УДК 539.1.074.3

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ КРИСТАЛЛ $Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+}$ ДЛЯ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ (ПЭТ)

И. М. Ермоченков[1], Ю. Д. Заварцев[1], А. И. Загуменный[2], О. В. Юрасова[1], И. В. Морозов[3], Д. В. Серебряков[3]

Методом Чохральского выращены высокоэффективные сцинтилляционные кристаллы $Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+}$, используя от 20 *до* 85% *исходного расплава. Кристаллизация менее* 50% *остатков расплава в иридиевом тигле приводит к его деформации и короткому времени эксплуатации. Оптимизированные параметры процесса выращивания и состава исходного расплава позволяют выращивать кристаллические були диаметром* 75–80 *мм. Исследованы сцинтилляционные свойства элементов размером* 3×3×20 *мм*^{3} *для позитронно-эмиссионных томографов (TOF PET), изготовленные из верхней и нижней части були весом* 5 *кг.*

Ключевые слова: метод Чохральского, сцинтилляционные кристаллы, оксиортосиликат лютеция.

Введение. Кристалл оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 (LSO), активированный ионами Ce^{3+}, широко известен как высокоэффективный радиационно-стойкий сцинтиллятор [1–5], активно используется в позитронно-эмиссионной томографии, физике высоких энергий, и др. Дополнительное легирование состава LSO:Ce ионами Ca^{2+} или Mg^{2+} приводит к существенному улучшению сцинтилляционных и ростовых характеристик LSO:Ce:Ca по сравнению с LSO:Ce, заключающегося в росте световыхода сцин-

[1] Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности АО "Гиредмет", 111524 Россия, Москва, ул. Электродная, 2; e-mail: imermochenkov@rosatom.ru.

[2] ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: zagumen@lsk.gpi.ru.

[3] ИЯИ РАН, 117312 Россия, Москва, пр-т 60-летия Октября, 7а.

тилляции, уменьшении времени высвечивания и уменьшении склонности кристалла к образованию трещин во время роста и разрезания на пиксели.

Параметры выращивания и сцинтилляционные свойства кристаллов $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ и $Lu_2SiO_{5-z}:Ce^{3+}:Ca^{2+}$ диаметром 80 мм впервые описаны в [1]. Кристаллы с высокой концентрацией ионов церия 0.15–0.22 ат.% содержат в нижней части мелкие рассеивающие свет включения. Части кристалла с центрами рассеивания не могут быть использованы при изготовлении элементов для томографов из-за резкого ухудшения сцинтилляционных параметров. В кристаллах с малой концентрацией церия отсутствуют мелкодисперсные включения, однако эти кристаллы высокого оптического качества характеризуются сниженным световым выходом и медленным временем сцинтилляции 44–45 нм, которое недостаточно короткое для использования в современных позитронно-эмиссионных томографах (ПЭТ) с времяпролетной технологией (Time Of Flight Positron Emission Tomography (TOF-PET)).

В Российской Федерации для производства нового поколения медицинских TOF PET актуальны работы по получению и исследованию кристаллов на основе оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 (LSO). Целью настоящей работы является исследование крупных сцинтилляционных кристаллов $Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+}$ (LSOgir), выращенных при использовании до 85% исходного расплава с целью достижения длительного срока службы дорогостоящих иридиевых тиглей и оптимизации начального состава расплава для обеспечения малого разброса сцинтилляционных свойств элементов, изготовленных из верха и низа крупных кристаллов.

Экспериментальные результаты. Кристаллы $Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+}$ (LSOgir) с различными концентрациями легирующих ионов выращивали методом Чохральского из иридиевых тиглей диаметром 40 мм, 80 мм, 120 мм, нагреваемых радиочастотным полем. Влияние параметров выращивания на форму и оптическое качество кристаллов иллюстрирует рис. 1. Значительная деформация иридиевого тигля наблюдается после использования 20% расплава для роста пяти кристаллов и последующего затвердевания 80% остатков расплава в тигле (1) и (2). Увеличение диаметра тигля (3) при использования до 40% расплава в четырех процессах выращивания кристаллов и последующих затвердеваний около 60% расплава (5) приводит к существенной деформации дорогостоящего иридиевого тигля, и короткому времени эксплуатации из-за образования трещин (6) в стенке тигля. Эффективность сцинтилляции и интенсивность люминесценции Ce^{3+} синим цветом под действием УФ-света 360–380 нм для кристалла, выращенного в атмосфере 100% Ar (7), в 5 раз выше по сравнению с атмосферой 100% N_2 (8). Цен-

