

多晶铈掺杂硅酸镧闪烁陶瓷的制备和发光性能

范灵聪, 施 鹰, 谢建军

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 本工作对铈离子掺杂多晶硅酸镧(LSO:Ce)闪烁材料的制备方法进行了系统研究。将 LSO:Ce 前驱体溶胶喷雾干燥后得到了球形 LSO:Ce 前驱粉体, 该前驱粉体在 1000°C 和 1100°C 的温度下煅烧后分别得到了不同晶型的单相 LSO:Ce 球形粉体。显微结构观察显示: 粉体颗粒的平均直径约为 2 μm , 是由几十纳米大小的 LSO:Ce 纳米晶粒堆积而成。A 型球形 LSO:Ce 粉体经 1200°C/80MPa 的放电等离子体烧结(SPS)后获得了平均晶粒尺寸为 1.3 μm , 相对密度高达 99.7% 的 LSO:Ce 闪烁陶瓷。由 A 型球形 LSO:Ce 粉体压制的素坯在 1650°C 的空气气氛下烧结 4 h 后可获得相对密度达 98.6%, 平均晶粒尺寸为 1.6 μm 的 LSO:Ce 陶瓷。该陶瓷经 1650°C/150 MPa 的热等静压(HIP)处理 1 h 后, 获得了相对密度为 99.9% 的半透明 LSO:Ce 闪烁陶瓷, 其平均晶粒尺寸为 1.7 μm , 晶界干净。该 LSO:Ce 陶瓷的光产额可达 28600 photons/MeV, 发光衰减时间为 25 ns。

关 键 词: 硅酸镧; 制备; SPS; HIP; 闪烁陶瓷

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fabrication and Luminescent Property of Polycrystalline Cerium-doped Lutetium Oxyorthosilicate Scintillation Ceramics

FAN Ling-Cong, SHI Ying, XIE Jian-Jun

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Fabrication processing of cerium-doped lutetium oxyorthosilicate ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, LSO:Ce) scintillation materials was systematically investigated in this article. Spherical LSO:Ce precursor powder was fabricated through spray drying from the synthetic LSO:Ce precursor sol. Single-phased LSO:Ce spherical powders with A-type and B-type crystal structure were achieved under the calcining temperature of 1000°C and 1100°C starting from the spherical LSO:Ce precursor powder, respectively. The LSO:Ce powders with the diameter of about 2 μm are solid spherical granules, which are assembled from a set of nano-sized grains. The LSO:Ce ceramics with the average grain size of 1.3 μm were sintered by spark plasma sintering (SPS) under sintering temperature of 1200°C and the applied pressure of 80 MPa starting from fabricated A-type LSO:Ce spherical powder. Relative density of the sintered LSO:Ce ceramics can be attained to 99.7%. The pressureless sintered ceramics with relative density of 98.6% was obtained through pressureless sintering at 1650°C for 4 h in air starting from the green compact dry-pressed from an A-type LSO:Ce spherical powder. The average grain size of the pressureless sintered ceramics is 1.6 μm . After HIPing at 1650°C under an argon atmosphere for 1 h, a translucent LSO:Ce ceramics with clear grain boundary was achieved. The relative density of the HIPed ceramics is 99.9% and its average grain size is 1.7 μm . The light yield of the HIPed LSO:Ce ceramics reaches 28600 photons/MeV and its luminescence decay time is 25 ns.

收稿日期: 2017-07-03; 收到修改稿日期: 2017-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(51172139, 11079026) National Natural Science Foundation of China (51172139, 11079026)

作者简介: 范灵聪(1986-), 男, 讲师. E-mail: lcfan@shu.edu.cn

通讯作者: 施 鹰, 研究员. E-mail: yshi@shu.edu.cn

Key words: lutetium oxyorthosilicate; fabrication; SPS; HIP; scintillation ceramics

铈掺杂硅酸镧($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, LSO:Ce)是一种综合性能优良的高性能闪烁材料,主要应用于核医学成像领域。从其本征特性来看,LSO:Ce的密度高达 7.40 g/cm^3 ,折射率仅为1.81。LSO:Ce的光产额高达 27300 photons/MeV ;闪烁衰减时间仅为 40 ns ;能量分辨率约为9%;发光峰位(420 nm)与PMT敏感区非常匹配。辐照长度为 1.14 cm ;抗辐照硬度高,在辐射剂量为 10^6 拉德(rad)时不会出现损伤,在剂量达 10^8 rad 时表现出微小的损伤。

经过二十多年的研发,LSO:Ce单晶生长技术取得了一定的进展,少数科研机构(如四川压电与声光技术研究所、中国科学院上海硅酸盐所)和公司(圣戈班陶瓷和塑料公司、晶体光子公司)已能生长出大尺寸的单晶^[1],但是由于Ce在LSO中的分凝系数很小(~ 0.22)^[2],造成生长的LSO晶体中 Ce^{3+} 离子分布极不均匀,在晶体底部浓度远高于顶部,以致于底部材料的光输出是顶部的2~5倍,而闪烁衰减时间则从 29 ns 增加到 46 ns ,这样所生长的晶体只有一部分可使用^[3-4]。而能量分辨率的变化则更大,不同实验室所测值均有差异,可从7%变化到17%^[1,5-7]。此外,LSO的熔点高达 2150°C ,如此高的生长温度对生长设备提出了巨大挑战,主要表现在坩埚中的铈特别容易挥发或被熔蚀到熔体中,这不仅增加了生长成本,而且挥发出的铈金颗粒容易进入晶体中形成光散射中心^[8-10]。此外,高温导致保温材料的损耗非常大^[11],也使所生长晶体热应力较大,容易引起晶体开裂。

