评 述

稀土闪烁晶体研究进展

徐兰兰^{①②}, 孙丛婷^①, 薛冬峰^{①②*}^① 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022;^② 中国科学院大学, 北京 100049

* E-mail: dongfeng@ciac.ac.cn

收稿日期: 2016-02-18; 接受日期: 2016-04-20; 网络出版日期: 2016-06-22

国家自然科学基金(批准号: 51125009, 91434118, 21401185)、国家自然科学基金创新研究群体项目(编号: 21521092)和中国科学院“百人计划”资助项目

摘要 稀土闪烁晶体能够将高能射线/粒子转换为紫外或可见荧光脉冲, 是核辐射探测的关键材料. 从元素组成出发, 将稀土闪烁晶体分为卤化物和氧化物两大类, 总结了典型稀土闪烁晶体的基本闪烁性能及结晶学结构特征. 稀土离子独特的 $4f$ 电子结构使其具有优异的发光性能. 一方面, 具有完全自旋宇称允许的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁的稀土离子 Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} 可作为闪烁晶体的发光中心, 能够有效提高闪烁响应能力. 稀土离子 $4f$ 轨道被外部 $5s^2 5p^6$ 轨道屏蔽, 受外界环境影响较小, 而 $5d$ 轨道裸露在外, 与周围环境相互作用较强, 稀土闪烁晶体的组成和结构特性决定了其闪烁性能. 另一方面, Y^{3+} , La^{3+} ($4f^0$), Lu^{3+} ($4f^{14}$) 属于光学惰性稀土离子, 是基质材料的理想化学组成. 结合稀土卤化物、稀土铝酸盐、稀土硅酸盐等典型稀土闪烁晶体的组成设计和大块晶体生长进展, 以及针对我国闪烁晶体专利保护特点和发展中存在的问题, 展望了稀土闪烁晶体的未来发展方向.

关键词 稀土元素, 闪烁晶体, 发光机理, 晶体生长, 专利保护

1 引言

闪烁是一种辐射发光过程, 它将高能射线(X 射线、 γ 射线等)或高能粒子(α 粒子、 β 粒子等)转换为紫外或可见荧光脉冲^[1], 能够实现闪烁过程的媒介称为闪烁体. 从电子角度来讲, 闪烁体发光是固体中电子吸收高能光子/粒子能量成为激发态电子, 不稳定的激发态电子释放能量回到基态过程中伴随发生的一种快速、高效的跃迁发光现象. 由于闪烁体组成原子中的电子对不同光子能量区域响应的物理机制不同,

如光电效应、康普顿散射、电子对效应等, 因此, 闪烁体能够实现对不同高能射线的识别响应, 成为辐射探测的关键材料之一. 目前, 闪烁体已被广泛应用于高能物理、核物理、核医学成像、安全检查、工业勘探等领域. 进行核辐射探测的闪烁体应具备的条件有^[2]: 1) 对高能射线/粒子的阻止能力强, 通常要求闪烁体具有较大的吸收系数、较大的有效原子序数和较高的密度; 2) 具有良好的频谱匹配能力, 即闪烁体的发射光谱能够位于光电探测器(如光电倍增管、硅光二极管、电感耦合器件等)的光响应灵敏区, 从而获得高

引用格式: 徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 稀土闪烁晶体研究进展. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 657–673

Xu L L, Sun C T, Xue D F. Recent advances in rare earth scintillation crystals (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 657–673, doi: 10.1360/N092015-00354

灵敏度和高效率; 3) 较高的透过率, 即对本身发射的荧光是透明的, 无自吸收; 4) 较高的能量分辨率和时间分辨率, 即发光效率高、衰减时间短; 5) 抗辐照能力强, 即在强辐射源长期照射下仍能够保持稳定的闪烁性能; 6) 具有较好的化学稳定性和温度稳定性; 7) 具有良好的力学性能, 易于机械加工。

在众多闪烁体中, 无机闪烁晶体由于具有高密度、稳定的理化性质、优良的闪烁性能, 成为目前应用价值较大的闪烁材料。通常根据不同的应用领域及具体要求选择不同的闪烁晶体材料。在高能物理领域中, 闪烁晶体是电磁量能器和强子量能器的关键材料, 广泛使用的闪烁晶体有 NaI:Tl, CsI:Tl, Bi₄Ge₃O₁₂(BGO), PbWO₄(PWO), 这些闪烁晶体具有较高的能量分辨率、较强的射线截止能力、较高的密度、较快的衰减。未来高能物理量能器将朝着更快、更高计数速率, 更高能量分辨率的方向发展, 候选晶体包括 BaF₂, LaBr₃:Ce, (Lu_xY_{1-x})₂SiO₅:Ce(LYSO:Ce)等^[3]。此外, 双读出量能器是高能物理量能器的一个重要发展方向, 可同时测量到 Cherenkov 光和闪烁光, 要求闪烁晶体具有短的截止波长, 候选晶体有 Bi₄Si₃O₁₂(BSO), PbF₂, PWO, Lu₃Al₅O₁₂(LuAG)等^[4,5]。在医学领域中, 闪烁晶体作为辐射探测材料主要应用在 X 射线计算机断层扫描成像(X-CT)、单光子发射计算机断层成像(SPECT)、正电子发射断层成像(PET)、γ-相机等成像设备上, 一般要求闪烁晶体具有高密度、高光输出、大的有效原子序数。此外, 在 X-CT 应用中还要求闪烁晶体具有较弱的余辉, 在 PET 应用中要求闪烁晶体具有较短的衰减时间。PET 是目前核医学成像领域最为热门的研究方向, 主要使用的新型闪烁晶体有 Lu₂SiO₅:Ce(LSO:Ce), LYSO:Ce, LuAlO₃:Ce(LuAP:Ce)等^[2]。为满足高成像分辨率、低剂量、个性化的医疗需求, 未来 PET 将向多模成像技术发展, 如 PET/MRI 和 PET/超声^[6-8], 具有潜在应用价值的晶体有 LaBr₃:Ce, LuI₃:Ce, Lu₂Si₂O₇:Ce(LPS:Ce)等。在安全检测领域中, 一般要求闪烁晶体具有较高的光输出、较高的能量分辨率和较弱的余辉, 以达到较好的成像效果, 常用的闪烁晶体有 NaI:Tl, CsI:Tl, CdWO₄(CWO)等。在油田测井等工业应用领域中, 对闪烁晶体的温度稳定性要求较高, 常用的闪烁晶体有 NaI:Tl, BGO, Gd₂SiO₅:Ce(GSO:Ce), YAlO₃:Ce(YAP:Ce)等。为了适应迅速发展的核辐射探测技术中对于高时空分辨率和高灵敏度的需求,

兼具高密度、高光输出、快衰减的闪烁晶体已成为目前闪烁材料发展的基本目标。

图 1 展示了无机闪烁晶体的主要元素组成分布, 从组成角度讲, 稀土在闪烁晶体发展中发挥了巨大的作用。大部分稀土离子(Ce³⁺→Yb³⁺)具有未完全充满的 4f 电子层, 共有 1639 个能级, 可能发生跃迁的数目高达 199177 个, 是一个巨大的发光宝库, 已广泛用作发光材料的激活中心^[9-11], 20 世纪 70 年代末 Y₃Al₅O₁₂:Ce(YAG:Ce)晶体闪烁性能的研究开启了稀土在闪烁晶体中的广泛应用^[12]。一方面, Ce³⁺, Pr³⁺, Eu²⁺稀土离子具有完全自旋宇称允许的 5d→4f 跃迁, 衰减时间通常为几十纳秒, 因此成为闪烁晶体中一类重要的发光中心。其中, Ce³⁺掺杂闪烁晶体研究最为广泛, 它具有 5d→4f 快偶极允许跃迁, 典型衰减时间为 10~50 ns, 符合闪烁体对快衰减的发展要求^[13]。另一方面, Y³⁺, La³⁺(4f⁰), Lu³⁺(4f¹⁴)稀土离子都具有闭壳层结构, 属于光学惰性离子, 是基质材料的理想化学组成^[9]。稀土闪烁晶体具有高密度、高光输出、快衰减的特性, 满足了高能物理、核医学等应用领域对闪烁体的基本要求, 近年来得到了非常快速的发展, 稀土卤化物、稀土硅酸盐、稀土铝酸盐等俨然已经成为闪烁晶体的主力军。本文主要对稀土闪烁晶体的发光过程及基本性能进行论述, 从稀土闪烁晶体的化学组成出发分别评述近年来稀土卤化物、稀土氧化物等稀土闪烁晶体在研发、应用以及专利保护等方面的进展。

2 无机闪烁晶体发光过程及评价

2.1 无机闪烁晶体的发光过程

根据高能射线/粒子与物质的相互作用机制, 一般认为稀土闪烁晶体发光过程可分为 3 个阶段^[14]。1) 能量转化, 高能入射光子/粒子与闪烁晶体进行多次相互作用, 产生大量的电子和空穴对; 2) 能量传递, 电子空穴对迁移至发光中心, 并将能量传递给发光中心; 3) 发光中心发光, 电子空穴对被发光中心俘获, 并发生辐射复合, 辐射出一定波长的光子, 实现闪烁荧光。

无机闪烁晶体发光过程的 3 个阶段如图 2 所示。第 1 阶段, 高能射线或粒子与闪烁晶体发生相互作用, 使晶体组成中的电子受激发形成高能电子, 同时产生对应的高能空穴, 其主要作用形式有光电效应、康普顿散射和电子对效应。在一定的能量区域内只有

图 1 (网络版彩图)无机闪烁晶体主要元素组成在元素周期表中的分布

图 2 (网络版彩图)无机闪烁晶体的发光过程示意图

一种效应占优势, 该效应发生的几率与入射能量、原子序数 Z 、原子周围化学环境等因素有关. 光电效应发生的几率取决于光子能量和晶体组成的原子序数. 光子能量较低时光电效应起主要作用, 重元素发生光电效应的几率要比轻元素大得多. 康普顿散射在中能低 Z 区发生的几率较高, 而电子对效应则易发生在高能高 Z 区域. 随后物质中的高能电子和空穴通过一系列弛豫过程释放自身的能量, 产生次级电子和空穴, 当电子和空穴的能量小于电子非弹性散射和俄歇效应临界值时该过程停止. 最后次级电子和空穴通过热化弛豫过程产生声子, 直到电子的能量位于导带底, 空穴的能量位于价带顶, 此时电子空穴对的能量基本等于闪烁晶体带隙 E_g .

