



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106947480 B

(45)授权公告日 2020.09.15

(21)申请号 201611052783.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.11.25

C09K 11/80(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

(56)对比文件

申请公布号 CN 106947480 A

CN 104169392 A, 2014.11.26,

(43)申请公布日 2017.07.14

审查员 邹少瑜

(30)优先权数据

14/951921 2015.11.25 US

(73)专利权人 美国西门子医疗解决公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 M.S.安德烈科 P.C.科亨

R.A.明策尔 M.J.施曼德

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 邹雪梅

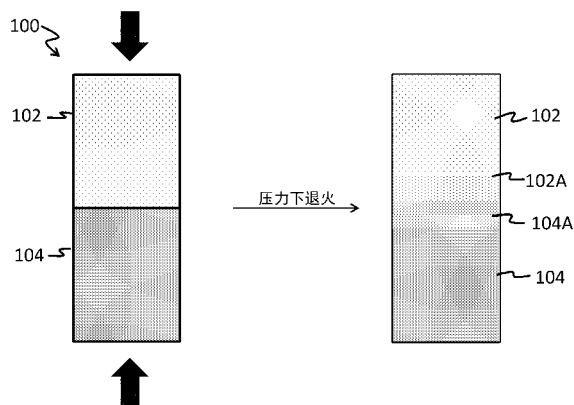
权利要求书3页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

具有融合光学元件的陶瓷磷光体叠层体、其制造方法和包含其的制品

(57)摘要

本发明公开了具有融合光学元件的陶瓷磷光体叠层体、其制造方法和包含其的制品。本文中公开了闪烁体，其包含在单个块中的具有下述结构式(1)的多种石榴石组合物： $M^1_a M^2_b M^3_c M^4_d O_{12}$ (1)其中，0表示氧； M^1 、 M^2 、 M^3 和 M^4 表示彼此不同的第一、第二、第三和第四金属；其中， $a+b+c+d$ 之和为约8；其中，“a”具有2至3.5的值，“b”具有0至5的值，“c”具有0至5的值，“d”具有0至1的值；其中，“b”和“c”、“b”和“d”、或者“c”和“d”不能两者同时等于0；其中， M^1 是稀土元素，包括钐、铕、镱、或者它们的组合， M^2 是铝或硼， M^3 是镓，并且 M^4 是共掺杂物；其中，具有相同结构式的两个组合物不彼此邻接，并且其中，单个块不存在不同组合物之间的光学界面。



8. 如权利要求1所述的闪烁体,其中,所述闪烁体包含 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ 和 $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ 。
9. 如权利要求1所述的闪烁体,其中,所述闪烁体包含 $Gd_{2.5}Y_{0.5}Al_2Ga_3O_{12}$ 和 $Gd_{2.5}Y_{0.5}Al_3Ga_2O_{12}$ 。
10. 如权利要求1所述的闪烁体,其中,所述多种组合物包括n种不同的组合物,并且其中n为2至100。
11. 如权利要求1所述的闪烁体,其中,在两个或更多个不同方向上布置所述多种组合物。
12. 具有如权利要求1所述的闪烁体的制品。
13. 如权利要求12所述的制品,其中,所述制品是正电子发射断层成像 (PET) 或计算机断层成像 (CT) 机器。
14. 如权利要求12所述的制品,其中,所述制品是单光子发射计算机断层成像 (SPECT) 机器。
15. 一种制备权利要求1-11任一项所述的闪烁体的方法,其包括:
将多种组合物彼此邻接地排布;将所述组合物互相压缩;并将所述组合物进行退火以使两种邻接组合物的分子在两种邻接组合物之间的界面处朝彼此扩散,在所述两种邻接组合物之间的界面处产生渐变的组成;其中,所述多种组合物各自具有结构式 (1):
- $$M^1_a M^2_b M^3_c M^4_d O_{12} \quad (1)$$
- 其中,
O表示氧,
 M^1 、 M^2 、 M^3 和 M^4 表示彼此不同的第一、第二、第三和第四金属,
 $a+b+c+d$ 之和为约8,
“a”具有约2至约3.5的值,
“b”具有0至约5的值,
“c”具有0至约5的值,
“d”具有0至约1的值,
其中,“b”和“c”、“b”和“d”、或者“c”和“d”不能两者同时等于0,
“约”定义为偏离所期望值的 $\pm 10\%$,
 M^1 是稀土元素,包括钐、铕、镱、镱、或者它们的组合,
 M^2 是铝或硼,
 M^3 是镓,
 M^4 是共掺杂物并且包括铊、铜、银、铅、铋、铟、锡、锑、钽、钨、铈、钡、硼、镁、钙、锶、钇、钆、镧、镨、镱、铪、铌、钽、钽、铪、铪、铪、铪、或钽中的一种;其中,具有相同结构式的两个组合物不彼此邻接。
16. 如权利要求15所述的方法,其中,在将组合物互相压缩之前,彼此邻接的多种组合物呈粉末的形式、凝胶的形式或粉末和凝胶的形式。
17. 如权利要求15所述的方法,其中,退火和压缩同时进行。
18. 如权利要求15所述的方法,其中, M^1 是稀土金属,其中,所述稀土金属是铈、钆、铕、镧、镨、镱、铪、铪、铪、铪、或钽中的一种。
19. 如权利要求15所述的方法,其中, M^1 是钐。