由于LSO:Ce单晶存在上述问题,尤其是较高的熔点和Ce离子在LSO中分布不均的问题增加了LSO:Ce单晶生产成本。Ce离子在L(Y)SO中分布不均的问题很难得到解决,即使像圣戈班这样知名的晶体生长公司在近年的报道中也表明Ce在LYSO晶体的头部和脚部的分布比例为17:30(通过辉光放电质谱检测)^[4]。这两方面的问题使得LSO:Ce单晶难以完全取代目前PET上广泛应用的BGO单晶。而通过多晶陶瓷途径制备LSO:Ce闪烁体,不但保留了LSO:Ce单晶的优良性能,还极大地降低了生产成本^[12-14],这非常有利于LSO:Ce闪烁体进一步商业化。本工作采用喷雾干燥法制备了球形LSO:Ce粉体,在此基础上采用放电等离子体烧结(SPS)和热等静压(HIP)技术制备了LSO:Ce陶瓷,并对LSO:Ce陶瓷的显微结构、发光和闪烁性能进行了系统研究。

1 实验方法

1.1 球形 LSO:Ce 粉体制备

以 $\text{LuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.99%)、 $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.9%)和正硅酸四乙酯(分析纯)为原料,异丙醇(分析纯)为液相介质,环氧丙烷(分析纯)为反应助剂,采用溶胶-凝胶法制备了分散的溶胶^[15],其中Lu、Ce原子比为200:1。处于搅拌中的液态溶胶被蠕动泵吸入小型实验喷雾干燥机的喷嘴,随后被 0.3 MPa 的空气压入干燥室中,再被同方向 150°C 热空气干燥。干燥后的大颗粒粉体落入干燥室下方的集料瓶中,小颗粒物料则随热空气一起进入旋风分离器后被细颗粒集料瓶所收集。所收集到的细颗粒前驱粉体,在 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 的空气氛下煅烧 2 h 。

1.2 SPS 烧结 LSO:Ce 陶瓷

由于SPS烧结采用高密度脉冲电流直接对模具和粉体颗粒加热,热效率非常高,升降温速率极其迅速,在温度和压力的共同作用下,粉体颗粒的塑性流动显著增加,物质迁移明显变快,根据烧结样品的大小可在几十分钟内就可以完成一炉样品的烧结过程。通常LSO:Ce陶瓷在无压烧结条件下需要在高温下保温数小时才能达到致密^[16],而采用SPS烧结,只需几分钟就能完成致密化过程^[17]。

为了便于脱模和减少陶瓷渗碳,首先将一层喷涂有BN粉体的碳纸垫入石墨模具的内壁,然后在石墨模具中装填 2.5 g LSO:Ce粉体(煅烧温度为 1000°C),最后将模具放置于SPS烧结炉中烧结。在SPS烧结过程中,炉体内气压小于 10 Pa ,在 900°C 以下的升温速率为 85°C/min , 900°C 以上的升温速率为 60°C/min ,烧结温度为 $1150\sim 1350^\circ\text{C}$,最大压力为 80 MPa ,保温时间为 5 min 。

1.3 HIP 烧结 LSO:Ce 陶瓷

通常情况下,HIP烧结通过惰性气体向材料的各个方向上均匀地传递压力,材料中的晶界在高温和高压相互作用下产生滑移,从而使材料晶界处的残余气孔被有效地排出,使材料达到高度致密化。陶瓷相对密度的提高依赖于选择合适的预烧结温度和HIP后处理温度。

陶瓷材料通常需要采用无压烧结排出材料中的开口气孔后再进行HIP烧结。在 1000°C 空气氛下煅烧后获得的LSO:Ce粉体经干压(20 MPa)和冷等静压(200 MPa)后获得相对密度为53%的LSO:Ce素

坯。LSO:Ce 素坯在 1650°C 的空气氛下烧结 4 h 后得到相对密度为 98.6% 的陶瓷, 再将该陶瓷进行 HIP 烧结。烧结程序如下: 在 300°C 以下采用手动升温, 氩气的起始压力为 52 MPa; 300°C 以上采用程序升温, 300 至 900°C 的升温速率为 13°C/min, 随后以 6°C/min 的升温速率达到 1650°C, 气体的压力随温度的升高而增大, 此时的压力为 150 MPa 左右, 在此温度和压力条件下停留 1 h 后随炉冷却。最后将 HIP 烧结后的 LSO:Ce 陶瓷在 1300°C 的空气气氛下退火 4 h 以消除 HIP 烧结过程中由于强还原气氛(石墨发热体和石墨坩埚)导致的氧空位。

1.4 样品表征

采用德国耐驰仪器公司的 STA409PC 型综合热分析仪对 LSO:Ce 前驱粉体进行热重-差热(Thermal Gravity-Differential Scanning Calorimeter, TG-DSC)分析。采用日本理学(Rigaku)的 D/MAX2200V PC 型 X 射线衍射仪采集粉体的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱以分析其物相。以铜靶在 40 kV 电压, 40 mA 电流下产生的 $K\alpha$ 射线照射样品, 连续扫描样品的速度为 $2\theta = 8^\circ/\text{min}$, 2θ 的范围为 10~80°。采用荷兰 Philips 公司的 XL-30 型热场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察粉体和陶瓷的显微结构。为了观察 LSO:Ce 陶瓷的表面形貌, 将陶瓷经过粒度为 0.1 μm 的金刚石抛光膏抛光后在 1350°C 的空气气氛下热腐蚀 4 h。

