

高效医用闪烁体 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 的真空紫外光谱研究*

戚泽明¹ 张国斌¹ 施朝淑¹ 刘波¹ 任国浩² 陶冶³ 徐建华³

1 (中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230026)

2 (中国科学院上海硅酸盐所 上海 200050)

3 (中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

摘要 利用同步辐射真空紫外光谱技术对高效医用闪烁体 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 进行了研究. 结果表明, 粉末微晶样品中位于 250—320nm 之间的两个激发带相对于单晶样品变的非常弱, 两种样品对应于基质吸收的激发带的位置和峰形都不相同, 表明它们中存在不同的缺陷. 在 185nm 激发下, 两类样品的发射谱基本相似, 粉末微晶样品的略有红移. 位于 350—500nm 之间的发射带对应于 $\text{Ce}^{3+} 5d \rightarrow 4f$ 跃迁, 可以分解为来源于两种 Ce 发光中心的 3 个子带. 位于 550nm 附近的新的弱发射带可能源于第二种 Ce 中心的发射或来源于材料中的缺陷.

关键词 医用闪烁体 真空紫外光谱 缺陷

1 引言

随着医学成像技术的飞速发展, 闪烁体作为医学成像设备中的重要组成部分—探测器中探测高能光子的灵敏元件的需求也越来越大, 同时对于它的性能也有了更高的要求. 这就促使各国的科学家投入越来越多的精力致力于医用闪烁体的研究, 它已经成为近年来闪烁体研究的热点和重点.

通常理想的医用闪烁体应具有以下几个特点:^[1] (1) 高发光效率; (2) 快发光衰减; (3) 短余辉; (4) 高密度; (5) 短辐射长度; (6) 发射光谱与探测器的光谱响应匹配; (7) 低成本. 然而, 完全满足以上条件的理想闪烁体是不存在的, 我们只能按各种成像方式的具体要求, 尽可能去获得和理想要求相近的闪烁体. 自从 1948 年 Hofstadler^[2] 发明了单晶闪烁体 NaI:Ti 以来的几十年里, 由于它的光产额很高而被广泛应用, 成为闪烁探测器中最重要的闪烁材料. 但遗憾的是 NaI:Ti 的密度低 ($3.67\text{g}/\text{cm}^3$), 辐射长度大, 限制了能量分辨率的提高, 进而降低了成像质量. 因此, 当 Weber 和 Monchamp^[3] 提出了一种新的高密度闪烁体 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), 它立即就成为人们研究的重点. 目前, BGO

已经占领了正电子发射层析扫描 (PET) 系统闪烁体市场的 50% 以上. 但由于 BGO 的光产额只有 NaI:Ti 的 20%—25%, 并且它的衰减时间较长 ($\approx 300\text{ns}$), 不利于时间分辨率提高, 这就要求新一代的 PET 和 γ 相机闪烁体具有高原子序数 (Z 值大), 高光产额, 比 BGO 的发光衰减更快的闪烁体. 由于 Ce^{3+} 具有快发光衰减, 因此寻找到高密度的基质材料并掺入 Ce^{3+} , 且光产额可以满足要求, 就可以成为新的医用闪烁体. 目前, 掺铈硅酸盐是一个研究的重点和热点. 这类闪烁体包括 YSO:Ce, GSO:Ce, LSO:Ce 和 LGSO:Ce. YSO:Ce 已经被作为商业荧光粉材料^[4,5]. GSO:Ce 单晶于 1983 年被 K. Takagi 和 Fukazawa 提出^[6]. GSO:Ce 比 BGO 有更快的衰减, 比 NaI:Tl 有更高的密度和良好的本征能量分辨率, 是一个有希望用于 PET 系统和 γ 相机的闪烁体^[7,8]. C. L. Melcher 和 J. S. Schweitzer 于 1992 年首次提出了 LSO:Ce^[9], 由于其高光产额, 高密度, 快发光衰减, 迅速成为一个最有发展前途的 PET 闪烁体, 因此对其的结构缺陷、光谱等进行研究, 对于改进晶体生长方法, 提高晶体质量和发光性能具有重要意义. 本文利用同步辐射真空紫外光谱对 LSO:Ce 单晶和粉末样品进行研究, 讨论了两种材料的光

* 863 计划资助项目 (2002AA324060, 2002AA324070) 和中国科学技术大学青年基金资助

1) E-mail: zmqi@ustc.edu.cn

谱性质和缺陷.

