



(10) **DE 10 2011 050 767 A1** 2012.06.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 050 767.1**

(22) Anmeldetag: **31.05.2011**

(43) Offenlegungstag: **14.06.2012**

(51) Int Cl.: **C30B 29/34 (2011.01)**

C30B 15/00 (2011.01)

G01T 1/202 (2011.01)

(30) Unionspriorität:

12/967,442

14.12.2010

US

(74) Vertreter:

Benedum, Ulrich, 80333, München, DE

(71) Anmelder:

**Siemens Medical Solutions USA, Inc., Malvern,
Pa., US**

(72) Erfinder:

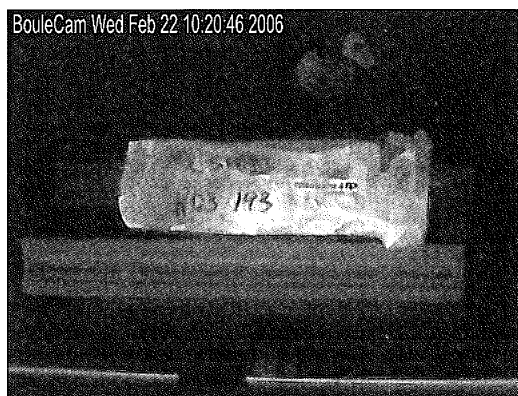
**ANDREACO, Mark, S., TN, Knoxville, US; Carey,
A. Andrew, Lenoir City, Tenn., US; Szupryczynski,
Piotr, Knoxville, Tenn., US**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Steuerung des thermischen Gradienten in einem Czochralski-Verfahren zum Züchten von Oxyorthosilicaten**

(57) Zusammenfassung: Ein Herstellungsverfahren für LSO-Szintillatoren mit hoher Lichtausbeute und kurzen Zerfallszeiten wird offenbart. In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren Codotieren von LSO mit Cer und einem weiteren Dotiermittel aus der Gruppe IIA oder IIB der Periodentafel der Elemente. Die Dotierungshöhen werden so ausgewählt, dass die Zerfallszeit des Szintillationspulses innerhalb eines Bereichs (zwischen etwa 30 ns und etwa 50 ns) geregelt werden kann, der breiter ist, als bisher berichtet, mit verbesserter Lichtausbeute und Einheitlichkeit. In einer weiteren Ausführungsform werden die relativen Konzentrationen der Dotiermittel so ausgewählt, dass eine gewünschte Lichtausbeute und Zerfallszeit erreicht wird, während gleichzeitig Stabilität beim Kristallwachstum sichergestellt wird.



Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Szintillator-Werkstoffe zur Verwendung in der Erkennung von ionisierender Strahlung in nuklearen Bildgebungsverfahren, insbesondere Bildgebung mit PET (Positronenemissionstomographie), TOF PET (Time-of-Flight-Positronenemissionstomographie) und/oder DOI PET (Interaktionstiefen-Positronenemissionstomographie). Insbesondere betrifft die Erfindung die Steuerung der Zerfallszeit, Anstiegszeit und Szintillations-Lichtausbeute von Oxyorthosilicaten von seltenen Erden. Bestimmte Ausführungsformen betreffen auch Zerfallszeit, Anstiegszeit und Szintillations-Lichtausbeute von Oxyorthosilicaten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Mit Cer (Ce^{3+}) aktiviertes Lutetiumoxyorthosilicat (LSO), oder Lu_2SiO_5 , ist ein bekannter Kristallszintillator-Werkstoff und wird häufig für medizinische Bildgebung genutzt, wie Gammastrahlenerfassung in Positronenemissionstomographie (PET) und weiteren Anwendungen. Wenigstens zum Teil wegen seiner relativ hohen Lichtausbeute und kurzer Zerfallszeit wird LSO als einer der bestgeeigneten Stoffe für molekulare Bildgebungsverfahren betrachtet, insbesondere für Time-of-Flight-Positronenemissionstomographie (TOF PET).

[0003] LSO-Szintillatoren werden normalerweise aus einem aus einer Schmelze gezüchteten Einkristall-LSO gemacht, dem Czochralski-Verfahren. Bei Szintillator-Anwendungen ist es häufig wünschenswert, dass große LSO-Einkristalle gezüchtet werden können mit bestimmten optischen Leistungsparametern. Größe und Qualität der gezüchteten Kristalle können bedeutend durch die Wachstumsstabilität beeinflusst werden.

[0004] Während LSO-Szintillatoren im Allgemeinen gut entwickelt sind, so gehen doch die Anstrengungen weiter, LSO-Szintillatoren mit verbesserten Eigenschaften für bestimmte Anwendungen zu entwickeln.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft im Allgemeinen LSO-Szintillatoren mit hoher Lichtausbeute und kurzen Zerfallszeiten, und Herstellungsverfahren für solche Szintillatoren. In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren das Codotieren von LSO mit Cer und einem weiteren Dotiermittel aus der Gruppe IIA oder IIB der Periodentafel. Die Dotierungshöhen werden so ausgewählt, dass die Zerfallszeit des Szintillationspulses in einem breiteren Bereich (zwischen etwa 30 ns bis etwa 50 ns) geregelt wird, als in der Literatur berichtet wird, mit verbesserter Lichtausbeute und Gleichmäßigkeit, während Kristallwachstumsstabilität gewährleistet bleibt.

[0006] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft LSO-Szintillatoren mit verbesserten optischen Eigenschaften, insbesondere Zerfallszeiten, die zwischen etwa 30 ns und etwa 50 ns geregelt werden können. In einer Ausführungsform umfassen die LSO-Szintillatoren mit Ce und einem weiteren Dotiermittel aus der Gruppe IIA oder IIB der Periodentafel dotiertes LSO, wobei die Konzentrationen des Ce und des weiteren Dotiermittels in der Schmelze von etwa 0,001% bis etwa 10% reichen (In der vorliegenden Beschreibung sind alle Prozentsätze Atomanteile wenn nicht anders angegeben; die angewandte Nomenklatur bei Zitaten aus Publikationen und Patenten bleibt konsistent mit der von verschiedenen Originalautoren benutzten Nomenklatur.)

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0007] [Fig. 1](#) zeigt einen bei hoher Konzentration an Ce und Ca (Ce 0,1% und Ca 0,05%) gezüchteten LSO-Kristall, wobei während der Züchtung Probleme bei der Stabilität des Kristallwachstums auftraten.

[0008] [Fig. 2](#) zeigt einen bei geeigneter Konzentration an Ce und Ca (Ce 0,025% und Ca 0,1%) gezüchteten LSO-Kristall. Die angewandten Bedingungen der Kristallzüchtung waren die gleichen, als beim Kristall der [Fig. 1](#) zum Einsatz kamen, mit Ausnahme der Ce- und Ca-Konzentrationen. Das Kristallwachstum war stabil.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Überblick

[0009] Die Erfindung betrifft Szintillator-Werkstoffe zur Erkennung von ionisierender Strahlung in nuklearen Bildgebungsverfahren, insbesondere Bildgebung mit PET (Positronenemissionstomographie), TOF PET (Ti-

me-of-Flight-Positronenemissionstomographie) und/oder DOI PET (Interaktionstiefen-Positronenemissionstomographie), wobei PET-Bildgebung einschließt ausschließliches PET sowie Hybrid-PET-Bildgebungsabwandlungen wie: PET/CT (Positronenemissionstomographie mit Computertomographie-Fähigkeiten), PET/MR (Positronenemissionstomographie mit Magnetresonanz-Fähigkeiten) und PET/SPECT (Positronenemissionstomographie mit Einzelphotonemissions-Computertomographie-Fähigkeiten). Die Erfindung betrifft insbesondere die Steuerung der Zerfallszeiten, Anstiegszeit und Szintillations-Lichtausbeute von Oxyorthosilicaten von seltenen Erden.

[0010] Lutetiumoxyorthosilicat (LSO) oder Lu_2SiO_5 , erfunden von Charles L. Melcher und beschrieben im US-Patent Nr. 4,958,080, ist ein bekannter Kristallszintillator-Werkstoff und wird häufig zur Gammastrahlenerfassung in PET sowie weiteren Anwendungen genutzt.

