

籽晶保护条件下铈掺杂溴化镧晶体生长及其性能

张志城, 方声浩

(中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002)

[摘要] 为定向生长出铈掺杂溴化镧($\text{LaBr}_3:\text{Ce}$)晶体, 改进了坩埚下降法, 并在籽晶接种过程引进冷却气体的保护装置。生长出的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体在 ^{137}Cs 放射源辐照下, 其能量分辨率为3.08%, 衰减时间为20.1 ns。采用多通道DRS4采集系统, 以XP20D0型光电倍增管耦合 $\Phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 溴化镧器件作为开始道探测器, H8500型光电倍增管耦合 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列作为被测停止道探测器, 放射源为 ^{22}Na (511 keV)。制备了 6×6 的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列, 单根晶体条的尺寸为 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 。利用数字化波形分析法, 获得阵列的清晰二维散点图和一维位置谱, 阵列 x 和 y 方向的位置分辨率分别为1.01 mm和0.89 mm。制备出的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体具有优异的能量分辨率和位置分辨率, 可以应用于PET等医学成像技术领域。

[关键词] 溴化镧; 能量分辨率; 阵列; 二维散点图; 位置分辨率

[中图分类号] O 78

Growth of Ce^{3+} -Doped LaBr_3 with Protected-Seed and Its Scintillation Properties

ZHANG Zhicheng, FANG Shenghao

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, CAS, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Ce^{3+} -doped LaBr_3 crystals were grown by a modified Bridgman technique with selective-seed, which was protected under cool gas. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ scintillator has an FWHM energy resolution of 3.08% and a decay time of 20.1 ns under γ -ray excitation of ^{137}Cs radioactive source. A 6×6 array of LaBr_3 scintillator pixels was developed with a pixel size of $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 15\text{ mm}$. A multi-channels DRS4 board system was used to process signals from a pair of detectors with XP20D0 PMT coupled with a $\Phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ scintillator as START Channel, and H8500 PMT coupled with a $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ scintillators array as tested STOP Channel, which were placed apart from a ^{22}Na source for 511 keV γ -ray. The results based on analysis of digital waveform methods show that the DRS4 system has clear black scattered points on two-dimensional crystal scatter image. While the one-dimensional position images show that the position resolutions are 1.01 mm and 0.89 mm, in x and y directions respectively. The excellent energy resolution and position resolution properties of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ samples, indicate that it can be used in the nuclear image technique such as PET data acquisition system.

Keywords: LaBr_3 ; energy resolution; array; two-dimensional scatter image; position resolution

[收稿日期] 2021-12-01

[基金项目] 中国科学院 STS 行动计划项目(KFJ-STZ-ZDTP-085); 国家自然科学基金项目(12075248)

[作者简介] 张志城(1981—), 男, 高级工程师, 从事光电功能材料及器件的研发与产业化研究。E-mail: zhichengzhang@fjirsm.ac.cn

0 引言

当前,在各种射线的高精度探测、快速图像重建等领域对闪烁晶体的综合性能提出了更高的要求,即高时间分辨、高能量分辨、高光产额和低成本等。掺铈溴化镧晶体 ($\text{LaBr}_3:\text{Ce}$) 是业内公认的第三代闪烁晶体,具有光产额高 ($\sim 63000 \text{ ph/MeV}$)、衰减时间常数小 ($\sim 16 \text{ ns}$)、能量分辨率高 ($\sim 3.0\%$)、时间分辨性能好 ($\sim 200 \text{ ps}$) 等特点,可以满足核物理实验和核影像成像探测器的需求^[1-3]。 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体生长非常困难,且工程化生产成本高造成价格高昂,严重制约其发展。研究高性能 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的可控生长及其闪烁性能,有助于快速、准确地诊断疾病,提升我国核科学技术及其应用的自主创新能力。

