



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101001936 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 200580027017. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 08. 08

C09K 11/77(2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

0451815 2004. 08. 09 FR

US 4058429 B1 , 1977. 12. 15, 全文 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 4958080 1990. 09. 18, 全文 .

2007. 02. 09

US 6323489 B1 , 2001. 11. 27, 全文 .

(86) PCT国际申请的申请数据

US 6437336 B1 , 2002. 08. 20, 全文 .

PCT/FR2005/050658 2005. 08. 08

US 6624420 B1 , 2003. 09. 23, 全文 .

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 代庆伟

W02006/018586 FR 2006. 02. 23

(73) 专利权人 圣戈班晶体及检测公司

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 B· 弗兰德 B· 威阿纳 L· 皮多尔

P· 多伦博斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 林森

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

低余辉的紧凑快速闪烁体材料

(57) 摘要

本发明涉及式 $\text{Lu}_{(2-y)}\text{Y}_{(y-z-x)}\text{Ce}_x\text{M}_z\text{Si}_{(1-v)}\text{M}'_v\text{O}_5$ 的无机闪烁体材料, 式中: M 代表二价碱金属离子, M' 代表三价金属, $(z+v)$ 大于或等于 0.0001 而小于或等于 0.2; z 大于或等于 0 而小于或等于 0.2; v 大于或等于 0 而小于或等于 0.2; x 大于或等于 0.0001 并小于 0.1; 和 y 是 $(x+z)$ 至 1。特别地, 这种材料可以装备这些闪烁探测器应用于工业、医疗领域(扫描仪)和/或石油钻探探测中。晶体中存在的 Ca 减少了余辉, 同时保持高能辐射的高阻止本领。

CN 101001936 B

1. 式 $\text{Lu}_{(2-y)}\text{Y}_{(y-z-x)}\text{Ce}_x\text{Ca}_z\text{SiO}_5$ 的无机闪烁体材料, 其中:
z 大于或等于 0.0001 而小于或等于 0.2;
x 大于或等于 0.0001 而小于 0.1;
y 是 (x+z) 至 1。
2. 根据上述权利要求所述的材料, 其特征在于 z 大于或等于 0.0002。
3. 根据上述权利要求中任一项权利要求所述的材料, 其特征在于 z 小于或等于 0.05。
4. 根据权利要求 3 所述的材料, 其特征在于 z 小于或等于 0.01。
5. 根据权利要求 4 所述的材料, 其特征在于 z 小于或等于 0.001。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的材料, 其特征在于 x 大于 0.0001 而小于 0.001。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的材料, 其特征在于 z 小于 0.05。
8. 根据权利要求 7 所述的材料, 其特征在于 z 小于 0.01。
9. 根据权利要求 7 所述的材料, 其特征在于 z 小于 0.001。
10. 根据权利要求 1 或 2 所述的闪烁体材料, 其特征在于它是单晶。
11. 一种权利要求 10 所述单晶闪烁体材料的生长方法, 其特征在于它是采用 Czochralski 法得到的。
12. 包括权利要求 1-10 中任一权利要求所述的无机闪烁体材料的闪烁探测器。
13. 包括权利要求 12 所述的闪烁探测器的计算机化断层摄影扫描仪。
14. 权利要求 1-10 中任一项权利要求所述的闪烁体材料作为闪烁探测器部件的用途。
15. 权利要求 14 的用途, 其特征在于所述闪烁探测器部件是作为工业应用, 医疗领域或石油钻探探测的闪烁探测器部件。
16. 权利要求 1-10 中任一权利要求所述的闪烁体材料作为计算机化断层摄影扫描仪元件或正电子发射断层摄影扫描仪元件的用途。
17. 权利要求 16 的用途, 其特征在于所述正电子发射断层摄影扫描仪元件是有飞行时间的正电子发射断层摄影扫描仪元件。