[0011] Herkömmlich in Kernbildgebungsverfahren-Szintillatorvorrichtungen genutztes LSO hat im allgemeinen die chemische Formel $\text{Ce}_{2x}\text{Lu}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$ und wird normalerweise in der Schmelze mit Ce dotiert in einer Menge von $0,001 \leq x \leq 0,1$ (also 0,1% bis 10%), wobei weitere Verunreinigungen auf niedrige Werte begrenzt werden. Cer-Ionen spielen eine Rolle als extrinsische Lumineszenz-Zentren, oder Aktivatoren, im Werkstoff, und produzieren bei Anregung ultraviolettes oder blaues Licht mit hoher Energie als ionisierende Strahlung (z. B. Gamma-, Röntgen, Beta- oder Alpha-Strahlung). LSO hat eine Dichte von $7,4 \text{ g/cm}^3$, relativ hohe Lichtausbeute (bis zu etwa 75% von NaI:TI), und eine schnelle Zerfallszeit (41 ns). LSO wird häufig in der medizinischen Bildgebung angewandt. Die ursprüngliche Zusammensetzung des LSO-Kristalls enthält Cer als einziges absichtliches Dotierungsmittel. Kristalle werden mit dem Czochralski-Verfahren gezüchtet in einer kontrollierten Wachstumsatmosphäre, die vorwiegend aus Inertgas und ein paar Prozent Sauerstoff besteht. LSO wird zur Zeit als das am besten geeignete Material für molekulare Bildgebungsverfahren betrachtet, insbesondere für TOF PET.

[0012] TOF PET ist seit einiger Zeit interessant für die medizinische Bildgebung. Ishii et al. (Ishii K, Watanuki S, Orihara H, Itoh M, Matsuzawa T. Improvement of time resolution in a TOF PET system with the use of BaF_2 crystals. Nucl. Instr. Meth. In Phys. Research 1986; A-253; 128–134) berichten über eines der ersten hergestellten TOF PET-Systeme auf Basis eines BaF_2 -Szintillatorwerkstoffs. BaF_2 mit einer Dichte von $4,89 \text{ g/cm}^3$, Effektiv-Z von 52,2 und einer Zerfallszeit von 600 ps war derzeit der beste für TOF PET verfügbare Szintillator. Allerdings beinhaltet BaF_2 eine Anzahl Einschränkungen für TOF PET: Die Lichtausgabe beträgt lediglich 5% von NaI:TI, eine langsame sekundäre Komponente mit einer Zerfallszeit von 620 ns und eine schwache Stoppkraft von 511 keV. Dagegen sind Cer-aktivierte Oxyorthosilicate von seltenen Erden mit inhärenten physikalischen Eigenschaften von höherer Dichte, und effektiv-Z mit gleichzeitig höherer Lichtausbeute und kurzen Zerfallszeiten besser für TOF PET geeignet. Der zuständige Fachmann für PET weiß, dass das Zusammenarbeiten von verschiedenen Parametern wie Zerfallszeit, Anstiegszeit und Lichtausgabe kritisch für TOF PET-Szintillatoren sind. Shao et al. (Shao Y., "A new timing model for calculating the intrinsic timing resolution of a scintillator detector", Phys. Mec. Biol. 52 (2007) 1103–1117) beschreiben einen Vergleich dieser Parameter für mehrere für TOF PET geeignete Szintillatoren. GSO:Ce, ein Oxyorthosilicat seltener Erden mit mehreren Zerfallszeiten-Komponenten ist in medizinischer Bildgebung verwendet worden.

[0013] Sumiya K. et al., GSO single crystal and scintillator for PET, (US-Patentanmeldung No. US 2003/0159643 A1) haben den Effekt der Cer-Konzentration auf die Szintillatoreigenschaften untersucht und bewiesen. Mit Ce codotiertes GSO weist zwei Komponenten im Zeitprofil der Ceremission bei der Szintillation auf. Die schnelle Komponente zerfällt im Bereich von 30 bis 60 ns, und die langsame Komponente zwischen 400 und 600 ns. Sumiya konnte den relativen Beitrag von langsamem und schnellem Zerfall im Szintillations-Zeitprofil verringern (Verringerung des Ausgabeverhältnisses), und die schnelle Komponente der Zerfallszeit von 60 ns auf 35 ns variieren durch Erhöhen der Ce-Konzentration von 0,5% auf 1,5%. Allerdings verringert die Veränderung der Ce-Konzentration die Lichtausgabe und vermindert die Energieauflösung. Sumiya zeigt, dass dieser Effekt mit der Anwesenheit von Ce^{4+} -Ionen in Zusammenhang steht, welche eine gelbe Verfärbung auslöst. Sumiya hat auch versucht, die Szintillationseigenschaften von GSO weiter zu verändern durch Entfernen der Verfärbung mit Codotierung mit einem der Elemente aus Mg, Ta und Zr. GSO:Ce-Einkristalle, codotiert mit einer dieser Verunreinigungen sind farblos und die Übertragung der Strahlungswellenlänge wird nicht verringert, selbst wenn die Ce-Konzentration etwa 1,5% beträgt. Es wird weiter gezeigt, dass das Ausgabeverhältnis der langsamen Komponente auf über die halbe Zeit verringert wird und die Zerfallszeit kürzer ist als bei GSO:Ce um einen Faktor von einem Drittel.

[0014] Inhärente Eigenschaften von LSO (Dichte $7,4 \text{ g/cm}^3$, Effektiv-Z von 65,5, Einzelkomponent-Zerfallszeit von etwa 41 ns und Lichtausgabe von 75% des NaI:TI) machen es zu einem sehr geeigneten Szintillatoren. Allerdings führt die Anwendung der Lehre von Sumiya auf die Variierung der Ce-Konzentration in LSO zur

Veränderung der Zerfallszeit im Wesentlichen nicht zum gewünschten Ergebnis. Dies zeigt, dass Sumiyas Lehre nicht erfolgreich auf alle Oxyorthosilicate seltener Erden angewandt werden kann. Sumiyas Lehre ist auf GSO:Ce beschränkt. Zavartsev et al. (Zavartsev Y. D., Koutovoi S. A., Zagumennyi A., "Czochralski, growth and characterization of large Ce³⁺:Lu₂SiO₅ single crystals codoped with Mg²⁺ or Ca²⁺ or Tb³⁺ for scintillators", Journal of Crystal Growth 275 (2005) e2167–e2171) zeigt, dass hochgradig dotiertes LSO:Ce (0,15 bis 0,22 at%) 75% der Lichtausgabe von NaI:Tl bietet und eine Zerfallszeit von etwa 41 ns. Niedrig dotierte Kristalle haben niedrigere Lichtausgabe und Zerfallszeiten von 44 bis 45 ns. Allerdings werden bei hochgradig dotierten LSO:Ce-Kristallen zwei Arten von Fehlern beobachtet:

Konstitutionsfeintrübung durch Superkühlung und gelbe Farbe, die Kristallgitterdefekten in der Nähe von Ce⁴⁺-Ionen zugeschrieben wird. Diese Beobachtung deckt sich mit Sumiyas Lehre. Zavartsev lehrt auch, dass Codotierung mit dem dreiwertigen Ion Tb³⁺ zu einer nicht strahlenden Energieübertragung von Ce³⁺- auf Tb³⁺-Ionen führt, welches die Zerfallszeit auf 34 ns verringert aber auch die Lichtausbeute um etwa 50%; und dass die Kristalle bei einer Ce-Konzentration von 0,2% und einer Tb-Konzentration von 1% farblos sind. Höhere Konzentrationen von Ce und Tb führen zu einer grünen Farbe. Zavartsev lehrt weiter, dass Zufügen von zweiwertigen Ionen Ca²⁺ oder Mg²⁺ zur Schmelze mit vierwertigen Ce⁴⁺- oder Si⁴⁺- oder Zr⁴⁺-Ionen die Tendenz zu Spiralwachstum und Bersten der Kristalle verringert, auf der Basis von Züchtungstechniken für Galliumgranat. Zavartsev lehrt weiter, dass die Konzentration Sauerstofflöchern wichtig für den Szintillationsmechanismus ist, weil er das Rekombinationsverfahren von vielen Elektron-Loch-Paaren bei Gamma-Erregung beinhaltet, als Photolumineszenz-Effizienz der Ce³⁺-Strahlung in Oxykristallen mit LSO:Ce. Die Menge der Sauerstofflöchern wird mit dem Akzeptor-Dotierungsmittel gesteuert, zum Beispiel Ca²⁺ und Mg²⁺-Ionen. Calcium- oder Magnesium-Dotierungsmittel setzen die Konzentration der Sauerstofflöchern in Kristallen fest, zum Beispiel YAG:Ca:Ce. Zavartsev beobachtet, dass beim Schneiden LSO:Ce:Mg-Kristalle die Tendenz zum Bersten haben, im Gegensatz zu LSO:Ce:Ca-Kristallen. Zavartsev zeigt (siehe Tabelle 1 in der Zavartsev-Referenz) dass LSO:Ce:Mg und LSO:Ce:Ca beide farblos sind und im Wesentlichen die gleiche Lichtausgabe haben als LSO:Ce. Bei Konzentrationen für Ce von 0,25% und Mg von 0,02% hat LSO:Ce:Mg eine Zerfallszeit von 39 ns. Bei Konzentrationen für Ce von 0,22% und Ca von 0,02% hat LSO:Ce:Ca eine Zerfallszeit von 41 ns. LSO:Ce:Ca hat ein ziemlich starkes Nachglühen, welches thermisch aktiviertem Entweichen von Ladungsträgern aus tiefen Haftstellen, gefolgt einer Elektron-Loch-Rekombination auf Ce³⁺, zugeschrieben wird. Diese Entdeckung ist im Gegensatz zu bestimmten von Ferrand et al. (Ferrand et. al, Dense high-speed scintillator material of low afterglow, US-Patentanmeldung No. US 2010/0065778 A1) beschriebenen Daten, wo offenbart wird, dass die Einführung einer Substitution von zweiwertigen Alkalierdmetallionen M durch ein dreiwertiges Selteneerdenion, oder von dreiwertigen Metallionen M' durch ein vierwertiges Siliciumion einen positiven Ladungsunterschuss hervorruft und das Einfangen von für das Nachglühen verantwortliche Elektronen verringert. Ferrand offenbart, dass das Zusetzen von zweiwertigem Alkalierdmetall M und/oder dreiwertigem Metall M zu einer LYSO-artigen Zusammensetzung im Wesentlichen das Nachglühen verringert.

[0015] Insbesondere kann M Ca, Mg oder Sr (als zweiwertige Kationenform) sein. Insbesondere kann M' Al, Ga oder In (als dreiwertige Kationenform) sein, wobei Element M durch Y oder Lu ersetzt wird und Element M' durch Si. Das Einführen eines zweiwertigen Alkalierdmetallions M und/oder dreiwertigen Metallions M' war mit der spezifischen Absicht zur Verringerung des Nachglühens (Siehe auch PCT-Patentveröffentlichung WO 2006/018586 A1).

[0016] Chai et al (Chai B. H. T. Ji Y. Lutetium yttrium orthosilicate single crystal scintillator detector, US-Patent No. 6624420 B1) lehren, dass mit Ce dotiertes LSO mehrere ernsthafte Probleme beinhaltet. Diese umfassen (1) Spuren des natürlich vorkommenden langlebigen radioaktiven Isotops ¹⁷⁶Lu; (2) LSO-Kristalle haben sehr tiefe Haftstellendefekte, was sich bemerkbar macht durch sehr lange Phosphoreszenz nach Aussetzen einer UV-Lichtquelle; (3) Kristallzüchtung erfordert sehr hohe Schmelztemperaturen von 2200°C, welches schädlich ist für Isolierungen und Iridium-Tiegel, die für die Kristallzüchtung genutzt werden, und (4) hohe Kosten für den Ausgangsstoff Lutetium. Chai behauptet, dass ein Reinheitsgrad von 99,99 nicht ausreichend ist, um eine beständig hohe Ausbeute zu garantieren. Laut seiner Lehre ist es sehr wünschenswert, Lu₂O₃ als Hauptzutat in neuen Szintillatorkristallen zu ersetzen, und zwar durch LYSO. Die LYSO-Erfinder befassten sich mit diesen Problemen durch (1) Ersetzen von Lu durch Y, zur Verringerung des ¹⁷⁶Lu-Gehalts im Szintillator, und (2) Verringern der Kristallzüchtungstemperatur um 100°C. Für das Haftstellenproblem haben Chai et al. schlussgefolgert, dass das Kristallisierungsverfahren, welches sich als Reinigungsverfahren herausgestellt hat, impliziert, dass der obere Teil des Einkristallkörpers den niedrigsten Verunreinigungsgrad hat und daher die beste Lichtausbeute. Schnelle Verringerung der Lichtausbeute tritt auf, wenn das Kristallwachstum fortschreitet und ein größerer Anteil der Schmelze in Kristall umgewandelt wird. Es wird weiter behauptet, dass dies im Einklang mit allen veröffentlichten Spekulationen ist, dass Verunreinigungen die Hauptursache für die Bildung tiefer Haftstellen ist, welche zu langer Phosphoreszenz führen und die Lichtausbeute aus der Szintillation verringern. Es wurde geschlussfolgert, dass die Verunreinigungen aus dem Lu₂O₃-Ausgangsmaterial stammten.

Zur Verringerung der Phosphoreszenz muss der Lutetiumgehalt durch Ersetzen mit Yttrium verringert werden. Das Problem mit der Isolation und Iridium-Tiegeln wird dadurch angegangen, dass die Temperatur um 100°C verringert wird, durch Ersetzen von bedeutenden Mengen Lu durch Y. Das Problem der hohen Kosten des Lutetiumoxyds wird dadurch bewältigt, dass Lutetium bis zu 70% durch Yttrium ersetzt wird (bei über 70% verringert sich die Lichtausbeute).

[0017] Alle oben beschriebenen Offenbarungen und Veröffentlichungen befassen sich mit der Lösung von Problemen, die mit der Phosphoreszenz (Nachglühen) zusammenhängen, oder mit der Durchlässigkeit, wenn sich die Erfinder vor allem mit Codotierung mit zwei- oder dreiwertigen Ionen oder Ersetzen von Lutetium durch Yttrium im Falle von LSO beschäftigen. Im Falle von GSO haben die Erfinder zusätzlich versucht, die Zerfallszeit des Szintillators zu verändern, durch Variieren des Ce-Gehalts. Allerdings hat diese Anpassung die Durchlässigkeit und so die Lichtausbeute des Szintillators beeinträchtigt. Zur Lösung des Durchlässigkeitsproblems wurde GSO mit Metallionen codotiert.