20. 如权利要求15所述的方法,其中,退火在500至1750℃的温度下进行。
21. 如权利要求15所述的方法,其中,压缩在1 MPa至500 MPa的压力下进行。

具有融合光学元件的陶瓷磷光体叠层体、其制造方法和包含其的制品

技术领域

[0001] 本文中公开了具有融合光学元件的陶瓷磷光体叠层体(phoswich)、其制造方法和包含其的制品。

背景技术

[0002] 在放射检测应用中,常期望的是提取来自检测介质的相互作用深度的信息。这改善了在固体内相互作用的伽马粒子的定位。允许提取该信息的常用方法是通过使用磷光体叠层体结构,其中,两个或更多个闪烁体在一起结合成单个功能性单元。用于构建磷光体叠层体的闪烁材料具有可以用于确定磷光体叠层体的哪个部分与伽马粒子发生相互作用的独特闪烁特性(例如,不同的闪烁衰减时间、或者不同的波长)。由于用于磷光体叠层体结构中的闪烁体是通过使用折射率显著低于致密闪烁体的折射率的光学耦合材料而彼此光学地耦合,因此显著量的闪烁光子在闪烁体与光学耦合材料的界面处被反射或失去。这引起检测器能量和时间分辨率的显著降低。

发明内容

[0003] 本文中公开了闪烁体,其包含在单个块中的具有下述结构式(1)的多种石榴石组合物:

$$[0004] \quad M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4 O_{12} \quad (1)$$

[0005] 其中，O表示氧；M¹、M²、M³和M⁴表示彼此不同的第一、第二、第三和第四金属；其中，a+b+c+d之和为约8；其中，“a”具有约2至约3.5的值，“b”具有0至约5的值，“c”具有0至约5的值，“d”具有0至约1的值；其中，“约”被定义为偏离所期望值的±10%；其中，“b”和“c”、“b”和“d”、或者“c”和“d”不能两者同时等于0；其中，M¹是稀土元素，包括但不限于钐、铕、镱、铈、或者它们的组合，M²是铝或硼，M³是镓，并且M⁴是共掺杂物(codopant)并且包括铊、铜、银、铅、铋、铟、锡、锑、铌、钨、锆、钡、硼、镁、钙、钪、钇、钬、镧、镱、镥、铽、铈、钒、钛、镉、铊、铪、或钼中的一种；其中，具有相同结构式的两个组合物不彼此邻接，并且其中单个块中不存在不同组合物之间的光学界面。

