

文章编号:1673-9981(2019)01-0075-08

硅酸盐闪烁晶体研究进展*

狄聚青,刘运连,滕飞,徐刚,朱刘

清远先导材料有限公司,国家稀散金属工程技术研究中心,广东 清远 511517



摘要:以稀土正硅酸盐、稀土焦硅酸盐、硅酸铋为代表的硅酸盐晶体,以其优秀的闪烁性能和物化性能,成为闪烁晶体开发的重要方向之一.介绍了近些年硅酸盐闪烁晶体在组成和结构、发光机制与掺杂改性研究、晶体生长工艺等相关方面国内外的研究进展,展示了硅酸盐闪烁晶体在高能射线探测等领域的重要应用前景.

关键词:闪烁晶体;硅酸盐;研究进展

中图分类号: O734.3

文献标识码: A

闪烁是一种在**高能射线(X射线、 γ 射线)或高能粒子(α 粒子、 β 粒子等)辐射下的发光过程,能够实现闪烁过程的介质被称为闪烁体^[1].目前,闪烁体已被广泛应用于高能物理、核医学成像、安全检查、无损探伤、油井探测、环境监测等领域中,并且取得了突飞猛进的发展^[2].在众多闪烁体中,无机闪烁晶体具有密度高、物理化学性能稳定、闪烁性能优良、透过率高等特点,成为目前主流的闪烁材料之一,特别是在高能物理领域中得到了广泛的应用^[3].

在众多无机闪烁晶体中,硅酸盐闪烁晶体具有密度高、光输出高、衰减寿命快、良好的物理化学性能及易于加工等特点,近年来得到了快速的发展.其中,以稀土正硅酸盐、稀土焦硅酸盐和硅酸铋为典型

代表,已经成为闪烁晶体开发的重要方向之一.因此,主要对硅酸盐闪烁晶体的基本性能与研究进展进行论述.

1 稀土正硅酸盐

稀土正硅酸盐的化学为 RE_2SiO_5 (RE 为稀土元素的一种或几种),单斜结构.其中,RE 为 Ce, Eu, Gd 和 Tb 时,其空间群为 P21/c; RE 为 Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc 和 Y 时,空间群为 C2/c^[4].作为闪烁晶体应用时,一般常用的物质是 Ce^{3+} 离子掺杂的硅酸铋、硅酸镨、硅酸铈镨和硅酸钆.表 1 列出了几种 Ce^{3+} 离子掺杂稀土正硅酸的物理参数^[1-9].

表 1 几种 Ce 离子掺杂稀土正硅酸的物理参数

Table 1 Properties of several ceions doped rare-earth oxyorthosilicates

种类	熔点 / $^{\circ}C$	密度 / $(g \cdot cm^{-3})$	有效原子序数	空间群	折射率	热导率 / $(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	光输出 / $(ph \cdot MeV^{-1})$	发射波长/nm	τ/ns	能量分辨率 @662keV/%
Y_2SiO_5	1980	4.5	39	C2/c	1.79	4.4	24000	420	52	9.3
Lu_2SiO_5	2050	7.4	66	C2/c	1.82	5.3	32000	420	41	7.9
$(Lu_{0.9}Y_{0.1})_2SiO_5$	2000	7.1	63.5	C2/c	1.81	—	37400	420	38	7.7
Gd_2SiO_5	1950	6.7	59	P21/c	1.85	3.0	12500	420	60	7.8

收稿日期:2018-12-10

* 基金项目:工信部工业强基工程(TC160A310/17);广东特支计划—科技创新青年拔尖人才项目(2016TQ03C535)

作者简介:狄聚青(1987-),男,山东省莱芜市人,高级工程师,博士,研究方向为人工晶体生长.

1.1 硅酸镨

1990年, C. L. Melcher 等人^[10]首次研究了 Ce:Lu₂SiO₅ (Ce:LSO) 闪烁晶体, 发现 Ce:LSO 晶体是一种性能优良的闪烁晶体. 研究表明^[11-12]: Ce:LSO 晶体物理化学性能稳定, 不潮解、不解理, 属于一致熔融化合物, 密度为 7.4 g/cm³, 有效原子序数 $Z = 66$, 有很高的辐射硬度; 发光波长 420 nm, 特别适合于高能 γ 射线的快速探测, 对 γ 射线探测效率高; Ce:LSO 晶体的光产额约为 30000 ph/MeV, 为 NaI (Tl) 的 75%, 是 BGO 晶体的 4~5 倍; 荧光衰减时间短, 约为 40 ns 左右, 不到 BGO 的 1/7; 能量分辨率与 BGO 相似. 总体而言, Ce:LSO 晶体的综合性能要高于 BGO 晶体, 被认为是最有潜力取代 BGO 晶体的无机闪烁晶体. 因此, Ce:LSO 晶体在核物理和核医学成像中有着广泛的应用前景. 西门子公司利用 Ce:LSO 晶体制作 PET/CT 的核心元件探测器, 将全身检测时间由 BGO 晶体 PET/CT 的 30 min 降低到 7~15 min, 同时还提高了检测精度^[13].