[0018] Zagumennyi et al. (Zagumennyi A. I., Zavartsev Y. D., Studenekin P. A., Scintillating substance and scintillating wave-guide element, US-Patent No. 6,278,832 B1) versuchen, mehrere Eigenschaften von Werkstoffen auf Lu-Basis Szintillatoren anzupassen: Verbessern der Lichtausgabe und Lumineszenz, Verringerung der Lumineszenzzeit von Ce^{3+} , Verbessern der Nacharbeitbarkeit der Eigenschaften der gezüchteten Einkristalle, Verringerung der Kosten des Ausgangsmaterials für die Schmelze zum Züchten von Kristallszintillatoren wegen der hohen Mengen an erforderlichem Lu_2O_3 , und Verhindern von Rissen während der Herstellung der Szintillationselemente. Ein Teil der Lehre wird mit dem Beispiel des LSO:Ce-Szintillators erklärt. Zagumennyi lehrt, dass unterschiedliche Verschiebungen von Sauerstoffionen nach der Substitution $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Lu}_1, \text{Lu}_2$ im Koordinationspolyeder LuO_7 und LuO_6 , praktisch unterschiedliche Eigenschaften des Materials definieren. Die Lichtausgabe die Position des Lumineszenzmaximums und der Zeitkonstante des Szintillationszerfalls (Lumineszenzzeit) hängen von der Anzahl Ce^{3+} ab, welche die Ionen Lu_1 und/oder Lu_2 substituiert haben. So werden bei der Gamma-Erregung beide Lumineszenzzentren erregt und lumineszieren gleichzeitig, und die Zeitkonstante für Szintillatorzerfall hängt ab von der Dauer der Lumineszenz, sowohl vom ersten als auch vom zweiten Lumineszenzzentrum, und von der Beziehung der Ce^{3+} -Ionenkonzentration in den Koordinationspolyedern LuO_7 und LuO_6 . Das Lumineszenzzentrum Ce_1 (Polyeder LuO_7) hat eine Lumineszenzzeit von 30 bis 38 ns und die Position des Lumineszenzmaximums 410 bis 418 nm; das Lumineszenzzentrum Ce_2 (Polyeder LuO_6) hat eine Lumineszenzzeit von 50 bis 60 ns und die Position des Lumineszenzmaximums 450 bis 520 nm. Zagumennyi lehrt, dass das beste technische Ergebnis beobachtet wird in Szintillationskristallen mit Ce^{3+} -Ionen nur in den Polyedern LuO_7 . Die gleichzeitige Anwesenheit von Ce^{3+} in LuO_7 und LuO_6 verringert die Lichtausgabe um das 3- bis 10-fache, erhöht die Lumineszenzzeit bis zu 40 bis 50 ns und verschiebt das Lumineszenzmaximum in einen Bereich mit niedrigerer Empfindlichkeit für Fotoelektronenvervielfacherröhren. Zudem lehrt er, dass die Kristalle mit Ce^{3+} -Ionen vorzugsweise in LuO_7 -Polyedern hergestellt werden aus Schmelzen, die zusätzlich dotiert sind mit Ionen der folgenden Elemente: Zr, Sn, Hf, As, V, Nb, Sb, Ta, Mo, W. Dabei besetzen die Ionen Ti, Zr, Sn, Hf, Nb, Sb, Ta im Kristallgitter die Position mit oktaedrischer Koordination (LuO_6), wegen der höheren Bindungsenergien dieser Ionen. Die Ionen As, V, Mo, W besetzen tetraedrische Positionen, allerdings werden dadurch die oktaedrischen Positionen stark verzerrt. Gemäß Zagumennyi ergibt sich die Verringerung des Lichtausstoßes auch aus der Verwendung eines Lu_2O_3 -Ausgangsmaterial mit einer Reinheit von 99,9% (oder weniger) anstatt der Verwendung eines Lu_2O_3 -Ausgangsmaterial mit einer Reinheit von 99,99% (oder mehr). Ein Zumischen von Lu_2O_3 -Ausgangsmaterial mit einer Reinheit von 99,9% oder weniger zum Lu_2O_3 kann die Lichtausstoß-Lumineszenz um das 2- bis 10-fache verringern. Die Verringerung des Lichtausstoßes entsteht wegen der Bildung von Ce^{4+} -Ionen in heterovalenter Substitution, welche während des Kristallwachstums auf dem Hintergrund der Kristallisierung entsteht. Zagumennyi hat zudem die einfachsten Substitutions-Schemata bestimmt, welche entweder einen fördernden oder einen hemmenden Einfluss auf die Kristallleistung haben:

- 1) $\text{Lu}^{3+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{S}^{4+}$ – optimale Substitution von Lutetium-Ionen durch Cer-Ionen,
- 2) $\text{Lu}^{3+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Me}^{3+}$ – hochwahrscheinliche, schädliche und unerwünschte heterovalente Substitution mit Ladungskompensierung durch Zumischen von $\text{Me}^{3+} \leq \text{Be, B, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In}$.
- 3) $2\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Me}^{2+}$ – hochwahrscheinliche, schädliche und unerwünschte heterovalente Substitution mit Ladungskompensierung durch Zumischen von $\text{Me}^{2+} = \text{Mg, Ca, Mn, Co, Fe, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Pb}$.
- 4) $3\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{4+} + \text{Me}^{1+}$ – wahrscheinliche, schädliche und unerwünschte heterovalente Substitution mit Ladungskompensierung bei hoher Konzentration an Cer-Ionen durch Zumischen von $\text{Me}^+ = \text{Li, Na, K, Cu, Rb, Cs, Tl}$.

[0019] Zagumennyi lehrt auch, dass zusätzliches Zumischen in die Schmelze von mindestens einer chemischen Verbindung (z. B. Oxyde) der Elemente der Gruppe Zr, Sn, Hf, As, V, Nb, Sb, Ta, Mo, W, in einer Menge

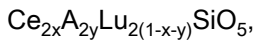
2 bis 3 mal größer als die Gesamtkonzentration von zugemischten Ionen ($\text{Me}^+ + \text{Me}^{3+} + \text{Me}^{3+}$) die Bildung von Ce^{4+} -Ionen im Kristallzüchtungsverfahren unterbindet.

[0020] Zagumennyi beschäftigt sich mit primärer Verbesserung des Lichtausstoßes bei den Werkstoffen mit kristallographischer Struktur von LSO durch Unterbinden der Ce^{4+} -Ionen und Steuerung der Ce^{3+} -Konzentration in LuO_7 -Polyedern. Er lehrt weiter, dass es durch Erhöhen der Ce^{3+} -Ionenkonzentration in LuO_7 -Polyedern möglich ist, die Zerfallszeit des Szintillationspulses auf 30 ns für LSO-Werkstoff zu verringern. Gemäß Zagumennyis Lehre kann dieser Effekt durch Codotieren des LSO-Werkstoffs mit Zr, Sn, Hf, As, V, Nb, Sb, Ta, Mo and W erreicht werden.

[0021] Andererseits offenbaren Spurrier et al. (Spurrier M, Melcher C. L., Szupryczynski P., Carey A. A. "Lutetium oxyorthosilicate scintillator having improved scintillation and optical properties and method of making the same," US-Patentanmeldung Nr. 11/842,813) die Rolle von Ca^{2+} und weiteren zweiwertigen Kationen wie Ba, Mg, Sr, und deren positive Auswirkungen auf Lichtausstoß und Zerfallszeit von LSO. Entgegen Zagumennyis Lehre, welche zweiwertige Metallionen als „schädliche und unerwünschte heterovalente Substitutionen“ für Lu^{3+} betrachtet, liefern Spurrier et al. (Spurrier M. A., Szupryczynski P., Yang K. Carey A. A., Melcher C. L., Effects of Ca^{2+} codoping on the scintillation properties of LSO:Ce, IEEE Trans. Nucl. Sci. vol 55 no.3 (2008) 1178–1182) Experimentaldaten, die eine merkliche Erhöhung des Lichtausstoßes in LSO:Ce, Ca (38.800 Photonen/MeV) gegenüber LSO:Ce (30.900 Photonen/MeV) belegen. Zudem führt die Erhöhung der Konzentration an Ca^{2+} -Codotiermittel in LSO:Ce, Ca zu verkürzten Zerfallszeiten (bis zu 31 ns bei einer Ca-Konzentration von 0,3 bis 0,4%). Bei Spurrier wird gezeigt, dass eine Erhöhung der Ca^{2+} -Konzentration die relative Konzentration von Ce^{3+} zwischen zwei Cer-Positionen, bei Zagumennyi als „ LuO_7 - und LuO_6 -Polyeder“ bezeichnet, verändert. Bei Spurrier wird weiterhin gelehrt, dass das Vorliegen von Ca^{2+} in der LSO-Struktur auch Sauerstoff-Leerstellen kompensiert, welche sonst den Lichtausstoß durch Einfangen von Elektronen im Wettbewerb mit Ce^{3+} verringern würde. Diese Möglichkeit wird unterstützt durch die Wichtigkeit einer sauerstoffhaltigen Wachstumsatmosphäre. Eine weitere Möglichkeit, gemäß der Spurrier-Referenz, ist, dass ein Vorliegen von Ca^{2+} eine bisher nicht identifizierte Fangstelle abstellt, Allerdings, wenn Ca^{2+} nicht vorzugsweise mit nur einer der beiden Cerium-Positionen interagiert, sollten solche Interaktionen vor allem zu einer Erhöhung des Lichtausstoßes führen, anstatt zu einer schnelleren Zerfallszeit. Spurrier offenbart, dass die Zerfallszeit von LSO:Ce, Ca zwischen 31 ns und 43 ns geregelt werden kann. Allerdings sind höhere Ca^{2+} -Konzentrationen erforderlich, um kürzere Zerfallszeiten zu erreichen, was zu bedeutenden Problemen der Stabilität beim Kristallwachstum führt und starke Verformungen und Rissbildung zur Folge hat. Diese Probleme entstehen wegen der Veränderung der Oberflächenspannungseigenschaften in der Schmelze, was zu Problemen bei der Erhaltung einer stabilen Schnittstelle zwischen Kristall und Schmelze im Czochralski-Züchtungsverfahren des LSO führt. Spurrier et al. (Spurrier M. A., Szupryczynski P., Rothfuss H., Yang K., Carey A. A., Melcher C. L., "The effect of codoping on the growth stability and scintillation properties of LSO:Ce", Journal of Crystal Growth 310, (2008) 2110–2114) schlagen ein Verfahren zur Kontrolle der Schnittstelle zwischen Kristall und Schmelze vor durch Codotierung mit Zn. Während relativ hohe Zn-Konzentrationen die Wachstumsstabilität verbessern, führt der niedrige Siedepunkt von Zn zur Verdampfung von Zn aus der Schmelze und zu Problemen bei der Kontrolle der Zn-Konzentration in der Schmelze. Das Problem verschlimmert sich sogar bei der Züchtung von LSO-Einkristallen mit großem Durchmesser nach kommerziellen Erfordernissen, wobei eine relative große Schmelzenoberfläche die Zn-Verdampfung noch fördert.