采用日本岛津制作所(Shimadzu)的 RF-5301PC 型荧光光谱仪测试 LSO:Ce 陶瓷的光致发射(Photo-luminescence Emission, PL)谱和光致激发(Photo-luminescence Excitation, PLE)谱。LSO:Ce 陶瓷的选区阴极射线激发发光(Cathode Luminescence, CL)谱, 采用美国 FEI 公司的 400 FEG 型 SEM 表征, 该 SEM 配备有美国 Gatan 公司的 Mono CL3+ 型 CL 谱表征系统。采用日本日立公司的 U2910 型分光光度计表征 LSO:Ce 陶瓷的直线透过率。在 LSO:Ce 陶瓷及锆酸铋(BGO)单晶样品的光产额表征过程中, 以 ^{137}Cs 为 γ 射线激发源, 采用日本滨松光子学株式会社(Hamamatsu)的 R2059 型 PMT 作为探测器。对于 LSO:Ce 陶瓷门宽(gate)值设为 100 ns, 对于 BGO 单晶的 gate 值设为 500 ns, 两样品都采用同一 PMT 偏压值进行测试。LSO:Ce 陶瓷的发光衰减曲线通过英国爱丁堡仪器公司(Edinburgh Instruments)的 FLSP-920 型多功能稳态/瞬态荧光光谱仪测试。该光谱仪以脉冲氢放电闪光灯作为纳秒级激发光源, 测试范围为 500 ns, 当计数到达 2000 以后测试停止。以上发光和闪烁性能表征均在室温条件下操作。

2 结果与讨论

2.1 差热-热重及物相分析

LSO 存在 A 型和 B 型两种不同晶型结构。其中 A 型 LSO 是一种亚稳相结构^[18-20]。A 型 LSO 空间群为 P21/c, 晶胞参数为 $a=0.8979\text{ nm}$, $b=0.6701\text{ nm}$, $c=0.6592\text{ nm}$, $\beta=104.221^\circ$, 单胞原子数 $Z=4$ ^[18]。A 型 LSO 沿[100]方向的平面原子结构包含有[OLu₄]四面体和[SiO₄]四面体, 它们通过顶角连接成二维网络。在这种结构中, Lu 原子有两种结晶学取向, 其配位数分别为 9 和 7。B 型 LSO 的晶体结构属于 C2/c 空间群, $a=1.4254\text{ nm}$, $b=0.6641\text{ nm}$, $c=1.0241\text{ nm}$, $\beta=122.2^\circ$, 单胞原子数 $Z=8$ ^[21]。在这种结构里, Lu 原子也有两种结晶学取向, 其配位数分别为 7 和 6, 任意标记为 Lu1 和 Lu2, 其中 Lu1 与 5 个[SiO₄]的 O 和 2 个孤立的 O 配位形成多面体, Lu2 与 4 个[SiO₄]的 O 和 2 个孤立的 O 配位形成八面体, [SiO₄]与 [OLu₄]四面体通过共边连接。

喷雾干燥后的 LSO:Ce 前驱粉体以 10°C/min 的升温速率在空气气氛下获得的 TG-DSC 曲线如图 1 所示。TG 曲线表明在 600°C 以下是前驱体的主要失重阶段, 这归因于前驱体中的有机物发生氧化和分解, 可从 DSC 曲线对应温度段的放热峰得到证实, 温度到达 1200°C 时的总质量损失为 27%。一个较平缓的放热峰存在于 DSC 曲线 800 至 1000°C 区间内, 这对应于前驱体晶化。1050°C 处的放热峰来源于 A 型 LSO 向 B 型 LSO 的相变放热。

喷雾干燥后的 LSO:Ce 前驱粉体在 1000°C 和 1100°C 空气氛下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱如图 2 所示。经过 1000°C 煅烧后的产物的物相为单一 A 型 LSO(A-LSO)相^[18], 其衍射峰位置和相对强度与无机晶体衍射数据库(Inorganic Crystal Diffraction

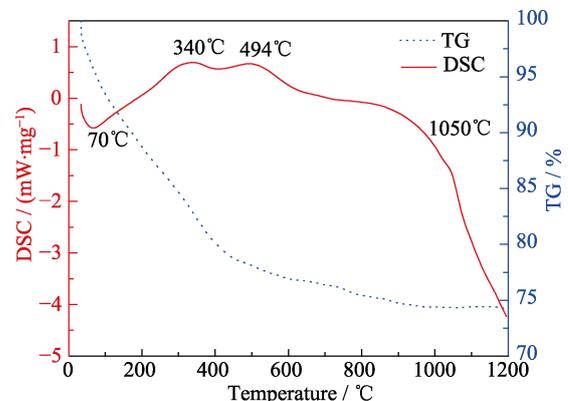


图 1 喷雾干燥后 LSO:Ce 前驱粉体的 TG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DSC curves of the LSO:Ce precursor derived from spray drying