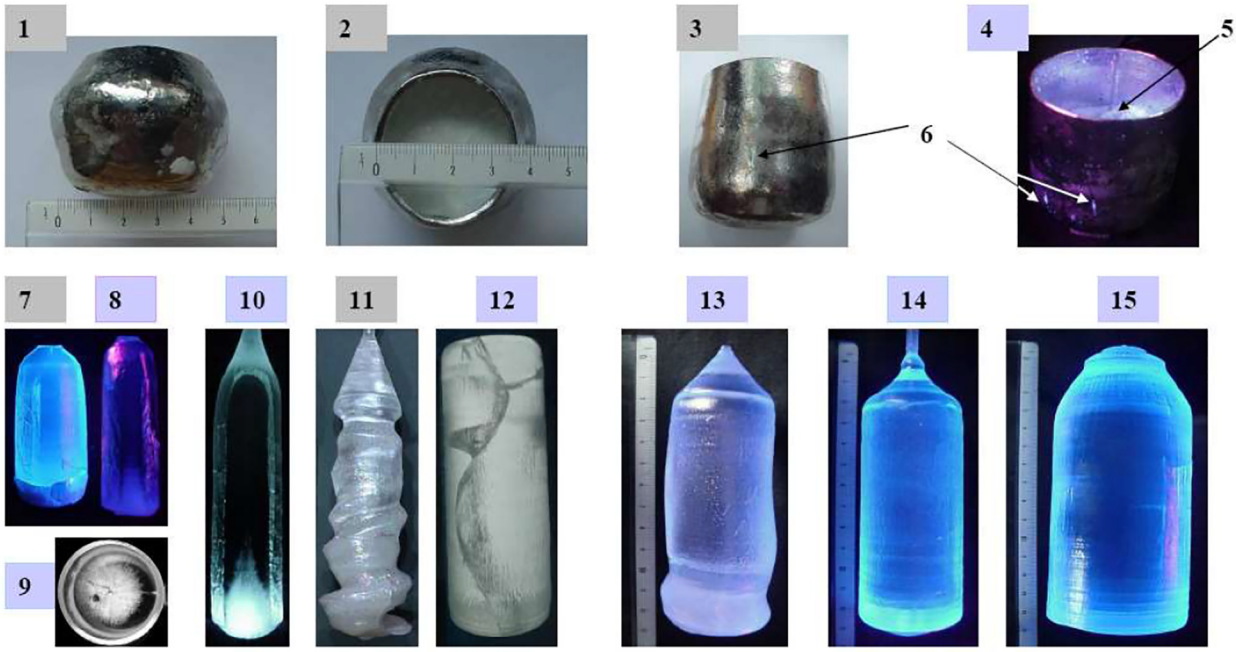

Рис. 1: *Выращивание сцинтилляционных кристаллов* $Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+}$ *методом Чохральского: деформация иридиевого тигля* $(1, 2, 3, 4)$*; остатки затвердевшего расплава* (5)*; трещины в стенке* (6)*; люминесценции* Ce^{3+} *под действием УФ-света кристалла, выращенного в* 100% Ar (7) *и* 100% N_2 (8)*; влияние концентрации* Ce^{3+} *на образование центров рассеяния света* $(9, 10)$*; кристалл в форме винта для высокой начальной концентрации ионов* Ca^{2+} (11)*; образование боковой трещины* (12) *в кристалле диаметром* 80 *мм в момент отрезания верхнего конуса; влияние на форму кристалла скорости вращения* $(13, 14)$*; кристаллическая буля* (15) *диаметром* 75 *мм и весом* 5 *кг.*

тры рассеяния света появляются в середине були (9) для большей концентрации церия $Ce_{0.02}$, и в нижней части були (10) при использовании 80% расплава с малой начальной концентрацией ионов церия $Ce_{0.002}$. Рост кристалла в форме винта (11) с центрами рассеяния света связан с большой исходной концентрацией ионов кальция $Ca_{0.01}$. Образование боковой трещины (12) в кристалле диаметром 80 мм происходит, если первым отрезают верхний конус. Влияние на форму кристалла оказывают скорости вращения $\omega = 30$ об/мин (13) и $\omega = 10$ об/мин (14). Если первым отрезают нижний конус, то не происходит образования трещин в кристалле (15) диаметром 75 мм и весом 5 кг.