低余辉的紧凑快速闪烁体材料

[0001] 本发明涉及闪烁体材料,能够获得这些材料的生产方法与所述材料的用途,尤其是在 γ 射线和 / 或 X- 射线探测器中的用途。

[0002] 这些闪烁体材料广泛地用于 γ 射线、X 射线、宇宙射线和其能量约 1keV 与高于这个值的粒子的探测器中。

[0003] 闪烁体材料是一种在闪烁波长范围内透明的材料,它对发射光脉冲的入射辐射有响应。

[0004] 使用这样一些材料,一般而言单晶材料,可以制造探测器,其中该探测器的晶体所发射的光与光探测器件联接,产生与收到光脉冲数及其强度成比例的电信号。这样一些探测器特别地用于测定厚度和每平方米克重的工业,以及用于核医学、物理、化学和石油研究领域。

[0005] 一组使用的已知闪烁体晶体是掺杂铈的硅酸镨。US 4958080 描述了掺杂铈的 Lu_2SiO_5 , 专利 US 6624420 描述了 $\text{Ce}_{2x}(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2(1-x)}\text{SiO}_5$ 。最后, US 6437336 涉及 $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{Si}_2\text{O}_7$ 类组成,其中 M 至少部分地是铈。这些各种各样的闪烁体组成全都共同地具有高能量辐射的高阻止本领,引起有非常快光脉冲的强光发射。

[0006] 一个可期望的附加性能是在入射辐射停止后减少发射光量(或延迟发光或余辉)。在物理学上,本技术领域技术人员所熟知的这个现象可用材料晶体学结构中存在的电子陷阱进行解释。闪烁现象取决于光电效应,光电效应在闪光体材料中产生一个电子空穴对。该电子在活性部位(上述闪烁体中的 Ce^{3+} 部位)再结合时发射光子,其过程通常远低于一微秒。上述特别快速的闪烁器导致脉冲时间降低,其一级指数常数约 40ns。然而,捕获的电子不会产生光,但热激发(包括在室温)的去捕获作用导致发射光子,余辉,它在一秒多的时间里依然也是可测量的。

[0007] 这个现象在寻求通过非常短的开窗分开每个脉冲的应用中可能是不可接受的。在医学和工业部门中熟知的计算机化断层摄影(CT 扫描仪)的应用便是这种情况。CT 系统与 PET(正电子发射断层摄影法)扫描仪联接时,这已成为工业中的标准,CT 的分辨率较差影响整个系统的性能,因此影响了临床医生解释完整 PET/CT 系统结果的能力。人们知道余辉对于这些应用是完全不能接受的。

[0008] 人们知道 US 4958080(LSO:Ce 类,根据本技术领域的技术人员使用的符号)和 US 6624420(LYSO:Ce 类)列举的硅酸镨类组成产生明显的余辉。相反地, US 6437336 所描述组成(LPS:Ce 类)的优点是余辉弱得多。例如由 L. Pidol、A. Kahn-Harari、B. Viana、B. Ferrand、P. Dorenbos、J. de Haas、C. W. E. van Eijk 和 E. Virey 在“ $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 的闪烁性质,快速而紧凑的闪烁结晶”,《物理杂志》:凝聚态物质(Journal of Physics:Condensed Matter),2003,15,2091-2102 中给出了这些结果。图 1 所示曲线摘录于这篇文章,表示在 X 射线激发几小时下,每 mg 闪烁材料以事件(或计数)数形式检测的光量随时间的变化。LPS:Ce 组成给出了明显更好的余辉结果。

[0009] 从这个观点来看,LYSO 的性质与 LSO 非常接近。限制这种余辉成为本申请的目的。

[0010] 通过热致发光可以从根本上证明这种余辉性质(参见 S. W. S. McKeever,《固体的

热致发光》，剑桥大学出版社（1985）。这个特征在于在辐射后以热方法激发样品并测定光发射。在接近室温的 300K 下光峰会随其强度（去捕获）表现出或多或少很大的余辉。在更高的温度下光峰表现出更深而在室温下不太能热激发的捕获作用的存在。图 2 说明了这一点，该图取自上述 L. Pidol 等人撰写的文章，它还证明了 LPS 类组成在余辉方面的优点。