$\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体极难生长。一是由于其生长原料——溴化镧和溴化铈,都非常容易与水和氧反应,导致晶体出现杂质、开裂甚至不透明等问题^[4-5];二是由于溴化镧具有明显的热膨胀各项异性,a 轴的热膨胀系数为 c 轴的 3.8 倍,(100) 面是晶体的解理面,导致晶体在生长过程中极易开裂^[6]。法国圣戈班公司通过坩埚下降法实现了 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的商业化,但是由于工程化技术没有完全突破,使得生产成本高且晶体生长成品率低,因而其晶体价格非常昂贵,同时其大口径器件对我国实行严格禁运。2008 年,美国辐射探测公司报道生长出 2 英寸溴化镧晶体,但是后续没有规模化的量产^[4]。宁波大学陈红兵工作小组报道了在非真空条件下用坩埚下降法生长 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体,但是晶体质量尚有改进空间^[5]。目前,国内外主流的方法是将原料真空封装在石英安瓿中,用坩埚下降法来生长 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体^[4-8],其中又分为籽晶定向生长和无籽晶自发成核生长两种。自发成核生长技术简单方便,特别是对于溴化镧这类对水氧非常敏感型的晶体。史宏声等^[7]利用了不同生长速度获得溴化镧晶体的特定方向择优生长。自发成核技术对石英安瓿的特殊设计要求,以及晶体的开裂和成品率仍是一个值得关注的问题。对大尺寸 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体商业化而言,定向生长技术仍然是首选,有利于晶体生长的可控性、重复性。性能研究方面,北京师范大学迟林翔等^[9]研究了国产 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的闪烁性能,其能量分辨率为 3.3% (662 keV 的¹³⁷Cs 放射源),发光衰减时间为 21 ns。由于采用的是两块 $\Phi 30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱形器件,文献 [9] 报道了样品的时间分辨能力,但缺乏阵列器件成像性能方面的研究。

本文拟采用定向籽晶法生长 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体,特别地在籽晶接种过程中引进籽晶保护装置^[10-11],以便精确控制籽晶熔接情况,并通过压缩空气冷却保护籽晶来实现籽晶生长的可控生长,提高晶体生长成品率与晶体质量,降低成本。

1 实验方法

1.1 铈掺杂溴化镧晶体生长

以溴化镧为籽晶,用坩埚下降法生长铈掺杂溴化镧晶体。先把定向好的籽晶装入石英安瓿的籽晶槽中,再将按一定比例混合均匀的高纯无水溴化镧 (99.99%) 和溴化铈 (99.99%) 原料装入石英安瓿内。所有操作均在高纯氮气保护的手套箱内进行,水氧指标控制在 1×10^{-6} 以内以保护原料免受水氧的污染。将装好原料的石英安瓿隔绝水氧快速转移到真空封装系统上,抽空气直至 10^{-4} Pa 高真空,再用氢氧焰密封石英安瓿备用。

将石英安瓿的籽晶槽安放在籽晶保护器的中心,放置在坩埚下降炉的高温炉区位置,由籽晶保护装置的输气管通入压缩空气冷却保护籽晶;然后开始加热,使原料熔化而籽晶上端轻微熔化,同时设置晶体生长炉的程序,使坩埚连同籽晶保护器一起从上方的高温炉区缓慢往下方的低温炉区下降,坩埚内的熔体从籽晶与熔体的熔接处往熔体的方向开始生长成单晶,直至所有熔体结晶成单晶;控制加热器的功率,晶体退火降温直至室温,晶体生长过程完成。其原理与步骤详见文献 [10-11]。

1.2 溴化镧器件的封装测试

$\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体,均是在矿物油保护下隔绝水氧切割、研磨、抛光处理后封装成器件,封装是在

水氧指标小于 1×10^{-6} 的高纯氮气保护的手套箱内进行。将生长的晶体毛坯, 加工成圆柱状器件, 在手套箱内操作密封在铝盒中待测。出光石英窗口片与晶体之间采用折射率与之匹配的光学材料耦合, 晶体其余各面则采用高漫反射的聚四氟乙烯薄膜包裹, 减少光损耗。测试器件的能量分辨率和衰减时间等闪烁性能。

1.3 溴化镧阵列器件的封装测试

将溴化镧晶体加工成细长长方体, 拼成 6×6 的阵列, 单根晶体条的尺寸为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$, 晶体条之间采用3M公司的ESR膜隔开以阻止光的串扰。采用中国科学院近代物理研究所研制的多通道DRS4系统, 获得晶体的位置映射图和一维位置谱^[12]。以XP20D0型光电倍增管耦合 $\Phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 溴化镧器件作为开始道探测器, 以滨松H8500型光电倍增管耦合 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列作为被测停止道探测器, 放射源为 ^{22}Na ^[12-15]。

