



(51) МПК
C09K 11/08 (2006.01)
G01T 1/20 (2006.01)
A61B 6/03 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 11/08 (2017.08); G01T 1/2012 (2017.08); A61B 6/032 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2016146848, 30.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.11.2016

Дата регистрации:
 25.10.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 01.12.2015 US 14/955,079

(43) Дата публикации заявки: 30.05.2018 Бюл. №
 16

(45) Опубликовано: 25.10.2018 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

**АНДРЕАКО Марк С. (US),
 КЭРИ Александер Эндрю (US),
 КОЭН Питер Карл (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**СИМЕНС МЕДИКАЛ СОЛЮШЕНС
 ЮЭсЭй, ИНК. (US)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 2013/0270482 A1, 17.10.2013. US
 5318722 A, 07.06.1994. RU 2324018 C2,
 10.05.2008. WO 2015/118533 A1, 13.08.2015. EP
 1043383 A1, 11.10.2000.

(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГАЛЛИЯ В СЦИНТИЛЛЯТОРАХ НА ОСНОВЕ
 ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ

(57) Реферат:

Изобретения относятся к неорганической химии и медицине и могут быть использованы при изготовлении сцинтилляторов. Сначала получают порошок общей формулы $M^1_a M^2_b M^3_c M^4_d O_{12}$ (1), где O – кислород; M^1 , M^2 , M^3 и M^4 – отличные друг от друга металлы; сумма $a+b+c+d$ составляет примерно 8; «a» от 2 до 3,5; «b» от 0 до 5; «c» от 0 до 5; «d» от 0 до 1; при этом «b» и «c», «b» и «d» или «c» и «d» не могут быть одновременно равны нулю; M^1 – редкоземельный элемент, включая гадолиний, иттрий, лютеций, скандий или их сочетание; M^2 – алюминий или бор; M^3 – галлий; M^4 – соактиватор, выбранный из таллия, меди, серебра, свинца, висмута, индия, олова, сурьмы, тантала, вольфрама, стронция,

бария, бора, магния, кальция, церия, иттрия, скандия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, иттербия, самария, европия, гольмия, диспрозия, эрбия, тулия или неодима. Средний размер частиц порошка от 5 нм до 500 мкм. Полученный порошок нагревают до 500-2000°C для его расплавления, а полученный расплав – до 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере. На последующей стадии получают поликристаллы или монокристаллы гранатов. Например, гранаты могут иметь следующие составы: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$, $Gd_{1,5}Y_{1,5}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ или $Gd_{1,5}Lu_{1,5}Al_{1,5}Ga_{1,5}O_{12}$ и используются в таких изделиях, как устройство формирования изображения или установка для томографии. Снижаются потери галлия при получении кристаллов. 2 н. и 17 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
G01T 1/20 (2006.01)
A61B 6/03 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09K 11/08 (2017.08); G01T 1/2012 (2017.08); A61B 6/032 (2017.08)(21)(22) Application: **2016146848, 30.11.2016**(24) Effective date for property rights:
30.11.2016Registration date:
25.10.2018

Priority:

(30) Convention priority:
01.12.2015 US 14/955,079(43) Application published: **30.05.2018** Bull. № 16(45) Date of publication: **25.10.2018** Bull. № 30

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"**

(72) Inventor(s):

**ANDREACO, Mark S. (US),
CAREY, Alexander Andrew (US),
COHEN, Peter Carl (US)**

(73) Proprietor(s):

**SIEMENS MEDICAL SOLUTIONS USA, INC.
(US)**(54) **METHOD FOR REGULATING THE CONTENT OF GALLIUM IN SCINTILLATORS BASED ON GADOLINIUM-GALLIUM GARNETS**

(57) Abstract:

FIELD: medicine; chemistry.

SUBSTANCE: inventions relate to inorganic chemistry and medicine and can be used during the manufacturing of scintillators. First, the powder of

general formula is obtained $M^1_a M^2_b M^3_c M^4_d O_{12}$ (1),

where O is oxygen; M^1 , M^2 , M^3 and M^4 – metals, which are different from each other; the sum of $a+b+c+d$ is about 8; "a" is from 2 to 3.5; "b" is from 0 to 5; "c" is from 0 to 5; "d" is from 0 to 1; while "b" and "c", "b" and "d" or "c" and "d" can not be simultaneously equal to zero; M^1 is a rare earth element, including gadolinium, yttrium, lutetium, scandium or a combination thereof; M^2 is aluminum or boron; M^3 is gallium; M^4 is a coactivator, which is selected from thallium, copper, silver, lead, bismuth, indium, tin, antimony, tantalum, tungsten, strontium, barium, boron,