第 2 阶段, 电子空穴对发生迁移并到达发光中心. 闪烁晶体中缺陷或杂质形成的能级陷阱容易使电子

或空穴不断被俘获或发生非辐射复合, 导致辐射过程延长, 降低能量传递效率. 高的能量传递效率要求基质晶体具有尽可能少的缺陷, 发光中心具有较强的电子/空穴俘获能力等^[15]. 电子空穴对转移到发光中心的方式主要有直接传递、二次电子-空穴扩散传递、自陷激子(STE)传递 3 种^[16].

第 3 阶段, 受激发的发光中心通过辐射光子而释放能量, 主要的发光机制包括 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁、 $6p \rightarrow 6s$ 跃迁、电荷转移跃迁、STE 发光、芯带 $\rightarrow$ 价带发光以及受主-施主对发光^[1].

2.2 无机闪烁晶体性能评价

闪烁晶体性能评价指标主要包括闪烁效率、光输出、衰减时间、能量分辨率和辐照硬度. 晶体闪烁性能源自于电子在能量弛豫过程中的辐射跃迁和近紫外/可见波段光子的快速逃逸, 其主要的因素包括化学组成、化学键、晶体结构、晶体场强度、能级分布、缺陷等.

2.2.1 闪烁效率与光输出

闪烁效率是表征闪烁晶体将入射能量转化为光脉冲本领的重要参数, 根据闪烁晶体的发光过程, 闪烁效率 η 可以表示为^[15]

$$\eta = (1-r)\gamma Sq, \quad (1)$$

式中, r 为未被材料吸收的辐射能量比, γ 为能量转化效率, S 为能量传递效率, q 为荧光中心的量子效率. r 值由闪烁晶体材料本身决定, 通常选择 r 值较小的材料作为基质; 闪烁效率与晶体结构、晶格振动、禁带宽度等因素有关.

光输出又称为光产额,是指闪烁体吸收单位能量(1 MeV)射线所发射光子的总数目,它是表征闪烁晶体闪烁性能最重要的物理量之一,可用下式表述^[1]

$$LY(\text{ph} / \text{MeV}) = N_{e-h} S q = (E_{\text{incident}} / E_{e-h}) S q = (10^6 / \beta E_g) S q, \quad (2)$$

式中, LY 为光输出, βE_g 为形成热化电子空穴对所需的平均能量, β 为数值系数, E_g 为禁带宽度, S 为能量传递效率, q 为荧光中心的量子效率. β 反映了高能电子空穴对热化过程中的能量损失, 其值的大小与基质晶格有关, 一般共价型材料的 β 值高于离子型材料的 β 值; S 受晶体质量影响较大, 杂质和晶格缺陷都会降低闪烁晶体的传递效率, 当电子空穴对与发光中心直接复合时 $S=1$; q 则直接由发光中心决定. 通过对比若干常见闪烁晶体的光输出, 本文建立了如图 3 所示的闪烁晶体光输出与带隙之间的定量关系. 在一定范围内, 闪烁晶体的带隙宽度越小, 其光输出越高. 与此同时, 闪烁晶体还应具有一定的禁带宽度, 使发光中心的基态和激发态位于带隙之中, 这是实现闪烁的必要条件. 因此, 宽禁带半导体及绝缘体是无机固态闪烁晶体基质选择的基本条件之一. 此外, 发光中心的基态、激发态与晶体价带、导带的相对位置也会影响晶体的闪烁效率及光输出. 例如在 LSO , LuAP , LaCl_3 等基质中, Ce^{3+} 的 $4f$ 能级位置接近于价带顶, Ce^{3+} 俘获空穴几率较高, 因而具有较高的光输出; 而在氟化物中, 由于 Ce^{3+} 的 $4f$ 能级距价带顶 3~4 eV, 导致光输出相对较低^[17]. 在闪烁晶体材料设计中, 可通过选择晶体结构、设计晶体场参数、引入杂质、消除缺陷等手段调控基质带隙和发光中心跃迁能级之

间的相对位置, 实现对光输出的调控.

2.2.2 衰减时间

衰减时间 τ 被定义为闪烁过程产生的最大光子数衰减到 $1/e$ 所需的时间, 是表征闪烁晶体光衰减快慢的物理量. 闪烁晶体受激发跃迁至基态过程中, 会辐射一定数目的光子, 光子数目随时间按照一定的衰减动力学进行衰减, 完成单次荧光过程, 相邻 2 次荧光过程重叠区间较小, 实现荧光闪烁. 假设在光子数达到最大时记为时间零点, 随着时间的延长, 光子数会按照指数关系衰减, 由于荧光强度与激发态分子数成正比, 因此衰减时间可以根据下式计算^[18]

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-t / \tau), \quad (3)$$

式中, I_0 为时间零点时的衰减强度, τ 为衰减时间.

闪烁晶体通常会存在多种发光中心, 跃迁机制并非一种, 荧光衰减有可能是多指数或非指数的衰减过程, 求得的衰减时间通常是均值. 为了避免能量堆积造成的探测信号堵塞, 闪烁晶体的衰减时间一般要求越小越好, 保证探测器获得足够高的时间分辨率和闪烁计数率. 根据晶体发光理论^[19], 闪烁晶体中电偶极跃迁的辐射速率 W 与能级寿命 τ 成反比关系, 若自发辐射是能级跃迁的唯一过程, 则

$$A_f^{(\text{ED})} = \frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{8\pi^2 e^2}{mc\lambda_0^2} \cdot \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] \cdot f^{(\text{ED})}, \quad (4)$$

式中, $A_f^{(\text{ED})}$ 为电偶极跃迁终态到始态的自发辐射系数, τ_r 为辐射衰减寿命, c 为光速, m 为电子质量, λ_0 为真空中的波长, $f^{(\text{ED})}$ 为电偶极允许跃迁吸收振子强度, n 为折射率. 对于稀土闪烁晶体, 辐射过程一般为电偶极允许跃迁, $f^{(\text{ED})} \approx 1$, 闪烁晶体的衰减时间与电偶极跃迁波长成正比, 与晶体折射率成反比.

2.2.3 能量分辨率

能量分辨率是表征闪烁晶体分辨相近辐射能量本领的物理量, 其数值为光子计数值随脉冲高度分布的半宽度与高度之比, 用 R 表示. 闪烁晶体能量分辨率还可表述为^[17]

$$R^2 = R_{\text{np}}^2 + R_{\text{inh}}^2 + R_{\text{tr}}^2 + R_{\text{lim}}^2, \quad (5)$$

式中, R_{np} 为闪烁晶体非线性因子, R_{inh} 为闪烁晶体非均匀性因子, R_{tr} 为光电子传递效率因子, R_{lim} 为探测器固有能量分辨率因子. 闪烁晶体非线性是指闪烁

图 3 常见稀土闪烁晶体光输出与基质带隙的关系

晶体光输出对入射能量的非比例响应. 一方面, 闪烁晶体非线性与入射能量有关, 在高入射能量激发下 (10 MeV 以上) 闪烁晶体呈现较好的线性响应, 而在低入射能量激发下 (低于 1 MeV) 闪烁晶体线性响应较差. 另一方面, 闪烁晶体非线性主要与基质晶体结构有关, 铝酸盐 (四方或立方晶系) 和卤化镧 (三方或六方晶系) 闪烁晶体的非线性较小, 典型晶体有 LuAP:Ce 和 $\text{LaBr}_3\text{:Ce}$; 而硅酸盐 (单斜晶系) 闪烁晶体的非线性则相对较大, 如 LSO:Ce ^[17]. 最新研究表明闪烁晶体非线性还与闪烁晶体电离密度有关^[2]. 闪烁晶体非均匀性会导致发光效率的局域变化, 进而降低能量分辨率, 通过优化晶体生长过程减少或消除缺陷、成分偏析、杂质等非均匀性因素, 能够实现闪烁晶体能量分辨率的改善. 光电子传递效率描述为闪烁晶体出射光子到达光电倍增管光阴极成为光电子的几率, 提高闪烁晶体和光电倍增管的光耦合质量、增加光阴极的光收集效率、改善光阴极量子效率的均匀性有利于提高光电子传递效率. 探测器固有能量分辨率 R_{lim} 可用泊松定律描述

$$R_{\text{lim}} = 2.35 \sqrt{\frac{1 + \nu(PM)}{N_{\text{phe}}}}, \quad (6)$$

式中, $\nu(PM)$ 为光电倍增管的增益变化, N_{phe} 为光电子数目. 因此, 具有高光输出的闪烁晶体和性能稳定的光电倍增管有利于获得高能量分辨率闪烁探测器件.

2.2.4 辐照硬度

辐照硬度是表征闪烁晶体抗辐照损伤能力的物理量, 是评价闪烁晶体性能的一项重要指标. 尤其在高能物理领域, 闪烁晶体接收的辐照剂量较大, 其辐照硬度的大小显得尤为重要. 对于闪烁晶体来说辐照损伤机制主要为电离损伤, 辐照之后晶体内部产生缺陷, 造成闪烁发光机制破坏、加重余辉、诱导形成色心等后果, 导致闪烁晶体光输出、透过率、能量分辨率等闪烁性能下降^[20].