Ce:LSO 晶体属于单斜晶系, 空间群为 C2/c. 在 Ce:LSO 晶体中, 有两种结晶学取向, 其配位数分别为 7 和 6, 其中 Lu1 与 5 个 SiO₄ 四面体的 O 和 2 个孤立的 O 配位形成畸变的十面体, Lu2 与 4 个 SiO₄ 的 O 和 2 个孤立的 O 配位形成赝八面体^[7,12]. Ce 离子掺杂后, 将取代部分 Lu 的格位, 形成发光中心. 由于 Ce 与 Lu 半径相差较大, Ce 在 LSO 晶体中的分凝系数只有 0.2~0.25 左右, 因此 Ce 在 Ce:LSO 晶体中的分布非常不均匀, 如何解决由此引起的性能差异是研究的一大难点^[14]. 此外, 由于 Lu 有在 LSO 晶体中有两个格位, Ce 掺杂后将形成 Ce1 和 Ce2 两个发光中心. 由于所处晶格的配位数不同, 必然导致晶体场对 Ce 离子产生不同的扰动效果, 造成发光波长、发光强度和衰减时间均不同^[12]. 因此, 通过调节 Ce1 和 Ce2 两个发光中心的占比比例, 可以改变 Ce:LSO 晶体的发光波长、发光强度和衰减时间等参数.

近年来, 多种元素如 Y^[6], Gd^[15], Sc^[16], La^[16], Ca^[17], Mg^[17], Tb^[17], Zn^[18], Yb^[19], Dy^[19], Pb^[20], Li^[21] 及 Na^[21] 等掺杂的 Ce:LSO 晶体均得到研究. 值得注意的是 Ca 的掺杂, 使晶体中的浅能级陷阱和深能级陷阱的浓度减少, 降低了 Ce:LSO 晶体的寿命和余辉, 同时使发光强度更高的 Ce1 的含量增加, 提高了 Ce:LSO 晶体的光输出^[7]. David Stratos

等人深入研究了 Ca 掺杂对于 Ce:LSO 晶体的影响, 结果发现: Ca 掺杂量为 0.1% 时, 能使晶体的光输出提高 20%; 但当浓度超过 0.2% 时, 对于 Ce:LSO 晶体生长不利^[22]. David N. Terweele 等人^[23] 研究发现, 在强氧化气氛下生长的 LSO:Ce, 0.2% Ca 晶体具有比 Ce:LSO 晶体更高的光输出和分辨率, 以及更短的衰减时间. Ding Dongzhou 等人研究了在空气气氛下退火温度对 Ce:LSO 晶体的影响, 发现经 1400 °C 退火后, 晶体的深能级陷阱减少, 减弱了荧光强度和余辉^[24].

Ce:LSO 晶体熔点高, 各向异性明显, 晶体生长较为困难. 晶体生长过程中主要的缺陷有开裂、解理、回熔、包裹物等. 秦来顺等人研究了 Ce:LSO 晶体的缺陷发现: Ce:LSO 晶体的开裂有多晶碎裂和规则开裂两种形式, 其中多晶碎裂随机的出现在放肩位置并可通过工艺改进避免, 规格开裂则是由于平行于 [101] 方向的开裂, 无法通过工艺改进避免; 晶体回熔的主要原因是高温铈坩埚挥发的铈颗粒在感应的作用下发热而导致晶体表面熔融, 包裹物主要是氧化镨和铈, 氧化镨出现的原因是因为原料没有反应完全, 或者二氧化硅的缺失导致的组分不平衡, 而铈主要是坩埚挥发的铈被晶体包裹所致^[25].

国内最早报道出的 Ce:LSO 晶体研究是吴光照等人, 他们在 1996 年首先采用提拉法生长出了尺寸为 3 mm × 4 mm × 4 mm 的 Ce:LSO 晶体^[26]. 2003 年, 任国浩等人^[12] 研究了 Ce:LSO 晶体生长与性能, 采用提拉法生长了 Ce 浓度为 0.5% 的直径 35 mm × 40 mm 的 Ce:LSO 晶体, 并且研究发现晶体的色心会降低晶体的发光强度和能量分辨率. 2016 年王佳等人^[27] 使用提拉法获得了直径 65 mm × 200 mm 的 Ce:LSO 晶体, 并对 Ce:LSO 晶体的生长及性能研究发现, 当 Ce 浓度为 0.16% 时结晶分数为 60%, SiO₂ 补偿浓度为 0.2% 时晶体的发光均匀性较好. Rihua Mao 等人^[28] 获得了直径 85 mm × 100 mm 的 Ce:LSO 晶体, 光输出为 32000 photons/MeV.

国外对 Ce:LSO 晶体的研究始于 1990 年, C. L. Melcher 等人还申请了专利^[10]. 1991 年, C. L. Melcher 等人发表了有关 Ce:LSO 晶体的第一篇论文, 通过提拉法在氮气 + 0.3% 氧气的气氛下获得了直径 20 mm × 40 mm 至 20 mm × 60 mm 的 Ce:LSO 晶体, 结果表明该晶体是一种优良的闪烁

晶体^[29]. Hisashi Matsumura 等人^[30]利用双坩埚提拉法获得了直径 35 mm × 80 mm 的 Ce:LSO 晶体,内坩埚熔体的 Ce 浓度是 1%,外坩埚熔体的 Ce 浓度是 0.2%,该方法可以控制生长晶体的 Ce 浓度保持均一. Y. D. Zavartsev 等人^[17]用提拉法获得了直径 78 mm × 110 mm 的 Ce:Ca:LSO 单晶. Hayet Farhi 等人^[31]研究了 LHPG 法制备 Ce:LSO 晶体光纤的技术及性能,在氮气 + 1% 氧气氛下获得了直径 0.6 mm 的 Ce:LSO 晶体,与提拉法相比,分凝系数提高了 21%,生长速度提高了 30 倍.