[0011] 但是，LPS 类组成的缺陷是其阻止本领不如 LSO 或 LYSO 类组成。这种情况可简单地由化合物的平均原子数与相关相的密度推导出来。

[0012] 可以使用 RISO（丹麦）生产的 TL-DA-15 自动化仪器进行热致发光测定，该仪器示于图 3。能够使样品定位的加热器、热电偶和“升降器（ascenseur）”与光电倍增管（PM）和滤光片对准。在有氮气流的分析室内，一个用电动机驱动的旋转台（旋转样品台）或者在辐照步骤可以将样品定位在放射源处（放在铅容器内），或者在热致发光测定时可以将样品定位在加热器和光电倍增管之间。在每次测定前，这些厚度约 1mm 的晶体在 672K 加热几分钟。然后它们进行辐照，再记录在氮气流下在 313-672K 之间不变加热速率的热致发光曲线。因黑体辐射（由以白热方式加热的物质自然发射的光称之黑体辐射）在更高温度的测定变得不可能。每条曲线是相对于产物质量进行标准化的。

[0013] 在我们的申请中，我们感兴趣的发射是铈离子在约 350-450nm 的发射。我们已选择在光电倍增管入口的合适滤光器（HA3 和 7-59）。为了定量测定，使用在空气中提供剂量 3.6Gray/h 的 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ β -源进行原地辐照。TL（热致发光）测定时可改变的参数是剂量（辐照时间，在这里是 20s）和加热速率（在这里是 0.5K/s）。

[0014] 本申请人已发现，往 LYSO 类组成中添加二价碱土金属 M 和 / 或三价金属 M' 能够非常显著地减少余辉。特别地，M 可以是 Ca、Mg 或 Sr（呈二价阳离子形态）。特别地，M' 可以是 Al、Ga 或 In（呈三价阳离子形态）。元素 M 取代 Y 或 Lu，元素 M' 取代 Si。

[0015] 本发明的产品由于添加了 M，特别是 Ca，令人惊奇地能够减少余辉，而不会影响在这些考虑的比例范围内的密度。

[0016] 本发明的闪烁体材料是式：

[0017] $\text{Lu}_{(2-y)}\text{Y}_{(y-z-x)}\text{Ce}_x\text{M}_z\text{Si}_{(1-v)}\text{M}'_v\text{O}_5$ （式 1）

[0018] 式中：

[0019] M 代表二价碱土金属，如 Ca、Mg 或 Sr，M' 代表三价金属，如 Al、Ga 或 In，

[0020] (z+v) 大于或等于 0.0001 而小于或等于 0.2；

[0021] z 大于或等于 0 而小于或等于 0.2；

[0022] v 大于或等于 0 而小于或等于 0.2；

[0023] x 大于或等于 0.0001 而小于 0.1；

[0024] y 是 (x+z) 至 1。

[0025] 优选地，(z+v) 大于或等于 0.0002。

[0026] 优选地，(z+v) 小于或等于 0.05，更优选地小于或等于 0.01，甚至小于 0.001。

[0027] 优选地，x 大于 0.0001 并小于 0.001。

[0028] 特别地，v 可以是 0（没有 M'），在这种情况下，z 是至少 0.0001。

[0029] 特别地，本发明的闪烁体材料可以是 v 为 0 这样的材料。同样，本发明的闪烁体材料可以是 M 为 Ca 的材料，这相应于特别合适的组成。v 为 0 与 M 为 Ca 的组合是特别合适的。那么，本发明的组成具有下式：

[0030] $\text{Lu}_{(2-y)}\text{Y}_{(y-z-x)}\text{Ce}_x\text{Ca}_z\text{SiO}_5$ (式 II)

[0031] 同样,本发明闪烁体材料还特别地可以是 z 为 0 的组成。同样,本发明闪烁体材料还特别地可以是 M' 为 Al 的组成。 z 为 0 与 M' 为 Al 的组合是特别合适的。那么,本发明的组成具有下式:

[0032] $\text{Lu}_{(2-y)}\text{Y}_{(y-x)}\text{Ce}_x\text{Al}_v\text{Si}_{(1-v)}\text{O}_5$ (式 III)