[0006] 本文中還公開了一種方法,其包括:將多種組合物彼此鄰接地排布;將組合物互相壓縮;並將組合物進行退火從而形成不存在不同組合物之間的光學界面的單個塊;其中,多種組合物各自具有結構式(1):

$$[0007] \quad M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4 O_{12} \quad (1)$$

[0008] 其中,0表示氧; M^1 、 M^2 、 M^3 、和 M^4 表示彼此不同的第一、第二、第三和第四金属;其中, $a+b+c+d$ 之和为约8;其中,“a”具有约2至约3.5的值,“b”具有0至约5的值,“c”具有0至约5的值,“d”具有0至约1的值;其中,“b”和“c”、“b”和“d”、或者“c”和“d”不能两者同时等于0;其中, M^1 是稀土元素,包括但不限于钐、钕、镨、铈、或者它们的任意组合, M^2 是铝或硼, M^3 是镓,并且 M^4 是共掺杂物并且包括铟、铜、银、铅、铋、铟、锡、锑、钽、钨、锆、钡、硼、镁、钙、锶、钇、

钪、镧、铈、镨、铽、钇、钆、铈、或钆中的一种；其中，具有相同结构式的两个组合物不彼此邻接。

附图说明

[0009] 图1描述本文中公开的制造闪烁体磷光体叠层体的一个示例性的方法；

[0010] 图2 (A) 描述一个示例性的闪烁体磷光体叠层体；

[0011] 图2 (B) 描述另一个示例性的闪烁体磷光体叠层体；并且

[0012] 图3描述另一个示例性的闪烁体磷光体叠层体，其中将相邻的组合物以多个方向添加于彼此之上。

具体实施方式

[0013] 本文中公开了闪烁体磷光体叠层体，其具有两种或更多种彼此不同的石榴石组合物。石榴石组合物在两种或更多种石榴石组合物之间的界面处具有渐变的组成（例如梯度），并且该渐变的组成阻碍了两种或更多种组合物之间的光学界面的存在。作为在两种或更多种不同组合物之间具有渐变的组成而非明显界面的结果是，不存在因界面边界处的反射而导致的损失。在一个实施方案中，不同石榴石组合物之间的边界处的折射率值从一种石榴石组合物至另一种石榴石组合物而逐渐变化。光学界面是其中由于使用光学耦合介质而存在折射率方面的突变中断的界面。

[0014] 本文中公开了制造闪烁体磷光体叠层体的新方法，所述闪烁体磷光体叠层体不存在两种不同组合物之间的界面边界，并且不显示出由于在先前可能具有两种组合物之间的界面边界之处的反射而导致的损失。所述方法包括：将两种或更多种呈粉末形式的陶瓷闪烁体组合物彼此邻接地排布，然后将这些组合物压制在一起从而产生粉末板。然后将粉末板在适当的温度下退火（烧结），所述温度允许发生不同组合物之间的扩散并且允许生产在不同组合物之间具有渐变组成的磷光体叠层体。可能要注意的是，组合应用热（在退火过程中）和压缩压力导致晶粒生长现象。应用热和压缩压力也被称为“烧结”。因此，可以认为组合物被烧结成单块的材料。

[0015] 所述方法导致在压制处理的过程中在一个无缝完整的介质中存在两种或更多种石榴石闪烁体陶瓷，而不生成任何明显的一个或多个光学界面。尽管本文中的细节主要关注于粉末组合物，但闪烁体磷光体叠层体也可以由凝胶和由乳剂来生产。这些将在本公开内容的结尾部分简要叙述。

[0016] 近来，石榴石闪烁体已因在闪烁效率方面的显著改善和遍及衰减时间的良好的控制而更加受到欢迎。石榴石的额外优点在于它们的可调谐性，这允许在保持良好的晶相稳定性的同时对它们的闪烁特性进行显著改变。它们的立方对称性使得能够制造光学透明的陶瓷。陶瓷技术提供了用于制造复合磷光体叠层体结构的新机会。其允许精确地控制材料的均一性和化学计量，并消除由熔体进行的标准晶体生长的过程中有时发生的不一致的问题。石榴石陶瓷看起来非常适合于该技术。