1.2 硅酸钪

作为闪烁晶体研究之前,Ce:YSO 晶体材料一直被作为阴极射线管材料并得到研究^[32]. Ce:YSO 晶体与 Ce:LSO 晶体和 Ce:GSO 晶体具有相似的结构,因此被认为是潜在的闪烁晶体之一. 由于 Ce:YSO 晶体具有较小的有效原子序数,限制了 Ce:YSO 晶体在闪烁晶体中的应用.

YSO 晶体具有与 LSO 晶体相同的晶体结构,在 Ce:YSO 晶体中 Ce 也有两个格位即 Ce1 和 Ce2,衰减寿命分别是 37ns 和 82ns^[33]. M. Koschan 等人^[34]研究了 Ca 掺杂 Ce:YSO 晶体的性能,Ca 的掺杂使 Ce:YSO 晶体的衰减时间减少,同时提高了 Ce:YSO 晶体的光输出性能,类似于 Ca 掺杂的 Ce:LSO 晶体.

C. L. Melcher 等人开展了 Ce:YSO 晶体的生长研究,在氮气 + 0.3% 氧气氛下用提拉法获得了 Ce:YSO 晶体,Ce 的分凝系数为 0.43 ~ 0.50^[35]. M. Moszynski 等人^[33]报道了直径 60 mm × 10 mm 的 Ce:YSO 晶体. 王佳等人^[36]开展了 Ce:YSO 晶体的生长研究,获得了直径 65 mm × 200 mm 的 Ce:YSO 晶体并发现,当铈掺杂浓度为 0.16% 时结晶分数为 60%,SiO₂ 补偿浓度为 0.1% 时晶体的发光均匀性较好.

1.3 硅酸钪镱

D. W. Cooke 等人^[37]在 2000 年开展了 Ce 掺杂硅酸钪镱(Ce:LYSO)的晶体研究,揭开了LYSO:Ce 晶体研究与应用的序幕. LYSO 晶体是 LSO 和 YSO 晶体的固溶体,结构与 LSO 和 YSO 晶体相同. 相对于 LSO 晶体,一定含量的 Y 的掺杂有利于降低成本、降低熔点、增加 Ce 分凝系数、增加晶体均匀性、降低缺陷浓度、优化闪烁性能. 出于兼顾密度、有效原子序数、闪烁性能等考虑,现有研究与应用的 Ce:

LYSO 晶体中组分 Y 占稀土格位的含量比较低,多数情形低于 10%. 丁栋舟^[7]系统地研究了不同 Y 含量对 Ce:LYSO 晶体的影响,发现:随着 Y 含量升高,晶胞参数依次增加,Ce 的分凝系数逐渐由 0.22 增加至 0.42;Ce2 的比例逐渐增加,Ce 离子 5d 能级的劈裂减小,Ce1 和 Ce2 周围的晶体场强度降低,斯托克斯位移增大,Ce2 的黄昆因子 S 减小.

由于 Ce:LYSO 晶体具有高密度、高光输出、快衰减时间等优点,在高能物理 (Mu2e, CLOE1, CLOE2) 和核医学 (PET, CT, SPECT) 等领域中有重要的应用. 在国际 PET 市场中 LYSO:Ce 所占据的份额已由 2009 年的 40% 攀升至当前的 70% 左右,这一数据仍在逐年急剧攀升中. 目前,美国 CPI (Crystal Photonics, Inc.)、法国圣戈班 (Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.) 等公司均开展了 Ce:LYSO 晶体的产业化生长工作. 美国通用电气公司、荷兰飞利浦公司现已成功开发出基于 LYSO:Ce 的 PET,因此,对 Ce:LYSO 晶体的研究较为充分. 国内的上海联影医疗科技有限公司、中科院高能物理所等单位也在积极开发基于 Ce:LYSO 晶体的核医疗设备^[7].

Pidol 等人研究发现,在 Ce:LYSO 晶体中,95% 的铈离子为 Ce1,5% 的为 Ce2^[38]. 类似于 Ce:LSO 晶体,Ca 的掺杂有利于提高 Ce:LYSO 晶体的闪烁性能. S. Blahuta 等人证实了共掺杂 Mg 及 Ca 的 Ce:LYSO 晶体中有 20% 和 35% 的铈离子为 Ce⁴⁺,并提出了 Ce⁴⁺ 联合 Ce³⁺ 在 Ce:LYSO 晶体中发光的作用机制^[39]. 圣戈班公布的第三代共掺 Ca 和 MO_x 的 Ce:LYSO 晶体,通过 MO_x 在熔融状态下分解并释放出氧,从而弥补了晶体生长过程中的 O 空位缺陷,同时增加了熔体的表面张力,弥补了由于 Ca 掺杂造成的表面张力下降,使晶体生长更稳定^[40].