[0022] Zur Verringerung und Eliminierung der Probleme des Stands der Technik wird vorliegend eine Zusammensetzung aus Oxyorthosilicat-Werkstoffen offenbart, welche mit Cer dotiert ist, sowie weiteren Codotiermitteln aus unterschiedlichen Elementen der Gruppen IIA und IIB aus der Periodentafel (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd). Die gezeigten Beispiele ermöglichen es, eine einstellbare Zerfallszeit des Szintillationspulses in einem breiten Bereich (zwischen etwa 30 ns und etwa 49 ns) zu erhalten (vergleiche mit der Spurrier-Referenz, 2008). Zusätzlich ermöglichen sie eine bessere Steuerung im Kristallzüchtungsverfahren durch Verringerung oder Eliminierung der Probleme mit der Wachstumsstabilität und Minimierung der Produktionsverluste durch Kristallrisse, welche bei hohen Konzentrationen von Codotiermittel berichtet worden sind (vergleiche mit der Spurrier-Referenz, 2008). Zudem werden Verfahren bereitgestellt zur Verbesserung von Lichtausstoß und Gleichmäßigkeit der codotierten Kristalle mit verbessertem Lichtausstoß und einem Szintillationszeitprofil, welches für sehr spezifische Szintillator-Anwendungen eingestellt werden kann. Durch die verbesserte Steuerung des Herstellungsverfahrens für die Oxyorthosilicat-Werkstoffe kann der Gesamtkostenpunkt für die Kristallherstellung verringert werden, so dass eine neue Route für weitere Entwicklung in den Technologien für Strahlungserfassung auf der Basis von Szintillatorkristallen eröffnet wird.

[0023] Die chemische Allgemeinformel für einen beispielhaften LSO-Werkstoff ist



wobei A ein oder mehrere zweiwertige Elemente der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd oder Kombinationen davon darstellt, Hierbei ist A ein Codotiermittel, das zusammen mit einem Aktivierungselement (vorzugsweise, wie in diesem Beispiel, Ce) in bestimmten Konzentrationsverhältnissen verwendet wird, um die Zerfallszeit des Szintillators zu regeln und optimale weitere Szintillationseigenschaften zu erhalten. In diesem Beispiel ist x größer oder gleich 0,00001 und kleiner oder gleich 0,1 (d. h. zwischen etwa 0,001% und etwa 10%), und y ist größer oder gleich 0,00001 und kleiner oder gleich 0,1 (d. h. zwischen etwa 0,001% und etwa 10%).

[0024] Vorläufige Versuche an den Einkristallen in voller Größe (Durchmesser von 80 mm oder mehr) zeigen, dass Codotierung mit Mg, Sr und Zn in niedrigen Konzentrationen (d. h. Konzentration des Codotiermittels mindestens 10mal niedriger als die Konzentration von Ce) zu einer Erhöhung der Zerfallszeit von LSO führt (bis nahezu etwa 50 ns), wie in den Beispielen 7, 8 und 9 unten gezeigt. Zudem können höhere Konzentrationen an Mg und Sr (d. h. Konzentration an Codotiermitteln mindestens dreimal höher als die Konzentration an Ce) zu einer Zerfallszeit führen, die so kurz ist wie bei Spurrier mit Ca als Codotiermittel berichtet (Spurrier M, Melcher C. L., Szupryczynski P., Carey A. A. Lutetium oxyorthosilicate scintillator having improved scintillation and optical properties and method of making the same" US-Patentanmeldung Nr. 11/842,813), wie in den Beispielen 4 und 5 unten gezeigt. Im Gegensatz dazu führen niedrigere Ca-Konzentrationen (im Vergleich zu Ce) nicht zu einer längeren Szintillator-Zerfallszeit (länger als 41 ns, siehe Beispiel 6 unten), wie oben mit den anderen Elementen der Gruppen IIA und IIB erwähnt. Die vorliegende Erfindung enthält Beispiele von Codotiermustern, die bestimmte Kombinationen ausgewählter Codotiermittel enthalten, die in ihren vorbestimmten relativen Konzentrationen in die Schmelze eingeführt werden. Diese Konzentrationen werden relativ zur Konzentration an Ce^{3+} und weiteren Codotiermitteln festgesetzt. Zudem wird die Konzentration an Ce^{3+} relative zur Gesamtkonzentration von Codotiermitteln in der Schmelze angepasst, aus welcher der Kristall gezogen wird, um die Effekte der Oberflächenspannung zu minimieren. Die Kontrolle der Verhältnisse der Codotiermittel kann die Leistung des resultierenden Werkstoffs optimieren: optimale Lichtausgabe, schnelle Anstiegszeit mit kurzer Zerfallszeit (bis nahe etwa 30 ns), oder optimale Lichtausgabe, schnelle Anstiegszeit mit langer Zerfallszeit (bis nahe etwa 50 ns). Geeignete Anpassungen der Konzentration an Ce^{3+} gegenüber den Konzentrationen von IIA- und/oder IIB-Elementen ermöglichen es, die Stabilität des Kristallwachstums aufrechtzuerhalten (siehe Beispiele 1 und 2 unten). Die folgenden Muster sind Beispiele von Konzentrationen an Cer und weiterer Codotiermittel aus Gruppe IIA und IIB zum Erhalten von verbesserten Szintillationseigenschaften von LSO:

Muster 1: LSO mit langsamer Zerfallszeit (nahe etwa 50 ns): Cer-Konzentration 0,1% oder höher, mit Elementen Mg, Sr, Zn oder Cd anwesend zu weniger als 1/10 der Ce-Konzentration.

Muster 2: LSO mit schneller Zerfallszeit (nahe etwa 30 ns): Cer-Konzentration 0,05% oder weniger, und Ca, Mg, Sr, Zn oder Cd mehr als 3mal die Ce-Konzentration.

Muster 3: LSO mit außergewöhnlicher Gleichmäßigkeit und außergewöhnlicher Lichtausgabe: Cer-Konzentration 0,2% oder höher, mit zusätzlichem Mg und Ca, oder Mg und Sr oder Ca und Sr in Konzentrationen weniger als 1/4 der Ce-Konzentration.