2.3 稀土闪烁晶体的发光机制

目前, 通常用晶体场理论和能带理论解释稀土闪烁晶体的发光机制. 能带理论把每个电子的运动看成在一个等效周期性势场中的独立运动, 周期场中运动的电子其能量状态形成一系列按禁带隔开的能带^[21]. 晶体场理论在稀土研究中可用于揭示轨道能级在晶体场中的状态, 用来解释稀土闪烁晶体发

光性能与晶体场强度、晶体对称性等参数的关系^[22]. 稀土闪烁晶体的发光机制主要分为两类: 一类是稀土闪烁晶体本征发光 (如 CeF_3 , CeBr_3); 另一类是稀土离子作为激活中心掺入基质中形成稀土闪烁晶体非本征发光 (如 $\text{SrI}_2\text{:Eu}$, YAG:Ce , LPS:Ce 等). 稀土闪烁晶体发光中心主要是稀土离子, 具有 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 跃迁的稀土离子其典型衰减时间为 5~100 ns, 呈现出良好的快衰减特性. 这样的 3 价稀土离子包括 $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$, $\text{Pr}^{3+}(4f^2)$, $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$, $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ 和 $\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$, 但 Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 由于 $4f$ 能级非辐射跃迁的存在产生强烈的发光淬灭, 因此常用的 3 价稀土离子只有 Ce^{3+} , Pr^{3+} . 此外 Eu^{2+} 也具有 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁特性, 常用作碱卤化物或碱土卤化物闪烁晶体的发光中心^[17,23].

Ce^{3+} , Pr^{3+} 自由离子的部分能级结构如图 4 所示. 相较于其他稀土离子, Ce^{3+} 的能级结构相对简单, 包含 2 个 $4f$ 能级和 2 个 $5d$ 能级. 由于受到外部 $5s^25p^6$ 轨道的屏蔽作用, Ce^{3+} 的 $4f$ 能级自旋-轨道耦合作用强于晶体场对它的影响, 因此 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 能级差别不大, 且在不同晶体场中低能态能级结构基本相同. 另一方面, 激发后 $5d$ 能级仅存在一个电子, 因而不存在电子间的排斥作用. 晶体场对 $5d$ 能级影响相对比较明显, 在结晶环境中 $5d$ 能级可能劈裂成至多 5 个不同能态, 由不同配体形成的晶体场会在不同程度上减小 d 和 f 轨道之间的能隙, 从而决定了闪烁晶体的发光特性^[17,21,24]. 图 5 展示了常见 Ce^{3+} 掺杂镧基稀土闪烁晶体的最大发射波长与基质密度之间的对应关系, 随着密度的增加, 最大发射波长先增加后减小, 通过选择不同的配体可实现对最大发射波长的调控. 图 6 为常见 Ce^{3+} 掺杂稀土闪烁晶体的最大发射波长与基质带隙之间的对应关系, 可以看出最大发射波长与基质带隙存在良好的线性关系, 随着基质带隙的增加, 最大发射波长减小. 相对 Ce^{3+} 而言, Pr^{3+} 的能级结构相对比较复杂, 存在 13 个 $4f^2$ 能级和 20 个 $4f^15d^1$ 能级^[21]. 由于 Pr^{3+} 具有较低的 $5d$ 能级, 其 $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 允许跃迁呈现出了更快衰减的特性^[25]. 然而, Pr^{3+} 的 $4f^2$ 与 $5d$ 能级之间存在许多中间能级, 容易形成 $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 的无辐射跃迁和 $f \rightarrow f$ 跃迁, 从而降低闪烁性能. 晶体场对 Pr^{3+} 的 d , f 轨道影响与 Ce^{3+} 相似, Pr^{3+} 的跃迁方式取决于基质材料的选择, 图 7 展示了 $\text{LaF}_3\text{:Pr}^{3+}$ 和 YAG:Pr^{3+} 中 Pr^{3+} 能级的相对位置, 其中, $\text{LaF}_3\text{:Pr}^{3+}$ 中 $4f^15d^1$ 最低能级位于 $4f^2$ 组态 1S_0 能级之上, 造成 $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 完全发光淬灭, 使其不具备闪烁特性^[17,26].

图4 Ce³⁺, Pr³⁺自由离子部分能级结构

图5 Ce³⁺掺杂镧基稀土闪烁晶体的最大发射波长与基质密度之间的对应关系

铈离子有两种稳定的价态, 即+3价和+4价. Ce³⁺与Ce⁴⁺中心在Ce掺杂系统中能够共存, 但发光机制有所不同. 如图8所示, 基态Ce³⁺首先俘获价带上的空穴, 形成暂态Ce⁴⁺, 然后暂态Ce⁴⁺与导带上的电子结合形成激发态Ce³⁺, 激发态Ce³⁺通过辐射光子回到基态完成一次荧光过程; 而基态Ce⁴⁺首先俘获导带上的电子, 然后辐射光子同时形成激发态Ce³⁺, 最后

图6 Ce³⁺掺杂稀土闪烁晶体的最大发射波长与基质带隙之间的对应关系

图7 (网络版彩图)LaF₃和YAG中Pr³⁺的d,f轨道能级位置示意图

激发态Ce³⁺与价带上的空穴结合回到基态Ce⁴⁺完成一次荧光过程. 与Ce³⁺相比, Ce⁴⁺能够更快俘获电子并辐射光子, 降低电子陷阱俘获几率, 俘获空穴的过程是非辐射过程, 不会造成闪烁晶体余辉现象的发生, 能够有效提高闪烁晶体的光输出、缩短衰减时间、减弱余辉等. Ce⁴⁺发光机制在LuAG:Ce, Mg, LSO:Ce, Ca, LYSO:Ce, Mg, LYSO:Ce, Ca等共掺闪烁晶体的研究中得到了很好的验证^[27~30].

图 8 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 发光中心的发光机制示意图

3 典型稀土闪烁晶体及其应用

3.1 稀土卤化物闪烁晶体

稀土卤化物闪烁晶体的发展历程主要分为 3 个阶段. 第 1 阶段是 Eu^{2+} 掺杂二元碱(碱土)卤化物晶体的设计与生长, 如 $\text{LiI}:\text{Eu}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ 等; 第 2 阶段是 Ce^{3+} 掺杂稀土卤化物闪烁晶体的设计与生长, 主要包

括 CeF_3 , $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, $\text{LuI}_3:\text{Ce}$ 等; 第 3 阶段是多元卤化物 $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$, $\text{KCaI}_3:\text{Eu}$ 等闪烁晶体的开发. 稀土卤化物闪烁晶体由于其超高光输出、快衰减特性成为当前闪烁晶体炙手可热的研究方向, 典型稀土卤化物闪烁晶体性能参数如表 1 所示.

CeF_3 是典型的本征稀土卤化物闪烁晶体, 其主要优点是: 衰减时间可达 5 ns(对应发射波长位置为 290 nm)、具有较高的光学透过率、抗辐照能力强(达到 10^6 rad)、机械强度高、化学稳定性好不潮解、对 γ 辐射灵敏而对中子辐射相对不灵敏, 适合混合场中 γ 射线的探测^[43]. CeF_3 是研究 Ce^{3+} 掺杂闪烁晶体闪烁机理的优良载体, Ce^{3+} 浓度达到 100%, 其发光过程分为快衰减和慢衰减两部分, 快衰减来自于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁; 慢成分衰减时间可达 30 ns, 可能原因是基质中的杂质、缺陷形成电子或空穴能级陷阱, 导致辐射能量的“级联”传递, 延长了辐射跃迁过程, 也有可能是临近激发态 Ce^{3+} 在密集电离轨道上相互作用导致了淬灭效应的发生, 这也是 CeF_3 实际光输出低于预期的原因^[19,42]. 近年来人们对 CeF_3 晶体的闪烁机理和掺杂改性作了大量的研究, Shimamura 等人^[13]研究发现, Lu^{3+} 掺杂 CeF_3 可明显提高光输出, 掺杂后其

表 1 稀土卤化物闪烁晶体物理及闪烁性能

晶体	密度 (g cm^{-3})	Z_{eff}	空间群	光输出 (ph MeV^{-1})	发射波长 (nm)	τ (ns)	能量分辨率@662 keV(%)
$\text{SrI}_2:\text{Eu}$ ^[31,32]	4.6	50	<i>Pbca</i>	80000~120000	435	600~1600	2.6~3.7
$\text{LaI}_3:\text{Ce}$ ^[17,33]	5.6	54.2	<i>Cmcm</i>	200~300	452/502	1~2	—
$\text{LuI}_3:\text{Ce}$ ^[34,35]	5.6	59.7	$\bar{R}3$	115000	540	28	4.7
$\text{K}_2\text{LaI}_5:\text{Ce}$ ^[17,36]	4.4	52.5	<i>Pnma</i>	57000	401	24	4.5
$\text{KCaI}_3:\text{Eu}$ ^[37]	3.81	—	—	72000	465	1060	3
$\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ^[31,38]	5.03	47	<i>P6_3/m</i>	70000	355/390	16	2.6
CeBr_3 ^[31,38]	5.18	—	<i>P6_3/m</i>	60000	370	17	4.1
$\text{CeBr}_3:\text{Sr}$ ^[31,38]	5.18	—	<i>P6_3/m</i>	55000	370	17	3
$\text{LuBr}_3:\text{Ce}$ ^[17,34]	5.17	63	$\bar{R}3$	10000	408	32	5.0
$\text{LaBr}_3:\text{Ce}, \text{Sr}$ ^[31]	5.03	47	<i>P6_3/m</i>	77000	355	18	2
$\text{K}_2\text{LaBr}_5:\text{Ce}$ ^[17,36]	3.9	42.8	<i>Pnma</i>	40000	359	100	5.0
$\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ ^[31,39]	3.86	49.5	<i>P6_3/m</i>	50000	337	24	3.1
CeCl_3 ^[40]	3.9	48.4	<i>P6_3/m</i>	28000	360	23	8.0
$\text{LuCl}_3:\text{Ce}$ ^[17,40]	4	61	<i>C2/m</i>	5700	374/400	50	18.0
$\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ ^[17,36,41]	2.89	44.1	<i>Pnma</i>	29000	380	1000	5.1
$\text{LaF}_3:\text{Ce}$ ^[15,17]	5.89	50.8	$\bar{P}3c1$	2200	290/340	26.5	—
CeF_3 ^[13,15,40]	6.16	53.3	<i>P6_3/mcm</i>	4400	340	23	16.2
$\text{PrF}_3:\text{Ce}$ ^[13,42]	6.29	—	$\bar{P}3c1$	—	285	20	—
$\text{LuF}_3:\text{Ce}$ ^[17]	8.3	61.1	<i>Pnma</i>	8000	310	23+slow	—

光输出可与 BGO 相当. Klamra 等人^[44]研究了 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 和 Pr^{3+} 掺杂 CeF_3 的闪烁性能, 发现其光输出均低于 CeF_3 , 但非线性响应相似, 证明了非线性响应与晶体结构有关, 与掺杂元素关系不大.