[0033] 元素 O 的摩尔含量基本上是 $(\text{Si}+M')$ 摩尔含量的五倍,其条件是这个值可以变化约 $\pm 2\%$ 。

[0034] 采用 Czochralski 生长法可以得到本发明呈单晶形式的闪烁体材料。

[0035] 本发明还涉及本发明闪烁体材料作为辐射探测器,特别地 γ 射线和 / 或 X- 射线探测器的器件的用途,尤其在计算机化断层摄影 (CT) 扫描仪中作为辐射探测器的用途。

[0036] 本发明还涉及本发明闪烁体材料作为闪烁探测器器件的用途,尤其在工业、医疗领域和 / 或石油钻探探测中作为闪烁探测器器件的用途。特别地,还涉及连续采集的所有闪烁器系统 (它包括断层摄影 CT, 即计算机化断层摄影)。还涉及正电子发射断层摄影类的任何闪烁器系统,尤其有飞行时间,如果必要与发射断层摄影结合的闪烁器系统。

[0037] 本中请人没有被任何理论论据所束缚,假设引入二价碱土金属离子 M 取代三价稀土离子,或引入三价金属离子 M' 取代四价硅原子,因此产生正电荷不足,这样限制了捕获造成余辉的电子。

[0038] 实施例

[0039] 在与上述这些专利所描述的相同条件下,根据 Czochralski 方法制备三种直径 1 英寸的 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 单晶。为此,使用相应于下述这些组成的原料:

[0040] 对照 (没有 Ca):

[0041] $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.1978}\text{Ce}_{0.0022}\text{SiO}_{4.9961}$

[0042] 组成 1:

[0043] $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.1778}\text{Ca}_{0.02}\text{Ce}_{0.0022}\text{SiO}_{4.9961}$

[0044] 组成 2:

[0045] $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.1878}\text{Ca}_{0.01}\text{Ce}_{0.0022}\text{SiO}_{4.9961}$

[0046] 为了得到这些期望式而使用相应的氧化物 (Ca、Ce、Lu、Y 氧化物) 制备这些物料。在晶体生长过程中因偏析的原因,最终晶体中 Ce 和 Ca 的真实浓度低于由原料加入的 Ce 和 Ca 浓度。

[0047] 最终得到其式 $\text{Lu}_{(2-y)}\text{Y}_{(y-z-x)}\text{Ce}_x\text{Ca}_z\text{SiO}_5$ 的单晶在样品顶部具有下述组成:

[0048]

	对照 (不含Ca)	组成1	组成2
x	0.00026	0.00031	0.00036
y	0.095	0.095	0.095
z	0	0.00041	0.00023

[0049] 组成 1 发出的余辉比对照组成 (通常的 LYSO 类组成) 明显低,在 ^{137}Cs γ 射线源的激发下,估计光能级达到 20000 光子 /Mev, 即略低于 LPS 组成 (26000 光子 /Mev)、 LYSO 组成 (34000 光子 /Mev) 和 LSO 组成 (约 28000 光子 /Mev)。对于大多数的应用,这样的光

能级是完全不会造成严重阻碍的。非常通常使用的锗酸铋 ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) 仅发射 9000 光子 / Mev。总之,组成 1 能够保持 LYSO 类组成的阻止本领,而不会明显损失光能级,同时还明显降低余辉。

