

# 稀土离子掺杂 $Gd_2O_2S$ 闪烁陶瓷的研究进展

李江<sup>1</sup>, 丁继扬<sup>1,2</sup>, 黄新友<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201899; 2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 稀土离子掺杂  $Gd_2O_2S$  闪烁陶瓷是 20 世纪 80 年代以后发展的硫氧化物闪烁体。高密度和高热中子吸收截面的  $Gd_2O_2S$  基质具有高的 X 射线和热中子阻止能力, 稀土离子( $Pr^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 等)的掺杂使其表现出快衰减或高光产额等特性, 在闪烁领域的应用中占据着重要地位。硫氧化物的组分控制一直是其合成过程中需要解决的关键问题,  $Gd_2O_2S$  材料的高熔点和 S 元素挥发严重的问题, 限制了高光学质量和优良闪烁性能单晶的制备, 因此陶瓷是  $Gd_2O_2S$  闪烁体的主要应用形式。颗粒小、粒径分布窄且低团聚的纯相  $Gd_2O_2S$  粉体是高质量闪烁陶瓷烧结的关键, 单纯提高烧结温度制备的  $Gd_2O_2S$  闪烁陶瓷会产生大量的硫空位和氧空位, 降低材料的闪烁性能。制备  $Gd_2O_2S$  闪烁陶瓷通常需要压力辅助烧结, 这种苛刻的制备条件提高了生产成本。本文介绍了闪烁体的闪烁机理及研究概况, 着重综述了  $Gd_2O_2S$  闪烁陶瓷的制备工艺、缺陷的解决方法以及在中子成像和医学 X-CT 领域的研究现状及应用情况, 最后对全文进行总结并对  $Gd_2O_2S$  闪烁陶瓷发展前景进行了展望。

**关键词:**  $Gd_2O_2S$  闪烁陶瓷; 可控制备; 缺陷控制; 中子成像; 医学 X-CT; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Rare Earth Doped $Gd_2O_2S$ Scintillation Ceramics

LI Jiang<sup>1</sup>, DING Jiyang<sup>1,2</sup>, HUANG Xinyou<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Transparent Opto-Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Rare earth ions doped  $Gd_2O_2S$  scintillators are a new type of oxysulfide scintillators, which have been developed since 1980s. The  $Gd_2O_2S$  matrix with cross section of high density and high thermal neutron absorption has high X ray and thermal neutron stopping capacity. The doping of different rare earth ions ( $Pr^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ , etc.) shows fast decay or high light yield, which plays a very important role in application of scintillation. Composition control of oxysulfide is always a key problem to be solved in the synthesis process. However, the high melting point of  $Gd_2O_2S$  material and the serious volatilization of sulfur restrict the preparation of  $Gd_2O_2S$  single crystals with high optical quality and excellent scintillation performance. Ceramic is the main application form of  $Gd_2O_2S$  scintillation material. Its pure phase  $Gd_2O_2S$  phosphors with small particle size, narrow particle size distribution and low agglomeration are the key to sintering high quality scintillation ceramics. These ceramics prepared by simply increasing the sintering temperature produce a large number of sulfur vacancies and oxygen vacancies, decreasing

收稿日期: 2020-09-17; 收到修改稿日期: 2020-12-07; 网络出版日期: 2021-03-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0310500); 中国科学院前沿基础重点项目(QYZDB-SSW-JSC022)

National Key R&D Program of China (2017YFB0310500); Key Research Project of the Frontier Science of the Chinese Academy of Sciences (QYZDB-SSW-JSC022)

作者简介: 李江(1977-), 男, 研究员. E-mail: lijiaang@mail.sic.ac.cn

Li Jiang(1977-), male, professor. E-mail: lijiaang@mail.sic.ac.cn

the scintillation properties. Therefore, preparation of  $Gd_2O_3S$  scintillation ceramics usually needs pressure assistance to increase the production cost. In this paper, their scintillation mechanism and research situation are introduced firstly. Then, their fabrication process, solution of defects removal, research status and applications in neutron imaging and medical X-CT fields are overviewed. Finally, we summarized the previous research and prospected the future development of  $Gd_2O_3S$  scintillation ceramics.

**Key words:**  $Gd_2O_3S$  scintillation ceramics; controllable fabrication; defects control; neutron imaging; medical X-CT; review

闪烁体是一种用于辐射探测的功能材料, 可以将入射的电离辐射(X 射线等)或者高能粒子(热中子等)转化为紫外光或可见光。闪烁体与光电二极管、光电倍增管或电荷耦合元件结合成探测装置后, 可以对高能射线或粒子进行探测、甄别以及定量分析, 被广泛应用于无损安全检查、医学成像、地质勘探以及高能物理等方面<sup>[1-5]</sup>。

闪烁体按化学组成可分为有机闪烁体和无机闪烁体。有机闪烁体是一种苯环结构的芳香族碳氢化合物, 生产成本低, 吸收和发射光谱可以很容易地通过化学取代侧基来调控, 但光产额、能量分辨率和吸收效率等特性通常较差。无机闪烁体包括陶瓷闪烁体、玻璃闪烁体和单晶闪烁体三种类型。由于玻璃的无规则网络结构使其内部有很多深陷阱, 存在着许多非辐射复合通道, 会大幅度降低辐射跃迁概率, 所以提高闪烁性能是公认的难题<sup>[6]</sup>; 闪烁单晶仍然是闪烁体的主要应用形式, 但是单晶材料的生产成本高、生长难度大以及难以大规模生产等问题, 限制了闪烁单晶的应用发展<sup>[7]</sup>; 而陶瓷闪烁材料具有良好的性能稳定性, 生产耗时短, 成本较低, 能够实现不同离子的均匀掺杂, 使应用与发展少了很多束缚, 但目前所制备的闪烁陶瓷仍然存在些许影响闪烁性能的缺陷, 因此, 闪烁陶瓷有很大的提升空间<sup>[8]</sup>。

对于闪烁机理的理论研究开始于 50 年前, 研究人员主要是在现有理论的基础上来模拟闪烁的发生, 从而推测出闪烁的发光机理<sup>[9-13]</sup>。对于稀土离子掺杂无机闪烁体, 其闪烁的物理过程可简化为三个阶段<sup>[14]</sup>: 高能射线或粒子和闪烁材料相互作用, 发生能量转化; 载流子在闪烁材料中运输; 电子空穴对辐射结合, 产生光子(图 1)。

高能射线入射到无机闪烁材料上, 会与材料的晶格产生相互作用, 发生光电效应(入射光子能量  $< 10^2$  keV), 电子对效应(入射光子能量  $= 10^2$  keV ~ 8 MeV)和康普顿效应(入射光子能量  $> 8$  MeV), 这些效应使得高能射线转化为次级带电粒子, 最终产生

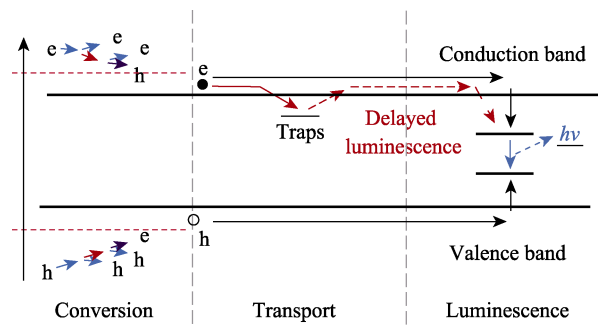


图 1 稀土掺杂无机闪烁体中闪烁物理过程示意图<sup>[14]</sup>  
Fig. 1 Scintillation mechanism of activator doped inorganic scintillators in terms of energy band structure<sup>[14]</sup>