[0017] 制造陶瓷磷光体叠层体的方法是通过在压制处理的过程中在一个无缝完整的介质中融合两种或更多种陶瓷，而不生成任何明显的光学界面。图1示出粉末块100，其具有彼此邻接地放置于模具（未示出）中且被加压以形成粉末块的两种不同的粉末石榴石闪烁体

组合物(后文中称为粉末组合物)102和104。要注意的是,尽管图1仅描述两种不同的组合物,但其也能够具有三种或更多种、四种或更多种、以及五种或更多种不同的组合物。简而言之,能够对彼此邻接地放置的多种不同的组合物实施本文中详细描述的方法。在一个实施方案中,可以在模具中将不同的粉末组合物彼此叠放。

[0018] 粉末组合物可以商业购得。期望的是组合物尽可能纯,优选具有基于粉末组合物的总重量的99%或更高、优选99.9%或更高、并更优选99.99%或更高的纯度。颗粒或粉末具有1纳米至500微米、优选5纳米至50微米、并更优选10纳米至20微米的平均粒度。测量颗粒的回转半径以确定平均粒度。可以使用光散射或电子显微镜来确定粒度。

[0019] 粉末可以任选地在球磨机、辊磨机或其他粉碎设备中进一步粉碎。然后,如果期望使用特定尺寸的颗粒,可以使经粉碎的粉末经历任选的筛分过程。

[0020] 然后,在有效引起不同组合物的分子扩散进入彼此之中的温度下,使粉末组合物经历压力和退火。压力优选为如由在图1中的箭头方向所指示的压缩力。在一个实施方案中,压力和退火可以同时施加或相继施加。如果相继施加,则粉末组合物总是先经历压力,然后经历退火。优选的是,粉末组合物同时经历压力和退火。因此,两种组合物之间的界面包含多种从第一组合物至第二组合物的不同的逐渐变化的组合物。

[0021] 然后对模具中的粉末组合物施加压力,从而形成粉末的块。在一个实施方案中,压力是1 MPa至500 MPa的压缩力。

[0022] 退火优选经由对流或热传导来进行。在一个实施方案中,可以与对流或传导加热同时或相继进行辐射加热(例如射频加热、微波加热或红外加热)。在一个实施方案中,在样品仍在压力机中且在压力下的同时经由传导进行加热。

[0023] 在含氧气氛中,在500至1750℃、优选850至1700℃的温度下进行退火。如果需要,还可以使用除氧气气氛以外的气氛。

[0024] 现再次参照图1,在退火过程中,来自两种不同的粉末组合物102和104的分子朝彼此扩散,从而生成由标记102A和104A指示的梯度。在退火过程中,在粉末中发生晶粒边界生长,并且来自粉末组合物102和104的各晶粒彼此融合,导致通常隔离磷光体叠层体的部分的光学界面消失。折射率的小的差异将在层之间平滑过渡,导致闪烁光子在界面处仅受到轻微影响,并且不会遭受在由于使用光学耦合介质所引起的明显光学边界处可能会发生的高概率的反射。

[0025] 在一个实施方案中,区域102A和104A具有位于粉末组合物102和104之间的中间组合物。中间组合物的存在导致粉末组合物102和104之间的无缝完整介质,而没有任何明显的一个或多个光学界面。

[0026] 在一个实施方案中,施加压力之前的彼此邻接地放置的多种石榴石组合物是含钷-镱的石榴石,其具有结构式:



[0028] 其中,0表示氧; M^1 、 M^2 、 M^3 、和 M^4 表示彼此不同的第一、第二、第三和第四金属;其中, $a+b+c+d$ 之和为约8;其中,“约”被定义为偏离所期望值的 $\pm 10\%$;其中,“a”具有约2至约3.5、优选约2.4至约3.2、并更优选约3.0的值,“b”具有0至约5、优选约2至约3、并更优选约2.1至约2.5的值;其中,“b”和“c”、“b”和“d”、或者“c”和“d”不能两者同时等于0;其中,“c”具有0至约5、优选约1至约4、优选约2至约3、并更优选约2.1至约2.5的值,“d”具有0至约1、优选约

