

高光输出快衰减 Pr: Lu₃Al₅O₁₂ 闪烁陶瓷的制备和成像

沈毅强^{1,2}, 石 云¹, 潘裕柏¹, 冯锡淇¹, 吴乐翔¹, 寇华敏¹, 章志明³, 魏 龙³

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049)

摘 要: 采用真空烧结固相反应法, 分别制备了不添加和添加烧结助剂(正硅酸乙酯 TEOS 和 MgO)的 Pr:LuAG (Pr: Lu₃Al₅O₁₂)陶瓷, 研究发现添加烧结助剂烧制的 Pr:LuAG 陶瓷在可见光区的直线透过率可达~80%, 不添加烧结助剂的陶瓷光学透过率降低(可见光区~70%, 2 mm 厚), 但光输出提高了 5 倍(为 1196 pe/MeV), 衰减快分量比例可达 73%, 能量分辨率 8.4%。将 Pr:LuAG 陶瓷加工成 1.9 mm×1.9 mm×1.0 mm 的陶瓷阵列组装探测器模块, 用 4×4 陶瓷阵列单元实现了二维散点图成像, 所成散点图清晰可辨。经过平台测试, 相同耦合条件下本实验制备的 Pr:LuAG 陶瓷成像质量优于商用 BGO (Bi₄Ge₃O₁₂)单晶, 结果显示 Pr:LuAG 陶瓷有望应用于 PET (Positron Emission Tomography) 级别核医学成像系统。

关 键 词: Pr:LuAG; 透明陶瓷; 退火; 闪烁性能; 成像

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fabrication and 2D-mapping of Pr: Lu₃Al₅O₁₂ Scintillator Ceramics with High Light Yield and Fast Decay Time

SHEN Yi-Qiang^{1,2}, SHI Yun¹, PAN Yu-Bai¹, FENG Xi-Qi¹, WU Le-Xiang¹,
KOU Hua-Min¹, ZHANG Zhi-Ming³, WEI Long³

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pr:LuAG ceramics were fabricated by a solid state reaction method using vacuum sintering with or without sintering aids (TEOS and MgO). The inline transmittance of the Pr:LuAG ceramics sintered with sintering aids reached ~80% in visible light range, while the ceramics without sintering aids were 5 times higher light output (1196 pe/MeV) and faster decay (73% fast decay component) although lower transmittance in visible light region (~70%, 2.0 mm thick) comparatively with the energy resolution of 8.4%. The Pr:LuAG ceramics were cut and polished to 1.9 mm×1.9 mm×1.0 mm pixels to form ceramics arrays, by using the 4×4 ceramics arrays, 2D mapping was accomplished. The position signals were clearly identified, which were better than that of commercial BGO (Bi₄Ge₃O₁₂) crystals. It is proved that Pr:LuAG ceramics is promising in PET (Positron Emission Tomography) imaging.

Key words: Pr:LuAG ceramics; annealing; scintillation performance; mapping

收稿日期: 2013-08-07; 收到修改稿日期: 2013-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(11005139, 51172262); 中科院上海硅酸盐所创新基金(Y32ZC3130G); 上海科委基金项目(11DZ1140302)

National Natural Science Foundation of China (11005139, 51172262); Innovation Foundation of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (Y32ZC3130G); Science and Technology Foundation of Shanghai (11DZ1140302)

作者简介: 沈毅强(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: shenyiqiang@student.sic.ac.cn

通讯作者: 石 云, 副研究员. E-mail: shiyun@mail.sic.ac.cn

闪烁体是一种能将高能射线或高能粒子转化成可见光或紫外光的材料,在核医学成像领域的应用十分广泛^[1]。从电子计算机 X 射线断层扫描成像(X-ray Computing Tomography, X-CT),到正电子发射断层显像(Positron Emission Tomography, PET)再到飞行时间 TOF-PET(Time of Flight, TOF),核医学成像技术的不断发展,离不开闪烁材料性能飞跃的推动^[2]。近年来,随着社会对医疗健康关注度不断增加,人们期望对一些致命病灶如癌细胞进行早期检测和发现,这要求医学影像设备具备显像更快、注射剂量更低、信噪比或临床图像分辨率更高,因而对新型闪烁材料的探索提出了更高光输出和更快衰减的需求^[3]。