[0050] 组成 2 更有意义,余辉还低得多,光产率是 27000 光子 /Mev。

[0051] 图 4 比较了组成 1 和 2 与通常 LS0(对照)的余辉值。

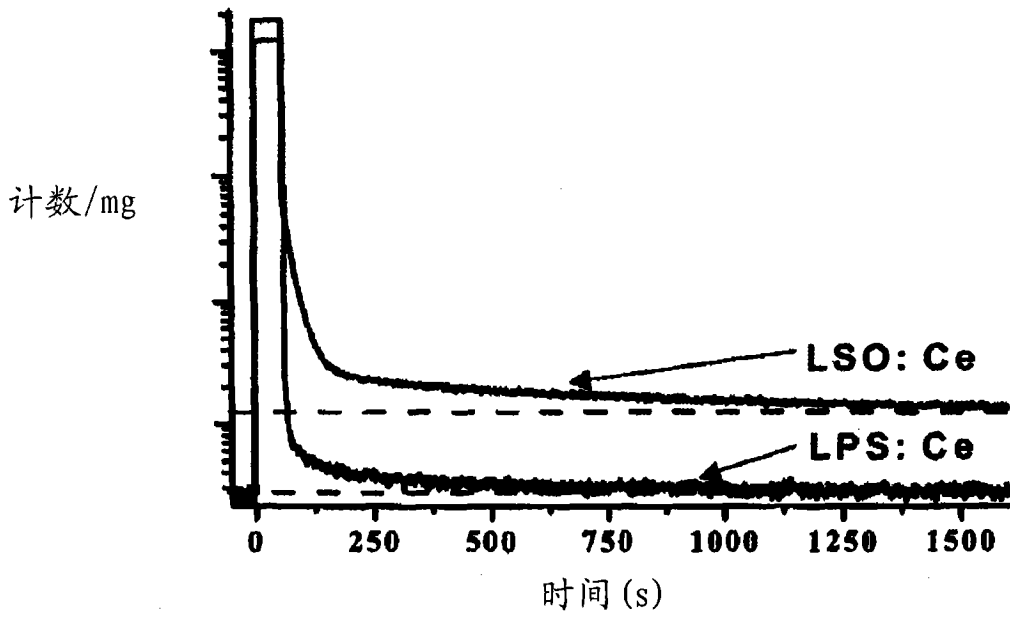


图 1