0.001至约0.5、并更优选约0.003至约0.3的值。术语“约”表示偏离所给定值的 $\pm 10\%$ 。

[0029] 在上述式(1)中,M¹是稀土元素,包括但不限于钐、铈、镧、铊、或它们的任意组合。M¹优选为钐和铈,M²为铝或硼,M³为镓,并且M⁴是共掺杂物并且包括铌、铜、银、铅、铋、锗、锡、锑、钽、钨、锆、钡、硼、镁、钙、钕、钇、铟、镱、镲、镥、镞、铪、铯、钼、铷、或钆中的一种或多种。

[0030] M¹优选为钐。对于M¹,一些钐可以被铈、钆、镨、镱、铽、镱、钕、铈、钇、铉、铊、铋、铷、铯、铟、铷、铯、铟、铷、铯、铟、铷、铯、铟取代。在一个实施方案中,一些铈可以被铈取代。M³优选为铝。

[0031] 在一个实施方案中,共掺杂物M⁴包括Tl⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, In⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Eu²⁺, Yb²⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺, Sr²⁺, B³⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, 或者它们的组合。

[0032] 在一个实施方案中,第一粉末组合物102将具有第一结构式(1),而第二粉末组合物104将具有不同于第一结构式的第二结构式(1)。换言之,第一粉末组合物在化学上不同于第二粉末组合物。以这样的方式,各自具有不同于其最近邻的组成(按照结构式(1))的“n”种不同组合物可以彼此邻接地放置,然后经历压力和退火从而形式不具有反射界面的石榴石。数“n”可以为具有高达100、2至30或更大、3至10或更大、和4至6或更大的值的整数。

[0033] 切实可能的是使所得到的石榴石的多个部分具有相同的结构式(1),只要两个相同的组合物不彼此邻接放置即可。其示于图2(A)中,其中,粉末组合物102和104以彼此邻接的交替顺序重复放置。在图2(B)中描述的另一个实施方案中,所得到的石榴石可以具有一系列彼此邻接放置的粉末组合物102、103、104、105、106等,其中,每种组合物都不同于其相邻的组合物,并且没有组合物出现重复。许多这样的变体是可能的,并且尽管在此并没有详细描述它们中的全部,但要将它们预想为在本公开内容的范围内。

[0034] 尽管图1、2 (A) 和2 (B) 显示出在一个方向上 (即, 横向上) 彼此并排布置的不同粉末组合物, 但它们可以被布置为在多个方向, 例如在x方向、y方向、和/或z方向上彼此邻接。图3描述了其中所得到的石榴石具有在两个不同方向上布置的不同组合物的一个实施方案。在一些实施方案中, 不同的方向可以彼此成直角。在其它实施方案中, 不同方向彼此成大于或小于90度的角度。可以通过连接不同组合物的质心的线来测量角度。

[0035] 在由两种不同的粉末组合物制造石榴石闪烁体时,期望的但非必须的是两种不同的组合物以不同的比率含有相同的元素。例如,第一粉末组合物和第二粉末组合物可以都包含钆、铝和镓(这样的组合物通常用首字母缩写GAGG表示),但以彼此不同的比率包含它们。例如,第一粉末组合物可以是 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ 并且第二粉末组合物可以是具有不同的Ce³⁺活化剂水平的 $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ 。在另一个实施方案中,第一粉末组合物包含 $Gd_{2.5}Y_{0.5}Al_2Ga_3O_{12}$,而第二粉末组合物包含 $Gd_{2.5}Y_{0.5}Al_3Ga_2O_{12}$ 。

[0036] 在另一个实施方案中,第一粉末组合物可以是GAGG组合物——即 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 或 $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ 中的一种,而第二粉末组合物可以是GYGAG(其中,GYGAG代表钆-钇-镓-铝石榴石),例如 $\text{Gd}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Ga}_{2.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{12}$ 。