[0025] Zudem sind die spezifischen Konzentrationen der Codotiermuster oben vorteilhaft für die Steuerung des Szintillations-Zeitprofils, das vorteilhaft für TOF PET-Anwendungen ist. Gemäß der Shao-Schrift obensind schnelle Anstiegszeiten, zusammen mit kurzen Zerfallszeiten und hoher Lichtausgabe kritische Parameter zum Erhalten der besten Zeiteigenarten für die TOF PET-Detektoren. Die beste Zeitauflösung wurde experimentell erreicht mit Detektoren aus den LSO-Kristallen, die gemäß dem folgenden Muster 2 gebaut wurden, in guter Übereinstimmung mit Shao. Diese Kristalle haben schneller Anstiegszeit, kürzere Zerfallszeit und relativ hohen Lichtausstoß, im Vergleich zu den weiteren LSO-Zusammensetzungen, die gemäß Muster 1 und 3 hergestellt wurden.

[0026] Zusätzliche Vorteile der Fähigkeit zur Herstellung von Szintillatoren mit geregelter Zerfallszeit ist die Möglichkeit, eine DOI-Information (Depth of Interaction) zu nutzen, und Pulsformdiskriminierungstechniken in einem „Phoswich“-Aufbau eines PET-Detektorblocks. In einem Phoswich-Aufbau enthält ein Kristallelement zwei oder mehr Kristalle mit unterschiedlichen Szintillations-Zerfallszeiten. Eine maximale Verteilung der Zerfallszeit von etwa 20 ns ermöglicht es, klar zwischen unterschiedlichen Abschnitten des Kristallelements zu unterscheiden und einen Parallaxeneffekt in den Bildaufbaualgorithmen zu minimieren.

[0027] Versuche an weiteren Oxyorthosilicaten führen zu ähnlichen Vorteilen wie die oben beschriebenen. Beispiel 11 zeigt die Daten, die für LYSO-Kristalle (LSO mit absichtlich zugefügtem Yttrium), welche mit Ca-Konzentrationen, höher als Ce, eine kurze Zerfallszeit belegen. Eine weitere Erhöhung des Ca-Gehalts gemäß Muster 2 führte zu einer Verringerung der Zerfallszeit, ähnlich wie bei LSO ohne Yttrium beobachtet.

[0028] Beispiel 12 zeigt eine LYSO-Zusammensetzung, codotiert mit niedrigen Konzentrationen an Ca und Mg relativ zu Ce. Diese Zusammensetzung führt zu einer Erhöhung der Zerfallszeit, ähnlich wie bei LSO-Werkstoff beobachtet wurde.

[0029] Die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Familien von Oxyorthosilicat-Szintillatoren können erfolgreich in jedem Gamma-/Röntgedetektorsystem angewandt werden, unabhängig von der genutzten Art des optischen Sensors. Beispiele sind Detektoren im Feld der medizinischen Diagnostik (PET, PET/CT, SPECT, SPECT/CT, MR/PET-Systeme), insbesondere in TOF PET-Systemen, Bohrlochmessungssystemen (Ölbohrlochsonden) sowie Heimatschutzanwendungen.

Beispielhafte Ausführungsformen (Beispiele 1 bis 12)

[0030] LSO-Szintillatorkristalle wurden mit dem bekannten Czochralski-Verfahren (oben gezeigt) gezüchtet. Die Ausgangsstoffe Lu_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZnO , CaO , MgO , SrCO_3 , Y_2O_3 waren mindestens 99,99% rein. Nominale Konzentrationen an Codotiermitteln in der Schmelze wurden gemäß den oben gezeigten Codotiermustern 1 bis 3 angepasst. Die eigentliche Konzentration an Codotiermitteln in der Schmelze kann wegen Feststoff-Flüssigkeit-Segregation und wegen des Anteils der Schmelze, der fest geworden ist, abweichen. Die Kristalle wurden mit einer Zuggeschwindigkeit von etwa 3 mm pro Stunde gezüchtet, mit einer Drehgeschwindigkeit von 1 rpm. Die Zusammensetzung der Züchtungsatmosphäre während Wachstum und Abkühlung wurde konstant gehalten mit etwa einem Prozent Sauerstoff in Stickstoffmasse. Die Kristalle wurden zu etwa 80 mm Durchmesser und 240 mm Länge gezüchtet. Die Platten hatten eine Stärke von 20 mm und wurden zerschnitten und nummeriert, angefangen mit dem unteren Abschnitt des Einkristalls. Lichtausgabemessungen wurden unter Erregung mit einer Cs^{137} -Gammaquelle (662 keV) durchgeführt. Das Szintillationslicht wurde mit einem Hamamatsu R877-Photomultiplikator eingesammelt. Die Ergebnisse werden mit einer willkürlichen Skala dargestellt, definiert durch Kanalnummern einer MCA-Einheit (Multichannel Analyzer), die für die Messungen verwendet wurde. Ein BGO-Kristall wurde als Referenz verwendet (BGO-Photopeak, gemessen auf der Position 100 des Kanals). Zerfallszeiten wurden mit dem Nulldurchgang-Verfahren gemessen.

Beispiel 1

[0031] [Fig. 1](#) zeigt einen LSO-Einkristall mit hohen Konzentrationen von 0,1% Ce und 0,05% Ca. Probleme mit der Stabilität des Kristallwachstums traten während des Wachstums auf. Dieser Kristall wurde nach dem Verfahren von Spurrier (US-Patentanmeldung Nr. 11/842,813) gezüchtet.

Beispiel 2

[0032] [Fig. 2](#) zeigt einen LSO-Einkristall mit Ce und Ca mit geeigneten Anpassungen der Cer- und Calcium-Konzentrationen gemäß Muster 2. Der Einkristall mit kommerzieller Größe wurde unter stabilen Wachstumsbedingungen gezüchtet, mit 0,025% Ce beziehungsweise 0,1% Ca.

[0033] In Beispiel 1 ist die Cer-Konzentration relativ hoch, und der Ca-Gehalt ist um einen Faktor 2 niedriger als Cer. Allerdings führt der kombinierte Effekt von Ce und Ca Instabilitäten in die Kristall-Schmelze-Schnittstelle ein, wodurch starke Kristallrisse und Verlust der Kontrolle über das Kristallwachstum entstehen. In Beispiel 2 ist die Ce-Konzentration 4mal niedriger und die Calcium-Konzentration ist 2mal höher als in Beispiel 1. Allerdings beeinflusst der kombinierte Effekt von Ce und Ca nicht die Stabilität des Kristallwachstums. Eine höhere Konzentration von Ca über Ce ist erforderlich, um ein Szintillations-Zeitprofil zu erlangen, das geeignet ist für eine Anwendung in TOF PET.

Beispiel 3

[0034] Tabelle 1 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit einem angepassten Ca- zu Ce-Konzentrationsverhältnis (Ce 0,033%, Ca 0,1%) gemäß Muster 2.

Tabelle 1

Plattenummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	527	32,6
2	501	32,6

3	492	32,7
4	500	32,6
5	505	33,8
6	503	32,6
7	512	34
8	505	32,5
9	548	33,9
10	515	32,6
11	517	34
12	527	32,6
13	519	32,5

* Lichtausgabe wurde relativ zu einer Referenz-Lichtausgabe von BGO-Kristall gemessen, mit einer Photopeak-Position 100 auf MCA-Kanal.

Beispiel 4

[0035] Tabelle 2 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit einem angepassten Mg- zu Ce-Konzentrationsverhältnis (Ce 0,025%, Mg 0,1%) gemäß Muster 2.

Tabelle 2

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	601	34,8
2	633	34,6
3	625	35,4
4	635	35
5	605	36
6	668	35,7
7	609	35,9
8	646	35,8
9	620	35,8
10	632	36

Beispiel 5

[0036] Tabelle 3 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit hoher Strontium-Konzentration (Ce 0,025%, Sr 0,1%) gemäß Muster 2.