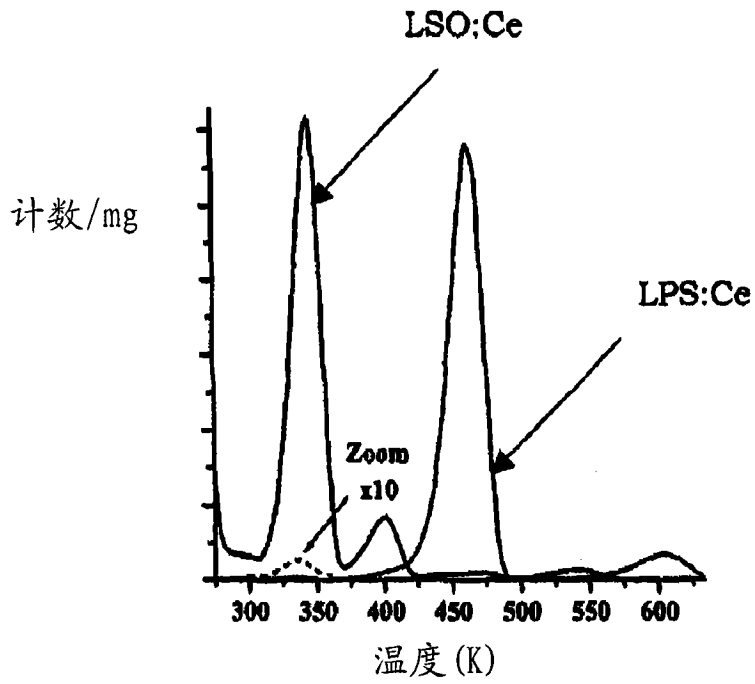


图 2

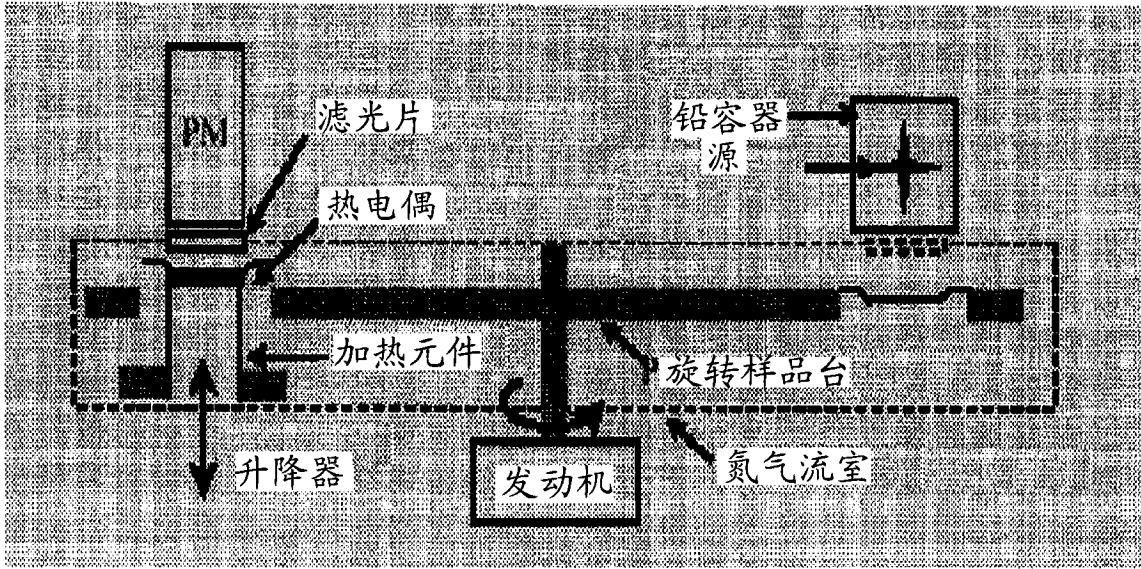


图 3

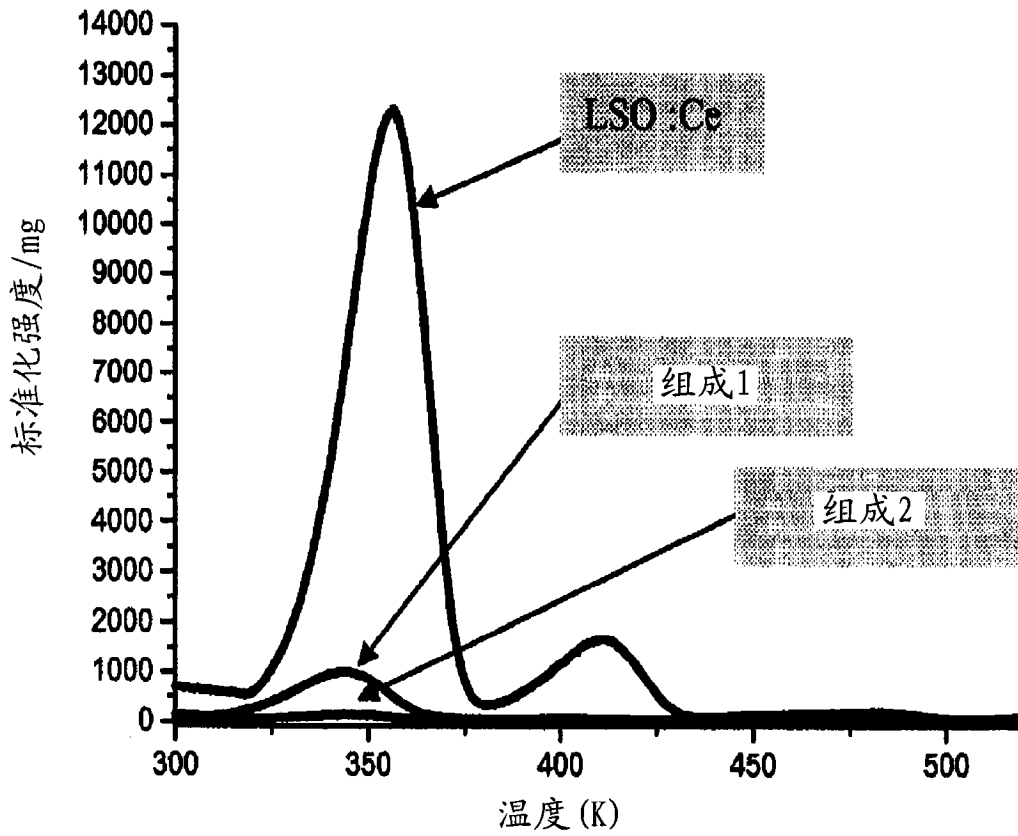


图 4