20 世纪末开始了 Ce^{3+} 掺杂稀土卤化物的研究. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 是目前稀土卤化物中综合闪烁性能最优异的闪烁晶体, 属于六方晶系, UCl_3 型结构, 空间群为 $P6_3/m$, 密度为 5.03 g cm^{-3} , 具有快衰减(达到 16 ns)、高光输出 ($70000 \text{ ph MeV}^{-1}$)、高能量分辨率 ($2.6\% @ 662 \text{ keV}$)等特点, 目前已用作快时光谱学中的标准化探测器, 还可用于安全检查、医疗影像、地球物理辐射探测等领域^[45-50]. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 具有良好的温度稳定性, 应用温度可达 200°C , 其原因是 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 的发光机制为 STE 发光和 Ce^{3+} 发光, 两种发光机制能够随温度变化相互补偿, 保持了良好的光输出稳定性, 有望应用在核测井领域. 但 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 在(001)面和(100)面均存在解理, 晶体生长过程中容易开裂^[51], 因此, 建立大尺寸 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体生长工艺具有一定的困难. 与其他高输出快衰减闪烁晶体如 $\text{LSO}:\text{Ce}$, $\text{LPS}:\text{Ce}$ 等相比, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 的最大缺点是易潮解, 桂强等人^[52]尝试将 CeF_3 掺杂到 LaBr_3 中, 得到 $\text{LaBr}_3:\text{CeF}_3$ 晶体, 由于氟离子的掺入降低了分子的极性, 能够起到改善 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 耐潮解性能的作用.

3.2 稀土铝酸盐闪烁晶体

铝酸盐闪烁晶体包括石榴石型和钙钛矿型两大类. 一方面, Ce^{3+} 掺杂铝酸盐闪烁晶体具有高光输出、快衰减、理化性质稳定、无潮解、价格低廉等特点, 广泛应用于高能物理、石油测井、地质勘探、核医学成像等领域. 另一方面, 研究人员大力发展新型稀土铝酸盐闪烁晶体, 该系列晶体发展包含: 1) 掺杂元

素的选择, 如 Ce^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} 等, 稀土离子与异价离子的共掺, 异价离子可以为 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} 等; 2) 基质组成元素的选择, 如 Y, Lu, Gd 组, Al, Ga 组元素的组合选择. 表 2 列举了若干稀土掺杂铝酸盐闪烁晶体的物理及闪烁性能.

YAG 属于立方晶系, 石榴石结构, Y^{3+} 处于由 O^{2-} 组成的畸变正方体的中心, 配位数为 8, Al^{3+} 占据两种格位, 一种是与 6 个 O^{2-} 构成正八面体中心(16a 格位), 另一种是与 4 个 O^{2-} 构成正四面体中心(24d 格位). 其中, 16a 格位占比 40%, 24d 格位占比 60%, $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 相互连结构成石榴石结构骨架^[53]. $\text{YAG}:\text{Ce}$ 是综合性能优良的闪烁晶体, 其光输出可达 $30000 \text{ ph MeV}^{-1}$, 衰减时间约为 90 ns , 能量分辨率为 $6\% \sim 7\% @ 662 \text{ keV}$, 发射峰位于 550 nm , 已被应用于扫描电子显微镜、轻带电离子检测、质子计算机断层扫描成像等方面^[55,57]. 在实际生长中, $\text{YAG}:\text{Ce}$ 熔点很高, 约为 1850°C , 多采用提拉法生长, 稀土资源利用国家重点实验室固态化学组利用结晶生长的化学键合理论^[58-60]优化生长参数, 指导大尺寸 YAG 晶体的快速生长, 如图 9 所示, 晶体尺寸可达 $\phi 80 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$, 结晶习性良好, 无开裂、云层等缺陷.

2005 年 Nikl 等人^[61]首次报道了 $\text{LuAG}:\text{Pr}$ 的闪烁性能, Lu 替换了 YAG 中的 Y 位形成 LuAG, 它的晶体结构与 YAG 相似, 属于立方晶系, 空间群为 $Ia3d$, 在 LuAG 晶格中 Lu^{3+} 更倾向于共价键合. 与 Ce^{3+} 类似, Pr^{3+} 掺杂到 LuAG 中占据了 Lu 位, Pr^{3+} 在 LuAG 中 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁的能量同比 Ce^{3+} 高 1.5 eV , 发射带向短波方向移动, 辐射寿命短 (20 ns), 呈现快衰减的特性^[62]. $\text{LuAG}:\text{Pr}$ 的综合闪烁性能优异, 有效原子序数及密度大大高于 YAG, 有效提高了该种晶体的射线截止本领, 兼具能量分辨率高、无潮解、性价比高等

表 2 稀土铝酸盐闪烁晶体物理及闪烁性能

晶体	密度 (g cm^{-3})	Z_{eff}	空间群	光输出 (ph MeV^{-1})	发射波长 (nm)	$\tau(\text{ns})$	能量分辨率 @662 keV(%)
$\text{YAG}:\text{Ce}^{[31,34,53]}$	4.56	32	$Ia3d$	28000~30000	550	90~100	6~7
$\text{LuAG}:\text{Ce}^{[27,34]}$	6.67	63	$Ia3d$	25000	530	50	5
$\text{LuAG}:\text{Pr}^{[34]}$	6.67	63	$Ia3d$	19000	308	20	5~6
$\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG): $\text{Ce}^{[54]}$	6.63	—	$Ia3d$	46000	520	88	4.9
$\text{YAP}:\text{Ce}^{[31,34]}$	5.35	33.5	$Pnma$	22000~25000	365	19~25	4.5~5.5
$\text{YAP}:\text{Pr}^{[31]}$	5.35	33.5	$Pnma$	6000~12000	247	8~10	11~13
$\text{Lu}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{AlO}_3:\text{Ce}^{[55]}$	6.2	—	$Pnma$	~12000	360	27	—
$\text{LuAP}:\text{Ce}^{[34,56]}$	8.3	65	$Pnma$	12000	365	18	8~10

图 9 (网络版彩图) 结晶生长的化学键合理论指导快速生长 YAG:Ce 晶体

本图片由稀土资源利用国家重点实验室固态化学组提供

优点, 在高能物理、核医学成像中有很大的应用前景, 已有研究单位将 LuAG:Pr 应用在正电子发射乳腺癌扫描仪上, 具有高的空间分辨率^[63]. 此外, Pr³⁺在 LuAG 中的热淬灭温度达到 680 K, 可应用在石油测井等高温核探测领域^[64]. LuAG 由于具有短的晶体吸收边、大的透射比、高的折射率(1.84)而被认为是很好的 Cherenkov 辐射体, 有望用于双读出量器^[65,66].

基质材料的“能隙工程”与“缺陷工程”可以通过多离子共掺实现, 是目前提高铝酸盐晶体闪烁性能的有效途径之一. 在 $Y_{3-x}Gd_xAl_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce$ ($x=1\sim3$, $y=1\sim5$) 中, Ga³⁺的掺入能够降低导带底的能级, 使部分浅能级陷阱(如反位缺陷等)消失在导带, 同时提高 Ce³⁺的 5d₁ 能级水平; 然而随着 Ga³⁺含量的增加, 5d₁ 能级与导带底会越来越接近, 引起 Ce³⁺离子化淬灭^[67,68]. 而 Gd³⁺的掺入则能够降低 Ce³⁺的 5d₁ 能级水平, 防止 Ce³⁺离子化(图 10). Kamada 等人^[54]成功生长了 2 inch(1 inch=2.54 cm, 下同)的 GAGG:Ce 闪烁晶体, 其能量分辨率达到 4.9% @ 662 keV, 光输出较 LYSO:Ce 高出了 30%~40%, 是核医学成像 PET 晶体的替代材料之一.

YAP 是畸变的钙钛矿结构, 属于正交晶系, 空间群为 *Pnma*. 在 YAP 晶格中, AlO₆ 配位八面体和 YO₈ 配位多面体相互连接, 由于 Y-O 键间距离较大, 可掺入直径较大的稀土离子, 因此 Ce³⁺掺杂到 YAP 中取代的是 Y³⁺的位置^[69]. LuAP:Ce 闪烁晶体是由 Lu 取代 YAP 晶体 Y 位演变而来, 其闪烁性能由 Lempicki 等人^[70]报道, 除具有较高的光输出外, 还具

图 10 YAG 与 GAGG 能隙对比示意图

有较短的衰减时间(18 ns)、较强的射线阻止能力(密度为 8.3 g cm⁻³), 非常适合应用在高计数效率、高能量分辨率、快衰减、射线阻止能力要求高的领域, 如核医学 PET、高能物理等^[71]. 此外, LuAP:Ce 具有良好的温度稳定性, 可应用在石油测井领域^[72]. 由于 Lu³⁺半径相对较小, 倾向形成低配位结构, LuAP 的形成温度区间较小, 其所属的畸变钙钛矿相在晶体生长过程中容易和石榴石晶相共生, 因而不易获得高质量的 LuAP:Ce 晶体^[34,73]. 结晶学结构的差异可能是 LuAP:Ce 的光输出(12000 ph MeV⁻¹)低于 YAP:Ce 光输出(22000~25000 ph MeV⁻¹)的原因.

3.3 稀土硅酸盐闪烁晶体

稀土硅酸盐闪烁晶体包括 RE₂SiO₅(RE=Y, Gd, Lu)和 RE₂Si₂O₇(RE=Y, Gd, Lu)两类, 其主要物理及闪烁性能见表 3.