Pr:LuAG 具有衰减时间短(~20 ns),光输出和能量分辨率高等特点。Siemens 公司的 Conti 等^[4]对一系列快衰减的闪烁材料进行了评估,认为 Ce:LSO (Ce:Lu₂SiO₅)和 Pr:LuAG 是实现 TOF 技术品质因子最高的两种材料。Pr:LuAG 晶体自 2005 年首次报道以来^[5],在日本东北大学和日本科学技术振兴机构的推动下,很快成功应用于正电子发射乳腺成像工程机(Positron Emission Mammography, PEM)^[6],并被列为下一代 TOF-PET 技术的关键材料。目前对 Pr:LuAG 晶体^[7]的大量研究表明,反位缺陷^[8]导致晶体闪烁衰减中存在较多的慢发光成分(大于 50%)^[9]。反位缺陷的形成对制备温度十分敏感^[10],而陶瓷的烧结温度比晶体的生长温度低,热释光(Thermoluminescence, TL)研究表明,陶瓷中没有发现存在反位缺陷^[11],因此 Pr:LuAG 透明陶瓷作为新型闪烁材料的发展潜力巨大。

YGO (Y,Gd)₂O₃:Eu)和 GOS (Gd₂O₂S:Pr,Ce,F)闪烁陶瓷已经成功应用于商用 X-CT 机,但是尚没有闪烁陶瓷成功应用于 PET 机上的报道。这主要是由于在陶瓷闪烁体中同时实现高光学质量和高光输出、快衰减仍是一个技术难点,从而限制了陶瓷闪烁体的应用。例如,我们前期工作表明,即使 Pr:LuAG 透明陶瓷的光学质量与单晶相当,其光输出和衰减时间等闪烁性能和 Pr:LuAG 单晶相比仍有较大差距^[12]。进一步研究发现,这主要是由于在烧结过程中,烧结助剂的添加引入了杂质离子,对高能射线激发下载流子的输运过程产生了影响^[11]。本工作通过优化烧结和退火工艺,在不添加烧结助剂的条件下,制备了较高光学质量的 Pr:LuAG 陶瓷,提高了其光产额等闪烁性能。并采用陶瓷闪烁体做成阵列模块组装器件,进行二维散点图成像表征。

1 实验方法

通过高温固相反应法制备 Pr:LuAG 陶瓷。采用高纯的商业 Lu₂O₃、Al₂O₃、Pr₆O₁₁ 粉体(99.99%),不添加烧结助剂,以无水乙醇为介质,球磨混合粉料。混合浆料干燥后过 200 目筛(74 μm),用钢模在 50 MPa 下成型,再冷等静压(200 MPa)得到陶瓷素坯。陶瓷素坯在 1800~1850 °C 的温度下真空烧结,保温时间为 10 h。陶瓷在 1450 °C 空气气氛下退火 10 h。所制备的 Pr:LuAG 陶瓷块体,经过双面抛光即可得到 Pr:LuAG 透明陶瓷。为了对比,添加正硅酸乙酯(TEOS)和 MgO 作为烧结助剂,制备了 Pr:LuAG 透明陶瓷样品。陶瓷样品均加工成相同尺寸(φ14 mm×2 mm)用于性能测试,并选取目前商业上广泛使用的 BGO 闪烁单晶作为对比试样,单晶由本所采用 CZ(Czochralski)法生长,并切割、双面抛光成与陶瓷相同的尺寸。

采用 UV-VIS-NIR 分光光度计(Cary-5000 型,美国 Varian 公司)测试陶瓷样品的透过/吸收光谱。采用 X 射线衍射仪(D/MAX-2550V 型,日本 Rigaku 公司)进行物相分析。采用自制的 X 射线激发发射仪测试 X 射线激发荧光光谱,工作电压 40 kV,电流 15 mA,5000 M 荧光光谱仪(Horiba Jobin Yvon)接收信号。光输出测试采用 ¹³⁷Cs(662 keV)作为 γ 源,使用 PMT R878 作为探测器,在 750 ns 的门宽下,测量闪烁体的脉冲高度分布谱。衰减时间测试是用 ²²Na(511 keV)放射源,用改进的 5000M 荧光光谱仪(Horiba Jobin Yvon)通过时间关联单光子计数法计数。