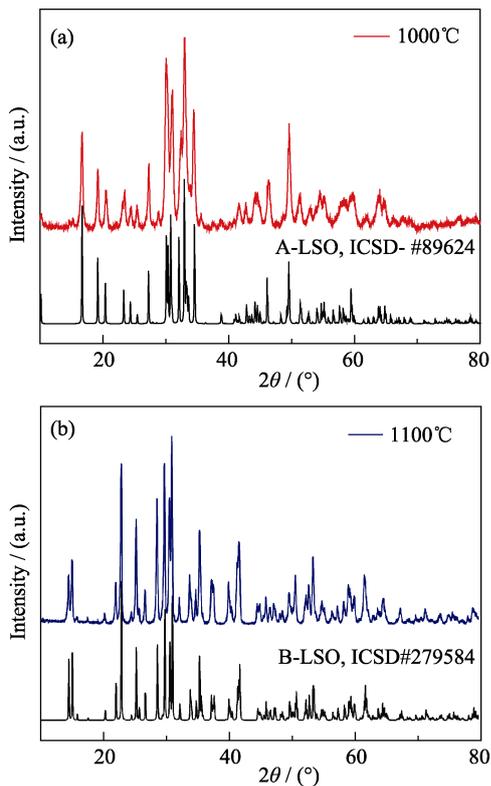


图 2 在(a) 1000 和(b) 1100°C下煅烧的粉体的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the precursors calcined at (a) 1000°C and (b) 1100°C

Database, ICSD)中卡片号为 89624 的卡片完全匹配。而在 1100°C煅烧后的粉体的衍射数据与 ICSD 中 279584 号卡片数据完全吻合, 这表明在该温度下可合成单相 B 型 LSO(B-LSO)粉体。该温度比 Wang 等所报道的 LSO 固相反应温度低 200°C^[22], 也比其他 LSO 液相法制备温度低 100°C^[23]。

2.2 LSO:Ce 粉体形貌

图 3 给出了喷雾干燥法制备的 LSO:Ce 前驱体及其在各温度下煅烧 2 h 后的形貌。图 3(a)为前驱体颗粒的低放大倍率 SEM 照片, 颗粒呈球状, 尺寸分布窄, 分散均匀。图 3(b)中的高放大倍率 SEM 照片表明该前驱粉体是由众多纳米小颗粒构成的, 其单颗粒尺寸约为 2 μm。经过 1000°C煅烧后(图 3(c))得到的粉体粒径仍为 2 μm 左右, 该颗粒是由晶粒尺寸为几十纳米的晶粒组成, 表面光滑。1100°C煅烧后的粉体晶粒尺寸呈现一定长大现象, 这可能是由于粉体相变所致(A 相-LSO 到 B 相-LSO 的相变过程会发生 6.8%的体积膨胀)。在煅烧温度由 1100°C升高至 1300°C过程中, 粉体颗粒仍保持球状, 但粉体颗粒尺寸呈现显著收缩, 这是由于其晶粒之间出现烧结和显著的长大所致, 在 1300°C时晶粒已经长大到 400 nm 左右, 晶粒间烧结现象非常明显, 颗粒尺寸已减小到 1.6 μm 左右。1300°C的 SEM 照片还进

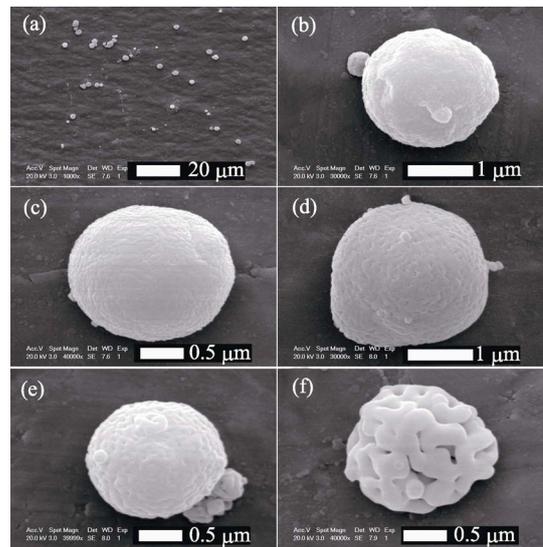


图 3 喷雾干燥法制备的前驱体(a, b)及在(c)1000、(d)1100、(e)1200 和(f)1300°C煅烧后粉体的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of the precursors (a, b) and precursors calcined at (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1200°C and (f) 1300°C

一步表明所合成的球形粉体是由小颗粒密堆积成的实心球形大颗粒。结合 XRD 图谱和 SEM 照片表明 1000°C煅烧的 LSO:Ce 粉体最有利于后续陶瓷烧结。

2.3 LSO:Ce 陶瓷的 SPS 烧结和显微结构

微米级球形粉体在 1150~1350°C 烧结温度 (80 MPa 压力)下得到的 LSO:Ce 陶瓷 SEM 形貌如图 4 所示。在 1150°C的烧结温度下, LSO:Ce 陶瓷晶界处存在大量孤立闭口气孔和少量连口气孔, 其平均晶粒尺寸约为 0.4 μm。在 1200°C的烧结温度下, 陶瓷中的绝大部分气孔被排出, 其平均晶粒尺寸增长至 1.3 μm。当烧结温度提高至 1250°C后, LSO:Ce 陶瓷晶粒进一步长大, 其平均晶粒尺寸增长至 1.6 μm。在烧结温度升高到 1300°C后, 陶瓷晶粒尺寸增至 2.9 μm。由于该烧结条件(1300°C/80 MPa)下晶界迁移速率大于气孔迁移速率, 导致部分残余气孔来不及排出, 在晶粒内形成微气孔, 如图 4(d)所示。在烧结温度进一步提高至 1350°C以后(图 4(e)), 晶界迁移速率也进一步提高, 陶瓷晶粒发生了显著的异常长大, 其平均晶粒尺寸增大至 40 μm 以上, 大球形气孔残留在晶界处, 在断口的晶界处还呈现长裂缝。

图 5 给出了 LSO:Ce 陶瓷的平均晶粒尺寸和气孔率随 SPS 烧结温度的变化规律。在 1200°C所获得的 LSO:Ce 陶瓷具有较小的平均晶粒尺寸和最低的气孔率, 这表明这种微米级球形 LSO:Ce 粉体的最佳 SPS 烧结温度在 1200°C附近。