2 实验

实验中所用的样品有单晶和粉末微晶两种. 单晶样品是用下降法生长得到. 粉末样品是用溶胶凝胶法制备, 因为 Lu_2SiO_5 的熔点高达 2050°C , 用通常的高温固相反应法制备样品时需要很高的温度(约 1600°C), 用溶胶凝胶法制备时可以大大降低烧灼温度, 只需 1300°C 即可. 首先将 Lu_2O_3 按化学剂量比所需量称好, 溶于稀硝酸中, 形成 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 再把需要掺杂的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶于此溶液中. 正硅酸乙脂用乙醇溶解, 再把两种溶液混合, 加乙醇并搅拌混合均匀至互溶成均匀的溶胶, 再用氨水或稀硝酸调节溶液 pH 值, 将溶胶置于 70°C 的水浴中加热直到成为凝胶, 然后置入烘箱中烘干凝胶, 将凝胶研磨成粉末, 在高温管式炉中充入氮气做保护气氛(防止 Ce 离子氧化为 +4 价)用 1300°C 的温度灼烧 10 小时, 制得 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 粉末样品. X 射线衍射分析表明其为单斜相的 LSO 结构, 空间群为 $\text{C}2/c$, 晶格中 Lu 原子占据两个独立的格位, 它们的氧配位数分别为 6 和 7, 与氧平均最近邻的距离分别为 2.22 和 2.32\AA . Ce^{3+} 掺入晶体以后占据 Lu^{3+} 的格位, 因此应具有 Ce1 和 Ce2 两种发光中心^[10].

样品的真空紫外(VUV)光谱在北京高能所同步辐射实验室 3B1B 光束线 VUV 光谱实验站测得.

3 结果与讨论

图 1 是单晶和粉末微晶样品 425nm 发射的激发谱. 位于 $150\text{--}200\text{nm}$ 的激发带对应于带间跃迁, 反应了基质的吸收. 可以看出, 粉末微晶样品的峰宽要比单晶样品的宽, 峰值也向短波方向移动, 说明粉末微晶样品和单晶样品中存在着不同的缺陷. 我们的热释光研究也显示单晶样品中存在丰富的缺陷, 这些缺陷的存在导致在单晶样品中观察到明显的余辉. 在 $250\text{--}325\text{nm}$ 区域, 单晶样品呈现出两个激发带, 而在粉末微晶样品中却变得非常弱. 这两个激发带可能来源于 Ce5d 态的分裂, Suzuli 等^[10] 把它们归结为 Ce1 中心的激发.

图 2(a) 和 (b) 分别给出了单晶和粉末微晶样品在 185nm 激发下发射谱, 可以看出, 两者都有宽的带谱分布于 $350\text{--}500\text{nm}$ 之间, 这样的带谱应属于 Ce^{3+} 离子的 $5d\rightarrow 4f$ 的跃迁. 当我们采用 185nm

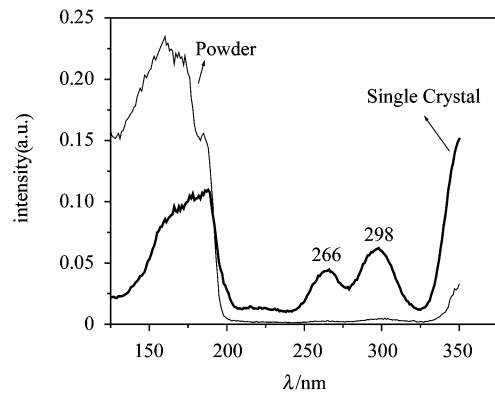


图 1 单晶和粉末 LSO:Ce 样品的激发谱
 $\lambda_{\text{em}} = 425\text{nm}$.

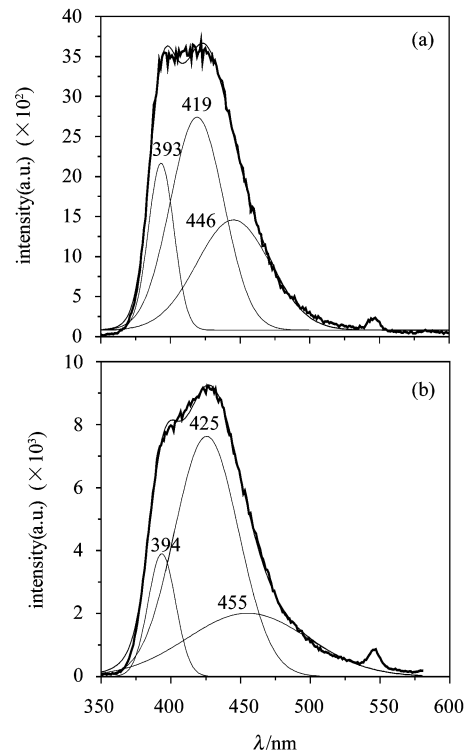


图 2 LSO:Ce 的发射谱
 $\lambda_{\text{ex}} = 185\text{nm}$ (a) 单晶; (b) 粉末微晶.