2 结果和讨论

图1是添加和不添加烧结助剂的Pr:LuAG陶瓷在可见光区的直线透过率对比。添加烧结助剂的Pr:LuAG陶瓷,在可见光区的直线透过率最高可达~80%。不添加烧结助剂的Pr:LuAG陶瓷,通过优化烧结工艺,也获得了较好的光学质量,在可见光区的直线透过率最高可达70%。进一步对不添加烧结助剂的Pr:LuAG陶瓷在1450 °C空气气氛下退火10 h后,其可见光区的直线光学透过率提高到~73%,退火没有改变Pr:LuAG陶瓷的光谱结构,240和280 nm处的吸收峰源于Pr³⁺的4f³H₄→5d_{1,2}的能级跃迁,而在480和600 nm附近处的吸收峰可归因于Pr³⁺的4f-4f跃迁^[13]。

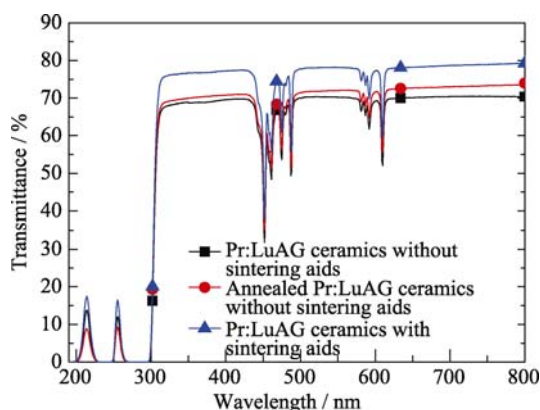


图 1 添加和不添加烧结助剂, 固相反应法制备的 Pr:LuAG 陶瓷的直线透过率曲线

Fig. 1 Transmittances of Pr:LuAG ceramics fabricated by solid-state reaction method with or without sintering aids

针对这三种陶瓷样品, 即添加烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷, 不添加烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷和不添加烧结助剂结合退火工艺的 Pr:LuAG 陶瓷, 对它们的 X 射线荧光光谱和闪烁性能进行了对比表征。图 2 给出了 Pr:LuAG 陶瓷的 X 射线激发荧光光谱, 290~410 nm 的宽发射带可归因于 Pr^{3+} 离子 $5d-4f$ 跃迁发光。不添加烧结助剂的样品发光强度更高。添加烧结助剂后, 发光强度降低。这可能与烧结助剂添加引入了 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 离子有关。 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 烧结过程中进入晶格, 会产生 Si_{Al} , Mg'_{Al} 等带电荷缺陷^[14]; 同时, Pr:LuAG 陶瓷的制备需要在真空还原气氛下长时间烧结, 会形成一定浓度的氧空位; 这些 Si_{Al} , Mg'_{Al} 和氧空位等点电荷缺陷在闪烁发光过程中会作为陷阱, 对高能射线激发产生的电子空穴对的输运产生影响, 降低载流子与发光中心复合的几率, 导致非辐射跃迁几率增加, 从而降低 Pr:LuAG 陶瓷的 X 射线激发的稳态发光效率^[15]。

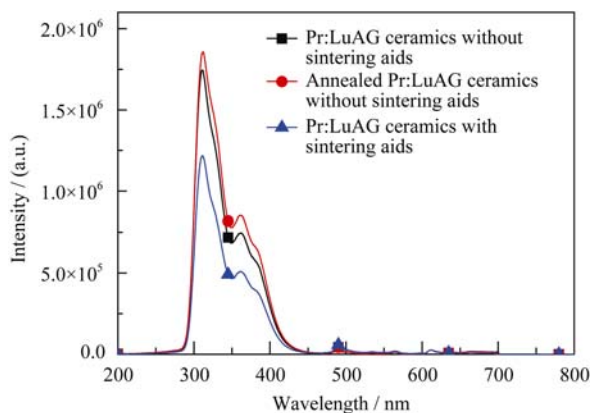


图 2 添加和不添加烧结助剂, 固相反应法制备的 Pr:LuAG 陶瓷的 X 射线激发荧光光谱对比

Fig. 2 Radio-luminescence spectra of Pr:LuAG ceramic fabricated by solid-state reaction method with or without sintering aids

对添加和不添加烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷进行 γ 源 (^{137}Cs , 662 keV) 激发下的光输出测试, 结果也显示烧结助剂引入的 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 对闪烁性能具有影响。如图 3 所示, 不添加烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷, 虽然光学质量略有损失, 但是其光输出却得到大幅提高, 再经过退火处理后, 光输出再次得到明显提高。通过对光输出计算表明, 不添加烧结助剂且退火后的 Pr:LuAG 陶瓷样品光电子产额达到 (1196 pe/MeV), 能量分辨率 8.4%, 光输出比添加烧结助剂的样品 (217 pe/MeV) 提高了约 5 倍。在相同的测试和耦合条件下, Pr:LuAG 陶瓷的最高光输出值是商用 BGO 晶体 (603 pe/MeV) 光电子产额的近 2 倍, 能量分辨率更优, 具体见表 1。