2.4 LSO:Ce 陶瓷的 HIP 烧结和显微结构

在 1650°C的空气气氛下烧结 4 h 后的 LSO:Ce 陶瓷的表面形貌如图 6(a)所示, 陶瓷中的残余气孔

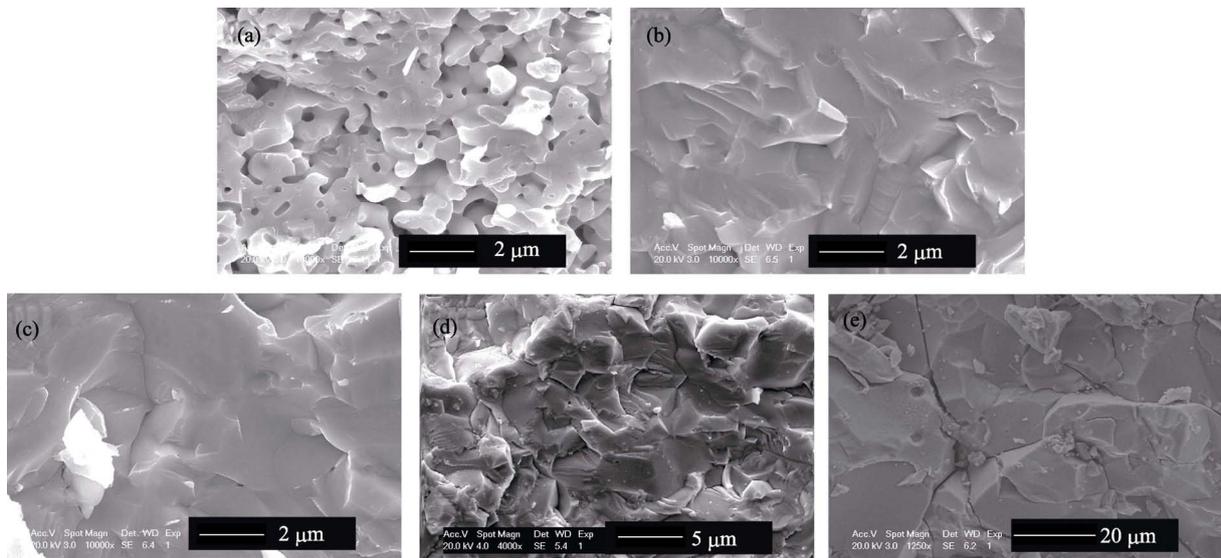


图 4 以微米级球形粉体在(a)1150、(b)1200、(c)1250、(d)1300 和(e)1350°C 温度下 SPS 烧结 5 min 的 LSO:Ce 陶瓷断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of fracture surfaces of LSO:Ce ceramics SPS-sintered at (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C, (d) 1300°C and (e) 1350°C for 5 min from micrometer-sized spherical powders

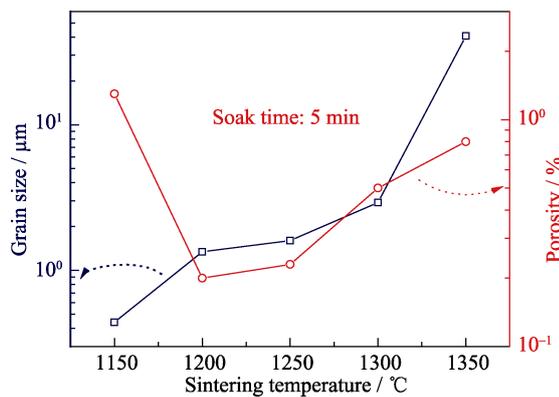


图 5 SPS 烧结温度对 LSO:Ce 陶瓷晶粒尺寸和气孔率的影响
Fig. 5 Dependence of the grain size and the porosity of SPS-sintered LSO:Ce ceramics on the sintering temperature

主要以闭口气孔形式存在, 其平均晶粒尺寸为 1.6 μm, 相对密度达 98.6%, 这样的晶粒尺寸和相对密度有利于后续 HIP 烧结。该 LSO:Ce 陶瓷在 1650°C, 150 MPa 的氩气气氛下烧结 1 h 后, 残余气孔被完全排出, 陶瓷晶界干净, 未观察到气孔和第二相, 平

均晶粒尺寸为 1.7 μm, 如图 6(b)所示。

2.5 LSO:Ce 陶瓷的紫外激发发光特性和闪烁性能

热等静压烧结后的 LSO:Ce 陶瓷的光致激发和发射谱如图 7 所示。在 360 nm 激发下, 发射谱呈现出一个宽发射带, 对应于 Ce³⁺ 的 5d→4f 辐射跃迁。在 406 nm 发射监测波长下, 激发谱呈现三个激发带, 分别位于 265, 300 和 360 nm 处, 它们对应于 Ce³⁺ 的 5d 高能激发态向 5d 第一激发态发生快速无辐射跃迁后, 5d 第一激发态再向 4f 能级跃迁而产生荧光发射。

闪烁材料的发光效率强烈依赖材料的组成及其缺陷浓度。在热压烧结的 YAG:Ce 陶瓷中小晶粒陶瓷(平均晶粒尺寸为 10 μm)的发光强度(¹³⁷Cs 照射)仅能达到大晶粒陶瓷(平均晶粒尺寸为 40 μm)的 22%, Zych 等^[24]认为自由载流子在缺陷位置(晶界)处无辐射跃迁和 Ce 离子发射能级与晶界处的畸变能带相互作用而淬灭, 因此小晶粒陶瓷中具有更多