的热电子和空穴逐渐在导带与价带中热离化, 并分别逐渐靠近导带和价带的边缘。在这一阶段, 闪烁体对高能光子的吸收能力正比于材料的  $\rho Z_{\text{eff}}$ , 具有较高的密度( $\rho$ )以及较大原子序数( $Z_{\text{eff}}$ )的闪烁体, 有利于对高能光子的吸收。

载流子运输过程是闪烁中最为复杂的阶段, 电子和空穴分别在导带和价带中自由迁移时, 最终被发光中心捕获。但是, 材料的禁带中可能存在缺陷能级, 它们会捕获电子或空穴, 造成发光的延迟, 甚至是不发光, 从而影响材料的闪烁性能。对于石榴石结构闪烁体中的缺陷问题, 研究人员提出了“能带工程”和“缺陷工程”来研究缺陷的影响, 并在此基础上提高闪烁性能<sup>[14-15]</sup>。

在发光阶段, 迁移到发光中心的电子和空穴辐射复合, 然后放出光子。在发光中心, 电子和空穴也可能发生非辐射复合, 从而引起能量损失, 此过程不会产生光子。

## 1 闪烁材料的发展与应用

闪烁材料的发展由三个阶段组成。1895 年 Roentgen 发现 X 射线使得  $CaWO_4$  闪烁材料应运而生, 这是世界上第一种闪烁材料。第二次世界大战结束, 硫化锌和钨酸钙是当时核物理实验室中最受欢迎的粒子探测器, 战后密集原子项目刺激了包

括闪烁计数器在内的新型电离辐射探测技术的发展<sup>[16]</sup>。随着实验物理学的应用,特别是光电倍增管的出现,闪烁材料成为检测基本粒子并测量其参数的理想设备<sup>[17]</sup>,而首次发现闪烁体可以测量电离辐射沉积能量被视为闪烁材料发展的起点。

图 2 是闪烁体材料的发展历史,在第一阶段中,首次发现了碱金属卤化物 NaI(Tl)和 CsI(Tl)晶体材料<sup>[19-20]</sup>,从物理学上的探测器,到工业和医疗成像设备,该材料成为了应用最广泛的闪烁体。而 Weber 等<sup>[21]</sup>在 1973 年发现的 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BGO)晶体,为自激活材料的研究开辟了广阔的前景。随着高温结晶法的快速发展,在 20 世纪 70 年代初,稀土离子掺杂的 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 和 YAlO<sub>3</sub> 晶体生长技术成功研发,发现了快衰减激活离子 Ce<sup>3+</sup>。而在 20 世纪 80 年代初, Rodnyi 等<sup>[22]</sup>发现了交叉发光闪烁体体系的领导者 BaF<sub>2</sub> 晶体。发现三种类型的闪烁体以及激活离子 Ce<sup>3+</sup>是该阶段的主要成果。为方便比较,部分典型闪烁体的光学和闪烁性能如表 1 所示。

第二阶段始于 20 世纪 80 年代,由于医学诊断、高能物理和工业领域的飞速发展,迫切需要高密度、高发光效率和快衰减的闪烁体。基于上述发展需求,以稀土离子 Ce<sup>3+</sup>和 Pr<sup>3+</sup>作为激活离子的无机化合物是当时闪烁体研究的一个重要方向,如以

LaX<sub>3</sub>:Ce (X=Cl, Br)为代表的卤化物和以 YAlO<sub>3</sub>:Ce (YAP)、LSO:Ce、Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce/Pr (LuAG:Ce/Pr)为代表的氧化物<sup>[29]</sup>。Ce<sup>3+</sup>掺杂的硅酸盐闪烁体(LSO 或 LYSO 晶体)因具有高密度和高光输出,在正电子发射断层成像(PET)中取得良好的应用<sup>[33]</sup>;在工业领域,铝钙钛矿结构与石榴石结构材料成为最常用的闪烁体<sup>[34]</sup>。其中,以 Ce<sup>3+</sup>与 Pr<sup>3+</sup>为发光中心的 YAG 与 LuAG 以稳定的化学性质、ns 级快衰减等优良性能受到热切关注<sup>[35]</sup>。如 Moszynski 等<sup>[36]</sup>对 YAG:Ce 的闪烁性能进行了全面描述,表明 YAG:Ce 是一种高性能氧化物闪烁材料,对 γ 射线和 α 粒子探测得到的脉冲波形具有很好的分辨能力,而相比于 YAG (ρ=4.55 g/cm<sup>3</sup>, Z<sub>eff</sub>=32),同为石榴石结构的 LuAG 具有更高的密度和原子序数(ρ=6.67 g/cm<sup>3</sup>, Z<sub>eff</sub>= 63),在硬 X 射线和 γ 射线探测应用中起到十分关键的作用。此外,高密度和物理化学性质稳定的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S:Pr,Ce 闪烁陶瓷在此阶段被研发出来,成功应用于各种医学成像设备、行李扫描仪和内窥镜检查<sup>[16]</sup>。

目前正处于闪烁体发展的第三阶段,随着科学技术的发展以及各种应用的需求,对闪烁材料的性能要求也越来越高,传统的闪烁材料逐渐不能满足应用要求,如在 PET 中必须使用磁兼容性与人体相近的闪烁材料,且对时间分辨率的要求很高,