2 结果与分析

2.1 溴化镧器件的闪烁性能

采用多道能谱采集与分析系统, 在 ^{137}Cs 放射源作用下, 测试 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的脉冲高度谱, 器件与滨松R6231型光电倍增管(PMT)耦合。从脉冲高度谱全能峰的半峰高宽(FWHM)与峰位值的比值可以得到样品的能量分辨率 R , 而样品的相对光输出从脉冲高度谱全能峰对应道址(channel number)的比值得到。图1是1英寸($\Phi 25.4 \text{ mm} \times 25.4 \text{ mm}$) $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的实物图, 图2是其脉冲高度谱, 对应的能量分辨率 $R = 3.08\%$, 说明 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体有很好的能量分辨率。Kurosawa等^[13]采用圣戈班公司商业化的1.5英寸器件, 同样采用滨松R6231型的PMT, 得到 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的能量分辨率为 $3.10\% \sim 3.25\%$, 与研究的微小差异可能和器件尺寸、晶体本身质量的差异有关。



图1 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体
Fig.1 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ crystal

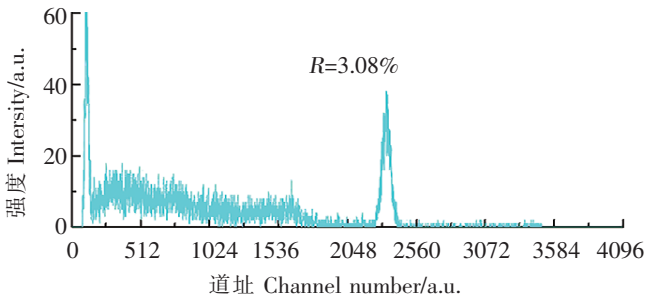


图2 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体脉冲高度谱
Fig.2 Pulse height spectra of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ crystal

样品衰减时间用闪烁晶体衰减时间谱仪测定, 光电倍增管型号为XP2020Q。表1列出不同厚度(直径均为 25.4 mm)的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 样品闪烁性能, 其相对光输出是以厚度 25.4 mm 的样品为基准, 封装和测试等其他条件相同。从表1可知, 不同厚度的样品间, 能量分辨率和相对光输出差异小, 生长的晶体质量一致性好。样品的衰减时间, 则随着厚度的增大略有增大, 这是由于光在不同厚度的样品中的传播路径不同等引起, 这种影响在 LaBr_3 和LSO样品中都存在^[14,16]。表1显示不

表1 不同厚度 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 样品的闪烁性能
Tab.1 Scintillation properties of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ sample with different thickness

样品 Sample No.	样品厚度 Thickness of sample/mm	能量分辨率 FWHM energy resolution (662keV)/%	相对光输出 Relative light output/%	衰减时间 Decay time /ns
$\text{LaBr}_3-1\#$	5	3.24	98.7	17.1
$\text{LaBr}_3-2\#$	10	3.19	99.1	18.2
$\text{LaBr}_3-3\#$	15	3.12	99.1	19.2
$\text{LaBr}_3-4\#$	20	3.14	99.5	19.8
$\text{LaBr}_3-5\#$	25.4	3.08	100	20.1

同厚度的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 样品均有优异的快衰减性能，不过后续的应用方面应该考虑厚度的影响。

2.2 溴化镧阵列器件的成像性能

利用中国科学院近代物理研究所研制的多通道 DRS4 采集板，对探测器的原始信号进行数字化采集，利用数字化波形分析法对采集到的数据进行处理，获得反应事件作用位置的晶体位置映射图和一维位置谱，研究了阵列的位置分辨率。

2.2.1 阵列二维散点图与实物对比

图 3 是 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列实物图，图 4 是采用 DRS4 系统获得的晶体位置映射图，即 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列二维散点图。由图 4 可以很清晰地分辨出黑色散点且易于分割，和实物图有很好的对应关系，其中心区域和边缘区域均有很好的位置分辨能力。可以满足 PET 数据采集系统的要求。清晰分隔的散点图，是由 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体优异能量分辨率与时间分辨率的闪烁性能决定的。边缘区域位置分辨优于文献 [12–13]，可能是由于本研究的阵列外围包裹了聚四氟乙烯材料的缘故，这对以后优化阵列器件的封装测试有一定的参考价值。