晶体生长与性能研究,在国内方面,Laishun Qin 等人^[41]于 2005 年开展了不同 Y 含量的 Ce:LYSO 晶体的生长与性能研究,并获得了直径 30 mm 的 Ce:LYSO 晶体,Y 和 Ce 离子在 Ce:LYSO 晶体中的分凝系数分别是 0.83 和 0.2. 2012 年 Rihua Mao 等人^[42-43]公布了直径 60 mm × 310 mm 的 Ce:LYSO 晶体的性能,并在 2013 年生长了直径 85 mm × 100 mm 晶体. 王佳等人^[44]对 Ce:LYSO 晶体的生长条件进行研究发现:为避免晶体开裂,在固液界面附近采用较大的温度梯度,在远离固液界面的区域采用较小的温度梯度;当 Ce 掺杂浓度为 0.15% 时,光输

出能力最强;采用抽真空充流动氮气的通气方式,有利于提高晶体的透过率。

在国外方面, D. W. Cooke 等人首次开展了 Ce:LYSO 晶体的生长与性能研究并发现, Ce 掺杂浓度为 0.25% 及 Y 含量为 10%、生长气氛为 $N_2 + 0.3\% O_2$ 条件下,晶体的生长速度为 3mm/h,并且确定了 Ce 在 Ce:LYSO 晶体中的分凝系数为 0.28^[37]。2005 年, Jianming Chen 等人报道了由圣戈班和 CPI (Crystal Photonics, Inc.) 制备生长的 2.5 cm × 2.5 cm × 20 cm 的 Ce:LYSO 晶体^[13]。2006 年, B. Hautefeuille 等人开发了微下拉法制备 Ce:LYSO 晶体的技术,并获得了直径 3 mm 左右的 Ce:LYSO 晶体^[45]。

1.4 硅酸钷

1983 年,日立公司的 Takagi 等人^[46]首次采用提拉法生长出直径 25 mm × 40 mm 的 Ce:Gd₂SiO₅ (Ce:GSO) 晶体,并对晶体的光输出、衰减时间等闪烁性能研究发现, Ce:GSO 晶体是一种性能优良的闪烁晶体,其具有较高的光输出(是 BGO 晶体的两倍多)、较快的光衰减(约为 BGO 晶体的 1/7)、较高的辐照硬度、较低的折射率(内反射损失小)和中等的密度及有效原子序数等,被广泛应用于油井探测、影像核医学(PET)及高能物理核物理等应用领域中^[47]。日立等公司也实现了 Ce:GSO 晶体的产业化生产。

与 Ce:LSO 晶体和 Ce:YSO 晶体不同, Ce:GSO 晶体空间群为 P21/c, OGd₄ 四面体和 SiO₄ 四面体通过顶角连接形成二维网络,构成了平行(100)面的层状结构,因此, GSO 晶体总是沿着(100)面解理开裂。在 GSO 晶体中, Gd 有两个格位,分别是 7 配位和 9 配位的。因此, Ce 掺杂 GSO 晶体中,也占据两种格位,具有两种发光中心, Ce1 和 Ce2 两种发光中心的寿命分别是 56 ns 和 600 ns 左右。由于 Ce 与 Gd 离子半径相近, Ce 在 Ce:GSO 晶体中的分凝系数较高,为 0.7 ~ 0.9 不等。Ce:GSO 晶体中也存在浓度猝灭现象,当 Ce 浓度超过 0.6% 时,光输出和衰减寿命开始下降^[47]。与 Ce:LSO 晶体和 Ce:LYSO 晶体类似,通过控制 Ce 在两种格位中的占比及 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 的占比,可以改善晶体的闪烁性能。因此,人们研究了多种离子掺杂的 Ce:GSO 晶体的性能。实验表明, Mg, Ta, Zr 等可使 Ce:GSO 晶体的光输出和透光性有明显的改善^[48]。晶体

生长气氛,对于晶体质量也有较明显的影响。在纯氮气下生长,晶体表面铍金会导致表面回熔,甚至产生微裂纹;在含有氧气的气氛中生长,可以获得表面光滑的晶体,只是会增加 Ce⁴⁺ 离子的含量,使晶体发黄,降低晶体的闪烁性能^[49-50]。

对于 Ce:GSO 晶体的研究,国内开展相对较少。介印明^[51]开展了 Ce:GSO 晶体的研究,在晶体生长气氛为高纯氮气、晶体生长速度为 1 ~ 2 mm/h 和 Ce 掺杂浓度分别为 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.8% 条件下,开展了空气和氢气气氛下的晶体退火研究并发现,在空气和氢气气氛下退火可以改善晶体的闪烁性能;开展了 Y 掺杂 Ce:GSO 晶体的生长与性能研究发现, Y 的掺杂有利于改善晶体质量、提高晶体透过性、提高晶体闪烁性能。

国外方面,1975 年 Wanklyn 等人用 PbF₂ + PbO + PbO₂ 作为助溶剂,在 1050 °C 下获得了 3 mm 的 GSO 晶体^[51]。1983 年日立公司的 Takagi 等人,用提拉法获得了直径 25 mm × 40 mm 的晶体^[46]。1994 年 Mitsuru Iskii 等人,用提拉法获得了直径 60 mm × 200 mm 的 Ce:GSO 晶体,并获得了晶体直径与最大轴向温度梯度的关系^[52]。Ishibashi 等人制备生长出了直径 80 mm × 280 mm 的无开裂的大尺寸晶体^[53]。日本日立公司已经采用提拉法,生长出直径约为 105 mm × 290 mm 的高质量大单晶体^[54]。

对于晶体开裂的机理,目前已经得到很广泛的研究。Noriyuki Miyazaki 等人^[55]发现,于[010]轴处的热膨胀系数是其它轴处的 2 ~ 3 倍,导致产生较大的热应力,容易造成晶体开裂。Y. Kurata 等人^[56]发现,(010)面最易产生多余的剪切应力,从而引起生长过程中和后期加工过程中晶体的开裂。T. Utsu 等人^[57]认为,晶体冷却时产生的热应力会聚集在肩部的多晶区,高温区(约 1500 °C)开裂易发生在多晶区,若无多晶区,600 °C 以下才会开裂。