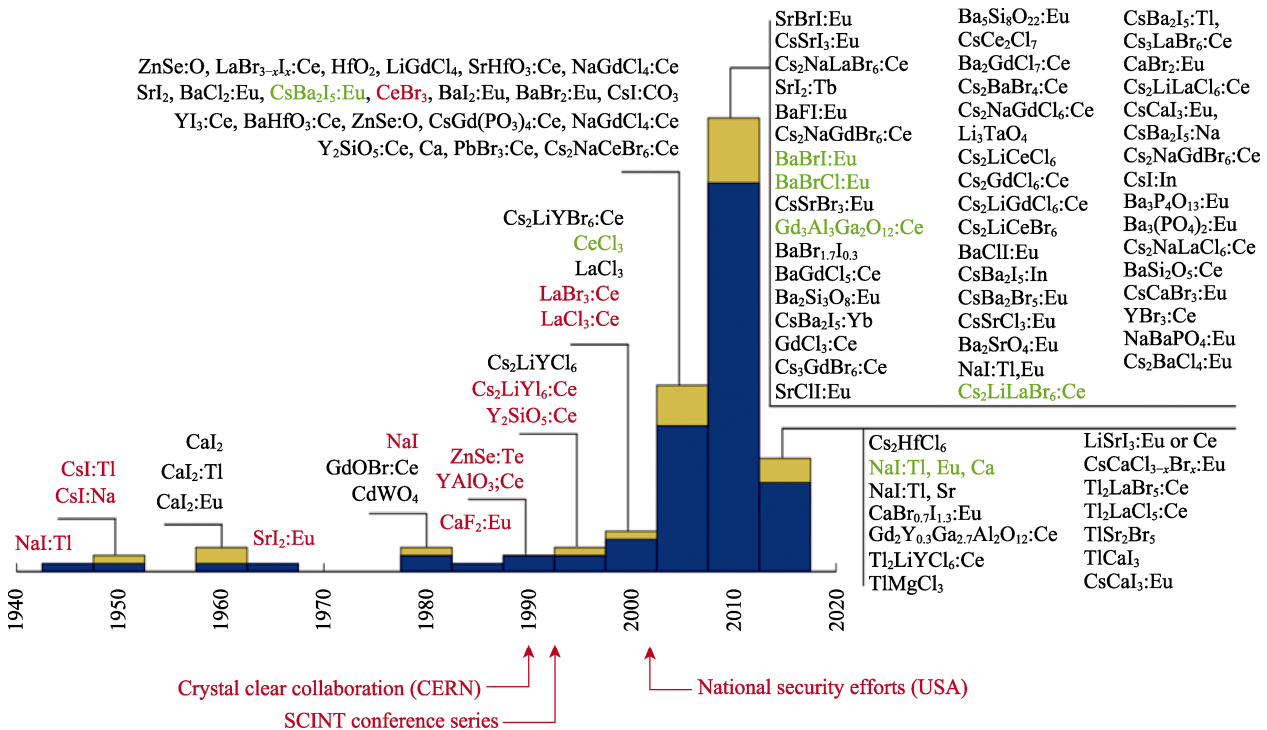


图 2 首次发表光产额大于 20000 ph/MeV 的闪烁体的发展史(1940~2017 年)<sup>[18]</sup>

Fig. 2 History (1940–2017) of first publication of scintillators with light output of >20000 ph/MeV, representing scintillators published in peer-reviewed articles<sup>[18]</sup>

Blue bars: new compounds; Yellow bars: known compounds with new activator or codoping; Red letters: commercial products; Green letters: under development

表 1 部分典型闪烁体的光学和闪烁性能

Table 1 Optical and scintillation properties of selected scintillators

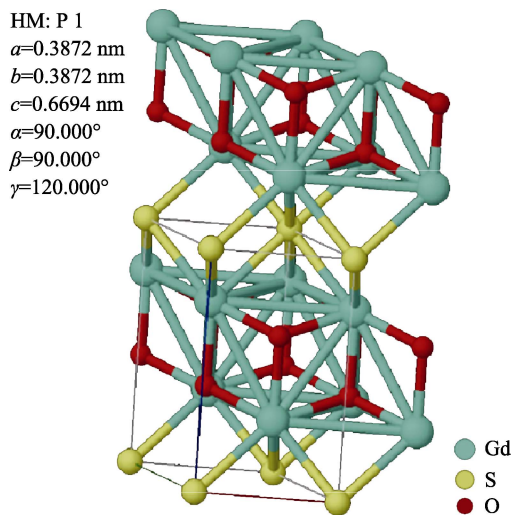
Scintillator	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Z <sub>eff</sub>	Decay time/ns	λ <sub>em</sub> /nm	Light yield/(×10 <sup>3</sup> , ph/MeV)	Ref.
NaI:Tl	3.67	50.8	230	415	43	[23]
LaI:Ce	5.6	54.2	1–2	452, 502	0.2–0.3	[24]
SrI <sub>2</sub> :Eu	4.55	49.85	1200	435	115	[25]
BaBrI:Eu	5.21	51.1	331–714	413	89	[26]
Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	7.13	75.2	300	505	8.2	[27]
PbWO <sub>4</sub>	8.28	75.6	6	420	0.1	[28]
CaWO <sub>4</sub>	6.1	63.8	600	430	20	[22]
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Pr,Ce,F	7.34	61.1	4000	510	35	[16]
YAlO <sub>3</sub> :Ce	5.5	33.6	30	350	21	[29]
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Pr	4.56	32.6	23.4	310, 380	9.25	[16]
Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	6.71	59.4	60–600	430	12.5	[16]
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Pr	4.45	35	6.5–33	270, 35	4.58	[30]
Gd <sub>3</sub> A <sub>12</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :Ce	6.67	50.6	80–800	520	46	[31]
(Gd,Y) <sub>3</sub> (Al,Ga) <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce	5.8	45	100–600	560	60	[32]

传统的闪烁材料硅酸钆或硅酸钆与人的磁兼容性相差甚远,影响造影成像质量。闪烁材料在应用时必须同时满足各方面的性能指标,这就需要对闪烁材料的闪烁机理进行探究,然后通过组分调控制备出满足应用的闪烁陶瓷。例如,针对 LuAG 与 YAG 中“慢”发光分量的问题,提出了“缺陷工程”与“能带工程”对其性能进行优化<sup>[37]</sup>。在能带工程思想的指导下,调节掺入 LuAG 或 YAG 中 Ga 和 Gd 的量,得到新一类超高效率 Ce 掺杂多组分石榴石闪烁体:GLuGAG、GYGAG、GGAG。中国科学院上海硅酸盐研究所对多组分石榴石结构的闪烁体开展的一系列研究工作<sup>[38-39]</sup>,均表明其具有优良的光学质量和闪烁性能,在高端医疗 X-CT 领域具有很好的应用前景。并且已经有科研人员通过提拉法成功制得 Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>A<sub>12</sub>O<sub>12</sub>:Ce 单晶闪烁体,光产额达到了 58000 ph/MeV,能量分辨率为 4.8%@662 keV<sup>[40]</sup>。对于 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 基质,国外各大公司通过组分调控和优化制备工艺,制备的 Pr<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>共掺的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 闪烁陶瓷成为了当前医学 X-CT 用闪烁体的主角,但是对于国内来说其核心技术仍是机密。本文主要对目前 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 闪烁陶瓷的概况和研究进展进行总结,并对该材料的发展进行了展望。

## 2 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 闪烁材料

### 2.1 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 体系结构特点及物化性质

二氧化钆(Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 简称 GOS)属于六方晶系,  $a=0.3872$  nm,  $c=0.6694$  nm,  $c/a=1.729$ , Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 的结构示意图如图 3 所示。每个氧离子被 3 个钆离子所

图 3 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 的结构示意图<sup>[41]</sup>Fig. 3 Schematic of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S structure<sup>[41]</sup>

包围,每个硫离子周围存在 6 个钆离子,形成了一种稳定的结构;可看作两个钆离子层夹杂着氧离子层,再与一层硫离子层连接,即 Gd–O–Gd 层与 S 层交替连接,整体上呈现一种叠加的层状结构。

表 2 是 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 的基本物化性质<sup>[41-42]</sup>。由于 GOS 的熔点较高,原料熔化时硫元素易挥发,获得性能优异的单晶材料较为困难。Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 具有各向异性,晶界上存在双折射现象,很难制备出高透明的陶瓷,连景宝<sup>[43]</sup>计算得到厚度为 1 mm 的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 陶瓷在可见光到红外光波段范围内的最大透光率为 76.5%。但 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 材料具有优异的物理化学性质,例如高密度、宽禁带和良好的化学和热稳定性等,在辐射检测、增感屏幕和 X 射线显微镜等方面得到广泛的应用<sup>[44-46]</sup>。

表 2 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S 的基本物化性质<sup>[41-42]</sup>Table 2 Basic physical and chemical property of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sup>[41-42]</sup>