2.2.2 阵列一维位置谱

从 DRS4 系统获得阵列水平 x 方向和垂直 y 方向的一维位置谱，如图 5 所示。对 x 和 y 方向的一维位置谱进行拟合，结合晶体的尺寸可以获得探头的位置分辨率，分别为 1.01 mm 和 0.89 mm。

从一维位置谱上可以直观看出 y 方向的对称性和一致性好于 x 方向。此外， x 和 y 方向一维位置谱的平均峰谷比大于 5，可以获得对比度明显的图像。Kuhn 等^[14]用六角排列 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列，其平均峰谷比为 2.9，二维散点图清晰度有所降低，这可能与阵列排列方式、隔光材料的效果以及晶体能量分辨率的差异有关。

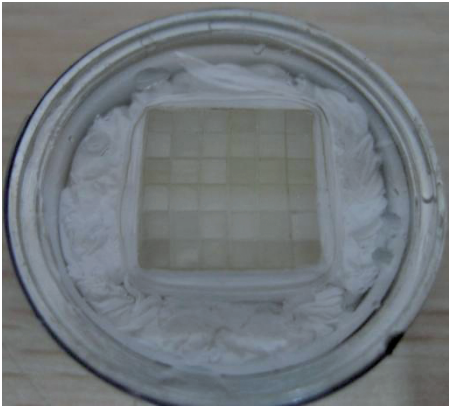


图 3 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列

Fig.3 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ array

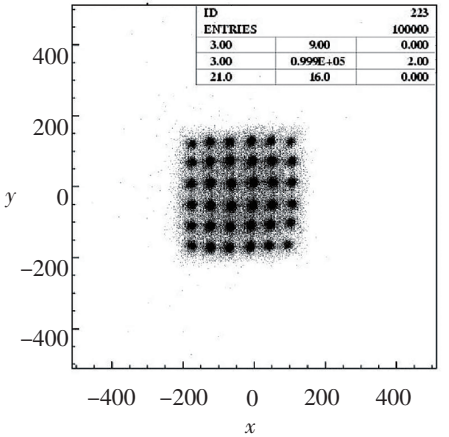


图 4 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列二维散点图

Fig.4 Two-dimensional scatter image of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ array

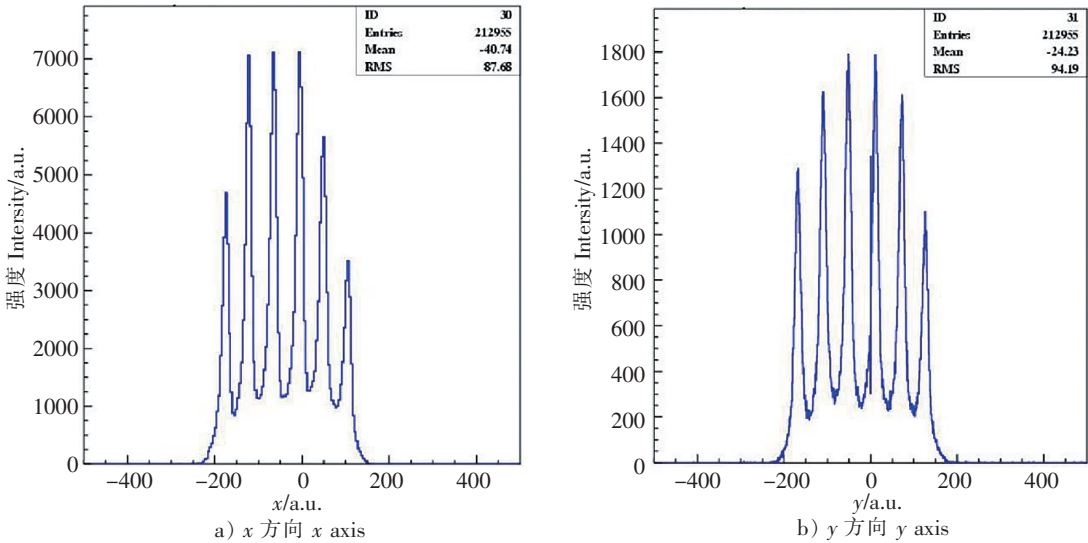


图 5 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列一维位置谱

Fig.5 One-dimensional position images of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ array for x axis and y axis