Tabelle 3

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	653	37
2	583	34,3
3	653	36,6
4	586	34,6
5	627	36,4
6	576	34,8

7	604	36,4
8	576	36,2
9	625	36,1
10	605	36,4
11	581	34,6
12	581	36,4

Beispiel 6

[0037] Tabelle 4 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit niedrigerer Ca-Konzentration (Ce 0,1%, Ca 0,05%).

Tabelle 4

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	451	36,75
2	454	37,59
3	491	37,4
4	511	37,56
5	536	38,01
6	560	38,28
7	554	37,84
8	559	38,65
9	567	38,83
10	570	39,08
11	574	39,4
12	596	38,98

Beispiel 7

[0038] Tabelle 5 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit niedriger Mg-Konzentration (Ce 0,35%, Mg 0,01%) gemäß Muster 1.

Tabelle 5

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	628	48,1
2	633	47,9
3	603	47,7
4	644	47,7
5	609	47,4
6	650	48
7	615	47,8
8	612	47
9	593	46,1

10	644	47,1
11	630	45,9
12	634	47,6

Beispiel 8

[0039] Tabelle 6 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit niedriger Sr-Konzentration (Ce 0,2%, Sr 0,02%) gemäß Muster 1,

Tabelle 6

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	507	47,7
2	511	47,6
3	518	47,7
4	556	48,6
5	568	48,3
6	558	47,8
7	552	47,8
8	559	47,9
9	566	47,9
10	563	47,6
11	572	47,1
12	517	47,7

Beispiel 9

[0040] Tabelle 7 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall codotiert mit Ce 0,2% und niedrigen Konzentrationen Zn 0,05%. Die Zn-Konzentration wird bei Temperaturen unter dem Verdampfungspunkt der im Versuch verwendeten Zn-Verbindung bestimmt. Da die Verdampfungsgeschwindigkeit von Zn bei Temperaturen über 2000°C (nahe dem Schmelzpunkt von LSO) sehr hoch ist, fällt die effektive Konzentration von Zn in der Schmelze während des Kristallwachstums beträchtlich. Die Zusammensetzung der Schmelze während des Kristallwachstums entspricht den Konzentrationsbereichen aus Muster 1.

Tabelle 7

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	663	45,9
2	593	46,7
3	606	47,1
4	617	46,8
5	599	46,8
6	597	46,9
7	568	46,5
8	599	48,7
9	596	46,6
10	587	46,5
11	590	46,6

Beispiel 10

[0041] Tabelle 8 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LSO-Kristall mit niedriger Mg-Konzentration und niedriger Ca-Konzentration (Ce 0,2%, Mg 0,015%, Ca 0,01%) gemäß Muster 3.

Tabelle 8

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	605	47,8
2	584	47,5
3	562	48,1
4	569	47,9
5	575	47,7
6	590	47,1
7	568	47,4
8	584	47,8
9	602	47,7
10	613	47,8
11	598	47,9
12	589	47,7
13	579	47,9

Beispiel 11

[0042] Tabelle 9 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LYSO mit relativ hoher Ca-Konzentration (Ce 0,1%, Ca 0,15%, Y 5%).

Tabelle 9

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	359	35,8
2	405	36
3	409	35,9
4	402	36,3
5	463	36,8
6	501	36,9
7	485	36,7

Beispiel 12

[0043] Tabelle 10 zeigt die Lichtausgabe und Zerfallszeit, gemessen bei einem LYSO, dotiert mit Ce 0,2%, Ca 0,01%, Mg 0,015% und Y 1%. Variationen der Zerfallszeiten von Platte 1 bis Platte 10 sind unserer Erachtens nach durch die Unterschiede in Segregationskoeffizienten zwischen Mg und Ca entstanden, während sich der Mg-Gehalt verringert und die Schmelze nach und nach in Ca angereichert wird.

Tabelle 10

Plattennummer	Lichtausgabe* [chMCA]	Zerfallszeit [ns]
1	369	43,1
2	434	43,1
3	520	45,4
4	547	45,7
5	564	46
6	546	45,8
7	579	47
8	574	47,5
9	570	47,1
10	556	45,7

Zusammenfassung

[0044] So sind LSO-Szintillatorkristalle mit hoher Lichtausbeute gemäß der vorliegenden Offenbarung hergestellt worden. Das Codotieren von Cer und einem oder mehreren Ionen der Gruppen IIA und/oder IIB kann in vorbestimmten Konzentrationsverhältnissen erfolgen, um gewünschte Eigenschaften im Kristall und bei der Stabilität des Kristallwachstums zu ermöglichen.

[0045] Da viele Ausführungsformen der Erfindung bereitgestellt werden können, ohne vom Geist und dem Bereich der Erfindung abzuweichen, liegt die Erfindung in den anliegenden Ansprüchen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4958080 [0010]
- WO 2006/018586 A1 [0015]
- US 6624420 B1 [0016]
- US 6278832 B1 [0018]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Ishii K, Watanuki S, Orihara H, Itoh M, Matsuzawa T. Improvement of time resolution in a TOF PET system with the use of BaF₂ crystals. Nucl. instr. Meth. In Phys. Research 1986; A-253; 128–134 [0012]
- Shao Y., "A new timing model for calculating the intrinsic timing resolution of a scintillator detector", Phys. Med. Biol. 52 (2007) 1103–1117 [0012]
- Zavartsev Y. D., Koutovoi S. A., Zagumennyi A., "Czochralski, growth and characterization of large Ce³⁺:Lu₂SiO₅ single crystals codoped with Mg²⁺ or Ca²⁺ or Tb³⁺ for scintillators", Journal of Crystal Growth 275 (2005) e2167–e2171 [0014]
- Spurrier M, Melcher C. L., Szupryczynski P., Carey A. A. "Lutetium oxyorthosilicate scintillator having improved scintillation and optical properties and method of making the same," US-Patentanmeldung Nr. 11/842,813 [0021]
- Spurrier M. A., Szupryczynski P., Yang K. Carey A. A., Melcher C. L., Effects of Ca²⁺ codoping on the scintillation properties of LSO:Ce, IEEE Trans. Nucl. Sci. vol 55 no.3 (2008) 1178–1182 [0021]
- Spurrier M. A., Szupryczynski P., Rothfuss H., Yang K., Carey A. A., Melcher C. L., "The effect of codoping on the growth stability and scintillation properties of LSO:Ce", Journal of Crystal Growth 310, (2008) 2110–2114 [0021]

Patentansprüche

1. Züchtungsverfahren für einen Einkristall-Szintillator-Werkstoff aus einer Schmelze mit einer Zusammensetzung der Formel $\text{Ln}_{2x}\text{A}_{2y}\text{Lu}_{2(1-x-y)}\text{SiO}_5$, wobei Ln im Wesentlichen aus einem oder mehreren Lanthaniden, einem oder mehreren Actiniden oder Kombinationen davon besteht, A im Wesentlichen aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe IIA oder IIB der Periodentafel besteht oder Kombinationen davon, das Verfahren umfassend

Auswählen einer Fluoreszenz-Zerfallszeit zwischen etwa 30 ns und einschließlich etwa 50 ns, welche der gezüchtete Einkristall-Werkstoff erreichen soll,

auf Basis der zu erreichenden Zerfallszeit, Feststellen eines relativen Werts zwischen x und y, wobei x größer oder gleich 0,00001 ist und kleiner oder gleich 0,1, und wobei y größer oder gleich 0,00001 ist und kleiner oder gleich 0,1, so dass ein stabiles Wachstum des Einkristall-Szintillator-Werkstoffs aus der Schmelze erreicht wird; und

Züchten eines Einkristall-Szintillator-Werkstoffs aus der Schmelze mit den relativen Werten für x und y.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

Ln im Wesentlichen aus Ce, Pr, Th, Eu, Tb oder einer Kombination davon besteht; und