Property	Feature
Molecular formula	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
Relative molecular mass	378
Crystal structure	Hexagonal crystal system
Cell parameters	$a=0.38514 \text{ nm}$ , $c/a=1.73$
Melting point	2070 °C
Density	7.34 g/cm <sup>3</sup>
Z <sub>eff</sub>	61.1
Index of refraction	2.2
Band gap	4.6–4.8 eV
Phonon energy	520 cm <sup>-1</sup>
Color	Colorless
Technical aspects	Chemical stability

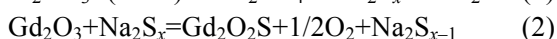
## 2.2 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S 粉体及陶瓷制备工艺

### 2.2.1 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S 粉体制备

粉体的闪烁性能受到化合物的组成、纯度和颗粒状态等方面的影响, 以粉体和有机粘结剂制作的闪烁屏用作辐射探测时, 要求粉体的光输出高、形貌好(球形颗粒因其高的紧密堆积为首选)以及粒径分布均匀<sup>[47]</sup>。而高性能的陶瓷闪烁体要求粉体原料的颗粒小、粒径分布窄且无团聚现象<sup>[48]</sup>。稀土硫氧化物的合成受到结构与组成的限制, 在 GOS 结构中, 钆离子分别与硫离子和氧原子连接。根据软硬酸碱理论<sup>[49]</sup>, Gd–O 键的结合力强于 Gd–S 键, 这就导致在合成 GOS 粉体时, Gd<sup>3+</sup> 离子更倾向于和 O<sup>2-</sup> 离子相结合。目前, GOS 粉体的合成思路有两种: 一种是将 S 元素“补充”到 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构中; 另一种是先合成煅烧后得到 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> 的前驱体, 再在还原性气氛中煅烧, 下文将分别进行介绍。

#### 1) “补硫”法

“补硫”法是在高温条件下将 S 元素补充到氧化物结构中, 其中 S 元素主要以单质、含 S 化合物或者含硫气氛等形式引入, 这种合成思路的制备方法有助熔剂法<sup>[47,50-53]</sup>和气体硫化法<sup>[54-56]</sup>等。其中, 助熔剂法是将稀土氧化物粉体、S 以及助熔剂(包括 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> 以及 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等)按合适的比例混合后, 在高温下煅烧, 然后水洗、酸洗除去残余的可溶性物质, 湿磨分散后即得到 GOS 粉体。助熔剂法操作简单, 粉体分散性好, 满足工业化条件, 而且通过改变助熔剂的种类和添加量, 可以有效调控最终产物的尺寸、形貌以及发光性能。其具体反应过程如下<sup>[47]</sup>。

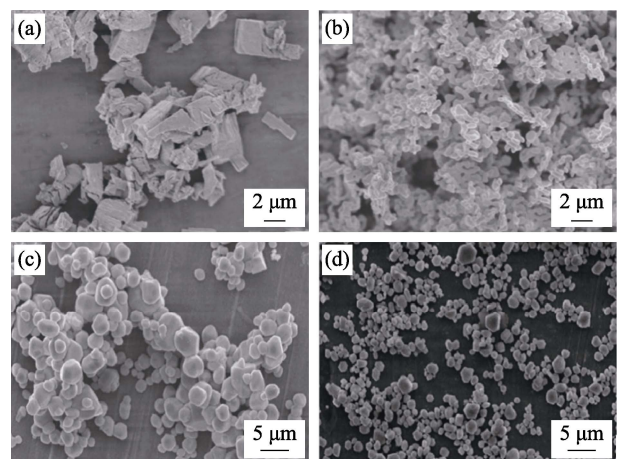


助熔剂的种类对粉体形貌和发光性能有很大的影响, 南京工业大学张其土团队<sup>[51]</sup>研究了助熔剂中的阴阳离子对 GOS:Tb 粉体形貌和发光性能的影响。研究发现: 助熔剂中阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>)半径越大, 粉体粒径越小, 阴离子对粉体粒径减小的作用顺序是: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。通过对比不同助熔剂制备 GOS:Tb 粉体的发光性能发现, K<sup>+</sup>能提高其发光强度。

另外, 除了改变助熔剂以外, 优化起始原料 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形貌, 也可以对最终 GOS 粉体的性能进行改善。张其土团队<sup>[52]</sup>分别以商业 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和共沉淀法合成的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体为原料, 采用助熔剂法合成 GOS:Tb 粉体。与商业粉体相比, 合成的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体具有更好的分散性, 粒径在亚微米级, 最终获得的 GOS 粉体分散性好, 颗粒形态更有规律, 颗粒尺寸较小(1 μm)且分布均匀(图 4)。由于自制 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体可以提高 Tb 离子的掺杂均匀性, 所得 GOS:Tb 粉体在 X 射线激发下的发光强度也更高。

俄罗斯圣彼得堡国立大学 Ustabaev 等<sup>[53]</sup>研究了气氛和助熔剂 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 对合成 GOS:Tb 粉体的影响。结果表明: 中性气氛难以制备纯相的 GOS 粉体, 存在 Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>、铝酸盐和 GdS 等杂相; 而在还原性气氛中制备的 GOS 粉体没有检测到杂相, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 可以调节晶粒尺寸(图 5)。最终用还原性气氛制备的 GOS:Tb 粉体在 X 射线激发下, 发光强度是商业 KEP-545 型 GOS 粉体的 1.4 倍。在作为增感屏幕使用时, 可以有效减少患者的曝光时间。

气体硫化法是将稀土氧化物置于硫蒸气或者含硫气氛(如 CS<sub>2</sub> 等)中煅烧, 这种方法合成的 GOS 粉体形貌与初始原料 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有很大的关系。中国科学

图 4 不同粉体的 FE-SEM 照片<sup>[52]</sup>Fig. 4 FE-SEM images of different powder<sup>[52]</sup>

(a) Commercial Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder; (b) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder synthesized by coprecipitation; (c) Synthesis by commercial powder; (d) Synthesis by coprecipitation powder

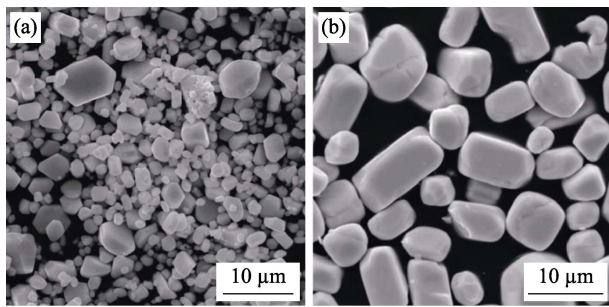


图 5 助熔剂法合成的 GOS:Tb 粉体的 SEM 照片<sup>[53]</sup>

Fig. 5 SEM images of GOS:Tb phosphors synthesized by the flux method<sup>[53]</sup>

(a) Without  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  flux; (b) With  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  flux

院长春应用化学研究所尤洪鹏团队<sup>[56]</sup>采用溶剂热法制备  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉体, 然后在  $\text{N}_2/\text{S}$  气氛中进行硫化处理, 制备出了分散性良好的球形纳米级 GOS 粉体。研究发现, 聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP)的用量、甘醇(Ethylene Glycol, EG)和乙醇的体积比影响硫化后 GOS 粉体的形貌和颗粒尺寸。随着 PVP 含量的增加, 前驱体从团聚状态逐渐成长为球形颗粒, 且硫化后 GOS 粉体分散性较好; 随着甘醇和乙醇的体积比减小, GOS 的颗粒尺寸从 170 nm 长大至 1.25  $\mu\text{m}$ 。在紫外光激发下, GOS:Eu 和 GOS:Tb 粉体的荧光寿命分别为 0.66 和 0.78 ms。