magnesium, calcium, cerium, yttrium, scandium, lanthanum, lutetium, praseodymium, terbium, ytterbium, samarium, europium, holmium, dysprosium, erbium, thulium or neodymium. Average particle size of the powder is from 5 nm to 500 mcm. Resulting powder is heated to 500–2,000 °C for its melting, and the resulting melt – up to 800–1,700 °C in the oxygen-containing atmosphere. During the subsequent stage, polycrystals or single crystals of garnets are obtained. For example, the garnets can have the following compositions: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$, $Gd_{1,5}Y_{1,5}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ or $Gd_{1,5}Lu_{1,5}Al_{1,5}Ga_{1,5}O_{12}$ and are used in the products such as the imaging device or the tomography device.

EFFECT: loss of gallium decreases when the crystals are obtained.

19 cl

RU 2 670 865 C 2

RU 2 670 865 C 2

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[1] Данное раскрытие относится к способу регулирования содержания галлия в гранатовых сцинтилляторах, которые содержат гадолиний и галлий, в ходе процесса изготовления. В частности, данное раскрытие относится к способу регулирования содержания галлия в сцинтилляторах на основе гадолиний-алюминий-галлиевого граната в ходе процесса изготовления.

[2] Гадолиний-алюминий-галлиевые гранаты (обычно известные как ГАГГ) являются перспективными кандидатами для использования в качестве сцинтиллятора во времяпролетной (TOF) позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) из-за его высокой плотности 6,63 грамм на кубический сантиметр (г/см^3), высокого светового выхода более 65000 фотонов/МэВ (миллион электронвольт или мегаэлектронвольт) и относительно короткого времени затухания 88 наносекунд (нс)/91% и 258 нс/9%.

[3] ГАГГ можно выращивать в виде крупных кристаллических булей (слитков) до 3 дюймов (примерно 7,5 сантиметров) в диаметре из таких оксидов, как диоксид церия (CeO_2), оксид гадолиния (Gd_2O_3), оксид галлия (Ga_2O_3) и оксид алюминия (Al_2O_3), которые обладают чистотой 99,99% или более, с использованием метода Чохральского. Буля представляет собой монокристаллический слиток, полученный синтетическим способом.

[4] Одним из недостатков, связанных с методом Чохральского, является то, что высокие температуры (превышающие 1300°C) используемые при получении були кристалла, приводят к разложению оксида галлия до пара Ga_2O согласно реакции:



Это равновесная реакция и присутствие дополнительного кислорода в реакционной камере снижает скорость разложения оксида галлия. Иными словами, присутствие повышенного количества кислорода в реакционной камере сдвигает обратимую реакцию в направлении образования оксида галлия, а не в направлении образования пара Ga_2O .

[5] Получение були кристалла, как правило, осуществляют в иридиевых тиглях, которые очень дорогие из-за стоимости металлического иридия. Использование больших количеств кислорода в реакционной камере вызывает превращение металлического иридия в оксид иридия (который испаряется), что является нежелательным из-за высокой стоимости, связанной с потерей металлического иридия.

[6] Чтобы осуществить компромисс и получить булю кристалла ГАГГ без каких-либо потерь металлического иридия, для реализации процесса роста в атмосфере, содержащей избыток 2 объемных процента кислорода, используют нестехиометрическую смесь сырьевых оксидных материалов, имеющих 3 массовых процента (мас.%) избытка оксида галлия. Присутствие избытка оксида галлия компенсируется потерей, вызванной испарением галлия при повышенных температурах процесса.

[7] Однако этот способ также имеет недостатки. Поскольку потери на испарение галлия являются практически сложными для контроля, качество кристаллов ГАГГ может значительно изменяться. Потеря стехиометрии может вызвать существенные неоднородности в таких характеристиках сцинтилляции кристаллов ГАГГ, как: изменение в световом выходе, неконтролируемая задержка во времени сцинтилляции и высокий уровень послесвечения, все из которых являются нежелательными.