(VUV) 激发时, 能量可以从 LSO 基质传递给 Ce^{3+} , 因此可以观测到两种 Ce^{3+} 发光中心的发光. 为了更好的说明这一点, 利用高斯峰形对这个宽带进行拟合, 对于单晶样品, 得到 3 个峰值分别位于 393nm , 419nm , 446nm 的子带; 对于粉末微晶样品, 得到 3 个峰值分别位于 394nm , 425nm , 455nm 的子带, 比单晶样品有所红移. 其中 393nm 和 419nm (单晶), 394nm 和 425nm (粉末微晶) 属于 Ce1 中心的发射, 而 446nm (单晶) 和 455nm (粉末) 属于 Ce2 中心的

发射.

从图 2 中还发现不论是单晶样品还是粉末微晶样品,在 550nm 附近都出现一弱的发射带,而当用 357nm 激发时,单晶和粉末微晶样品中都没有观测到该发射带. 对于这个新的发射带来源,可能的原因有两个. 一种可能是:正如我们前面所提到的,LSO 中有两种 Ce 发光中心,用 357nm 不能有效激发来源于 Ce₂ 中心的 550nm 左右的发射,而用 185nm 激发时,能量可以通过基质传递给 Ce₂ 中心,从而观测到该发射. 施朝淑等^[11]和 Suzhki 等^[12]在研究 Gd₂SiO₅:Ce 是也观测到类似的发射. 另一种可能的解释是该发射来源于材料中的缺陷(杂质),当用较高能量的光子来激发时,能量可以通过基质传递给缺陷中心,使其激发产生 550nm 左右的发射.

4 结论

利用同步辐射 VUV 光谱对单晶和粉末的 LSO:Ce 样品进行了研究. 粉末微晶样品的位于 250—320nm 之间的激发带相对于单晶样品变的非常弱,两种样品对应于基质吸收的激发带的位置和峰形都不相同,表明它们中存在不同的缺陷. 在用 185nm 波长激发时,两类样品的发射谱基本相似,粉末微晶样品的略有红移. 位于 350—500nm 之间的发射带都可以分解为来源于两种 Ce 发光中心的 3 个子带. 位于 550nm 附近的新的弱发射带可能源于 Ce₂ 中心的发射或来源于材料中的缺陷中心.

参考文献 (References)

- LIU Bo, SHI Chao-Shu. Chinese Science Bulletin, 2002, **47**:1 (in Chinese)
(刘波,施朝淑. 中国科学,2002, **47**:1)
- Hofstadter R. Phys. Rev., 1948, **74**:100
- Weber M T, Monchamp R R. J. Appl. Phys., 1973, **44**:5495
- Melcher C L et al. SCINT95, Delft University Press, Netherlands, 1996, 309
- LU Y S et al. SCINT97, Shanghai, 1997, 18
- Takagi K et al. Appl. Phys. Lett., 1983, **42**: 43
- Ishibashi H et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1998, **45**:518
- Surti S et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2000, **47**:1030
- Melcher C L et al. Nucl. Instr. Meth., 1992, **A314**:212
- Suzuki H, Tombrello T A, Melcher C L et al. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1993, **40**:380
- Chaushu Shi, HAN Zhen-Fu, HUANG Shi-Hua et al. J. Elect. Spectro. & Related. Phenom., 1999, **101—103**:633—635
- Suzuki H, Tombrello T A, Melcher C L et al. J. Lumin., 1994, **60&61**:963

High Efficiency Medical Scintillator Lu₂SiO₅:Ce Studied by VUV Spectra *

QI Ze-Ming¹ ZHANG Guo-Bin¹ SHI Chao-Shu¹ LIU Bo¹ REN Guo-Hao² TAO Ye³ XU Jian-Hua³

¹ (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

² (Shanghai Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050, China)

³ (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract High efficiency medical scintillator Lu₂SiO₅:Ce was studied by Synchrotron Radiation VUV spectra. The results show that two excitation bands in the range 250—320nm of powder sample become very weak in comparison with those of single crystal sample. The difference of the excitation band assigned to band to band transition between the two samples indicates that there are different defects in these two samples. Under VUV excitation (185nm), the emission spectrum of the two samples are similar. The emission band in the range of 350—500nm corresponding to 5d—4f transitions of Ce³⁺. It can be decomposed to three sub-band which come from two types of Ce³⁺ luminescence centers. A new weak emission band was observed under VUV excitation. It possibly originates from the second type of Ce³⁺ luminescence centers or defect.

Key words medical scintillator, VUV, defect

* Supported by 863 Program(2002AA324060,2002AA3240707) and Foundation for Young Researcher of University of Science and Technology of China

1)E-mail:zmqi@ustc.edu.cn