Кристалл LSOgir весом 5 кг с использованием 85% исходного расплава был выращен со скоростью роста $\sim$1.5 мм/ч при использовании начального состава расплава (ших-

ты) в соответствии с химической формулой соединения $Ce_{0.002}Lu_{1.947}Ca_{0.001}Y_{0.05}SiO_{4.999}$, на состав которого получен патент Российской Федерации [6]. Концентрация церия, иттрия, кальция постоянно увеличивается по длине були LSOgir от верха к низу, в результате этого плотность кристалла снижается с 7.358 г/см^3 до 7.345 г/см^3 вследствие увеличения концентрации ионов иттрия.

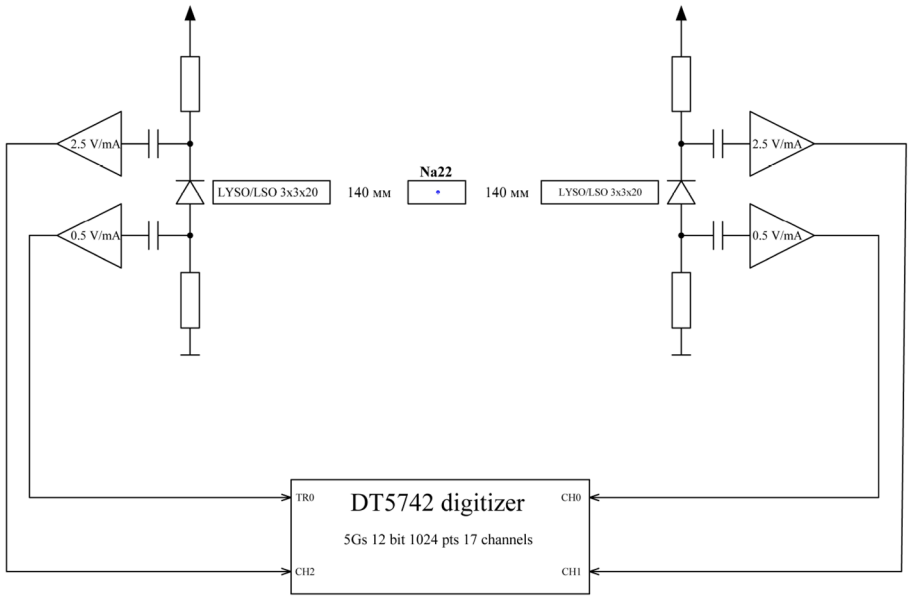

Рис. 2: *Схема эксперимента.*

Для сравнения световыхода LO сцинтилляционных элементов $Lu_{(2-y-z-x)}Y_yCe_xCa_zSiO_{5-z}$ (LSOgir) и коммерческих LYSO (Saint-Goben) использовались спектры люминесценции кристаллов при возбуждении γ-квантами с энергией 511 кэВ в результате аннигиляции позитрона от радиоактивного источника ^{22}Na. Для измерений были использованы полированные образцы 3×3×20 мм^3, изготовленные из верхней и нижней части кристаллической були LSOgir и промышленные элементы 3×3×20 мм^3 из кристалла LYSO. Исследуемые образцы сцинтилляционных элементов с помощью оптической смазки – диметилсилоксан Dow Corning 200 были соединены с полупроводниковым SiPM серии C типа 30035 пр-ва “OnSemi”. Все остальные поверхности кристалла были окрашены светоотражающим составом на основе диоксида титана. SiPM был подключен через усилители с двумя различающимися в 5 раз коэффициентами усиления к высокоскоростному оцифровщику CAEN DT5742. Данные с оцифровщика записывались на диск компьютера (рис. 2). Оцифровщик имеет динамический диапазон 12 двоичных разрядов при скорости оцифровки 5 Гс/сек

и длине записи события 1024 точки. На диск записывались все события, при которых в триггерном канале фиксировалось более 15 фотоэлектронов (приблизительная оценка). При математической обработке производился отбор только тех событий, в которых во втором канале а) присутствовал сигнал от события и б) время события находилось в диапазоне ±3 нс от события в триггерном канале. Таким образом, отбирались пары событий, вызванных гамма-квантами от аннигиляции позитрона на фоне собственной радиоактивности кристаллов.

Для оценки амплитуды события использовалось пиковое значение канала с низким усилением. Поскольку собственная постоянная времени восстановления SiPM составляет около 80 нс, точность оценки количества фотоэлектронов в событии с помощью измерения пикового значения является достаточной для данного эксперимента.

