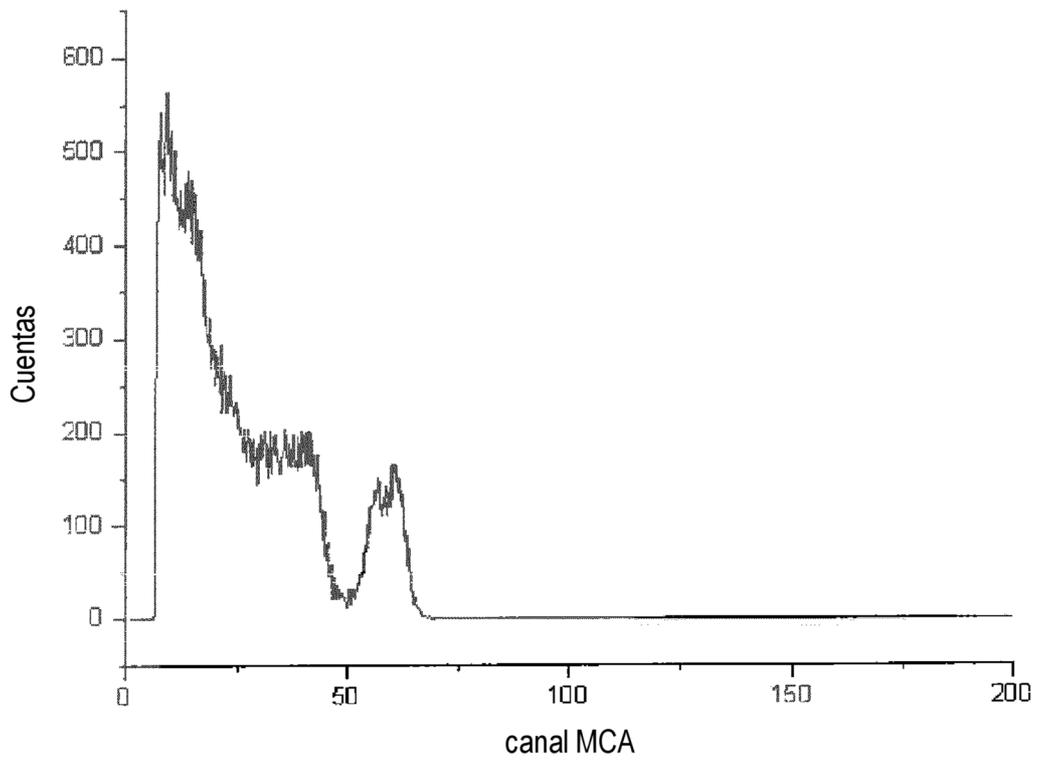


FIG.12