## 2) 还原法

还原法, 即先合成 GOS 粉体的前驱体, 然后在还原性气氛(如  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  等)下煅烧来制备 GOS 粉体, 目前已知的 GOS 前驱体有三种:  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Gd}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。但是水合硫酸钆提纯较为困难, 产物成本偏高, 而且煅烧过程中不可避免地释放大量有害气体  $\text{H}_2\text{S}$ 。德国西门子公司<sup>[57]</sup>在专利中报道了一种在热水浴中

合成 GOS 前驱体的方法, 即将等摩尔比的氧化钆和硫酸的混合溶液, 在 70~100  $^\circ\text{C}$  的热水浴中加热 2 h 后, 可制备得到稀土氧化物的硫酸盐 ( $2\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 将该盐在还原性气氛中煅烧可以得到 GOS 粉体。

中国科学院上海硅酸盐研究所李江团队<sup>[58-59]</sup>采用热水浴法制备了平均粒径为 28.5 nm、比表面积为 6.321  $\text{m}^2/\text{g}$  的 GOS:Tb 粉体, 经真空烧结结合热等静压烧结(Hot Isostatic Pressing, HIP)后处理获得相对密度达 99.2% 的 GOS:Tb 陶瓷。该方法制备  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  粉体时, 不会引入杂质离子且无污染物产生, 但是最终得到的粉体呈现层状结构, 且团聚比较严重。

日本日立公司<sup>[60]</sup>在专利中对热水浴法进行了优化, 增加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的摩尔比(最佳比值范围为 1.5~3.5), 以增大前驱体中  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$  的占比, 使得前驱体在  $\text{H}_2$  气氛中煅烧时产生少量的  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 抑制 S 元素的挥发, 从而制备出纯度更高的 GOS 粉体。该前驱体是由细小晶粒组成的片层状结构且团聚严重。经过球磨处理后, GOS 陶瓷的烧结致密度比球磨前有一定程度的提高。

日本国立材料科学研究所 Liang 等<sup>[61]</sup>报道的层状羟基硫酸盐  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Layered Hydroxyl Sulfate, LHS) 为制备稀土硫氧化物提供了新的思路, 该化合物的化学组成与稀土硫氧化物具有相同的  $n(\text{Ln}) : n(\text{S})$  比值。在还原性气氛中煅烧后, 水是唯一的副产物, 并且还原后的  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  与 LHS 结构相似, 只是  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  的晶胞尺寸减小和层间距离缩短<sup>[62]</sup>, 如图 6 所示。

随后, 日本国立材料研究所李继光及合作者<sup>[63-65]</sup>报道了水热法合成该化合物。稀土离子化学性质较

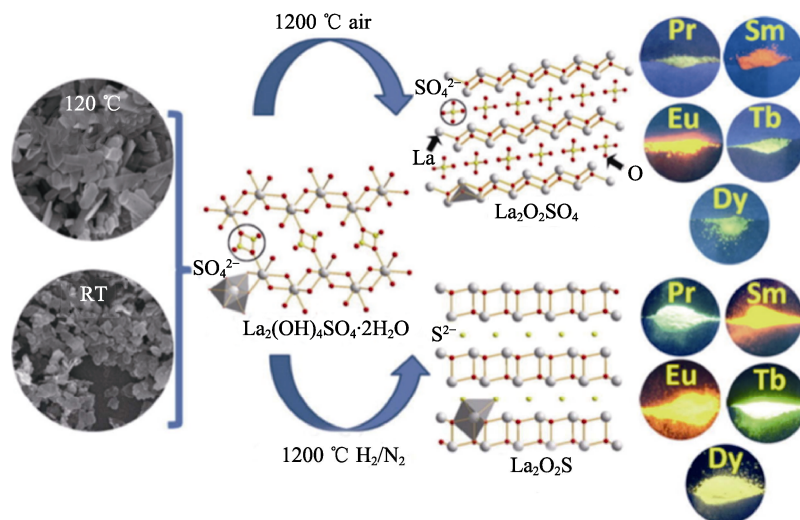


图 6 前驱体  $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和不同气氛下煅烧产物的结构图<sup>[63]</sup>

Fig. 6 Structure diagrams of precursor  $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and calcined products in different atmospheres<sup>[63]</sup>

活泼, 在水热条件下, Ln<sup>3+</sup>会发生水化与水解, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>络合能力较强, 它们之间会形成一种络合离子 [Ln(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>]<sub>3-x-2z</sub><sup>[66]</sup>。研究发现, 水热温度可促进晶粒尺寸的生长, 而溶液的 pH 会影响粉体的形貌。稀土离子水解后产物的表面在中性或酸性溶液中会发生质子化, 通过静电相互作用和氢键吸引负电荷的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 因此水解产物会和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>基团粘在一起形成聚集体。而在碱性溶液中, 水解产物表面几乎不含 H<sup>+</sup>, 粉体的分散性较好。将前驱体在 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 气氛中煅烧后得到的 GOS:Tb 粉体, 在室温下具有较高的量子产率, 在 25~200 °C 温度范围内的光致发光保持良好的热稳定性。

近年来, 辽宁石油化工大学连景宝团队<sup>[67-69]</sup>对化学沉淀法和水热法合成 GOS 粉体做了大量的研究工作。GOS 前驱体结构中 Gd<sup>3+</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的结合力相对于 OH<sup>-</sup>来说较弱, 不易结合, 在前驱体还原后存在 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂质相, 因此他们探究了不同试剂提供的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 OH<sup>-</sup>与 Gd<sup>3+</sup>的比例对最终 GOS 粉体形貌和闪烁性能的影响。利用尿素和(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> 体系, 采用氢气还原法制备了分散性良好且颗粒尺寸为 3~6 μm 的球形 GOS:Pr 粉体, 荧光衰减时间为 1.06~1.29 ms。随后又利用尿素和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 体系, 采用碳热还原法制备了粒径为 1 μm 的六边形 GOS:Pr,Ce 粉体,

衰减时间为 0.248 μs。

最近, 李继光团队<sup>[70]</sup>通过优化共沉淀法的工艺条件, 即在低温(4 °C)条件下合成 GOS 前驱体, 经 1200 °C 煅烧后得到的 GOS:Tb 粉体具有非常高的相纯度和良好的分散性。该 GOS:Tb 粉体的平均晶粒尺寸为 55 nm, 平均粒度为 420 nm, 比表面积为 4.53 m<sup>2</sup>/g, 绝对量子产率为 24.8%, 且具有良好的热稳定性(图 7), 满足高质量陶瓷闪烁体的制备条件。