Для измерения времени события использовался алгоритм с фиксированным порогом, величина порога составляла значение, эквивалентное амплитуде сигнала от одного фотоэлектрона в канале с большим коэффициентом усиления. Вычисленное время корректировалось с учетом амплитуды события.

Фотопик LO элементов $Lu_{(2-y-z-x)}Y_yCe_xCa_zSiO_{5-z}$ (LSOgir) находится в диапазоне амплитуд 459–523 отсчетов АЦП дигитайзера, и LYSO имеют фотопик в диапазоне амплитуд 444–543 отсчетов (рис. 3).

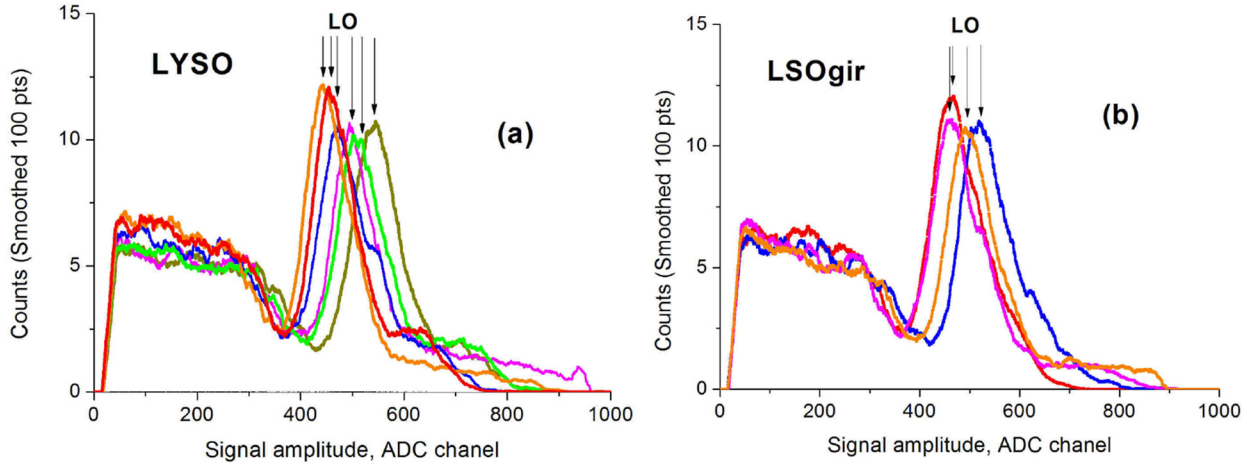

Рис. 3: *Амплитудные распределения сцинтилляторов, облученных γ-квантами с энергией* 511 *кэВ, образующихся в результате аннигиляции позитрона от радиоактивного источника* ^{22}Na*: (a) серия сцинтилляционных элементов LYSO и (b) серия сцинтилляционных элементов LSOgir.*

Изучение временного разрешения для использования в позитронно-эмиссионном томографе выполнено на полированных образцах 3×3×20 мм^3 сцинтилляторов LSOgir и коммерческих LYSO (Saint-Goben), облученных γ-квантами с энергией 511 кэВ в результате аннигиляции позитрона от источника ^{22}Na. Источник находился примерно посередине (рис. 2) между двумя SiPM типа OnSemi серии C типа 30035, которые регистрировали сцинтилляции от сцинтилляционных элементов, расположенных на расстоянии 14 см. Измерения были выполнены для вариантов исследований: (1) LYSO напротив LYSO, (2) LYSO напротив LSOgir, (2) LSOgir напротив LSOgir. Для построения спектров использовались все зарегистрированные пары событий, включающие как фотоэффект, так и Комптоновское рассеяние. Спектры временного разрешения приведены на рис. 4. Вероятность регистрации пары событий для LSO пр-ва Гиредмет (LSOgir) была примерно на 5%–10% выше, чем для LYSO пр-ва Saint Gobain.

Спектры для всех пар сливаются практически в одну кривую, а это означает, что пиксели, изготовленные из верхней и нижней части кристаллической були LSOgir, перспективны для применения в новом поколении медицинских позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ) с времяпролетной технологией (TOF PET). В современном коммерческом томографе на основе времяпролетной технологии TOF-PET детектор томографа состоит из 28336 штук кристаллических элементов размером 4×4×22 мм^3, для изготовления которых используется несколько десятков промышленных кристаллов. Каждый элемент перед установкой в томограф проходит тестирование для отбраковки элементов с низким световым выходом, вследствие разброса сцинтилляционных параметров по длине выращенного кристалла и между различными кристаллами.