RE₂SiO₅:Ce(RE=Y, Gd, Lu)是一类兼具有高光输出和快衰减的新型稀土闪烁晶体, 在高能物理、医疗成像、核物理等应用领域倍受青睐. RE₂SiO₅:Ce 属于单斜晶系, 发射光谱具有典型的双峰特征, 其原因是 Ce³⁺在 RE₂SiO₅ 占据了不同的 Lu³⁺位, 以 LSO 为例, Lu 与 O²⁻在晶体中形成了七配位(Lu1)或六配位(Lu2)结构(图 11), Ce³⁺分别取代了 LuO₇ 和 LuO₆ 配位多面体中的 Lu³⁺中心而形成 Ce1 中心和 Ce2 中心, 极大地影响了 Ce³⁺在不同 RE₂SiO₅ 中的光跃迁性质, 呈现了不同的闪烁特性.

1983 年, Takagi 和 Fukazawa^[83]首次揭示了 GSO:Ce 的闪烁特性, GSO 是 Gd₂O₃-SiO₂ 二元系统中唯一的三组分一致熔融材料, 密度为 6.7 g cm⁻³, 单斜晶系, *P2₁/c* 空间群, 在(100)面存在解理, 易开裂. 与 BGO 相比(表 3), GSO:Ce 具有较高的光输出、更短的衰减时间, 是继 BGO 之后一种新型的辐射探测器材料. 由于其在高温条件下具有良好的温度稳定性(~150℃), 可应用到油田测井、油气开发等工业勘探领域. 20 世纪 90 年代, LSO 和 YSO 系列闪烁晶体相

表 3 稀土硅酸盐闪烁晶体的物理及闪烁性能

晶体	密度 (g cm ⁻³)	Z _{eff}	空间群	光输出 (ph MeV ⁻¹)	发射波长 (nm)	τ (ns)	能量分辨率 @662keV(%)
BGO ^[34]	7.1	74	$\bar{I}43d$	8600	480	300	9
GSO:Ce ^[34,74]	6.7	59	$P2_1/c$	12500	420	60	7.8
Y ₂ SiO ₅ :Ce (YSO:Ce) ^[74,75]	4.54	39	$C2/c$	15300	420	52	9.3
LSO:Ce ^[34,74]	7.4	66	$C2/c$	26000	390	35	7.9
LYSO:Ce ^[74,76]	7.11	63.5	$C2/c$	37400±3700	420	~38	7.7
LYSO:Ce, Ca ^[31,75]	7.2	63.5	$C2/c$	30000~32000	400	30~35	8~9
(Lu _x Gd _{1-x}) ₂ SiO ₅ (LGSO):Ce ^[77,78]	~7.3	~66.1	$P2_1/c$ 或 $C2/c$	~29000	410	40	6.7
LPS:Ce ^[79~81]	6.7	64	$C2/m$	26000	378	38	9.5~12.5
Y ₂ Si ₂ O ₇ :Ce (YPS:Ce) ^[81,82]	4.04	33	$P2_1/m$	5800	360	30	—
La-GPS:Ce ^[79]	5.4~5.7	—	—	36000	390	46	5

图 11 (网络版彩图)LSO 晶体结构示意图

继被开发^[84,85], 其中 LSO 具有更大的有效原子序数、更高的密度、较高的光输出(26000 ph MeV⁻¹)、较短的衰减时间(35 ns)、较高的能量分辨率(7.9% @662 keV), 因此成为医疗成像 PET 的新宠。但 LSO 也有其自身的不足, 如熔点过高、价格昂贵、无法高温应用(0~30℃)等^[86]。此外, Lu 本身存在放射性同位素 ¹⁷⁶Lu, 导致本征背景信号且余辉较强。而 YSO 和 GSO 则可以互补这些缺点, 20 世纪末混合固溶体系 LGSO:Ce, LYSO:Ce 成为新的研究热点^[87,88]。

LSO 和 YSO 同属于单斜晶系, $C2/c$ 点群, 可以任意比例互掺, Y³⁺ 的半径与 Ce³⁺ 半径接近, 它的掺入增加了 Ce³⁺ 进入格点的几率, 同时提高了 Ce³⁺ 离子化温度, 实现了 LYSO 的高温应用。与 LSO 相比, LYSO 的熔点相对较低、包裹物少、成本相对较低、闪烁性能略优于 LSO。图 12 为稀土资源利用国家重点实验室固态化学组采用提拉法生长的 LYSO:Ce 晶体, 利用结晶生长的化学键合理论^[59,60,89]优化设计提拉法

生长参数, 大大缩短了 LYSO:Ce 晶体的生长周期, 晶体尺寸可达 φ60 mm×220 mm, 无色透明, 无云层、开裂、色心等缺陷。该技术能够有效提高晶体生长质量, 显著降低晶体的生产成本, 有望为国产化 PET 成像技术提供低成本关键闪烁探测晶体。LGSO 的晶体结构可能为 $P2_1/c$ ($x<0.2$) 或 $C2/c$ ($x>0.2$), Gd³⁺ 的掺杂改变了 LSO 的晶格参数, 使 Ce³⁺ 更容易进入晶格位置, 提高了 Ce³⁺ 的分凝系数, 减小了晶格畸变的程度, 改变了原本的能带位置和 Ce³⁺ 的 5d 能级水平。因此, 优化 Gd³⁺ 浓度可提高光输出和能量分辨率, 改善余辉, 并可将 LGSO 晶体应用于高温条件^[77]。

优越的闪烁性能与材料的组成和结构密不可分, 优化发光中心种类、点缺陷的数量和掺杂浓度可为硅酸盐闪烁晶体的性能改善提供方向, 热处理或异价掺杂是常见的性能改进方式。例如一方面, 在 LSO:Ce 中掺入 Ca²⁺, Ca²⁺ 倾向于占据 Lu2 位置, 强迫

图 12 (网络版彩图)结晶生长的化学键合理论指导快速生长 LYSO:Ce 晶体

本图片由稀土资源利用国家重点实验室固态化学组提供

Ce^{3+} 占据 Lu1 位置, 进而优化晶体的闪烁性能^[90]. 另一方面, 对 $\text{LGSO}:\text{Ce}$, $\text{GSO}:\text{Ce}$, $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 进行适当的热处理, 有利于消除热应力及氧空位、降低缺陷浓度、有效提高光输出、缩短衰减时间、提高发光的化学稳定性及能量分辨率^[91~94].

$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 是二元 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中另一个非常重要的焦硅酸盐稳定相, 阳离子半径的差异导致焦硅酸盐晶体形成了不同的结构. Lu^{3+} 半径较小, 形成的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群; 而 Y^{3+} 半径相对较大, 形成的 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 属于单斜晶系, $P2_1/m$ 空间群. $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ 也是一种新型高光输出快衰减的闪烁晶体, 其闪烁性能与 $\text{RE}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 相当, 但熔点相对较低, 使得生长条件较为简单, 综合成本较低, 具有很大的应用前景. LPS 中 Ce^{3+} 的 $5d$ 能级距离基质晶体导带底较远 (0.68 eV), 淬灭温度相对较高^[80], 可应用于高温环境. 相较于 $\text{LSO}:\text{Ce}$, $\text{LPS}:\text{Ce}$ 没有余辉, LPS 与 LSO 晶体结构的不同导致了 Ce-O 桥联方式及键长的差异, 减少了氧空位, 进而影响了 Ce^{3+} 与电子空穴对的能量传递方式, 导致闪烁性能的差异^[34].

2007 年, Kawamura 等人^[95]报道了 $\text{GPS}:\text{Ce}^{3+}$ 的闪烁性能, 其光输出较 GSO 更高, 闪烁性能更好. 纯的 GPS 属于正交晶系, $Pna2_1$ 或 $Pnma$ 结构, 具有不一致熔融的特性, 因而不能采用直拉法生长大尺寸单晶. Ce^{3+} 的掺入使 GPS 的晶体结构向三斜晶系转变, 随着 Ce^{3+} 浓度的增加, 三斜晶系结构比例增加, 晶体的光输出也随之增加, 但过高的 Ce^{3+} 浓度容易造成浓度淬灭和自吸收^[31,95]. Suzuki 等人^[79]将 La^{3+} 加到 GPS 中, La^{3+} 与 Ce^{3+} 离子半径相似, 有利于稳定焦硅酸盐晶体结构并抑制浓度淬灭现象, 利用浮区法制备了 $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.90}\text{La}_{0.09})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 闪烁晶体, 其光输出达到 $36000 \text{ ph MeV}^{-1}$, 能量分辨率为 $5\% @ 662 \text{ keV}$, 闪烁性能优于 LYSO , 但制备技术有待于进一步发展.

3.4 其他稀土闪烁晶体

ABO_4 系列晶体 ($\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}$; $\text{B}=\text{P}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 是一类很好的荧光基质材料, 具有化学稳定性强、耐腐蚀、不吸潮的特点. 稀土钽铌酸盐具有高密度、良好的化学稳定性和较强的 X 射线截止本领, 因此被高能物理界认为是一类非常具有研究前景的闪烁晶体^[96]. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 Yang 等人^[97]采用提拉法成功生长了 $23 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$

完整的无缺陷 $\text{GdTaO}_4(\text{GTO})$ 闪烁晶体, 具有单斜晶系 M 型结构, 空间群 $C2/c$, 密度高达 8.94 g cm^{-3} , 是目前已知的最重的闪烁晶体, GTO 的光输出是 PWO 的 3 倍, 闪烁效率是 PWO 的 4 倍, 快衰减时间为 72.6 ns . Peng 等人^[98]研究了 $\text{GTO}:\text{Nd}^{3+}$ 晶体的闪烁性能, 它的光输出与未掺杂的 GTO 晶体相当, 但快衰减成分达到了 48%, 衰减时间为 46.4 ns , 比未掺杂的 GTO 晶体缩短了很多, 闪烁性能有了较大的提升. 稀土钽铌酸盐的闪烁机理目前还不清楚, 有待进一步的研究和探讨.