### 2.2.2 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S 闪烁陶瓷制备

光学质量好的陶瓷在 高能辐射转化时能够获得高的光产额, 有利于闪烁体的探测效率。陶瓷的高透明度可以通过降低残余孔隙率来实现, 受激发后发光辐射的传输过程不仅受到光学折射率的晶体各向异性的影响, 还受到第二相、晶界以及气孔的影响。闪烁陶瓷的一般制备过程是将粉末压制成一定密度的素坯, 然后在高温下烧结致密化, 以形成气孔尽可能少的陶瓷。而稀土硫化物陶瓷, 在高温下会析出硫, 单纯提高烧结温度很难获得闪烁性能好的 GOS 陶瓷, 高性能的 GOS 闪烁陶瓷通常需要压力辅助烧结。

#### 1) 热压烧结

热压烧结(Hot Pressing, HP)是在高温烧结的同时, 对样品施加压力, 在压力和温度共同作用下促

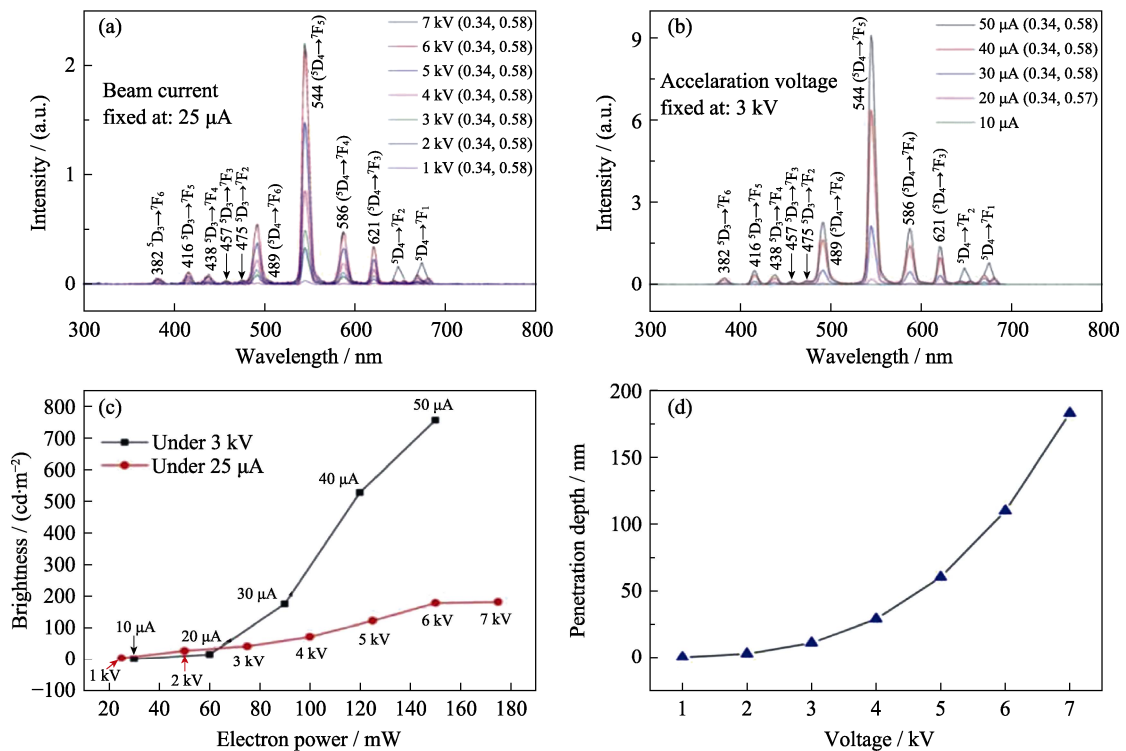


图 7 GOS:Tb 粉体在不同加速电压和电流下的荧光光谱<sup>[70]</sup>

Fig. 7 Fluorescence spectra of GOS:Tb powders under different accelerating voltages and electron beam currents<sup>[70]</sup>

(a) Different accelerating voltages; (b) Different beam currents; (c) Variation of luminous intensity with voltage and current; (d) Calculated incident electron depth varied with voltage

Colorful figures are available on website

使气孔排出,使陶瓷快速致密化。荷兰飞利浦公司<sup>[71]</sup>在专利中报道了一种采用常规商业粉体(粒径范围 1~20  $\mu\text{m}$ )制备 GOS 闪烁陶瓷的方法,将热压炉抽真空排出陶瓷粉体中的气体成分后,施加 75 MPa 以上的压力,在 900  $^{\circ}\text{C}$  以上进行 GOS 陶瓷的烧结。将粒径 4~6  $\mu\text{m}$  的 GOS:Pr 商业粉体,在 1150~1250  $^{\circ}\text{C}$  下,200~250 MPa 压力作用下烧结,得到的 GOS:Pr 陶瓷的相对密度大于 99.7%,在 513 nm 处的总透过率可以达到 50%(厚度 1.5 mm),500 ms 后陶瓷的余辉为  $1 \times 10^{-6}$ ~ $8 \times 10^{-5}$ 。当 GOS:Pr 陶瓷的厚度  $\geq 1.5$  mm 时,光输出是相同厚度  $\text{CdWO}_4$  晶体的 2.3 倍。耐压如此高的模具通常价格昂贵且不易获得,从而限制了该方法的应用。

通常热压烧结制备  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  陶瓷所采用粉体的粒径较大,烧结活性较低,需要添加烧结助剂( $\text{LiF}$  或  $\text{Li}_2\text{GeF}_6$  等)来降低烧结压力,促进晶粒长大,增加陶瓷的致密度。俄罗斯国家光学研究所 Gorokhova 等<sup>[72]</sup>研究发现未掺杂氟离子的 GOS 粉体烧结后是不透明的,而引入烧结助剂能够使得陶瓷的相对密度达到 99.9%,在相对宽的光谱范围内陶瓷的透明率较高, $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  共掺杂的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  陶瓷(厚度 1.6 mm)在 545 nm 处的总透过率达到了 53% (图 8)。随后,他们以粒径 3~7  $\mu\text{m}$  的商业粉体为原料,添加质量分数为 0.01%~0.06%的  $\text{Li}_2\text{GeF}_6$ ,采用热压烧结制备了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的 GOS 陶瓷,其相对密度大于 99%,且厚度为 1.65 mm 的 GOS:Eu 陶瓷的总透过率达到了 43%<sup>[73]</sup>。在 X 射线激发下,退火处理后的 GOS:Eu 陶瓷的发光强度达到了 CsI:Tl 单晶的 1.5 倍,且  $\text{Eu}^{3+}$  离子在  $^5\text{D}_0$  能级的荧光寿命不超过 450  $\mu\text{s}$ 。

热压法是当前商用 GOS 闪烁陶瓷主流的制备工艺,但在制备大尺寸 GOS 陶瓷时,内部容易出现

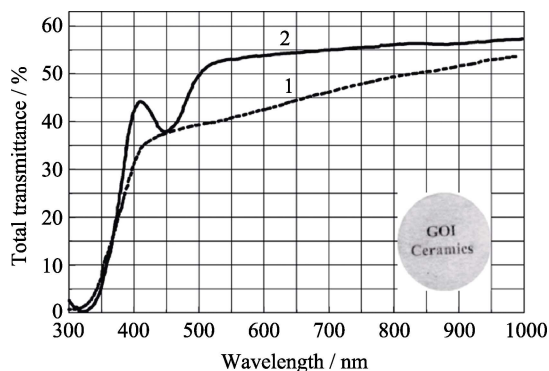


图 8 热压烧结制备的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  陶瓷(厚度 1.6 mm)的总透过率曲线<sup>[72]</sup>