3 结论

本研究采用籽晶保护的坩埚下降法定向生长 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体,研究了晶体的闪烁性能与成像特性,发现在 662 keV 的 ^{137}Cs 放射源辐照下, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体能量分辨率为 3.08%, 衰减时间为 20.1 ns。制备了 6×6 的 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 阵列,采用 DRS4 系统测试,得到清晰的二维散点图,由此有望提高 PET 数据采集系统的精确度;得到的一维位置谱,平均峰谷比大于 5,阵列 x 和 y 方向的位置分辨率分别为 1.01 mm 和 0.89 mm。

高质量 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的生长,有助于获得优异的能量分辨率和位置分辨率,可以应用于 PET 等医学成像技术领域。对于更大尺寸 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体的生长,器件闪烁性能更深入的研究,以及在 DRS4 开发中引入 TOF 信息,得到更高精度的 PET 数据,将在后续的工作中进一步研究。

[参考文献]

- [1] LOEF E V D, DORENBOS P, EIJK C W E, et al. High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaBr_3 [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79: 1573-1575. DOI:10.1063/1.1385342.
- [2] LECOQ P, KORZHIK M. New inorganic scintillation materials development for medical imaging [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2002, 49 (4): 1651-1654. DOI:10.1109/TNS.2002.801487
- [3] LEWELLEN T K. Recent developments in PET detector technology [J]. Physics in Medicine and Biology, 2008, 53: R287-R317. DOI: 10.1063/1.43497.
- [4] HIGGINS W M, CHURILLOV A, LOEF E V D, et al. Crystal growth of large diameter $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ and CeBr_3 [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310: 2085-2089. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2007.12.041.
- [5] CHEN H B, ZHOU C Y, YANG P Z, et al. Growth of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ single crystal by vertical Bridgman process in non-vacuum atmosphere [J]. Crystal Growth & Design, 2006, 6(4): 809-811. DOI:10.1021/cg050358c.
- [6] DOTY F P, MCGREGOR D, HARRISON M, et al. Structure and properties of lanthanide halides [J]. Proc of SPIE, 2007, 6707: 670705. DOI:10.1117/12.740849.
- [7] SHI H S, QIN L S, CHAI W X, et al. The $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ crystal growth by self-seeding Bridgman technique and its scintillation properties [J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(10): 4433-4436. DOI:10.1021/cg100557e.
- [8] 张明荣,张春生,桂强,等. 直径 2 英寸氯化铈掺杂溴化镧晶体制备与闪烁性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 4: 616-619. DOI:CNKI:SUN:RGJT.0.2013-04-016.
- [9] 迟林翔,徐炯辉,刘军辉,等. 国产 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 晶体性能表征 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2015, 51 (2): 136-139. DOI:10.3969/j.issn.2095-2457.2015.14.191.
- [10] 魏建德,方声浩,张志城,等. 利用全封闭式坩埚制备溴化镧晶体的方法: 107268068B [P]. 2018-07-06.
- [11] 张志城,魏建德,方声浩,等. 用于布里奇曼晶体生长炉中的籽晶保护装置: 206337324U [P]. 2017-07-18.
- [12] 杜成名,陈金达,杨海波,等. DRS4 在 PET 上的应用研究 [J]. 核电子学与探测技术, 35(6): 577-580. DOI: JournalArticle/5b3c1026c095d70f00a39214.
- [13] KUROSAWA S, KUBO H, HATTORI K, et al. Development of an 8×8 array of $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ scintillator pixels for a gaseous Compton gamma-ray camera [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2010, 623: 249-251. DOI: 10.1016/j.nima.2010.02.211.
- [14] KUHN A, SURTI S, KARP J S, et al. Design of a lanthanum bromide detector for TOF PET [J]. Nuclear Science Symposium Conference Record, 2003, 3: 1953-1957. DOI:10.1109/NSSMIC.2003.1352262.
- [15] ALDAWOOD S, CASTELHANO I, GERNHÄUSER R, et al. Comparative characterization study of a $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ scintillation crystal in two surface wrapping scenarios: absorptive and reflective [J]. Frontiers in Oncology, 2015, 5: 1-9. DOI: 10.3389/fonc.2015.00270.
- [16] MOSES W W, DERENZO S E. Prospects for time-of-flight PET using LSO scintillator [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1999, 46: 474-478. DOI:10.1109/23.775565.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄振坤)