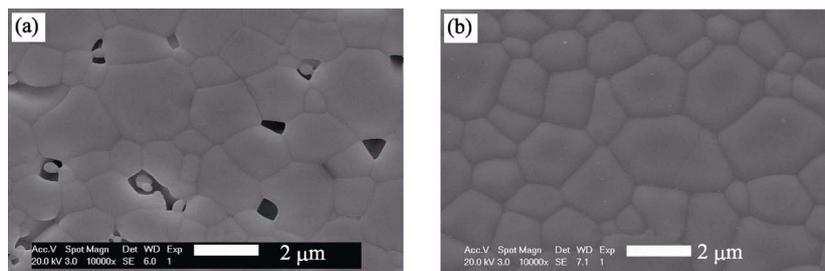


图 6 LSO:Ce 陶瓷在(a)HIP 前和(b)HIP 后的抛光表面形貌

Fig. 6 Polished surface morphologies of LSO:Ce ceramics (a) before and (b) after HIPing

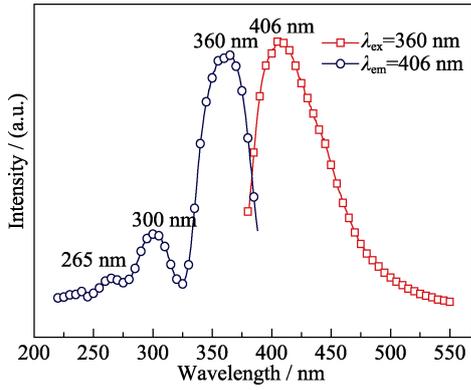


图 7 热等静压 LSO:Ce 陶瓷的光致发射和激发谱
Fig. 7 PL and PLE spectra of the HIPed LSO:Ce ceramics

的晶界会导致发光强度下降。在 10 keV 的电子束激发下, LSO:Ce 陶瓷在 320 至 600 nm 范围内呈现出一个宽发射带。在该陶瓷的粗晶粒区域(晶粒尺寸为 3.7 μm)和细晶区域(平均晶粒尺寸为 0.8 μm)的 CL 发光特征非常一致(发光峰位和强度基本一致), 如图 8 所示。这表明当陶瓷的晶粒尺寸处于 0.8~3.7 μm 范围内, 并且材料组成和缺陷浓度一致的情况下(同一陶瓷样品), LSO:Ce 陶瓷中晶界并不会成为闪烁材料的发光淬灭区域。实际上, 当材料的晶粒尺寸大于 100 nm 后, 处于晶界处的原子比例小于 0.5%, 晶界处晶格畸变导致的缺陷对整个晶粒发光性能的影响也变小, 而晶粒内部的缺陷对材料的发光有更重要的影响。Zych 等^[24]观察到的发光效率随晶粒减小而减小的现象很可能来自于两种不同陶瓷的起始粉体中不同杂质(缺陷)的影响, 而非晶界本身。

图 9 给出了 LSO:Ce 陶瓷热等静压处理后的直线透过率, 其在 420 nm(发光峰位中心)处的直线透过率数值为 1.4%。图 9 中的插图表明该 LSO:Ce 闪烁陶瓷呈现出良好的光学半透明性。对于这样高致

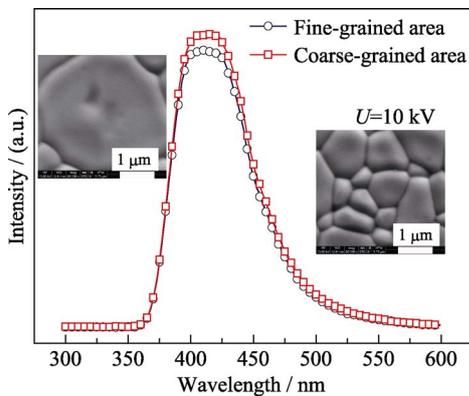


图 8 热等静压 LSO:Ce 陶瓷在阴极射线激发下的发射光谱, 插图为相应的粗晶粒区和细晶粒区形貌
Fig. 8 CL spectra of the HIPed LSO:Ce ceramics
Insets are the morphologies of the respective coarse-grained and fine-grained area

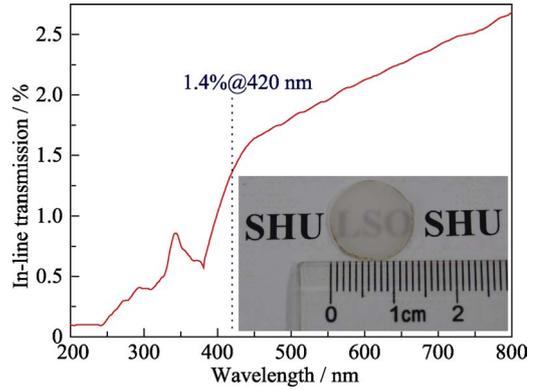


图 9 热等静压 LSO:Ce 陶瓷的直线透过率曲线, 插图为该陶瓷的实物照片
Fig. 9 In-line transmittance curve of the HIPed LSO:Ce ceramics
Inset is photograph of the HIPed ceramics

密的单相 LSO:Ce 陶瓷, 其较低的透过率数值与 LSO 单斜晶系结构密切相关。从 LSO 的折射率数据来看, *a* 轴方向和 *c* 轴方向上 LSO 的折射率差值高达 0.028, 这势必造成入射光通过晶粒随机取向的多晶材料时引起强烈散射从而严重降低入射方向上的透射光强度^[25-26]。