对退火前后的 Pr:LuAG 陶瓷 (不添加烧结助剂) 进行闪烁衰减时间测试, 如图 4 所示, 快衰减分别为 14 ns 和 15 ns, 快衰减的比例 $\geq 70\%$, 且退火后提高到 73%, 远高于文献报道的提拉法制备的 Pr:LuAG 晶体 (46%)^[9], 具体如表 1 所列。这表明 Pr:LuAG 陶瓷是一种性能优异的闪烁体。如前所述, 烧结助剂的引入可能增加了非辐射跃迁几率, 是导致 Pr:LuAG 陶瓷的稳态发光效率 (X 射线荧光强度) 和闪烁发光效率 (光输出) 降低的原因。此外, 陶瓷中还可能存在一些浅能级陷阱, 成为发光弛豫中心, 从而增加闪烁发光中的慢成分。如表 1 所列, 不添加烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷, 其衰减快分量为 73%, 而添加了烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷, 衰减快份量仅为 58%, 高的慢发光成分比例在 PET 成像应用中是不利的; 退火后性能的提升, 可能与氧空位的去除有关, Pr:LuAG 陶瓷在真空烧结过程中处于还原气氛下, 内部形成大量的氧空位, 通过在空气中退火可使氧空位得到补偿, 从而减少氧空位陷阱对载流

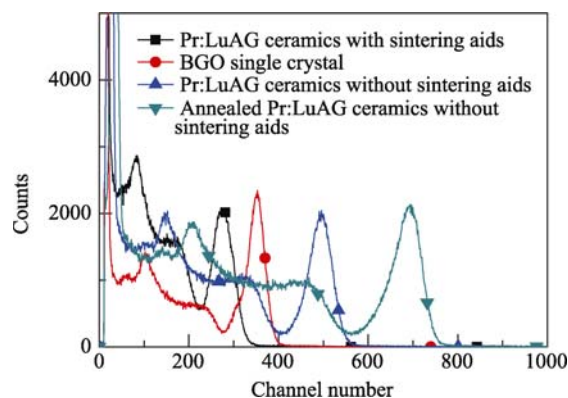


图 3 添加和不添加烧结助剂制备的 Pr:LuAG 陶瓷与 BGO 单晶的光输出对比 (样品尺寸 $\phi 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)

Fig. 3 Light yield of Pr:LuAG ceramics prepared with or without sintering aids compared with BGO single crystal of the same size ($\phi 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)

表 1 不同条件制备的 Pr:LuAG 陶瓷的闪烁性能与 BGO 单晶比较($\phi 14\text{ mm}\times 2\text{ mm}$)

Table 1 Scintillation characteristics of Pr:LuAG ceramics prepared by different processes compared with BGO single crystal of the same size ($\phi 14\text{ mm}\times 2\text{ mm}$)

Samples	Light yield/(pe·MeV ⁻¹)	Energy resolution/%	Fast decay component/%
Pr:LuAG with sintering aids	217	19.6	58
Pr:LuAG without sintering aids	655	11.3	70
Annealed Pr:LuAG without sintering aids	1196	8.4	73
BGO single crystal	603	11.8	—

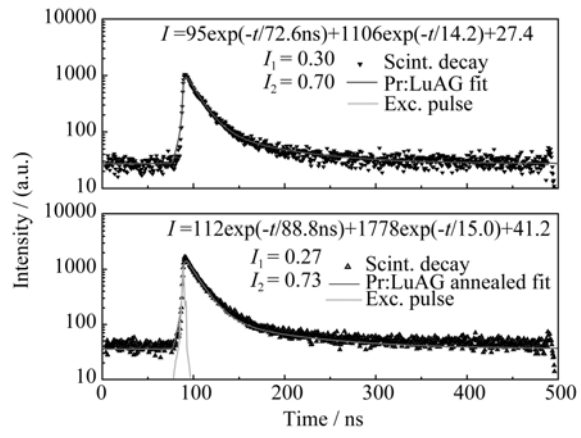


图 4 退火前后, 不添加烧结助剂的 Pr:LuAG 陶瓷的闪烁衰减曲线

Fig. 4 Scintillation time decay of Pr:LuAG ceramics without sintering aids, before and after annealling processes