2 稀土焦硅酸盐

稀土焦硅酸盐的化学为 RE₂Si₂O₇ (RE 为稀土元素的一种或几种)。由于 RE 离子半径的差别,稀土焦硅酸盐系列晶体有两种截然不同的单斜结构。以半径较小的稀土阳离子如 Sc, Yb 和 Lu 等为代表的属于单斜 C2/m 空间群结构,以大尺寸稀土阳离子如 La, Y, Gd, Nd 和 Eu 等为代表的则属单斜 P21/

m 空间群结构. Ce 掺杂的稀土焦硅酸盐具有衰减时间短和光输出高等重要闪烁性能,近年来得到广泛研究,成为了一种优秀闪烁晶体的潜在介质^[58].

2.1 焦硅酸钇

焦硅酸钇 $Y_2Si_2O_7$ (YPS) 是一种非一致熔融化合物,熔点为 $1775\text{ }^\circ\text{C}$,在不同的温度下有五种同质异形体结构,分别为 $\gamma, \alpha, \beta, \gamma$ 和 δ ,因此通过高温熔体法制备 YPS 晶体较为困难. 1999 年 N. I. Leonyuk 等人^[59]采用助溶剂法,制备出了 YPS 晶体. 2010 年,冯鹤等人^[60]研究用浮区法生长 Ce:YPS 晶体,在生长气氛为空气、晶体生长速率为 $3\sim 5\text{ mm/h}$ 、上下棒的旋转速率为 15 r/min 条件下,获得了无色透明、尺寸为 $4\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的 δ 相单晶,晶体密度为 4.04 g/cm^3 、光输出为 5800 ph/MeV 及衰减时间为 30 ns ,尽管 Ce:YPS 晶体的光输出较小,但 Ce:YPS 晶体的衰减时间短于 Ce:LSO 晶体、Ce:LPS 晶体和 BGO 晶体等,因此在超快闪烁晶体等领域中有潜在应用.

2.2 焦硅酸镨

Ce:Lu₂Si₂O₇ (Ce:LPS) 晶体,其熔点 $1900\text{ }^\circ\text{C}$,密度为 6.23 g/cm^3 ,有效原子序数 64,理论光输出值 57000 ph/MeV ^[58]. 在 Ce:LPS 晶体中,只有一个 Lu 格位,因此 Ce 只有一个格位可以占据,因此, Ce:LPS 晶体没有余晖,衰减时间约为 38 ns ^[61]. Ce 在 Ce:LPS 晶体中的分凝系数为 0.5,远高于在 Ce:LSO 晶体中的,因此晶体均匀性更好. 相对于 Ce:LSO 晶体, Ce:LPS 晶体具有更高的均匀性,相似的光输出性能,更低的熔点和原料成本,更好的热稳定性,是一种有潜力的闪烁晶体^[61]. 不同于 Ce:YPS 晶体, Ce:LPS 晶体是一种一直熔融化合物,因此可以通过提拉法获得. Ludivine Pidot 等人^[62]利用提拉法获得了 Ce:LPS 晶体. 任国浩等人^[61]使用提拉法制备生长了直径 $15\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的 Ce:LPS 晶体.

3 硅酸铋

硅酸铋,化学式为 $Bi_4Si_3O_{12}$ (BSO),是一种天然闪铋矿矿物,最早在德国发现. BSO 晶体属于一致熔融化合物,其熔点 $1030\text{ }^\circ\text{C}$,立方晶系,空间群为 Td^6-I43d ,晶胞由 SiO_4 四面体和 Bi 组成, Bi 位于 6 个 SiO_4 四面体的空隙中. BSO 晶体与常用的闪烁

晶体 BGO 晶体具有相同的结构和相似的熔点,因此人们也开展了 BSO 晶体闪烁性能的研究. 尽管 BSO 晶体的光输出只有 BGO 晶体的 20%,但因为 BSO 晶体的衰减时间只有 BGO 晶体的 $1/3$,而且原料中 SiO_2 的成本远低于 BGO 中的 GeO_2 ,且抗辐照损伤能力优于 BGO 晶体,因此也受到了一些关注^[63].

BSO 晶体的生长方式是目前对 BSO 晶体研究的重点方向之一. BSO 晶体生长所需的原料为 Bi_2O_3 和 SiO_2 ,它们的熔点分别为 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1750\text{ }^\circ\text{C}$ 、密度分别是 8.9 g/cm^3 和 2.65 g/cm^3 ,二者的熔点和密度相差很大,因此在原料融化时容易出现相分离而使晶体生长极其困难,尤其是偏析、分层、挥发、小面生长等难题,因此难以获得大尺寸单晶. 目前开展的大尺寸 BSO 晶体生长方式的研究主要集中在提拉法和坩埚下降法,其中提拉法几乎无法获得完整的高质量 BSO 晶体,主要缺陷有气泡、包裹物、散射颗粒、枝晶、开裂等. 此外, Bi_2O_3 的挥发,也会导致晶体生长界面不稳定而影响晶体质量. 截止到目前为止,通过提拉法生长 BSO 晶体,只获得了厘米级的透明晶体材料^[64]. 1996 年, Ishii 等人^[65-66]采用坩埚下降法生长了 BSO 晶体,并获得了直径 $25\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 的 BSO 晶体. 徐家跃等人对下降法生长 BSO 晶体进行了大量研究,采用两步烧结法、溶胶凝胶法等方法制备原料,用过量 0.6% 的 Bi_2O_3 进行初始配料,控温在 $1080\text{ }^\circ\text{C}$ 附近,生长速率小于 0.5 mm/h ,在自行设计的坩埚下降炉内成功生长出直径约 2 英寸的 BSO 晶棒,经加工后得到 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 210\text{ mm}$ 的大尺寸晶体,并实现了一炉三根晶体同时生长^[63].