[8] Поэтому остается необходимость в способе получения булей кристалла с правильной стехиометрией при снижении в то же время потерь оксида галлия или металлического иридия.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

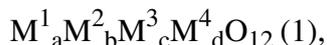
[9] Здесь раскрыт способ, включающий изготовление порошка, обладающего составом по формуле (1)



где О представляет собой кислород, M^1 , M^2 , M^3 и M^4 представляют собой первый, второй, третий и четвертый металлы, которые отличны друг от друга, где сумма $a+b+c+d$ составляет примерно 8, где «а» имеет значение от примерно 2 до примерно 3,5, «b» имеет значение от 0 до примерно 5, «с» имеет значение от 0 до примерно 5, «d» имеет значение от 0 примерно до 1, где «примерно» задано как отклонение $\pm 10\%$ от желательного значения, где «b» и «с», «b» и «d» или «с» и «d» не могут быть

одновременно равными нулю, где M^1 представляет собой редкоземельный элемент, включая, но не ограничиваясь, гадолиний, иттрий, лютеций, скандий или их сочетание, M^2 представляет собой алюминий или бор, M^3 представляет собой галлий, а M^4 представляет собой соактиватор и включает один из таллия, меди, серебра, свинца, висмута, индия, олова, сурьмы, тантала, вольфрама, стронция, бария, бора, магния, кальция, церия, иттрия, скандия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, иттербия, самария, европия, гольмия, диспрозия, эрбия, тулия или неодима или любое их сочетание; и нагрев этого порошка до температуры 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере с изготовлением кристаллического сцинтиллятора.

[10] Здесь также раскрыто изделие, изготовленное способом, включающим изготовление порошка, обладающего составом по формуле (1)



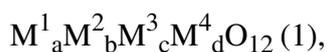
где О представляет собой кислород, M^1 , M^2 , M^3 и M^4 представляют собой первый, второй, третий и четвертый металлы, которые отличны друг от друга, где сумма $a+b+c+d$ составляет примерно 8, где «а» имеет значение от примерно 2 до примерно 3,5, «b» имеет значение от 0 до примерно 5, «с» имеет значение от 0 до примерно 5, «d» имеет значение от 0 до примерно 1, где «примерно» задано как отклонение $\pm 10\%$ от желательного значения, где «b» и «с», «b» и «d» или «с» и «d» не могут быть

одновременно равны нулю, где M^1 представляет собой редкоземельный элемент, включая, но не ограничиваясь, гадолиний, иттрий, лютеций, скандий или их сочетание, M^2 представляет собой алюминий или бор, M^3 представляет собой галлий, а M^4 представляет собой соактиватор и включает один из таллия, меди, серебра, свинца, висмута, индия, олова, сурьмы, тантала, вольфрама, стронция, бария, бора, магния, кальция, церия, иттрия, скандия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, иттербия, самария, европия, гольмия, диспрозия, эрбия, тулия или неодима или любое их сочетание; и нагрев этого порошка до температуры 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере с изготовлением кристаллического сцинтиллятора.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[11] Здесь раскрыт способ изготовления поликристаллического или монокристаллического граната, который содержит гадолиний и галлий (здесь далее - «гранат») и для которого использован оксид галлия в качестве исходного сырья. Состав в гранате, помимо гадолиния и галлия, содержит один или более элементов. Иными словами, в самом простейшем виде гранат содержит 3 или более элементов.

[12] В варианте воплощения гранаты имеют формулу:



где O представляет собой кислород, M^1 , M^2 , M^3 и M^4 представляют собой первый, второй, третий и четвертый металлы, которые отличны друг от друга, где сумма $a+b+c+d$ составляет примерно 8, где «примерно» задано как отклонение $\pm 10\%$ от желаемого значения, где «a» имеет значение от примерно 2 до примерно 3,5, предпочтительно от примерно 2,4 до примерно 3,2, а более предпочтительно примерно 3,0, «b» имеет значение от 0 до примерно 5, предпочтительно от примерно 2 до примерно 3, а более предпочтительно от примерно 2,1 до примерно 2,5, где «b» и «c», «b» и «d» или «c» и «d» не могут быть оба одновременно равны нулю, где «c» имеет значение от 0 до примерно 5, предпочтительно от примерно 1 до примерно 4, предпочтительно от примерно 2 до примерно 3, а более предпочтительно от примерно 2,1 до примерно 2,5, «d» имеет значение от 0 до примерно 1, предпочтительно от примерно 0,001 до примерно 0,5, а более предпочтительно 0,003-0,3.

[13] В формуле (1) M^1 представляет собой редкоземельный элемент, включая, но не ограничиваясь, гадолиний, иттрий, лютеций, скандий или их сочетание. M^1 представляет собой предпочтительно гадолиний. В варианте воплощения M^2 представляет собой алюминий или бор, M^3 представляет собой галлий, а M^4 представляет собой соактиватор и включает один или более из таллия, меди, серебра, свинца, висмута, индия, олова, сурьмы, тантала, вольфрама, стронция, бария, бора, магния, кальция, церия, иттрия, скандия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, иттербия, самария, европия, гольмия, диспрозия, эрбия, тулия или неодима.