BGO 单晶的闪烁发光来源于 Bi³⁺本征发光, 且抗辐照硬度高, 闪烁发光性能稳定, 室温下的光产额为 8500~9000 ph/MeV, 可作为闪烁材料光产额测试中的标准样品。在考虑 PMT 对 LSO:Ce 和 BGO 的不同探测效率的情况下^[27], 通过比较 LSO:Ce 陶瓷和 BGO 单晶各自的 ¹³⁷Cs 能谱图(图 10)道数可以计算出 LSO:Ce 陶瓷的光产额为 28600 ph/MeV。

在 360 nm 激发和 406 nm 的发射监测波长下, LSO:Ce 陶瓷的发光衰减曲线如图 11 所示, 通过单指数拟合表明该陶瓷的发光衰减时间为 25 ns。LSO:Ce 单晶的发光衰减时间在 30 ns 左右^[7], 本实验测得的值仍比其低 5 ns, 这是由于陶瓷中缺陷浓

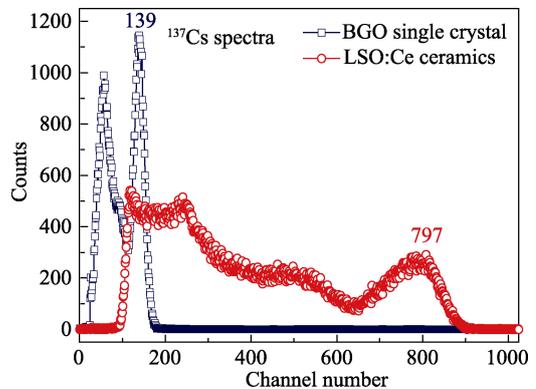


图 10 热等静压 LSO:Ce 陶瓷和 BGO 单晶的 ¹³⁷Cs 能谱图
Fig. 10 ¹³⁷Cs spectra of the HIPed LSO:Ce ceramics and BGO single crystal

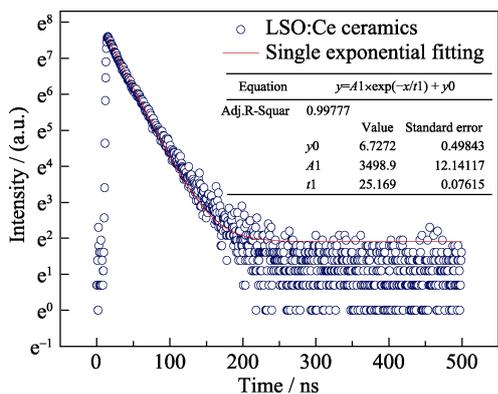


图 11 热等静压 LSO:Ce 陶瓷的发光衰减曲线($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm, $\lambda_{\text{em}}=406$ nm)

Fig. 11 Luminescence decay curve of the HIPed LSO:Ce ceramics ($\lambda_{\text{ex}}=360$ nm, $\lambda_{\text{em}}=406$ nm)

度高于 LSO:Ce 单晶所致, 处于激发态的 Ce^{3+} 向缺陷传递能量而发生无辐射跃迁, 且无辐射跃迁过程快于辐射跃迁过程, 缺陷浓度高会导致发光衰减时间缩短。但是由于陶瓷中 Ce^{3+} 相对于 Lu^{3+} 的掺杂浓度 (0.5%) 远高于其单晶材料 (由于分凝系数限制, LSO:Ce 单晶中 Ce^{3+} 的掺杂浓度通常低于 0.2%), 在不发生浓度淬灭的范围内, 较高的 Ce^{3+} 掺杂浓度会提高 LSO:Ce 陶瓷的发光强度和光产额, 抵消或者部分抵消由缺陷导致的发光淬灭效应。

3 结论

1) 在溶胶-凝胶法制备溶胶的基础上, 采用喷雾干燥法制备了单分散的 LSO:Ce 球形前驱粉体, 在 1000°C 和 1100°C 的煅烧温度下分别合成了不同结构的 A 型 LSO 和 B 型 LSO 单相粉体。

2) 以 A 型 LSO 粉体为原料, 采用 SPS 烧结技术在 1200°C , 80 MPa 的条件下保温 5 min 获得相对密度高达 99.7% 的 LSO:Ce 陶瓷, 其平均晶粒尺寸为 $1.3 \mu\text{m}$ 。

3) A 型球形粉体在 1650°C 的空气气氛下烧结 4 h 后获得了相对密度为 98.6%, 平均晶粒尺寸为 $1.6 \mu\text{m}$ 的 LSO:Ce 陶瓷。该陶瓷在 $1650^\circ\text{C}/150$ MPa 的氩气气氛下经热等静压 (HIP) 处理 1 h 后, 获得了相对密度高达 99.9% 的 LSO:Ce 半透明陶瓷, 其晶粒尺寸约为 $1.7 \mu\text{m}$, 晶界干净。该陶瓷的光产额为 28600 ph/MeV, 发光衰减时间为 25 ns。

参考文献:

[1] ZHU R Y Quality of Long LSO/LYSO Crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, **404(1)**: 012026.