为提高 BSO 晶体的闪烁性能,通过多种元素掺杂来对 BSO 晶体进行改性. 研究发现, Ce 的掺杂会显著降低 BSO 晶体的光输出,但同时缩短了衰减时间,提高了辐射硬度. Eu 的掺杂,可以减少 BSO 晶体的辐射损伤^[67]. 低浓度的 Dy 掺杂可以有效地提高 BSO 晶体的光输出,而高浓度的 Dy 掺杂会降低光输出性能^[64]. 除此之外,研究发现高浓度的稀土离子掺杂,对于抑制熔体组分偏析具有有益的效果. Cr 和 Fe 的掺杂会降低 BSO 晶体的光输出, Ta 的掺杂可以有效提高 BSO 晶体的光输出. 10% 的 Ge 掺杂,不仅可以减弱 BSO 熔体的分相作用,而且提高了 BSO 晶体的光输出,是一种有潜力的闪烁晶体基质^[63].

4 结 语

系统地阐述了近年来硅酸盐闪烁晶体在组成和结构、发光机制与掺杂改性研究、晶体生长工艺等相关方面的研究进展。硅酸盐闪烁晶体展现出了众多优异的闪烁性能,特别是 Ce:LSO 晶体和 Ce:LYSO 晶体等在高光输出、短衰减寿命等领域有重要应用前景。未来随着掺杂改性和晶体生长技术的深入研究,硅酸盐闪烁晶体将在更多领域中得以应用。

参考文献:

- [1] 徐兰兰,孙丛婷,薛冬峰. 稀土闪烁晶体研究进展[J]. 中国科学:技术科学,2016,46(7):657-673.
- [2] 任国浩. 无机闪烁晶体的发展趋势[J]. 人工晶体学报,2012,41:184-188.
- [3] LECOQ P, GEKTIN A, KORZHIK M. Inorganic scintillators for detector systems physical principles and crystal engineering[M]. Berlin:Springer,2017.
- [4] 李东振. Yb/Nd 掺杂超快激光晶体的生长及性能研究[D]. 上海:中国科学院上海光学精密机械研究所,2012.
- [5] 严成锋,赵广军,张连翰,等. 大尺寸 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ 闪烁晶体的生长和光谱特性[J]. 无机材料学报,2005(6):1301-1305.
- [6] CHEWPRADITKUL W, WANARAK C, SZCZESNIAK T, et al. Comparison of absorption, luminescence and scintillation characteristics in Lu_{1.95}Y_{0.05}SiO₅: Ce, Ca and Y₂SiO₅: Ce scintillators[J]. Optical Materials,2013,35:1679-1684.
- [7] 丁栋舟. LYSO: Ce 闪烁晶体中 Y 组分与结构对晶体性能的影响[D]. 上海:中国科学院上海硅酸盐研究所,2014.
- [8] 周文平,牛微,刘旭东,等. 闪烁晶体 Ce:LYSO 的研究进展和发展方向[J]. 材料导报,2015,29(25):214-218.
- [9] DHANARAJ G, BYRAPPA K, PRASAD V, et al. Springer Handbook of Crystal Growth[M]. Berlin:Springer,2010.
- [10] MELCHER C L. Lutetium orthosilicatesingle crystal scintillator detector: US4958080[P]. 1990-09-18.
- [11] 崔素贤,郑燕青,施尔畏,等. 高温闪烁晶体 Ce:LSO 的生长研究[J]. 人工晶体学报,2002,31(6):521-524.
- [12] 任国浩,王绍华,李焕英,等. 掺铈硅酸镨(Lu₂SiO₅:Ce)晶体的生长与闪烁性能[J]. 无机材料学报,2003,18(2):269-274.
- [13] CHEN J M, ZHANG L Y, ZHU R Y. Large size LYSO crystals for future high energy physicsexperiments [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2005, 52 (6): 3133-3140.
- [14] MELCHER C L, SCHMAND M, ERIKSSON M. Scintillation properties of LSO: Ce boules [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science,2000,47(3):965-968.
- [15] SIDLETSKIY O, BELSKY A, GEKTIN A, et al. Structure-property correlations in a Ce-doped (Lu, Gd)₂SiO₅: Ce scintillator[J]. Crystal Growth & Design,2012,12(9):4411-4416.
- [16] QIN L S, REN G H, LU S, et al. Influence of RE doping on the scintillation properties of LSO crystals [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2008, 55 (3): 1216-1220.
- [17] ZAVARTSEV Y D, KOUTOVOI S A, ZAGUMENNYI A I. Czochralski growth and characterisation of largeCe³⁺: Lu₂SiO₅ single crystals co-doped with Mg²⁺ or Ca²⁺ or Tb³⁺ for scintillators[J]. Journal of Crystal Growth,2005, 275(1-2):e2167-e2171.
- [18] SPURRIER M A, SZUPRYCZYNSKI P, ROTHFUSS H, et al. The effect of co-doping on the growth stability and scintillation properties of lutetium oxyorthosilicate [J]. Journal of Crystal Growth,2008,310(7-9):2110-2114.
- [19] MASALOV A A, VYAGIN O G, GANINA I I, et al. Effect of coactivation with Dy³⁺ and Yb³⁺ ions on theefficiency of energy storage in Lu₂SiO₅: Ce³⁺ crystals[J]. Technical Physics Letters,2009,35(2):154-157.
- [20] ZORENKO Y, NIKL M, GORBENKO V, et al. Growth and luminescent properties of Lu₂SiO₅ and Lu₂SiO₅: Ce single crystalline films [C]. Bristol: IOP Publishing,2010: 012010.
- [21] ZHU JJ, GU M, LIU X L, et al. First-principles study on stability of Li, Na and Ca in Lu₂SiO₅ [J]. Journal of Luminescence,2013,139:1-5.
- [22] STRATOS D, CHRISTOS M, GEORGE P, et al. Evaluation of the co-doped LSO: Ce, Ca scintillator crystal in the X-ray energy range from 50 to 140kV_p for medical imaging applications [C]. New York:IEEE,2010.
- [23] TERWEELEN D, RD SCHAART, DORENBOS P. Comparative study of co-doped and non co-doped LSO: Ce and LYSO: Ce scintillators for TOF-PET [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science,2015,62(3):727-731.
- [24] DING D Z, FENG H, REN G H, et al. Air atmosphere annealing effects on LSO: Ce crystal [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2010, 57 (3): 1272-1277.
- [25] 秦来顺,陆晟,李焕英,等. 硅酸镨闪烁晶体的生长与缺陷研究[J]. 人工晶体学报,2004,33(6):999-1003.