[14] Для M^1 некоторая часть гадолиния может быть замещена одним или более из иттрия, лютеция, лантана, тербия, празеодима, неодима, церия, самария, европия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия или их сочетаний. В варианте воплощения некоторая часть гадолиния может быть замещена иттрием. M^3 представляет собой предпочтительно алюминий.

[15] В варианте воплощения соактиватор M^4 включает Tl^+ , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Sr^{2+} , V^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} или их сочетания.

[16] Способ включает изготовление наномерных и микромерных порошков граната (и соответствующих оксидов и гидроксидов, которые могут быть превращены в гранат при нагреве) и нагрев этих порошков до температуры, которая ниже, чем $1850^\circ C$, используемой для получения монокристаллов в методе Чохральского. В некоторых вариантах воплощения наномерные и микромерные порошки нагревают до температуры $500-1700^\circ C$ в кислородсодержащей атмосфере с образованием поликристаллических или монокристаллических гранатов, которые обладают желаемой стехиометрией, без каких-либо потерь оксида галлия из-за испарения. Перед нагревом до температуры вплоть до $1700^\circ C$ в кислородсодержащей атмосфере с образованием поликристаллических или монокристаллических гранатов порошки можно необязательно нагревать до температуры вплоть до $2000^\circ C$ для их расплавления. Гранат может содержать комбинацию поликристаллического и монокристаллического материала.

[17] Не ограничиваясь теорией, предполагают, что ионы галлия в каждом из составов по формуле (1) сильно связаны с другими элементами состава, и, таким образом, энергия, требуемая для разложения такой молекулы, намного больше, чем энергия для

разложения оксида галлия.

[18] Способ изготовления наномерных и микромерных порошков гадолиний-галлиевого граната включает растворение желаемых оксидов металлов при желаемом стехиометрическом соотношении в сильной кислоте. К раствору, содержащему кислоту и растворенные оксиды металлов, добавляют избыточное количество сильного основания. Добавление основания ускоряет образование осадка. Осадок затем отделяют от раствора с использованием процесса разделения с получением граната и связанных с ним непрореагировавших оксидов в порошковой форме. Из порошков затем можно изготовить булю кристалла путем их нагрева до температуры от 500 до менее чем 2000°C, предпочтительно 850-1900°C, а более предпочтительно 900-1800°C, для расплавления порошка. Вслед за плавлением расплавленный материал может быть нагрет до температуры 800-1700°C, предпочтительно 900-1100°C, а более предпочтительно 950-1050°C в кислородсодержащей атмосфере, с получением на следующей стадии поликристалла или монокристаллов, которые можно использовать в качестве сцинтилляторов.

[19] Сырье, используемое для изготовления гранатов, как правило, содержат оксид галлия (Ga_2O_3) и оксид гадолиния (Gd_2O_3), и эти материалы добавляют в реакционный сосуд в желаемых стехиометрических количествах. Оксид галлия (Ga_2O_3) и оксид гадолиния (Gd_2O_3), как правило, добавляют в реакционный сосуд в мольном соотношении 1:0,5-0,5:1, предпочтительно 1:0,75-0,75:1 и наиболее предпочтительно 0,9:1-1:0,9. В примерном варианте воплощения оксид галлия (Ga_2O_3) и оксид гадолиния (Gd_2O_3), как правило, добавляют в реакционный сосуд в мольном соотношении 1:1.

Предпочтительной формой оксида галлия является β -оксид галлия (III).

Предпочтительной формой оксида алюминия является α -оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$).

[20] Дополнительные «оксиды металлов», такие как оксиды церия, алюминия, скандия, иттрия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, хрома, иттербия, неодима или их сочетаний также могут быть добавлены в реакционный сосуд в желаемых стехиометрических количествах. Примерными дополнительными «оксидами металлов» являются диоксид церия (CeO_2), оксид алюминия (Al_2O_3), оксид иттрия (Y_2O_3), оксид лютеция (III) (Lu_2O_3), оксид скандия (III) (Sc_2O_3) или их сочетание. Для оксидов металлов, используемых при изготовлении граната, желательно, чтобы они обладали чистотой 99,99% или более.

[21] В некоторых вариантах воплощения помимо оксида алюминия (Al_2O_3) в гранате могут присутствовать один или более из диоксида церия (CeO_2), оксида иттрия (Y_2O_3), оксида лютеция (III) (Lu_2O_3) и оксида скандия (III) (Sc_2O_3). Другие оксиды металлов могут присутствовать в мольном соотношении 0,1:1-1:0,1, предпочтительно 0,2:1-1:0,2 и более предпочтительно 0,5:1-1:0,5 относительно оксида галлия (Ga_2O_3).