- [2] MELCHER C L, SCHWEITZER J S. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1992, **39(4)**: 502–505.
- [3] MELCHER C L, SCHMAND M, ERIKSSON M, *et al.* Scintillation properties of LSO:Ce boules. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2000, **47(3)**: 965–968.
- [4] BLAHUTA S, BESSI RE A, VIANA B, *et al.* Evidence and consequences of Ce in LYSO Ce, Ca and LYSO Ce, Mg single crystals for medical imaging applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, **60(4)**: 3134–3141.
- [5] MAO R, WU C, DAI L E, *et al.* Crystal growth and scintillation properties of LSO and LYSO crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **368**: 97–100.
- [6] YAN C, ZHAO G, HANG Y, *et al.* Comparison of cerium-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Lu_2SiO_5 scintillators. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **281(2/3/4)**: 411–415.
- [7] REN G, QIN L, LU S, *et al.* Scintillation characteristics of lutetium oxyorthosilicate (Lu_2SiO_5 :Ce) crystals doped with cerium ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2004, **531(3)**: 560–565.
- [8] FARHI H, LEBBOU K, BELKAHLA S, *et al.* Fiber single crystal growth by LHPG technique and optical characterization of Ce^{3+} -doped Lu_2SiO_5 . *Optical Materials*. 2008, **30(9)**: 1461–1467.
- [9] REN G, QIN L, LI H, *et al.* Investigation on defects in Lu_2SiO_5 :Ce crystals grown by Czochralski method. *Crystal Research and Technology*, 2006, **41(2)**: 163–167.
- [10] QIN L, REN G, LI H, *et al.* Main problems in the growth of Lu_2SiO_5 :Ce scintillation crystals. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, **32(11)**: 1361–1366.
- [11] 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. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **174**: 331–336.
- [12] LEMPICKI A, BRECHER C, LINGERTAT H, *et al.* A ceramic version of the LSO scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, **55(3)**: 1148–1151.
- [13] WANG Y, LOEF E V, RHODES W H, *et al.* Lu_2SiO_5 :Ce optical ceramic scintillator for PET. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56(3)**: 887–891.
- [14] XIE J, SHI Y, FAN L, *et al.* Microstructure and luminescent properties of Ce: Lu_2SiO_5 ceramic scintillator by spark plasma sintering. *Optical Materials*, 2013, **35(4)**: 744–747.
- [15] XIE J, LIN T, SHI Y, *et al.* Luminescence properties of nano-sized Lu_2SiO_5 :Ce phosphors prepared by Sol-Gel method. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38(10)**: 1931–1936.
- [16] FAN L, SHI Y, XU J, *et al.* Consolidation of translucent Ce^{3+} -doped Lu_2SiO_5 scintillation ceramics by pressureless sintering. *Journal of Materials Research*, 2014, **29(19)**: 2252–2259.
- [17] LIN T, XU Z B, DENG L Y, *et al.* Spark plasma sintering of Ce^{3+} : Lu_2SiO_5 scintillation ceramics and its luminescent characteristics. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(11)**: 1210–1214.
- [18] LLER-BUNZ H M, SCHLEID T. On the oxide silicates $\text{M}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ of the heavy lanthanides (M = Dy-Lu) with the A-type structure.

- Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1999, **625**(4): 613–618.
- [19] ZHU J, GU M, LIU X, *et al.* Phase transition and elastic and optical properties of Lu_2SiO_5 . *Optical Materials*, 2013, **35**(9): 1659–1663.
- [20] FAN L, SHI Y, WU Y, *et al.* Crystal structure dependence of luminescence properties of Ce-doped lutetium oxyorthosilicate powder. *Journal of Luminescence*, 2017, **190**: 504–510.
- [21] GUSTAFSSON T, KLINTENBERG M, DERENZO S E, *et al.* Lu_2SiO_5 by single-crystal X-ray and neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 2001, **57**(6): 668–669.
- [22] WANG Y, HE Q, CHU B. Synthesis and characterization of Ce-doped Lu_2SiO_5 powders by the solid-state reaction with Li_2SO_4 flux. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **479**(1/2): 704–706.
- [23] MANSUY C, MAHIOU R, NEDELEC J M. A new Sol-Gel route to Lu_2SiO_5 (LSO) scintillator: powders and thin films. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(17): 3242–3244.
- [24] ZYCH E, BRECHER C, WOJTOWICZ A J, *et al.* Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials. *Journal of Luminescence*, 1997, **75**(3): 193–203.
- [25] FAN L, JIANG M, LIN D, *et al.* Densification of cerium-doped lutetium oxyorthosilicate scintillation ceramics by hot isostatic pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **720**: 161–168.
- [26] ROY S, LINGERTAT H, BRECHER C, *et al.* Optical properties of anisotropic polycrystalline Ce^{3+} activated LSO. *Optical Materials*, 2012, **35**(5): 827–832.
- [27] CHEN J, MAO R, ZHANG L, *et al.* Large size LSO and LYSO crystals for future high energy physics experiments. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2007, **54**(3): 718–724.

我与严东生先生



我有幸在 1992 年年底成为严先生的博士研究生。在我攻读博士期间，我每次呈递给严先生的工作报告和论文草稿在不长的时间内都反馈到我手里，让我感激不已的是，严先生在百忙之中对我的拙作每次都倾注心血认真修改，大到研究方向的把握，小到实验数据的处理拟合，都力求完美。对于英语文字和语法表达的修改和润色，更是达到了其他老师难以企及的高度，直到现在我还把严先生修改过的两篇英文论文手稿珍藏在书柜里，时时用来激励和鞭策自己。他身体力行，大力推进科研与服务于应用需求，积极推进上硅所科研工作服务于宝钢的产业需求，在 1999 年北京的 IUMRS99 学术会议上他还饶有兴致地和我讨论高温钢水条件下陶瓷部件的可靠性。

先生淡泊名利、虚怀若谷的高尚人格，严谨求实、精益求精的工作态度，值得我永远学习。我当永远铭记先生“持之以恒，推陈出新”的教诲，在科研教学的道路上不断砥砺前行，才能不辜负严先生多年的教诲和殷切期望。

施鹰