- [26] 吴光照,张新民. Ce: Lu₂SiO₅ 闪烁晶体生长[J]. 人工晶体学报,1996,25(2):175-176.
- [27] 王佳,岑伟,徐扬,等. 高发光均匀性 Ce: LSO 闪烁晶体的研制[J]. 压电与声光,2016,38(3):405-408.
- [28] MAO R H, WU C, DAI L E, et al. Crystal growth and scintillation properties of LSO and LYSO crystals [J]. Journal of Crystal Growth,2013,368:97-100.
- [29] MELCHER C L, SCHWEITZER J S. Cerium-doped Lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1992, 39 (4):502-505.
- [30] MATSUMURA H, WATANABE S, NAKAMURA O, et al. Crystal growth of lutetium oxyorthosilicate (LSO) by melt-supply double crucible czochralski (DC-CZ) method [J]. Journal of Crystal Growth,2007,308:348-351.
- [31] FARHI H, LEBBOU K, BELKAHLA S, et al. Fiber single crystal growth by LHPG technique and optical characterization of Ce³⁺-doped Lu₂SiO₅ [J]. Optical Materials,2008,30(9):1461-1467.
- [32] SUZUKI H, TOMBRELLO T A, MELCHER C L, et al. UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A,1992,320(1-2):263-272.
- [33] MOSZYNSKI M, BALCERZYK M, KAPUSTA M, et al. Large size LSO: Ce and YSO: Ce scintillators for 50 MeV range γ -ray detector [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science,2000,47(4):1324-1328.
- [34] KOSCHAN M, YANG K, ZHURAVLEVA M, et al. A comparison of the effect of Ca²⁺ codoping in cerium doped GSO with that of LSO and YSO [J]. Journal of Crystal Growth,2012,352:133-136.
- [35] MELCHER C L, MANENTE R A, PETERSON C A, et al. Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 128: 1001-1005.
- [36] 王佳,岑伟,徐扬,等. $\Phi 65$ mm 级 Ce: YSO 闪烁晶体研制与闪烁性能研究 [J]. 压电与声光,2016,38(4):598-602.
- [37] COOKE D W, MCCLELLAN K J, BENNETT B L, et al. Crystal growth and optical characterization of cerium-doped Lu_{1.8}Y_{0.2}SiO₅ [J]. Journal of Applied Physics, 2000,88:7360-7362.
- [38] PIDOL L, GUILLOT-NOEL O, KAHN-HARARI A, et al. EPR study of Ce³⁺ ions in lutetium silicate scintillators Lu₂Si₂O₇ and Lu₂SiO₅ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,2006,67:643-650.
- [39] BLAHUTA S, BESSIERE A, VIANA B, et al. Evidence and consequences of Ce in LYSO: Ce, Ca and LYSO: Ce, Mg single crystals for medical imaging applications [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2013, 60 (4):3134-3141.
- [40] BLAHUTA S, OUSPENSK V, MENGE P, et al. Next generation LYSO: Ce, Ca single crystals [C]. Seattle: IEEE,2014:N27-53.
- [41] QIN L S, LI H Y, LU S, et al. Growth and characteristics of LYSO (Lu_{2(1-x-y)}Y_{2x}SiO₅: Ce_y) scintillation crystals [J]. Journal of Crystal Growth,2005,281:518-524.
- [42] MAO R H, ZHANG L Y, ZHU R Y. Quality of a 28 cm long LYSO crystal and progression optical and scintillation properties [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2012,59(5):2224-2228.
- [43] MAO R H, WU C, DAI L E, et al. Crystal growth and scintillation properties of LSO and LYSO crystals [J]. Journal of Crystal Growth,2013,368:97-100.
- [44] 王佳,岑伟,李和新,等. 大尺寸闪烁晶体 Ce:LYSO 的生长 [J]. 压电与声光,2013,35(3):401-407.
- [45] HAUTEFEUILLE B, LEBBOU K, DUJARDIN C, et al. Shaped crystal growth of Ce³⁺-doped Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO₅ oxyorthosilicate for scintillator applications by pulling-down technique [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289: 172-177.
- [46] TAKAGI K, FUKAZAWA T. Cerium-activated Gd₂SiO₅ Single Crystal Scintillator [J]. Applied Physics Letters, 1983,42(1):43-45.
- [47] 介明印,赵广军,何晓明,等. 掺铈硅酸钆闪烁晶体的研究进展与发展方向 [J]. 人工晶体学报,2005,34(1):136-143.
- [48] SHIMIZU S, SUMIYA K, ISHIBASHI H, et al. Effect of Mg, Zr, and Ta-doping on scintillation properties of Gd₂SiO₅: Ce crystal [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science,2003,50(4):778-781.
- [49] KURATA Y, KURASHIGE K, ISHIBASHI H, et al. Scintillation characteristics of GSO single crystal grown under O₂-containing atmosphere [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science,1995,NS-42:1038-1040.
- [50] BONDAR V G, GRINOV B V, RYZHIKOV V D, et al. Specific features of heat-treated GSO: Ce single crystals [J]. Functional Materials,2003,10(1):89-92.
- [51] 介明印. 掺铈 GSO 和 GYSO 闪烁晶体生长及其特性研究 [D]. 上海:中国科学院上海光学精密机械研究所,2005.
- [52] ISKII M, KOBAYASHI M, ISHIBASHI H, et al. Research and development of Ce-doped GSO scintillation crystals