[22] В примерном варианте воплощения гранат содержит в качестве дополнительного компонента «оксида металла» только оксид алюминия. В этих вариантах воплощения гранат содержит оксид алюминия в мольном соотношении 2:3-3:2 относительно числа молей оксида галлия (Ga_2O_3). В других вариантах воплощения гранат также может содержать оксид церия в мольном соотношении 0,01:3-3:1, предпочтительно 0,05:3-2:1 относительно числа молей оксида галлия (Ga_2O_3), когда гранат также содержит оксид алюминия.

[23] Сырье (например, смесь, содержащая оксид галлия, оксид гадолиния, оксид

алюминия и/или оксид церия) затем растворяют в сильной кислоте с образованием раствора. Примерами сильных кислот являются соляная кислота, азотная кислота, серная кислота или их сочетание. В примерном варианте воплощения сильная кислота представляет собой соляную кислоту, присутствующую в количестве 25-50 мольных процентов, предпочтительно 30-40 мольных процентов в воде.

[24] Раствор приготавливают путем смешивания сырья в соляной кислоте. Смешивание может быть выполнено путем перемешивания, использования ультразвуковой обработки, барботирования, физической вибрации или их сочетаний. Раствор может быть изготовлен при любой температуре, хотя комнатная температура является предпочтительной.

[25] После растворения оксидов к раствору могут быть добавлены активаторы (легирующие примеси). Подходящими активаторами являются церий, скандий, иттрий, лантан, лютеций, празеодим, тербий, иттербий, неодим или их сочетание. Эти активаторы могут быть добавлены к раствору в виде галогенидов соответствующих металлов. Предпочтительными галогенидами являются хлориды, бромиды или их сочетание. Следует отметить, что эти активаторы могут быть добавлены к раствору, даже если он содержит определенное количество активатора, уже добавленного ранее в виде оксида металла.

[26] Например, церий может быть добавлен к раствору в виде хлорида церия, бромида церия или их сочетания, даже если раствор содержит церий, который был ранее добавлен в виде оксида церия, как было подробно сказано выше.

[27] Галогенид металла может быть добавлен в качестве активатора к раствору граната в мольном соотношении 0,01:1-1:0,1, предпочтительно 0,02:1-1:0,2 и более предпочтительно 0,05:1-1:0,5 относительно числа молей оксида галлия (Ga_2O_3).

[28] Раствор затем обрабатывают избытком сильного основания в реакционном сосуде для облегчения осаждения растворенных оксидов металлов. Раствор добавляют к основанию в реакционном сосуде при сильном перемешивании. Примерами сильных оснований являются гидроксид аммония, бикарбонат аммония, гидроксид калия, гидроксид натрия и т.п. или их сочетание. Сильное основание растворяют в воде в количестве 15-50 мольных процентов, предпочтительно 20-40 мольных процентов.

[29] Мольное отношение кислоты, присутствующей в растворе, к основанию составляет более 1:1,10, предпочтительно более 1:1,20, а более предпочтительно более 1:1,50.

[30] Добавление раствора к основанию вызывает осаждение граната. Осадок подвергают процессу разделения для извлечения граната из остатка раствора. Процессы разделения включают центрифугирование, фильтрацию, декантирование (декантация) или их сочетание. Фильтрация является предпочтительной.

[31] Фильтрат подвергают воздействию дополнительных этапов промывки водой для удаления следов кислоты, солей и основания из осадка. Осадок в порошковой форме содержит гранат (наряду с одним или более дополнительными элементами), а также оксиды и гидроксиды исходных металлов, используемых в реакционном сосуде. Осадок, полученный после разделения граната, присутствует в виде частиц, которые имеют размер частиц в нанометрическом диапазоне и в микрометрическом диапазоне. Частицы имеют средний размер частиц, который находится в диапазоне от 5 нанометров до 500 микрометров, предпочтительно от 10 нанометров до 50 микрометров, а более предпочтительно 1-20 микрометров. Для определения среднего размера частиц измеряют радиус кругового движения частиц. Для определения размера частиц можно использовать рассеяние света или электронную микроскопию.

[32] Порошки могут быть необязательно дополнительно пульверизированы в шаровой мельнице, вальцовой мельнице или другом устройстве пульверизации. Пульверизированные порошки затем могут быть подвергнуты необязательному процессу просеивания, если желательно использовать частицы конкретного размера.