稀土硼酸盐 REBO_3 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 是一类很好的激光和非线性光学基质, 近年来在闪烁晶体领域的研究受到了极大的关注^[55]. $\text{LuBO}_3:\text{Ce}$ 晶体具有较高的密度 (约 7.0 g cm^{-3}), 较高的光输出 ($>20000 \text{ ph MeV}^{-1}$), 较短的衰减时间 (30 ns), 是一种高性价比的闪烁晶体. 然而 LuBO_3 的晶体结构较为复杂, 且存在高温相变, 1200°C 以下为 vaterite 结构, 高温相结构为六方结构^[99], 因此单晶生长较为困难. 近年来稀土硼酸盐的研究热点主要围绕在小尺寸 (纳米级、纤维、薄膜等) 稀土硼酸盐的性能、结构、发光机制、掺杂改性等方面^[100~103]. ^6Li 基硼酸盐闪烁体 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}(\text{LGBO}:\text{Ce})$ 是一种优良的中子探测闪烁体, 它同时含有 ^6Li 与 ^{10}B 同位素, 具有较大中子截获面, 密度较小 (3.5 g cm^{-3}), 可有效抑制 γ 射线背景, α/β 比达到 0.59, 中子探测光输出达到 $40000 \text{ ph MeV}^{-1}$, 衰减时间可达 21 ns , 发射波长为 $360\sim 500 \text{ nm}$ (能够与普通光电倍增管匹配良好)^[104,105]. 虽然 LGBO 是一致熔融物质, 但应用提拉法生长单晶体时由于其组分偏析, 解理开裂、熔体黏度较大等难题, 生长高质量大尺寸 LGBO 仍是亟待解决的问题. 目前中国科学院上海硅酸盐研究所杨帆等人^[106]采用提拉法已经能够生长 $\phi 43 \text{ mm} \times 37 \text{ mm}$ 的 LGBO 晶体.

稀土磷酸盐 REPO_4 具有单斜独居石结构 (空间群 $P2_1/c$) 和锆石型结构 (空间群 $I4_1/amd$) 两种, 其中轻稀土磷酸盐 REPO_4 ($\text{RE}=\text{La-Eu}$) 只存在单斜独居石结构, 重稀土磷酸盐 REPO_4 ($\text{RE}=\text{Ho-Lu}$) 只存在锆石型结构. 稀土掺杂重稀土磷酸盐是一种高效高密度闪烁体, 如 $\text{LuPO}_4:\text{Ce}$ 的密度为 6.53 g cm^{-3} , 光输出为 $17200 \text{ ph MeV}^{-1}$, 衰减时间为 25 ns , 脉冲高度谱中上升时间极短, 引起了科研人员的极大兴趣^[15,103]. 目前对稀土磷酸盐的研究主要集中在晶体结构、发光性能、发光机制、纳米尺寸特性等方面^[107,108], 大尺寸晶体

生长是稀土磷酸盐闪烁晶体的重要发展方向。

4 稀土闪烁晶体发展中的知识产权保护

随着专利制度在我国的实施与深化,我国闪烁晶体在知识产权保护方面的进展主要体现在以下几个方面。

1) 我国闪烁晶体知识产权保护较国外知识产权保护起步晚,近年来专利申请数量逐年增长。我国闪烁晶体于20世纪80年末开始在国内申请专利并实施知识产权保护,20世纪90年代专利申请数量开始逐步增长。进入21世纪后,由于核医学成像和高能物理等领域的快速发展,闪烁晶体相关专利申请数量不断增长,知识产权保护制度不断完善。2010年以后,我国闪烁晶体相关专利申请进入高峰期,相关技术创新达到了新的高度。

2) 在中国专利申请中,国内大学和科研院所的专利申请量明显高于国内企业的申请量,主要科研机构包括清华大学、上海硅酸盐研究所、上海光学精密机械研究所。相对中国企业而言,外国企业更加重视其技术成果在我国的知识产权保护。系统对比了我国闪烁晶体相关专利的申请人分布,发现该领域专利申请前十位中,飞利浦、东芝、通用电气、西门子四家外国企业总的专利申请数量超过了前十位专利申请总量的50%,飞利浦居首位,国内公司只有苏州瑞派宁科技有限公司进入了前十位,专利申请数量仅占前十位专利申请总量的5%。

3) 我国闪烁晶体领域专利申请侧重于已有闪烁晶体生长技术、探测器关键制备技术优化等方面。专利申请的技术范围主要包括:(1) 闪烁晶体组成设计及制备技术知识产权保护。专利针对闪烁晶体的化学组成设计及优化、原材料的配制、闪烁材料的形貌(粉末、单晶)和尺寸控制以及实际晶体生长中的技术创新方案(如籽晶大小及方向、坩埚材质及尺寸、生长方法、生长参数等)等进行保护。(2) 闪烁晶体探测模组技术保护。主要对闪烁晶体模组排列方式、组装尺寸及数目、连接方法、模组组件的材质及构成等内容实施知识产权保护。在现有技术基础上,获得探测面积增大、光输出增加、光串扰降低的新型探测器。(3) 闪烁晶体在光电探测器件中的应用保护。主要针对闪烁晶体与光电器件耦合方式、耦合技术、闪烁晶体阵列的排列组合、闪烁探测器的关键性能参数(如探测面积、探测射线种类、空间分辨率、能量转换效率、

灵敏度等)进行优化设计并提出知识产权保护。

目前,闪烁晶体及相关应用领域正处在快速发展阶段,这为我国闪烁晶体的发展提供了良好的机遇。但同时我们也应清晰地认识到我国闪烁晶体研究及专利权保护情况与国际水平相比还有相当大的差距,主要体现在如下。

1) 我国闪烁晶体的研究速度滞后于国际发展速度,尤其是闪烁晶体生长及加工设备研究能力相对薄弱,关键核心技术仍然依赖进口。美国和日本针对闪烁晶体及其应用领域开展了大量的研究工作,他们拥有先进的闪烁晶体应用试验研究平台和高精度的性能检测及分析设备,在新型闪烁晶体探索、制备技术、关键应用领域核心部件的制造和应用方面具有极强的研发能力,优先申请了种类繁多的专利。以新型PET用闪烁晶体为例,美国、日本等国家优先开发了LYSO:Ce,LYSO:Ce,Ga,LaBr₃:Ce,LuAP:Ce等新型闪烁晶体,他们对上述闪烁晶体的组成设计方法、晶体生长设备及技术、PET应用中的阵列模组设计等多个方面申请了一系列的专利。这些专利壁垒的设置严重阻碍了我国闪烁晶体的国际化发展及产业化应用。

2) 我国专利制度还不够深化,许多科研工作者不注重专利权保护,技术研发后未能及时进行专利保护或有效维持,导致专利成果流失。

由此可见,面对闪烁晶体领域日益激烈的国际竞争环境,我们的首要任务是要增强自身研究创新能力,跻身该领域研究前沿。其次,加大高校、科研院所与企业之间的深度融合,提高我国专利成果转化率,研发具有全球竞争力的核心技术,打破国际技术压制局面。同时,还应完善相关专利制度法律法规,更多的鼓励国内专利成果走向国际市场,加强科技工作者的专利权意识,提高专利技术成果的国际影响力。值得注意的是,稀土闪烁晶体目前处于闪烁晶体研究的主导地位,而我国是稀土资源大国,为我国稀土闪烁晶体的开发提供了充足的物质保障。因此,稀土闪烁晶体的开发及应用是我国实现稀土资源高值化利用,打破国际闪烁晶体专利壁垒,进入全球市场的“优势出口”。

5 总结与展望

本文从元素周期表入手,结合稀土离子能级特

征,系统阐述了近年来稀土闪烁晶体在组成和结构设计、发光机制研究、晶体生长工艺、专利保护等相关方面的研究进展.在组成设计方面, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} 稀土离子具有完全自旋宇称允许的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁,能够成为优异的发光中心;而 Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} 等稀土离子具有光学惰性和大的原子序数,是闪烁晶体基质材料的理想化学组成.针对稀土离子发光中心,通过调控发光离子之间的协同效应,有效控制能量交叉弛豫和能量传递,能够实现稀土闪烁晶体的高光输出.在结晶学结构调控方面,通过“能隙工程”有效调控闪烁晶体带隙,使发光中心的基态和激发态位于

带隙中合适的位置,提高其闪烁性能.在稀土闪烁晶体生长方面,从结晶生长的化学键合理论出发设计并优化晶体生长参数,能够有效缩短稀土闪烁晶体生长周期,实现低成本稀土闪烁晶体生长.在稀土闪烁晶体的应用方面,针对高能物理、核医学成像、工业探测等领域分别设计高密度、高光输出、快衰减、辐照硬度大、良好温度稳定性的稀土闪烁晶体.未来要开发大尺寸、高质量、低成本的稀土闪烁晶体材料,突破大尺寸、高光产额稀土闪烁晶体的关键技术并规模应用.与此同时,还应加大相关知识产权的保护力度.