- [J]. Proc SPIE, 1994, 2305:68-79.
- [53] ISHIBASHI H, KURASHIGE K, KURATA Y, et al. Scintillation performance of large Ce-doped Gd_2SiO_5 (GSO) single crystal[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1998, 45(3):518-521.
- [54] ISHIBASHI H. Development of large GSO single crystal for PET[J]. Journal of the Japanese Association for Crystal Growth, 2008, 35(2):111-117.
- [55] MIYAZAKI N, TAMURA T, KURASHIGE K, et al. Thermal stress analysis of GSO bulk single crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 182:73-80.
- [56] KURATA Y, ISHIBASHI H, SUSAKI K, et al. Mechanical properties of a Gd_2SiO_5 single crystal[J]. The Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(1):2242-2246.
- [57] UTSU T, AKIYAMA S. Growth and applications of $Gd_2SiO_5:Ce$ scintillators[J]. Journal of Crystal Growth, 1991, 109:385-391.
- [58] 严成锋, 赵广军, 杭寅, 等. 稀土焦硅酸盐 $Re_2Si_2O_7$ 闪烁晶体的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(1):144-148.
- [59] LEONYUK N I, BELOKONEVA E L, BOCELLI G, et al. High-temperature crystallization and X-ray characterization of Y_2SiO_5 , $Y_2Si_2O_7$ and $LaBSiO_5$ [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 205:361-367.
- [60] 冯鹤, 丁栋舟, 李焕英, 等. 新型闪烁晶体 Ce 掺杂焦硅酸镨(LPS: Ce)的闪烁与热释光性能[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8):801-805.
- [61] 任国浩, 李焕英, 陆晟, 等. 焦硅酸镨($Lu_2Si_2O_7:Ce$)闪烁晶体的生长与发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(5):967-970.
- [62] PIDOL L, VIANA B, BESSIÈRE A, et al. High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS and LYSO crystals[J]. Materials Science Forum, 2007, 555:371-376.
- [63] 徐家跃, 冯海威, 潘芸芳, 等. 硅酸铋闪烁晶体及其掺杂改性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12):1748-1757.
- [64] 杨波波. Dy 掺杂晶体生长及其闪烁性能研究[D]. 上海:上海应用技术学院, 2015.
- [65] KOBAYASHI M, HARADA K, HIROSE Y, et al. Large-size bismuthsilicate ($Bi_4Si_3O_{12}$) scintillating crystals of good quality[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1997, 400(2):392-400.
- [66] ISHII M, HARADA K, SENGUTTUVAN N, et al. Crystal growth of BSO ($Bi_4Si_3O_{12}$) by vertical bridgman method[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 205(1-2):191-195.
- [67] FEI Y T, SUN R Y, FAN S J, et al. Vertical bridgman growth and scintillation properties of doped $Bi_4Si_3O_{12}$ crystals[J]. Crystal Research and Technology, 1999, 34(9):1149-1156.

Research progress on silicate scintillation crystals

DI Juqing, LIU Yunlian, TENG Fei, XU Gang, ZHU Liu

Vital Materials Co., Ltd., National Rare Metals Engineering Research Center of China, Qingyuan 511517, China

Abstract: Silicate crystals represented by rare earth ortho-silicate, rare earth pyrosilicate and bismuth silicate have become one of the important directions for the development of scintillation crystals due to their excellent scintillation properties and physicochemical properties. This paper introduces the research progress of silicate scintillation crystals in recent years in the aspects of composition and structure, luminescence mechanism and doping modification, crystal growth process and so on, and shows the important application prospect of silicate scintillation crystals in high-energy detection and other fields.

Key words: scintillation crystal; silicate; research advances