[0037] 因此第一粉末组合物和第二粉末组合物可以选自GAGG(钆-铝-镓石榴石)、GYGAG(钆-钇-镓-铝石榴石)、GSGG(钆-铟-镓石榴石)、GLAGG(钆-镧-铝-镓石榴石)等。

[0038] 尽管前述方法详细描述了由粉末组合物制造闪烁体磷光体叠层体,但这些磷光体

叠层体还可以使用溶胶-凝胶方法、或者基于乳剂的方法来制造。在溶胶-凝胶方法中,第一组合物和第二组合物两者均可以包含具有所需要的石榴石组成的凝胶。凝胶由溶胶制造,典型地由金属醇盐、金属卤化物等来制备。可以使用酸性或碱性的催化剂来促进金属醇盐之间的反应。可以使用溶剂、例如醇来使不同的金属醇盐相容(compatibilize)。

[0039] 例如,可以使用异丙醇钪、仲丁醇铝和乙醇镓(其全部为可以液体形式获得的金属醇盐)将上文详细描述的古加GAGG组合物制备成凝胶。然后可以将第一凝胶组合物和第二凝胶组合物彼此邻接地放置,并且在压力下逐渐升高温度,从而生成不存在两种不同组合物之间的界面边界的闪烁体磷光体叠层体。可以使用超临界萃取来从所得到的闪烁体磷光体叠层体中除去溶剂和副产物,同时生产适当尺寸的整料。

[0040] 要注意的是,本公开内容涵盖由粉末和凝胶的组合制造闪烁体磷光体叠层体。可以将粉末和凝胶彼此邻接地放置、或者可以将其混合在一起以形成粉末-凝胶组合物,其中多种粉末-凝胶组合物可以彼此邻接地放置并进行压制和退火,从而形成闪烁体磷光体叠层体。

[0041] 制造后的各组合物呈单块的闪烁体磷光体叠层体材料的形式。在一个实施方案中,单块的闪烁体磷光体叠层体材料是不具有任何界面或耦合设备的整料。闪烁体磷光体叠层体可以具有1至10厘米的长度和1毫米至10厘米或更大的横向尺寸。在一个实施方案中,横向尺寸可以是“像素尺寸”,为1毫米至10厘米(以整料块结构排布)、1毫米至6毫米(例如“临床”的像素,即人主体,通常为全身扫描器的像素)、或0.5至2 mm(小动物研究扫描器的像素、或者脑或其他器官特异性的扫描器的像素);无论如何,其小于1厘米。

[0042] 在基于乳剂的方法中,将呈乳剂形式的具有所需成分的乳剂混合,并催化从而生产所需要的组合物。催化后的乳剂发生反应从而形成凝胶,然后将其以如上文中详细描述的古加-凝胶方法的方式进行处理,从而生产所需要的闪烁体磷光体叠层体。所公开的方法的优点在于,其导致在压制和烧结处理的过程中在一个无缝完整的介质中存在两种或更多种石榴石闪烁体陶瓷,而不生成任何明显的一个或多个光学界面。

[0043] 闪烁体磷光体叠层体被用于正电子发射断层成像(PET)、或计算机断层成像(CT)、或单光子发射计算机断层成像(SPECT)机器中以及其他成像设备中。

[0044] 要注意的是,本文中详细描述的所有范围都包括端点。来自不同范围的数值是可组合的。

[0045] 尽管已参照一些实施方案对本发明进行了描述,但本领域技术人员将理解的是,可以在不偏离本发明的范围的情况下做出多种变化,并且可以用等同物替换其要素。另外,在不偏离本发明基本范围的情况下,可以做出许多修改以使特定的情形或材料适应本发明的教导。因此,意图的是本发明不限于作为预期实施本发明的最佳模式而公开的特定实施方案,而且本发明将包括落入所附的权利要求书范围内的所有实施方案。