参考文献

- Weber M J. Scintillation: Mechanisms and new crystals. Nucl Instrum Meth A, 2004, 527: 9–14
- Lecoq P. Development of new scintillators for medical applications. Nucl Instrum Meth A, 2016, 809: 130–139
- Zhu R Y. Crystal calorimeters in the next decade. In: Liu T, ed. Proceedings of the 2nd International Conference on Technology and Instrumentation in Particle Physics. Amsterdam: Elsevier B V, 2012. 372–383
- 肖学峰, 徐家跃, 向卫东. 双读出量能器用闪烁晶体研究进展. 无机材料学报, 2013, 28: 347–357
- Kononets V, Auffray E, Dujardin C, et al. Growth of long undoped and Ce-doped LuAG single crystal fibers for dual readout calorimetry. J Cryst Growth, 2016, 435: 31–36
- Zaidi H, Ojha N, Morich M, et al. Design and performance evaluation of a whole-body ingenuity TF PET-MRI system. Phys Med Biol, 2011, 56: 3091–3106
- 石涵, 都东, 苏志宏, 等. 医用全身正电子发射成像探测系统技术的研发热点和进展. 生物医学工程杂志, 2015, 32: 218–224
- Huber J S, Peng Q Y, Moses W W, et al. Development of a PET-transrectal ultrasound prostate imaging system. IEEE Trans Nucl Sci, 2011, 58: 674–681
- 李建宇. 稀土发光材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 王伟超, 袁健, 陈东丹, 等. 掺稀土光子玻璃近中红外发光与激光. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 809–824
- 王育华, 韩丽丽, 曾巍, 等. 无机固体发光材料的合成及其相关理论研究. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 617–634
- Autrat R, Schauer P, Kvapil J, et al. A single crystal of YAG-new fast scintillator in SEM. J Phys E Sci Instrum, 1978, 11: 707–708
- Shimamura K, Villora E G, Nakakita S, et al. Growth and scintillation characteristics of CeF_3 , PrF_3 and NdF_3 single crystals. J Cryst Growth, 2004, 264: 208–215
- Bailey D L, Humm J L, Todd-Pokropek A, et al. Nuclear Medicine Physics: A Handbook for Teachers and Students. Vienna: IAEA, 2014
- Blasse G. Scintillator materials. Chem Mater, 1994, 6: 1465–1475
- van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijka C W E, et al. Properties and mechanism of scintillation in $\text{LuCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{LuBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals. Nucl Instrum Meth A, 2003, 496: 138–145
- Lecoq P, Annenkov A, Gektin A, et al. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005
- 房喻, 王辉. 荧光寿命测定的现代方法与应用. 化学通报, 2010, 10: 631–636
- 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 李正国. 闪烁晶体 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 的辐照损伤研究. 硕士学位论文. 杭州: 中国计量学院, 2014. 10–15
- 张忠太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011
- 张思远. 晶体场效应、理论及其应用. 物理, 1988, 17: 21–26
- Srivastava A M, Camardello S J, Comanzo H A, et al. On the sensitization of the Pr^{3+} photon cascade emission by the $4f^{n-1}5d^1$ states of the Tm^{3+} and Nd^{3+} ions in YF_3 . Opt Mater, 2013, 36: 346–351
- Wang T, Xia Z G, Xiang Q C, et al. Relationship of $5d$ -level energies of Ce^{3+} with the structure and composition of nitride hosts. J Lumin, 2015, 166: 106–110
- Srivastava A M, Jennings M, Collins J. The interconfigurational ($4f^4 5d^1 \rightarrow 4f^5$) luminescence of Pr^{3+} in LuPO_4 , $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ and LiLuSiO_4 .

- Opt Mater, 2012, 34: 1347–1352
- 26 Caspers H H, Rast H E, Buchanan R A. Energy levels of Pr^{3+} in LaF_3 . J Chem Phys, 1965, 43: 2124–2128
- 27 Nikl M, Kamada K, Babin V, et al. Defect engineering in Ce-doped aluminum garnet single crystal scintillators. Cryst Growth Des, 2014, 14: 4827–4833
- 28 Blahuta S, Bessiere A, Viana B, et al. Evidence and consequences of Ce^{4+} in $\text{LYSO}:\text{Ce}$, Ca and $\text{LYSO}:\text{Ce}$, Mg single crystals for medical imaging applications. IEEE Trans Nucl Sci, 2013, 60: 3134–3141
- 29 Liu S P, Feng X Q, Zhou Z W, et al. Effect of Mg^{2+} co-doping on the scintillation performance of $\text{LuAG}:\text{Ce}$ ceramics. Phys Status Solidi (RRL), 2014, 8: 105–109
- 30 Spurrier M A, Szupryczynski P, Yang K, et al. Effects of Ca^{2+} co-doping on the scintillation properties of $\text{LSO}:\text{Ce}$. IEEE Trans Nucl Sci, 2008, 55: 1178–1182
- 31 Nikl M, Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. Adv Opt Mater, 2015, 3: 463–481
- 32 朱人元. 快速闪烁晶体在未来高能物理实验中的应用. 中国计量学院学报, 2014, 25: 107–121
- 33 Bessiere A, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound $\text{LaI}_2:\text{Ce}^{3+}$. Nucl Instrum Meth A, 2005, 537: 22–26
- 34 Dhanaraj G, Byrappa K, Prasad V, et al. Springer Handbook of Crystal Growth. Berlin: Springer, 2010
- 35 Marton Z, Nagarkar V V, Miller S R, et al. Novel high efficiency microcolumnar $\text{LuI}_3:\text{Ce}$ for hard X-ray imaging. In: Arp U, Reversz P, Williams G P, eds. Journal of Physics: Conference Series. Bristol: IOP, 2014. 012017
- 36 van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. Scintillation properties of $\text{K}_2\text{LaX}_5:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Nucl Instrum Meth A, 2005, 537: 232–236
- 37 Lindsey A C, Zhuravleva M, Stand L, et al. Crystal growth and characterization of europium doped KCaI_3 , a high light yield scintillator. Opt Mater, 2015, 48: 1–6
- 38 Awater R H P, Kramer K W, Dorenbos P. Effects of Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} doping on the scintillation properties of CeBr_3 . IEEE Trans Nucl Sci, 2015, 62: 2343–2348
- 39 vanLoef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, et al. High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaBr_3 . Appl Phys Lett, 2001, 79: 1573–1575
- 40 Guillot-Noel O, de Haas J T M, Dorenbos P, et al. Optical and scintillation properties of cerium-doped LaCl_3 , LuBr_3 and LuCl_3 . J Lumin, 1999, 85: 21–35
- 41 van't Spijker J C, Dorenbos P, de Haas J T M, et al. Scintillation properties of K_2LaCl_5 with Ce doping. Radiat Meas, 1995, 24: 379–381
- 42 Nikl M, Yoshikawa A, Satonaga T, et al. Scintillation characteristics of $\text{PrF}_3:\text{Ce}$ single crystal. Phys Status Solidi A, 2004, 201: 108–110
- 43 胡孟春, 李忠宝, 唐章奎, 等. 脉冲 DT 中子场中的 CeF_3 、ST401 闪烁探测器输出比对. 人工晶体学报, 2005, 34: 380–383
- 44 Klamra W, Sibczynski P, Moszynski M, et al. Light yield nonproportionality of doped CeF_3 scintillators. J Instrum, 2014, 9: P07013
- 45 Regan P H. Precision measurement of sub-nanosecond lifetimes of excited nuclear states using fast-timing coincidences with $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ detectors. Radiat Phys Chem, 2015, 116: 38–42
- 46 Alharbi T, Regan P H, Mason P J R, et al. Electromagnetic transition rates in the $N=80$ nucleus $^{138}_{58}\text{Ce}$. Phys Rev C, 2013, 87: 014323
- 47 Olaizola B, Fraile L M, Mach H, et al. β^- -decay of ^{65}Mn to ^{65}Fe . Phys Rev C, 2013, 88: 044306
- 48 Regis J M, Simpson G S, Blanc A, et al. Germanium-gated γ - γ fast timing of excited states in fission fragments using the EXILL & FATIMA spectrometer. Nucl Instrum Meth A, 2014, 763: 210–220
- 49 Pani R, Fabbri A, Cinti M N, et al. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ small FOV gamma camera with excellent energy resolution for multi-isotope imaging. J Instrum, 2015, 10: C06002
- 50 Milbrath B D, Choate B J, Fast J E, et al. Comparison of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ and $\text{NaI}(\text{Tl})$ scintillators for radio-isotope identification devices. Nucl Instrum Meth A, 2007, 572: 774–784
- 51 Menge P R, Gautier G, Iltis A, et al. Performance of large lanthanum bromide scintillators. Nucl Instrum Meth A, 2007, 579: 6–10
- 52 桂强, 张春生, 邹本飞, 等. 溴(氟)化镧(铈)晶体生长与性能研究. 人工晶体学报, 2013, 42: 639–642
- 53 冯锡淇. YAG 和 LuAG 晶体中的反位缺陷. 无机材料学报, 2010, 25: 785–794
- 54 Kamada K, Yanagida T, Endo T, et al. 2 inch diameter single crystal growth and scintillation properties of $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. J Cryst Growth, 2012, 352: 88–90
- 55 赵景泰, 王红, 金滕滕, 等. 闪烁晶体材料的研究进展. 中国材料进展, 2010, 29: 40–48
- 56 丁栋舟, 任国浩. $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$ 闪烁晶体的研究进展. 人工晶体学报, 2006, 35: 237–243