5 [33] Порошки граната затем обрабатывают при температурах 800-1700°C, предпочтительно 900-1100°C, а более предпочтительно 950-1050°C в кислородсодержащей атмосфере с получением на следующей стадии поликристалла или монокристалла, которые можно использовать в качестве сцинтилляторов.

10 [34] Монокристаллы можно получать методом Чохральского, методом Бриджмена, методом Киропулоса и методом Вернейля.

[35] В методе Чохральского выращиваемый порошок расплавляют при контролируемой атмосфере в подходящем не реагирующем контейнере. Путем регулирования температуры печи до 1700°C материал расплавляют. Затравочный кристалл опускают до соприкосновения с расплавленной шихтой (жидкой садкой). При 15 поддержании очень низкой температуры затравки, по сравнению с температурой расплава (за счет подходящей водоохлаждающей установки), расплавленная шихта в контакте с затравкой будет затвердевать на затравке. Затем затравку вытягивают при контролируемой скорости. Большинство кристаллов получают путем вытягивания из расплава. С использованием этого способа могут быть выращены кристаллы с 20 размерами 3-40 сантиметров.

[36] В методе Бриджмена (способ вытягивания) материал расплавляют в вертикальном цилиндрическом контейнере (называемом ампулой), конически сужающемся к нижней точке. Контейнер медленно опускают из горячей зоны печи, имеющей температуру до 1700°C, в холодную зону. Скорости перемещения для таких 25 процессов составляют в диапазоне примерно 1-30 мм/ч. Кристаллизация начинается на кончике и обычно продолжается за счет роста от первого образованного зародыша. Благодаря направленному и контролируемому процессу охлаждения отливки, формируются зоны выровненных кристаллических решеток. Иными словами, может быть сформирован монокристалл.

30 [37] В методе Киропулоса кристалл выращивают с большим диаметром, чем в двух вышеупомянутых методах. Как и в методе Чохральского, здесь затравку также приводят в контакт с расплавом и не поднимают намного в ходе роста, т.е. части затравки позволяют расплавиться и выращивают короткую узкую шейку. После этого прекращают вертикальное перемещение затравки, и рост продолжается при снижении 35 энергии, подаваемой в расплав.

[38] В методе Вернейля (кристаллизация в пламени) тонкий сухой порошок размером 1-20 микрон выращиваемого материала просеивают через проволочную сетку и позволяют ему падать через кислородно-водородное пламя. Порошок расплавляется, и поверх затравочного кристалла образуется пленка жидкости. Она постепенно 40 затвердевает по мере того, как затравочный кристалл медленно опускают. Технология процесса состоит в уравнивании скорости подачи шихты и скорости снижения затравки для поддержания постоянных скорости роста и диаметра. С помощью этого способа выращивают кристаллы рубина до 90 миллиметров в диаметре. Эту технологию широко используют для выращивания синтетических драгоценных камней и различных 45 тугоплавких оксидов.

[39] Примеры поликристаллов или монокристаллов, выращиваемых этим способом, имеют следующие формулы - $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (ГАГГ - гадолиний-алюминий-галлиевый гранат), $Gd_3Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ (ГГАГ - гадолиний-галлий-алюминиевый гранат),

$Gd_{1,5}Y_{1,5}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ (ГИГАГ - гадолиний-иттрий-галлий-алюминиевый гранат), $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (ГСГГ - гадолиний-скандий-галлиевый гранат) или $Gd_{1,5}Lu_{1,5}Al_{1,5}Ga_{1,5}O_{12}$. Каждый из поликристалла или монокристалла, представленный вышеупомянутыми формулами, может быть легирован церием, при необходимости.

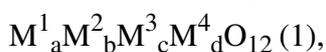
[40] Поликристалл или монокристалл, изготовленные с использованием порошков нанометрических и микрометрических размеров, обладают более постоянной стехиометрией по сравнению с материалами, изготовленными с использованием расплавленных оксидных соединений. Материалы сцинтиллятора, изготовленные этим способом, можно использовать в таких устройствах формирования изображения, как, например, установки для позитронно-эмиссионной томографии, компьютерной томографии или однофотонной эмиссионной компьютерной томографии.