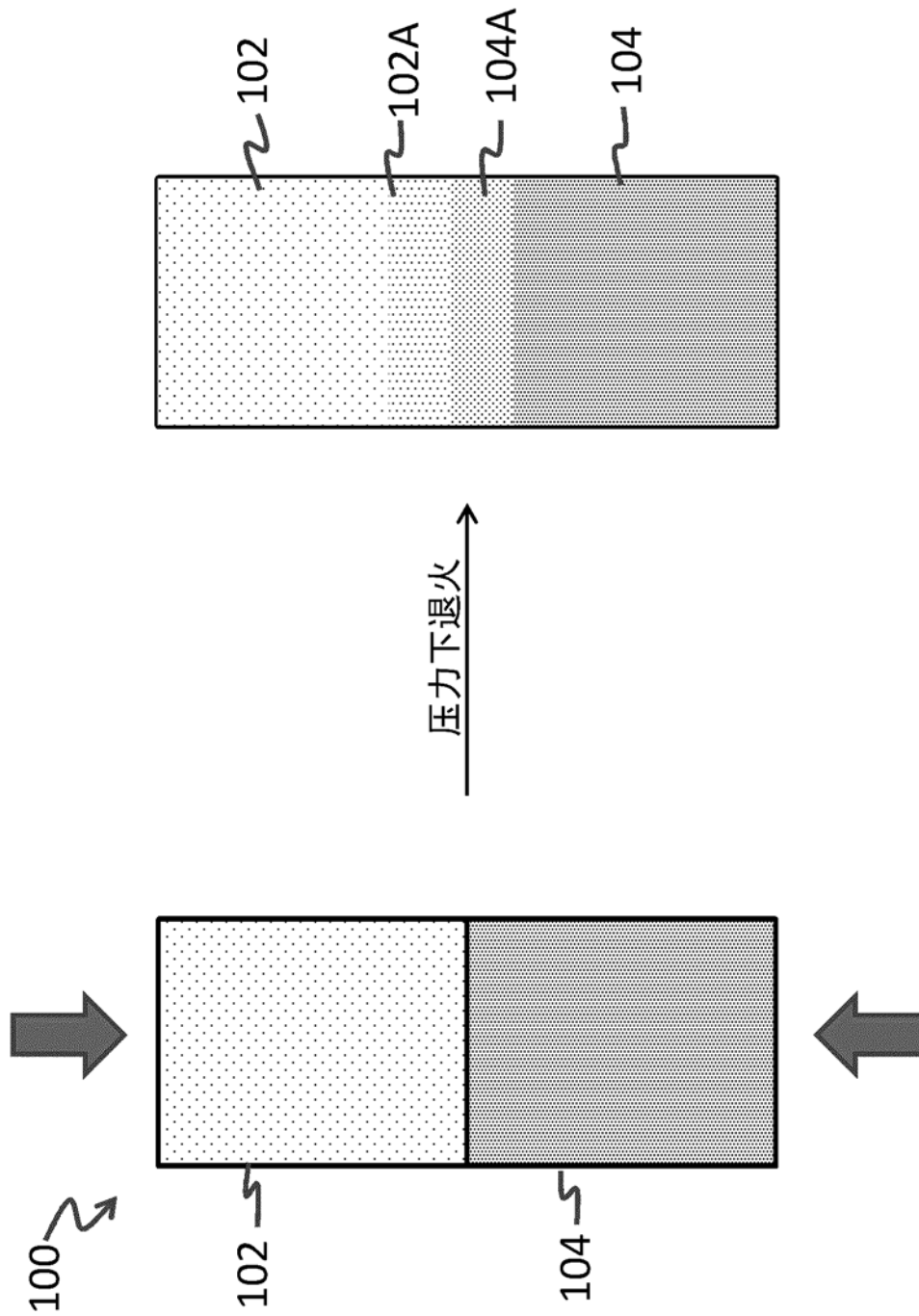


图 1

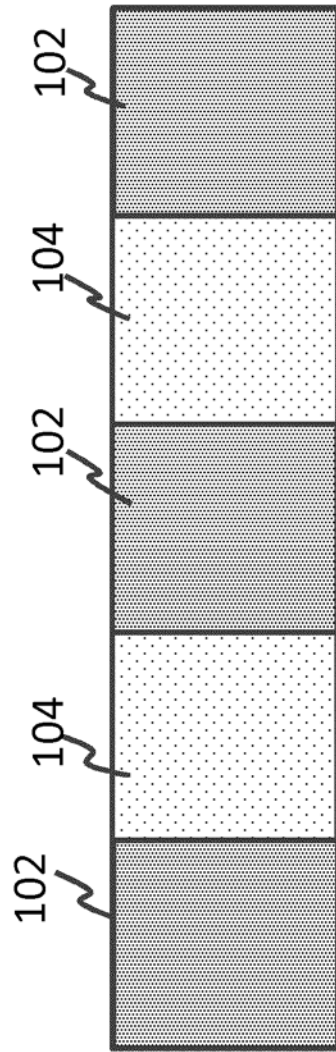


图 2(A)