- 57 Sipala V, Randazzo N, Aiello S, et al. Design and characterisation of a YAG(Ce) calorimeter for proton computed tomography application. *J Instrum*, 2015, 10: C03014
- 58 Sun C T, Xue D F. Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to $\phi 3''$ YAG bulk crystal. *CrystEngComm*, 2014, 16: 2129–2135.
- 59 许东利, 薛冬峰. 结晶生长的化学键合理论. *人工晶体学报*, 2006, 35: 598–603
- 60 孙丛婷, 薛冬峰. 无机功能晶体材料的结晶过程研究. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44: 1123–1136
- 61 Nikl M, Ogino H, Krasnikov A, et al. Photo- and radioluminescence of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal. *Phys Status Solidi A*, 2005, 202: 4–6
- 62 Nikl M, Yoshikawa A, Kamada K, et al. Development of LuAG-based scintillator crystals: A review. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2013, 59: 47–72
- 63 Yanagida T, Yoshikawa A, Yokota Y, et al. Development of Pr:LuAG scintillator array and assembly for positron emission mammography. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2010, 57: 1492–1495
- 64 Yanagida T, Fujimoto Y, Kurosawa S, et al. Temperature dependence of scintillation properties of bright oxide scintillators for well-logging. *Jpn J Appl Phys*, 2013, 52: 076401
- 65 Pauwels K, Dujardin C, Gundacker S, et al. Single crystalline LuAG fibers for homogeneous dual-readout calorimeters. *J Instrum*, 2013, 8: P09019
- 66 Lucchini M, Medvedeva T, Pauwels K, et al. Test beam results with LuAG fibers for next-generation calorimeters. *J Instrum*, 2013, 8: P10017
- 67 Bartosiewicz K, Babin V, Kamada K, et al. Energy migration processes in undoped and Ce-doped multi-component garnet single crystal scintillators. *J Lumin*, 2015, 166: 117–122
- 68 Ogieglo J M, Katelnikovas A, Zych A, et al. Luminescence and luminescence quenching in $\text{Gd}_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ scintillators doped with Ce^{3+} . *J Phys Chem A*, 2013, 117: 2479–2484
- 69 章连文. Ce:YAP 闪烁晶体生长及其特性研究. 硕士学位论文. 成都: 四川大学, 2002. 12–13
- 70 Lempicki A, Brecher C, Wisniewski D, et al. Lutetium aluminate: Spectroscopic and scintillation properties. *IEEE Trans Nucl Sci*, 1996, 43: 1316–1320
- 71 Petrosyan A G, Derdzian M, Ovanesyan K, et al. Properties of LuAP:Ce scintillator containing intentional impurities. *Nucl Instrum Meth A*, 2007, 571: 325–328
- 72 Lempicki A, Glodo J. Ce-doped scintillators: LSO and LuAP. *Nucl Instrum Meth A*, 1998, 416: 333–344
- 73 Petrosyan A G, Popova V F, Ugolkov V L, et al. A study of phase stability in the $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system. *J Cryst Growth*, 2013, 377: 178–183
- 74 严成锋, 赵广军, 张连翰, 等. 大尺寸 $\text{Ce:Lu}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{SiO}_5$ 闪烁晶体的生长和光谱特性. *无机材料学报*, 2005, 20: 1301–1305
- 75 Chewpraditkul W, Wanarak C, Szczesniak T, et al. Comparison of absorption, luminescence and scintillation characteristics in $\text{Lu}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{SiO}_5\text{:Ce}$, Ca and $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ scintillators. *Opt Mater*, 2013, 35: 1679–1684
- 76 Wanarak C, Phunpueok A, Chewpraditkul W. Scintillation response of $\text{Lu}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{SiO}_5\text{:Ce}$ and $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ single crystal. *Nucl Instrum Meth B*, 2012, 286: 72–75
- 77 Sidletskiy O, Belsky A, Gektin A, et al. Structure-property correlations in a Ce-doped $(\text{Lu}, \text{Gd})_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ scintillator. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 4411–4416
- 78 Kobayashi M, Aogaki S, Takeuchi F, et al. Performance of thin long scintillators strips of GSO:Ce, LGSO:Ce and LuAG:Pr for low energy γ -rays. *Nucl Instrum Meth A*, 2012, 693: 226–235
- 79 Suzuki A, Kurosawa S, Shishido T, et al. Fast and high-energy-resolution oxide scintillator: Ce-doped $(\text{La}, \text{Gd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Appl Phys Exp*, 2012, 5: 102601
- 80 Pidol L, Kahn-Harari A, Viana B, et al. High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2004, 51: 1084–1087
- 81 冯鹤, 丁栋舟, 李焕英, 等. 新型闪烁晶体 Ce 掺杂焦硅酸钇(YPS:Ce)的闪烁与热释光性能. *无机材料学报*, 2010, 25: 801–805
- 82 Feng H, Ding D Z, Li H Y, et al. Growth and luminescence characteristics of cerium-doped yttrium pyrosilicate single crystal. *J Alloys Compd*, 2010, 489: 645–649
- 83 Takagi K, Fukazawa T. Cerium-activated Gd_2SiO_5 single crystal scintillator. *Appl Phys Lett*, 1983, 42: 43–45
- 84 Melcher C L, Schweitzer J S. A promising new scintillator: Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate. *Nucl Instrum Meth A*, 1992, 314: 212–214
- 85 Suzuki H, Tombrello T A, Melcher C L, et al. UV and gamma-ray excited luminescence of cerium-doped rare-earth oxyorthosilicates. *Nucl*

- Instrum Meth A, 1992, 320: 263–272
- 86 Fedorov A, Korzhik M, Lobko A, et al. Light yield temperature dependence of lutetium-based scintillation crystals. Nucl Instrum Meth A, 2005, 537: 276–278
- 87 Cooke D W, McClellan K J, Bennett B L, et al. Crystal growth and optical characterization of cerium-doped $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$. J Appl Phys, 2000, 88: 7360–7362
- 88 Loutts G B, Zagumennyi A I, Lavrishchev S V, et al. Czochralski growth and characterization of $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{SiO}_5$ single crystals for scintillators. J Cryst Growth, 1997, 174: 331–336
- 89 Sun C T, Xue D F. Crystal growth and design of sapphire: Experimental and calculation studies of anisotropic crystal growth upon pulling directions. Cryst Growth Des, 2014, 14: 2282–2287
- 90 Yang K, Melcher C L, Koschan M A, et al. Effect of Ca co-doping on the luminescence centers in LSO:Ce single crystals. IEEE Trans Nucl Sci, 2011, 58: 1394–1399
- 91 Kurtsev D, Sidletskiy O, Neicheva S, et al. LGSO:Ce scintillation crystal optimization by thermal treatment. Mater Res Bull, 2014, 52: 25–29
- 92 Bondar V G, Grinyov B V, Katrunov K A, et al. On improvement of scintillation characteristics of Gd_2SiO_5 :Ce crystals by thermal treatment. Nucl Instrum Meth A, 2005, 537: 215–218
- 93 Mengucci P, Andre G, Auffray E, et al. Structural, mechanical and light yield characterisation of heat treated LYSO:Ce single crystals for medical imaging applications. Nucl Instrum Meth A, 2015, 785: 110–116
- 94 Usui T, Shimura N, Kurata Y, et al. Single crystal heat treatment method. US Patent, 0266277A1. 2006
- 95 Kawamura S, Kaneko J H, Higuchi M, et al. Investigation of Ce-doped $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as a scintillator material. Nucl Instrum Meth A, 2007, 583: 356–359
- 96 Voloshyna O, Neicheva S V, Starzhinskiy N G, et al. Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae RETaO_4 (RE = Y, Sc, La, Lu and Gd). Mat Sci Eng B, 2013, 178: 1491–1496
- 97 Yang H J, Peng F, Zhang Q L, et al. A promising high-density scintillator of GdTaO_4 single crystal. CrystEngComm, 2014, 16: 2480–2485
- 98 Peng F, Liu W P, Zhang Q L, et al. Crystal growth, optical and scintillation properties of Nd^{3+} doped GdTaO_4 single crystal. J Cryst Growth, 2014, 406: 31–35
- 99 Wu Y T, Ding D Z, Pan S K, et al. Research on phase transition behavior of lutetium orthoborate LuBO_3 . Phase Transit, 2011, 84: 315–324
- 100 Wu Y T, Ren G H, Ding D Z, et al. Study of the effects of Ga^{3+} co-doping on the $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3$:Ce scintillation crystals. J Cryst Growth, 2012, 341: 46–52
- 101 Wu Y T, Ding D Z, Pan S K, et al. The luminescence and energy transfer in Pr^{3+} – Ce^{3+} co-doped $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3$ crystals. J Lumin, 2012, 132: 251–255
- 102 Gao Y, Yang F, Han W C, et al. Quasi-spherical LuBO_3 nanoparticles: Synthesis, formation, and luminescence properties. Mater Res Bull, 2014, 51: 13–18
- 103 Mikhailin V V, Spassky D A, Kolobanov V N, et al. Luminescence study of the LuBO_3 and LuPO_4 doped with RE^{3+} . Radiat Meas, 2010, 45:307–310
- 104 van Eijk C W E. Inorganic scintillators for thermal neutron detection. Radiat Meas, 2004, 38: 337–342
- 105 Koroleva T S, Kidibaev M M, Nehari A, et al. Ce-doped $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ (Ln=Y, Gd) single crystals fibers grown by micro-pulling down method and luminescence properties. Opt Mater, 2013, 35: 868–874
- 106 杨帆, 潘尚可, 丁栋舟, 等. 中子探测晶体 $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$:Ce 的光谱特性研究. 物理学报, 2011, 60: 113301
- 107 Vistovskyy V, Malyi T, Pushak A, et al. Luminescence and scintillation properties of LuPO_4 -Ce nanoparticles. J Lumin, 2014, 145: 232–236
- 108 Sun C T, Li X X, Wang H, et al. Crystallization-dependent luminescence properties of Ce: LuPO_4 . Inorg Chem, 2016, 55: 2969–2976

Recent advances in rare earth scintillation crystals

XU LanLan^{1,2}, SUN CongTing¹ & XUE DongFeng^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Rare Earth Resources Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Rare earth scintillation crystals act as an important media of radiation detection that could convert high-energy rays or high-energy particles to ultraviolet/visible fluorescence pulse. From the perspective of the periodic table, the rare earth scintillation crystals can be divided into rare earth halide and rare earth oxide compounds. In this review, we summarize the basic scintillation properties and crystallographic structure characteristics of some typical rare earth scintillation crystals. Rare earth ions exhibit excellent luminescent properties due to their unique $4f$ electronic structure. Among the lanthanide ions, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} are chosen as efficient activator ions since they usually show spin- and parity-allowed $5d \rightarrow 4f$ transitions. The $4f$ orbits of rare earth ions are shielded by filled $5s$ and $5p$ shells, while $5d$ orbits are strongly affected by the surrounding without any shielding effect. The scintillation properties are therefore determined by the composition and structure of rare earth scintillation crystals. On the other hand, some rare earth ions, such as Y^{3+} , La^{3+} and Lu^{3+} , are optically inactive, which can be regard as the ideal chemical compositions of matrix materials. An insight into the rare earth scintillation crystals is provided from the view of composition design and bulk crystal growth. We also discuss the patent protection of rare earth scintillation crystals in China. Future prospects of rare earth scintillation crystals have been briefly mentioned.

rare earth elements, scintillation crystals, scintillation mechanisms, crystal growth, patent protection

doi: 10.1360/N092015-00354