A im Wesentlichen aus Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd oder einer Kombination davon besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei Ln im Wesentlichen aus Ce besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei A im Wesentlichen aus Mg, Ca, Sr oder Kombinationen davon besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei

x größer oder gleich 0,001 ist, und

A im Wesentlichen aus Mg, Sr, Zn oder Cd oder Kombinationen davon besteht, wobei y etwa 1/10 von x oder kleiner ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei

x größer oder gleich 0,0005 ist,

A im Wesentlichen aus Ca, Mg, Sr, Zn oder Cd oder Kombinationen davon besteht, wobei y etwa 3mal x oder größer ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei

x größer oder gleich 0,002 ist, und

A im Wesentlichen aus Mg und Ca, oder aus Mg und Sr, oder aus Ca und Sr besteht, wobei y etwa 1/4 von x oder kleiner ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

Ln im Wesentlichen aus Ce besteht;

A im Wesentlichen aus Sr besteht; x größer oder gleich 0,00001 ist,

y größer oder gleich 0,00001 ist, und

y größer oder gleich x ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

Ln im Wesentlichen aus Ce besteht;

A im Wesentlichen aus Sr besteht;

x größer oder gleich 0,00001 ist,

y größer oder gleich 0,00001 ist, und

x größer oder gleich y ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

Ln im Wesentlichen aus Ce besteht;

A im Wesentlichen aus Ca besteht;

x größer oder gleich 0,00001 ist,

y größer oder gleich 0,00001 ist, und

y größer oder gleich x ist.

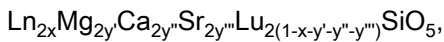
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

Ln im Wesentlichen aus Ce besteht;
 A im Wesentlichen aus Ca besteht;
 x größer oder gleich 0,00001 ist,
 y größer oder gleich 0,00001 ist, und
 x größer oder gleich y ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei
 Ln im Wesentlichen aus Ce besteht;
 A im Wesentlichen aus Mg besteht;
 x größer oder gleich 0,00001 ist,
 y größer oder gleich 0,00001 ist, und
 y größer oder gleich x ist.

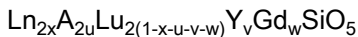
13. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei
 Ln im Wesentlichen aus Ce besteht;
 A im Wesentlichen aus Mg besteht;
 x größer oder gleich 0,00001 ist,
 y größer oder gleich 0,00001 ist, und
 x größer oder gleich y ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Schmelze eine Zusammensetzung hat der Formel



worin $y = y' + y'' + y'''$, und
 y' größer oder gleich etwa 0,00001 und kleiner oder gleich etwa 0,1 ist;
 y'' größer oder gleich etwa 0,00001 und kleiner oder gleich etwa 0,1 ist;
 y''' größer oder gleich etwa 0,00001 und kleiner oder gleich etwa 0,1 ist.

15. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Schmelze eine Zusammensetzung hat der Formel



worin $y = u + v + w$, und
 u größer oder gleich etwa 0,00001 und kleiner oder gleich etwa 0,1 ist;
 v größer oder gleich etwa 0,00001 und kleiner oder gleich etwa 0,9999 ist;
 w größer oder gleich etwa 0,00001 und kleiner oder gleich etwa 0,9999 ist.

16. Einkristall-Szintillator-Werkstoff, gezüchtet aus einer Schmelze mit einer Zusammensetzung der Formel $\text{Ln}_{2x}\text{A}_{2y}\text{Lu}_{2(1-x-y)}\text{SiO}_5$, wobei:
 Ln im Wesentlichen aus einem oder mehreren Lanthaniden, einem oder mehreren Actiniden oder Kombinationen davon besteht,
 A im Wesentlichen aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe IIA oder IIB der Periodentafel besteht oder Kombinationen davon besteht,
 x größer oder gleich 0,00001 und kleiner oder gleich 0,0005 ist, und
 A im Wesentlichen aus Ca, Mg, Sr, Zn oder Cd oder einer Kombination daraus besteht, y größer oder gleich 0,00001 ist und kleiner oder gleich 0,1 und etwa 3mal x oder größer.

17. Einkristall-Szintillator-Werkstoff gemäß Anspruch 16, wobei
 Ln im Wesentlichen aus Ce besteht, und
 A im Wesentlichen aus Mg besteht.

18. Einkristall-Szintillator-Werkstoff gemäß Anspruch 16, wobei
 Ln im Wesentlichen aus Ce besteht, und
 A im Wesentlichen aus Sr besteht.

19. Einkristall-Szintillator-Werkstoff, gezüchtet aus einer Schmelze mit einer Zusammensetzung der Formel $\text{Ln}_{2x}\text{A}_{2y}\text{Lu}_{2(1-x-y)}\text{SiO}_5$, wobei:
 Ln im Wesentlichen aus einem oder mehreren Lanthaniden, einem oder mehreren Actiniden oder Kombinationen davon besteht,

A im Wesentlichen aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe IIA oder IIB der Periodentafel besteht oder Kombinationen davon besteht,
x größer oder gleich 0,002 und kleiner oder gleich 0,1 ist, und
A im Wesentlichen aus einer Kombination von Mg und Ca, von Mg und Sr oder Ca und Sr besteht, wobei y etwa $\frac{1}{4}$ von x oder weniger ist.

20. Einkristall-Szintillator-Werkstoff gemäß Anspruch 19, wobei
Ln im Wesentlichen aus Ce besteht, und
A im Wesentlichen aus Mg besteht.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

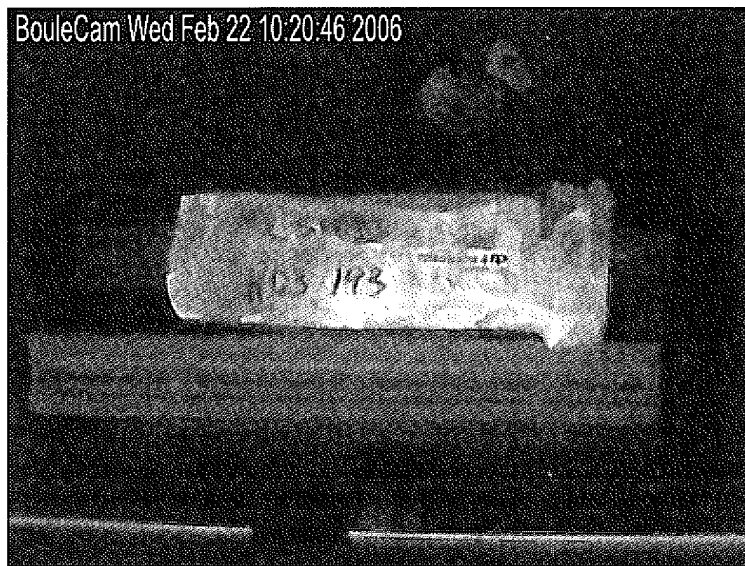


FIG. 1

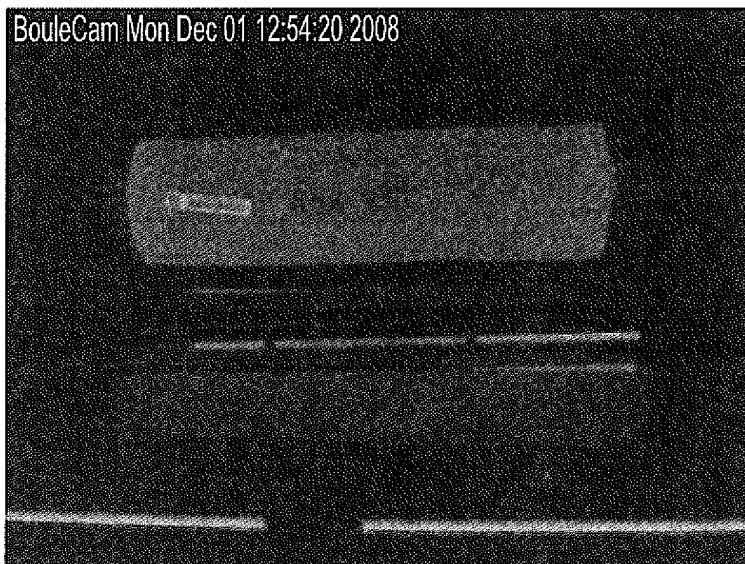


FIG. 2