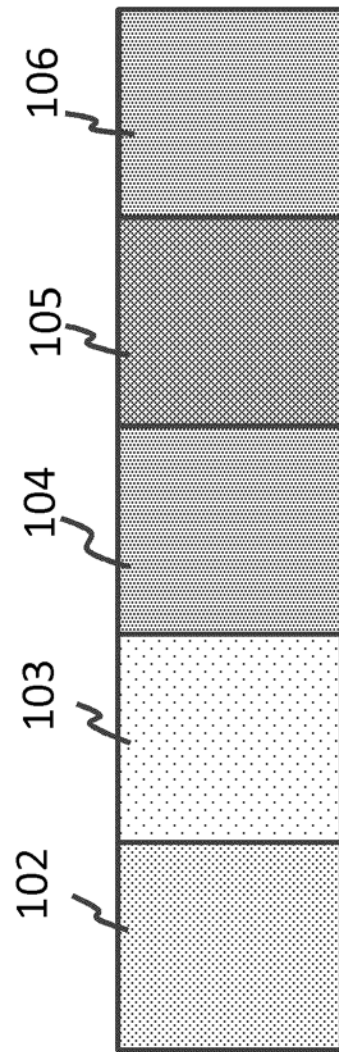


图 2(B)

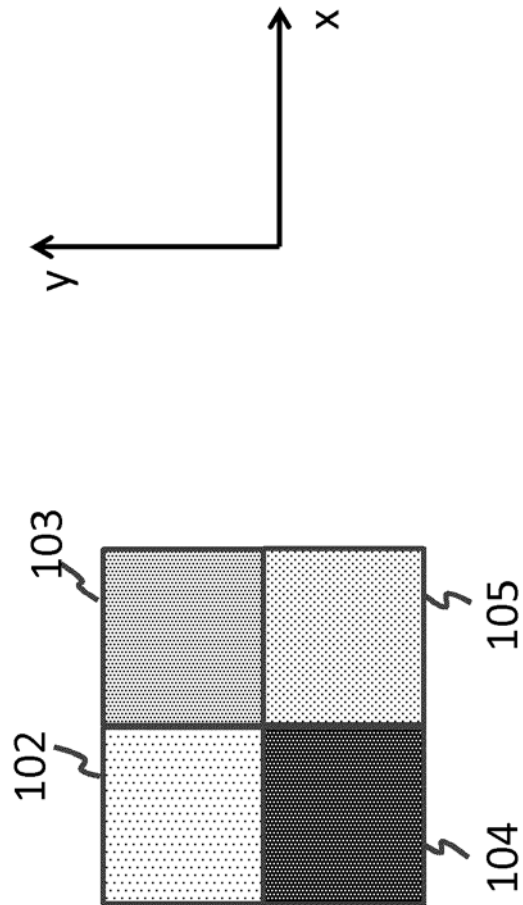


图 3