Fig. 8 Total transmittance curves of GOS ceramics (thickness 1.6 mm) prepared by hot pressing<sup>[72]</sup>

1-GOS:F ceramics; 2-GOS:Pr,Ce ceramics

密度不均匀的现象,这些不均匀性会降低 X-CT 成像的图像质量。若制备较小尺寸的 GOS 陶瓷,则会导致生产成本增加,因此一些公司提出了优化的措施。如荷兰飞利浦公司<sup>[74]</sup>在专利中对热压烧结工艺进行两方面改进,一方面,他们将添加烧结助剂的 GOS 陶瓷粉末放置于由石墨组成的多孔体之间,在粉体和石墨接触面用涂覆氮化硼的钼箔隔开,使得施压时陶瓷粉体中的气体成分能够排出;另一方面,采用高延展性的钼基合金模具,在烧结时模具外壳和支架分离,使得模具外壳相对活塞移动,促进气体排出,以改善陶瓷内部的密度不均匀。由于陶瓷材料的均匀性增加,陶瓷尺寸增大,可以通过单一烧结工艺生产更多或尺寸更大的产品,从而降低生产成本。

## 2) 热等静压烧结

热等静压烧结(Hot Isostatic Pressing, HIP)是在高温下对烧结的样品施加各向均等的压力,弥补了热压烧结过程中单向加压产生的压力传递不均,材料微结构各向异性的缺陷。过程主要为:在真空条件下将粉体直接密封在金属容器中,然后将金属容器放置在 HIP 设备中进行热等静压烧结。日本日立公司<sup>[75]</sup>首次采用热等静压烧结技术制备 GOS 陶瓷,在 Ar 气氛中对平均粒径 40  $\mu\text{m}$  的商业粉体进行烧结,得到的厚度为 1 mm 的 GOS:Pr,Ce,F 陶瓷在可见光范围内总透过率为 60%,相对密度在 99%以上,在 130 kV 的 X 射线激发下光输出为  $\text{CdWO}_4$  晶体的 1.8 倍,该陶瓷材料应用于 X-CT 有明显优势。直接将粉体进行热等静压烧结对密封工艺有很高的要求,且金属容器在 HIP 后需脱模,整个工序耗时长、成本高。

法国圣戈班公司<sup>[76]</sup>在专利中公开了一种两步烧结法制备稀土硫化物闪烁陶瓷体的方法,即先将 GOS 粉体烧结成具有一定闭合气孔率的固体,然后在 1100~1500  $^{\circ}\text{C}$  进行热等静压烧结。HIP 处理后的 GOS 陶瓷密度不低于理论密度的 99%,不同稀土离子掺杂的 GOS 陶瓷在 3 ms 时的余辉小于 0.02%,闪烁光输出不小于  $\text{CdWO}_4$  晶体的 1.9 倍。两步烧结法解决了上述几种烧结技术中存在的问题,扩展了 GOS 陶瓷制备工艺的新思路。

中国科学院上海硅酸研究所李江团队<sup>[58-59]</sup>报道了先将热水浴法合成的 GOS:Tb 粉体成型,后采用真空预烧结合热等静压烧结的方式制备 GOS:Tb 陶瓷。图 9 是烧结后 GOS:Tb 陶瓷断口的 FESEM 形貌图,经 HIP 处理后 GOS:Tb 陶瓷的相对密度从预烧体的 95.7%增加到 99.2%,成分分析发现该陶瓷中 Gd/S 的摩尔比为 1.99 (接近理论值)。制备的



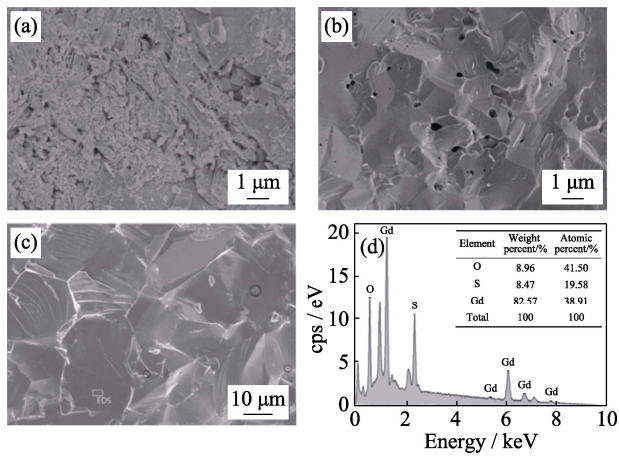


图 9 烧结后 GOS:Tb 陶瓷断口的 FESEM 形貌图和 EDS 分析<sup>[58]</sup>

Fig. 9 FESEM images of the fracture surfaces and EDS analysis<sup>[58]</sup>

(a) Green body; (b) Pre-sintered body; (c) After hot isotactic pressing; (d) EDS analysis of the selected area in (c)

GOS:Pr 闪烁陶瓷中 Pr<sup>3+</sup> 的 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 跃迁的荧光衰减时间为 6.73 μs。

清华大学 Wang 等<sup>[77]</sup>在专利中报道了以热压烧结结合热等静压烧结工艺制备 GOS 闪烁陶瓷。为避免热压烧结时碳的扩散以及二次烧结时一次烧结陶瓷的晶粒过大, 将粉体在能达到形成闭孔所需的最低温度下烧结, 并且增加一次烧结体的退火过程。将中位粒径为 5~9 μm 的 GOS:Pr,Ce 粉体采用该两步烧结法进行烧结, 所得的 GOS:Pr,Ce 陶瓷显示出良好的光学性能, 厚度为 2 mm 的 GOS 陶瓷样品在 511 nm 处的总透过率达到 30%~35%。

### 3) 无压烧结

无压烧结(Pressureless Sintering)是一种低成本的烧结技术, 可以在保持闪烁陶瓷良好性能的同时, 对陶瓷形状进行精确控制。将粉体压制成药坯后, 在真空或惰性气体中烧结以达到致密。由于无压烧结驱动力的单一性, 要求粉体具有较高的烧结活性(BET≥10 m<sup>2</sup>/g), 且粉体成型后要有较高的相对密度。德国西门子公司<sup>[78]</sup>在专利中对无压烧结 GOS 陶瓷的制度作了详细的研究。结果表明: 高密度的素坯对无压烧结 GOS 陶瓷是有利的, 随着烧结温度的升高和升温速率的降低, 陶瓷的光产额将会增加。将比表面积为 10 m<sup>2</sup>/g 的 GOS 粉体在低黏度的非水、非极性流体中球磨后, 再经干压成型和冷等静压成型使得陶瓷的相对密度大于 50%, 然后以 1 K/min 的速率升温至 1380 °C, 保温 3 h 后所得 GOS 陶瓷的相对密度大于 99.5%, 微观结构见图 10。烧结后 GOS:Pr,Ce 陶瓷的闪烁性能与热压烧结的陶瓷相当。

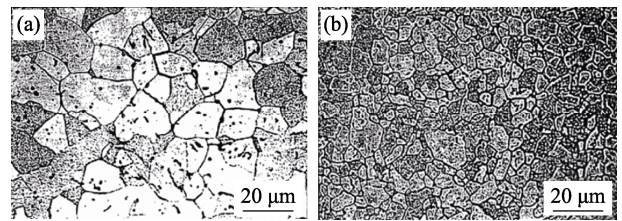


图 10 GOS 陶瓷在不同条件下无压烧结后的微观结构<sup>[78]</sup>

Fig. 10 Microstructures of GOS ceramics prepared by pressureless sintering under different conditions<sup>[78]</sup>