[41] Следует отметить, что все диапазоны, подробно изложенные здесь, включают в себя конечные точки. Численные значения из различных диапазонов являются комбинируемыми. Составы, способы и изделия могут, в качестве альтернативы, содержать, состоять или в основном состоять из любых подходящих компонентов или этапов, раскрытых здесь. Составы, способы и изделия могут дополнительно или в качестве альтернативы быть выполнены таким образом, чтобы они не имели или были почти свободны от любых этапов, компонентов, материалов, ингредиентов, активирующих препаратов или продуктов, которые в ином случае не являются необходимыми для достижения функции и/или целей составов, способов и изделий. Понятие «сочетания» включает в себя шихты, смеси, сплавы, продукты реакции и т.п. Единственное число не означает ограничения количества, и его следует рассматривать как охватывающее как единичное число, так и множество, до тех пор, пока здесь не будет указано иное, или из контекста не будет следовать ясное противоречие. Понятие «или» означает «и/или» до тех пор, пока не будет четко указано иное. Ссылка на протяжении спецификации на «некоторые варианты воплощения», «вариант воплощения» и т.д. означает, что конкретный элемент, описанный применительно к варианту воплощения, включен в по меньшей мере один вариант воплощения, описанный здесь, и может присутствовать или не присутствовать в других вариантах воплощения. Кроме того, следует понимать, что в различных вариантах воплощения описанные элементы могут быть скомбинированы любым подходящим образом.

[42] В то время как изобретение было описано со ссылкой на некоторые варианты воплощения, специалистам в данной области техники должно быть понятно, что для их элементов могут быть выполнены различные изменения, а эквиваленты могут быть заменены без отступления от объема изобретения. В дополнение для адаптации конкретной ситуации или материала к сведениям по изобретению могут быть выполнены многие модификации без отступления от его существенного объема. Следовательно, предполагается, что изобретение не ограничено конкретными вариантами воплощения, раскрытыми в качестве наилучшего варианта, продуманного для осуществления этого изобретения, и что изобретение будет включать в себя все варианты воплощения, попадающие в пределы объема прилагаемой формулы изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения кристаллического сцинтиллятора, включающий: изготовление порошка, обладающего составом по формуле (1):



где

О представляет кислород,

M^1 , M^2 , M^3 и M^4 представляют первый, второй, третий и четвертый металлы, которые отличны друг от друга,

сумма $a+b+c+d$ составляет примерно 8, где

«a» имеет значение от примерно 2 до примерно 3,5,

«b» имеет значение от 0 до примерно 5,

«с» имеет значение от 0 до примерно 5 и

«d» имеет значение от 0 до примерно 1, где «b» и «с», «b» и «d» или «с» и «d» не могут быть оба одновременно равны нулю,

M^1 представляет собой редкоземельный элемент, включая гадолиний, иттрий, лютеций, скандий или их сочетание,

M^2 представляет собой алюминий или бор,

M^3 представляет собой галлий и

M^4 представляет собой соактиватор и включает один из таллия, меди, серебра, свинца, висмута, индия, олова, сурьмы, тантала, вольфрама, стронция, бария, бора, магния, кальция, церия, иттрия, скандия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, иттербия, самария, европия, гольмия, диспрозия, эрбия, тулия или неодима;

нагрев порошка до температуры 500-2000°C с расплавлением порошка; и

нагрев полученного расплава до температуры 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере с получением на последующей стадии поликристаллов или монокристаллов, используемых в качестве кристаллического сцинтиллятора,

при этом расплавление порошка осуществляют перед нагревом полученного расплава до температуры 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере,

при этом получаемые этим способом поликристаллы или монокристаллы имеют одну из следующих формул: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (ГАГГ - гадолиний-алюминий-галлиевый гранат), $Gd_3Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ (ГГАГ - гадолиний-галлий-алюминиевый гранат),

$Gd_{1,5}Y_{1,5}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ (ГИГАГ - гадолиний-иттрий-галлий-алюминиевый гранат) или

$Gd_{1,5}Lu_{1,5}Al_{1,5}Ga_{1,5}O_{12}$ (ГЛАГГ - гадолиний-лютеций-алюминий-галлиевый гранат),

причем каждый из поликристалла или монокристалла, представленного вышеупомянутыми формулами, необязательно легирован церием.

2. Способ по п. 1, где для M^1 часть гадолиния может быть замещена одним или более из иттрия, лютеция, лантана, тербия, празеодима, неодима, церия, самария, европия, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия или их сочетаний.

3. Способ по п. 1, где M^1 представляет собой гадолиний, а M^2 представляет собой алюминий.

4. Способ по п. 1, где

«a» имеет значение от примерно 2,4 до примерно 3,2,

«b» имеет значение от примерно 2 до примерно 3,

«с» имеет значение от примерно 1 до примерно 4 и

«d» имеет значение от примерно 0,001 до примерно 0,5.