子输运到发光中心过程的俘获, 提高闪烁光输出。

根据以上闪烁性能表征结果, 采用光产额最高的 Pr:LuAG 陶瓷, 即不添加烧结助剂且退火处理, 进行器件封装和成像实验, 演示陶瓷闪烁体在 PET 机应用的可行性。首先将陶瓷加工成 $1.9\text{ mm}\times 1.9\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}$ 的陶瓷阵列, 组装 4×4 阵列单元, 相邻闪烁体条之间使用 0.1 mm 厚的聚四氟乙烯高反射材料进行隔光, 用硅脂耦合到光电倍增管, 通

过 labview 界面采集散点图。由图 5 可见, 16 根闪烁体位置清晰可辨, 测试表明即使在空气耦合条件下平均光输出仍高于现有的 BGO 晶体。

考虑到 Pr:LuAG 的闪烁衰减时间为 $\sim 25\text{ ns}$, BGO 的闪烁衰减时间为 $\sim 300\text{ ns}$, 二者差别较大, 用 4×4 的 LuAG 阵列和 4×4 的 BGO 阵列叠层放置组成 Phoswich 探测器, LuAG 位于上层, BGO 位于下层, 这种探测器具有深度效应探测能力, 可提升 PET 探测器在视野边缘的分辨能力。用 Labview 测得的散点图如图 6 所示, 可以看到 BGO 和 LuAG 阵列中的闪烁体单元均清晰可辨, 结果说明, 这种 BGO 和 Pr:LuAG 陶瓷叠层放置组成 Phoswich 探测器的方案可行, 可实现清晰的散点成像, 这为 Pr:LuAG 陶瓷探测器的组装提供了一种可行的方案。

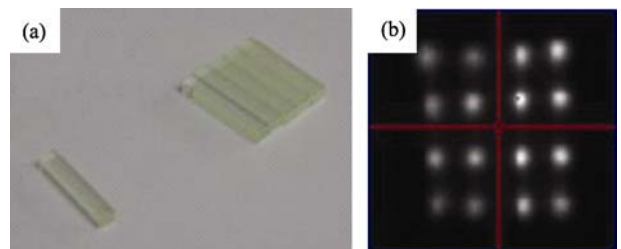


图 5 加工后的陶瓷阵列(a)和由陶瓷阵列成像的散点图(b)

Fig. 5 Pr:LuAG ceramic pixels (a) and 2D mapping (b)

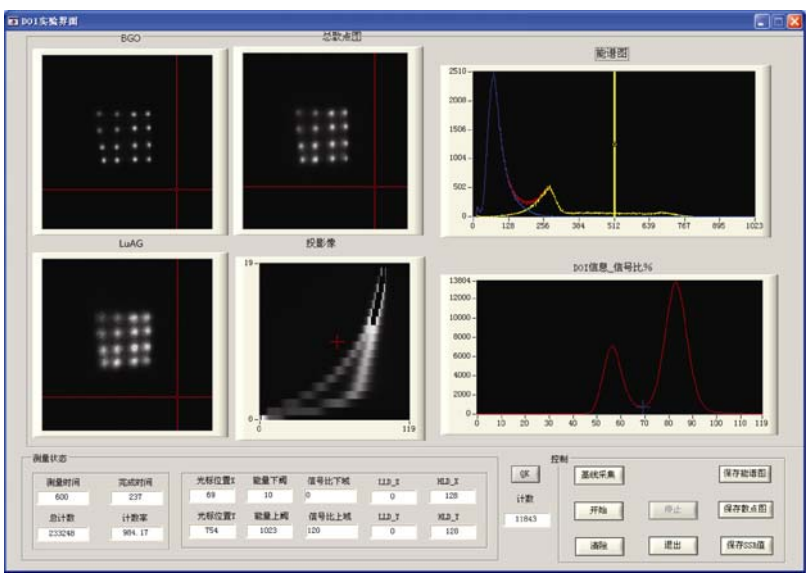


图 6 由 Labview 测得 BGO 层与 LuAG 层闪烁体阵列散点图

Fig. 6 2D map of the pixels in BGO layer and LuAG layer tested by Labview

目前制备的 Pr:LuAG 透明陶瓷具备了较高的光输出和快衰减时间,且陶瓷阵列二维散点图成像清晰,我们认为未来 Pr:LuAG 陶瓷在光学质量和闪烁性能上仍然有很大的优化空间,因为本实验中闪烁性能较好的陶瓷样品都没有添加烧结助剂,陶瓷的光学质量降低,尤其是在 Pr:LuAG 的闪烁发光区 310 nm 处的光学透过还有待进一步提升,未来大规模成像器件,样品光学均匀性是关键影响因素之一。通过选用合适的烧结助剂或通过其他工艺路径制备的高光学质量和优异闪烁性能的 Pr:LuAG 透明陶瓷,将成为未来 PET 甚至是 TOF-PET 成像用闪烁体的有力候选。