Временное разрешение и регистрация двух гамма-квантов, разлетающихся в противоположных направлениях после аннигиляции позитрона, зависят от ряда параметров регистрирующего детектора: времени сцинтилляции каждого элемента, длины сцинтиляционных элементов, охлаждения элементов ниже комнатной температуры, характеристик SiPM, быстродействия регистрирующей электроники. Поэтому, кривые временного разрешения для пар сцинтилляционных элементов на рис. 4 могут быть сужены за счет совершенствования перечисленных параметров. Однако прямое сравнение с коммерческими LYSO (Saint-Goben) кристаллов LSOgir показывает, что для позитронно-эмиссионных томографов (TOF PET) в АО “Гиредмет” разработан метод производства крупных высокоэффективных сцинтилляционных кристаллов Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+}. Данный метод защищен патентом Российской Федерации [6].

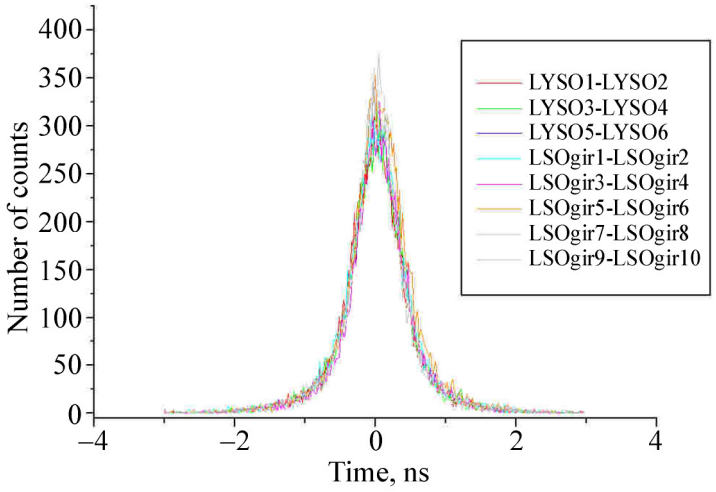

Рис. 4: *Спектры временного разрешения для пар сцинтилляционных элементов:* (1) *LYSO напротив LYSO,* (2) *LSOgir напротив LSOgir.*

Выводы. Методом Чохральского выращены высокоэффективные сцинтилляционные кристаллы Lu_2SiO_{5-z}:Y^{3+}:Ce^{3+}:Ca^{2+} (LSOgir), используя до 85% исходного расплава для предотвращения изменения формы тигля. Кристаллизация менее 50% расплава приводит к деформации дорогостоящего иридиевого тигля и короткому времени эксплуатации. Оптимизированные параметры процесса выращивания и состава исходного расплава позволяют выращивать промышленные кристаллы диаметром 75–80 мм. Исследованы сцинтилляционные свойства элементов размером 3×3×20 мм^3, изготовленные из верхней и нижней части були весом 5 кг. Сравнение световыхода LO и временного разрешения сцинтилляционных элементов LSOgir и коммерческих LYSO (Saint-Goben) выполнены при возбуждении γ-квантами с энергией 511 кэВ в результате аннигиляции позитрона от радиоактивного источника ^{22}Na. Пиксели, изготовленные из верхней и нижней части кристаллической були LSOgir, перспективны для применения в новом поколении медицинских позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ) с времяпролетной технологией (TOF PET).

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] Y. D. Zavartsev, S. A. Koutovoi, A. I. Zagumennyi, Journal of Crystal Growth **275**(1-2), e2167 (2005) . DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.290.

[2] Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев, А. И. Загуменный и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **40**(2), 13 (2013). DOI: 10.3103/S1068335613020024.

[3] M. A. Spurrier, P. Szupryczynski, H. Rothfuss, et al., Journal of Crystal Growth **310**, 2110 (2008). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.075.

[4] Ю. Д. Заварцев, М. В. Завертяев, А. И. Загуменный и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **43**(11), 31 (2016). DOI: 10.3103/S1068335616110051.

[5] М. В. Белов, М. В. Завертяев, А. И. Загуменный и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **44**(8), 25 (2017). DOI: 10.3103/S1068335617080048.

[6] И. М. Ермоченков, А. И. Загуменный, Ю. Д. Заварцев и др., "Способ получения сцинтилляционного кристалла и изделий из него". Патент России RU 2783941 C1. Дата публикации: 22.11.2022.

Поступила в редакцию 12 сентября 2023 г.
После доработки 26 декабря 2023 г.
Принята к публикации 27 декабря 2023 г.