5. Способ по п. 4, где

«a» имеет значение примерно 3,

«b» имеет значение от примерно 2,1 до примерно 2,5,

«с» имеет значение от примерно 2 до примерно 3 и

«d» имеет значение от примерно 0,003 до примерно 0,3.

6. Способ по п. 1, дополнительно содержащий растворение оксида галлия, оксида гадолиния и по меньшей мере одного оксида церия, алюминия, скандия, иттрия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, хрома, иттербия, неодима в кислоте с образованием раствора.

5 7. Способ по п. 6, где упомянутая кислота представляет собой соляную кислоту, азотную кислоту, серную кислоту или их сочетание.

8. Способ по п. 7, дополнительно содержащий добавление активатора к упомянутому раствору, где активатор представляет собой галогенид церия, алюминия, скандия, иттрия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, хрома, иттербия, неодима или их
10 сочетание.

9. Способ по п. 6, где кислота представляет собой соляную кислоту; где соляная кислота присутствует в количестве 25-50 мольных процентов в воде.

10. Способ по п. 6, дополнительно содержащий добавление упомянутого раствора к избытку основания.

15 11. Способ по п. 10, где упомянутое основание представляет собой гидроксид аммония, бикарбонат аммония, гидроксид калия, гидроксид натрия или их сочетание.

12. Способ по п. 11, дополнительно содержащий осаждение граната из упомянутого раствора с образованием порошка.

13. Способ по п. 12, дополнительно содержащий промывку упомянутого порошка
20 и подвергание его дополнительному измельчению.

14. Способ по п. 8, где упомянутый порошок имеет средний размер частиц от 5 нанометров до 500 микрометров.

15. Способ по п. 9, где упомянутый кристаллический сцинтиллятор содержит монокристалл, поликристаллический материал или их сочетание.

25 16. Способ по п. 15, где упомянутый монокристалл получают методом Чохральского, методом Бриджмена, методом Киропулоса или методом Вернейля.

17. Изделие, включающее кристаллический сцинтиллятор, полученный способом, включающим:

изготовление порошка, обладающего составом по формуле (1)

30 $M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4 O_{12}$ (1),

где

O представляет собой кислород,

35 M^1 , M^2 , M^3 и M^4 представляют собой первый, второй, третий и четвертый металлы, которые отличны друг от друга,

сумма $a+b+c+d$ составляет примерно 8, где

«a» имеет значение от примерно 2 до примерно 3,5,

«b» имеет значение от 0 до примерно 5,

«c» имеет значение от 0 до примерно 5 и

40 «d» имеет значение от 0 до примерно 1, где «b» и «c», «b» и «d» или «c» и «d» не могут быть оба одновременно равны нулю,

M^1 представляет собой редкоземельный элемент, включая гадолиний, иттрий, лютеций, скандий или их сочетание,

45 M^2 представляет собой алюминий или бор,

M^3 представляет собой галлий и

M^4 представляет собой соактиватор и включает один из таллия, меди, серебра, свинца, висмута, индия, олова, сурьмы, тантала, вольфрама, стронция, бария, бора, магния,

кальция, церия, иттрия, скандия, лантана, лютеция, празеодима, тербия, иттербия, самария, европия, гольмия, диспрозия, эрбия, тулия или неодима;

нагрев порошка до температуры 500-2000°C с расплавлением порошка; и

нагрев полученного расплава до температуры 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере с получением на последующей стадии поликристаллов или монокристаллов, используемых в качестве кристаллического сцинтиллятора,

при этом расплавление порошка осуществляют перед нагревом полученного расплава до температуры 800-1700°C в кислородсодержащей атмосфере,

при этом получаемые этим способом поликристаллы или монокристаллы имеют одну из следующих формул: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (ГАГГ - гадолиний-алюминий-галлиевый гранат), $Gd_3Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ (ГГАГ - гадолиний-галлий-алюминиевый гранат),

$Gd_{1,5}Y_{1,5}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ (ГИГАГ - гадолиний-иттрий-галлий-алюминиевый гранат) или

$Gd_{1,5}Lu_{1,5}Al_{1,5}Ga_{1,5}O_{12}$ (ГЛАГГ - гадолиний-лютеций-алюминий-галлиевый гранат),

причем каждый из поликристалла или монокристалла, представленного вышеупомянутыми формулами, необязательно легирован церием.

18. Изделие по п. 17, причем изделие представляет собой устройство формирования изображения.

19. Изделие по п. 17, причем изделие представляет собой установку для позитронно-эмиссионной томографии, компьютерной томографии или однофотонной эмиссионной компьютерной томографии.

25

30

35

40

45