3 结论

在添加和不添加烧结助剂的条件下,采用固相反应真空烧结分别制备了较高光学质量的 Pr:LuAG 陶瓷。不添加烧结助剂可以降低材料中非辐射跃迁几率,采用退火工艺优化陶瓷性能,降低真空烧结引入的氧空位浓度,显著提高了 Pr:LuAG 陶瓷的闪烁性能。Pr:LuAG 陶瓷的光输出最高可达目前商业 BGO 单晶的 5 倍,且闪烁衰减的发光快分量成分(73%)远高于相应的 Pr:LuAG 单晶(46%);经过平台测试,陶瓷闪烁体制备的成像阵列单元,所成散点图清晰可辨,相同耦合条件下优于商用 BGO 单晶,说明 Pr:LuAG 陶瓷的闪烁性能优异,是一种有潜力的 PET 机用医用闪烁体。

致谢: 感谢捷克物理所 Martin Nikl 教授在 X 射线激发发射测试和衰减时间测试方面给予的帮助和指导。

参考文献:

- [1] NIKL M, VEDDA A, LAGUTA V V. Single-Crystal Scintillation Materials Springer Handbook of Crystal Growth. In: Dhanaraj G, Byrappa K, Prasad V, Dudley M, editors.: Springer Berlin Heidelberg; 2010: 1663–1700.
- [2] CONTI M. State of the art and challenges of time-of-flight PET. *Physica Medica.*, 2009, **25**(1): 1–11.
- [3] SWIDERSKI L, MOSZYNSKI M, NASSALSKI A, *et al.* Scintillation properties of praseodymium doped LuAG scintillator compared to cerium doped LuAG, LSO and LaBr₃. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56** (4): 2499–2505.
- [4] CONTI M, ERIKSSON L, ROTHFUSS H, *et al.* Comparison of fast scintillators with TOF PET potential. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56**(3): 926–933.
- [5] NIKL M, OGINO H, KRASNIKOV A, *et al.* Photo- and radioluminescence of Pr-doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystal. *Phys. Status Solidi A-Appl Res.*, 2005, **202**(1): R4–R6.
- [6] YANAGIDA T, YOSHIKAWA A, YOKOTA Y, *et al.* Development of Pr:LuAG scintillator array and assembly for positron emission mammography. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, **57**(3): 1492–1495.
- [7] OGINO H, YOSHIKAWA A, NIKL M, *et al.* Scintillation characteristics of Pr-doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **292** (2): 239–242.
- [8] NIKL M, PEJCHAL J, MIHOKOVA E, *et al.* Antisite defect-free Lu₃(Ga_xAl_{1-x})₅O₁₂ : Pr scintillator. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(14): 141916–1–3.
- [9] PEJCHAL J, NIKL M, MIHOKOVA E, *et al.* Pr³⁺-doped complex oxide single crystal scintillators. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**(5): 055117–1–10.
- [10] FENG XI-QI. Anti-site defects in YAG and LuAG crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(8): 785–794.
- [11] SHEN Y, SHI Y, FENG X, *et al.* The harmful effects of sintering aids in Pr:LuAG optical ceramic scintillator. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(7): 2130–2132.
- [12] SHI Y, NIKL M, FENG X, *et al.* Microstructure, optical, and scintillation characteristics of Pr³⁺ doped Lu₃ Al₅O₁₂ optical ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(1): 013522–1–7.
- [13] SHI Y, FENG X Q, PAN Y B, *et al.* Fabrication and photoluminescence characteristic of Pr:LuAG scintillator ceramics. *Radiation Measurements*, 2010, **45**(3-6): 457–460.
- [14] JIANG S, LU T, CHEN J. *Ab initio* study the effects of Si and Mg dopants on point defects and Y diffusion in YAG. *Computational Materials Science*, 2013, **69**: 261–266.
- [15] LIU S, FENG X, ZHOU Z, *et al.* Effect of Mg²⁺ Co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics. *Physica Status Solidi (RRL)*, 2014, **8**(1): 105–109.