(a) 1380 °C × 6 h, 1.0 K/min; (b) 1300 °C × 3 h, 2.8 K/min

中国科学院上海硅酸研究所潘裕柏团队<sup>[79]</sup>将商业 GOS:Pr,Ce 粉体和烧结助剂 Li<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> 混合经成型后, 在流动的 N<sub>2</sub> 气氛中进行 6 h 的烧结, 探究了烧结温度对陶瓷闪烁性能的影响。结果表明: 在 1750 °C 烧结 6 h 后, GOS:Pr,Ce,F 陶瓷的相对密度可达 98.4%; 经 1200 °C 退火后, 显示出良好的余辉特性, 光产额也达到相同厚度商业 GOS 闪烁陶瓷的 80% (图 11)。

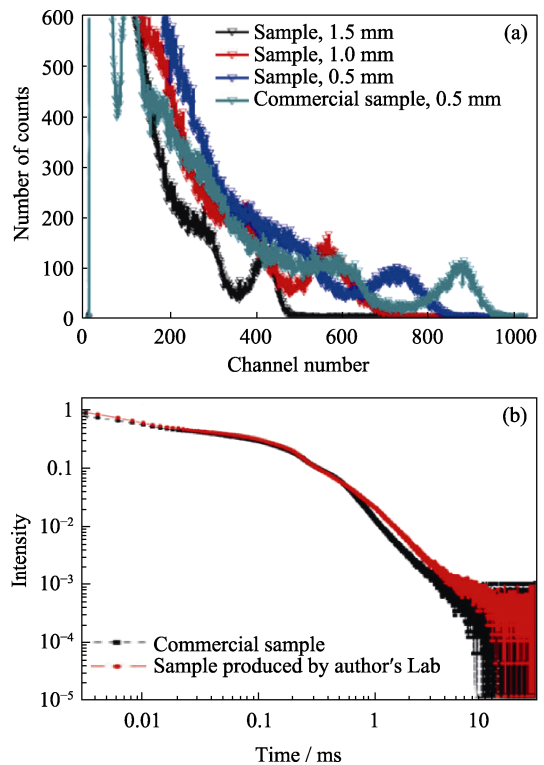


图 11 无压烧结制备的不同厚度的 GOS:Pr,Ce,F 陶瓷和商业 GOS 陶瓷的脉冲高度谱(a)以及无压烧结制备的 GOS:Pr,Ce,F 陶瓷和商业陶瓷的余辉曲线(b)<sup>[79]</sup>

Fig. 11 Pulse height spectra (a) of GOS:Pr, Ce, F ceramics with different thicknesses prepared by pressureless sintering and commercial GOS ceramics, and afterglow curves (b) of GOS:Pr,Ce,F ceramics by pressureless sintering and commercial ceramics<sup>[79]</sup>

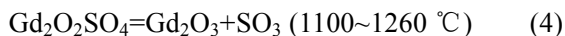
(a) Sample thickness is 0.5 mm, 1.0 mm, and 1.5 mm, respectively; (b) Commercial ceramic thickness is 0.5 mm

Colorful figures are available on website

### 2.2.3 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 陶瓷中的缺陷

缺陷是影响陶瓷闪烁性能的一个重要因素,在载流子运输过程中,缺陷会捕获空穴或电子,引起非辐射复合,导致闪烁体的光输出降低。当激发停止后,缺陷会释放捕捉到的电子空穴对,与基质中掺杂的激活离子重新结合为辐射复合,形成余辉中心。除 GOS 陶瓷除制备过程中引入的缺陷外,在烧结过程时易产生两种空位,分别是硫空位和氧空位,其中氧空位的形成能要大于硫空位的形成能,所以在 GOS 陶瓷中氧空位往往处于相对较深的能级<sup>[80]</sup>。中国科学院上海硅酸盐研究所潘裕柏团队<sup>[81]</sup>对 GOS:Pr,Ce 闪烁陶瓷的热释光性能作了很多研究工作,研究表明:氧空位对 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 陶瓷的光输出有着决定性影响,而硫空位由于缺陷能级深度较浅,在 2~10 μs 门宽下,对闪烁光输出的影响不大。

退火工艺是解决陶瓷内空位缺陷的有效措施,不同的退火气氛对空位的消除有较大的影响。考虑到硫化物的不稳定性,Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 陶瓷在空气中退火时,可能会发生如下反应:



研究发现当氧气分压和温度限制在较低值时,GOS 粉体在空气中煅烧后能够保持原相,而烧结后陶瓷具有很高的密度(≥99%),在空气中退火时 GOS 陶瓷的氧化速度较慢,并且陶瓷表面会形成较薄的氧化层,降低氧化速度,因此 GOS 陶瓷的内部组分挥发较慢<sup>[82-83]</sup>。

日本日立公司<sup>[75]</sup>报道了在氧分压为 3 Pa 时,退火温度对 GOS:Pr 陶瓷余辉性能的影响,如图 12 所示。研究表明:随着退火温度的升高,30 ms 后 GOS:Pr 陶瓷的余辉强度不断减弱,而当退火温度达到 1200 °C 时,余辉略有上升的趋势。考虑到硫化物的不稳定性,GOS 闪烁陶瓷在空气气氛中的退火温

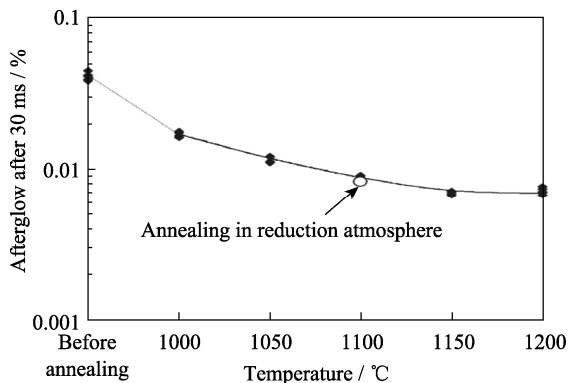


图 12 退火温度对 GOS:Pr 陶瓷余辉性能的影响<sup>[75]</sup>

Fig. 12 Influence of annealing temperature on the afterglow performance of GOS: Pr ceramics<sup>[75]</sup>

度也不能太高。图中白色圆圈表示陶瓷在 3000 Pa 的 H<sub>2</sub> 气氛中退火后的余辉,其与空气中退火后的 GOS 陶瓷具有相同的余辉性能,可以认为余辉可能与氧空位无关。

中国科学院上海硅酸盐研究所李江团队<sup>[41,83]</sup>将两步烧结工艺制备的 GOS:Tb 闪烁陶瓷在 H<sub>2</sub>S 气氛中进行热处理,最终 GOS:Tb 陶瓷的热释光强度下降,相应的 X 射线激发发光强度得到提高,证实了 H<sub>2</sub>S 气氛有助于消除 GOS 陶瓷中的浅缺陷能级。

荷兰飞利浦公司<sup>[71]</sup>对热压烧结后 GOS 陶瓷的退火气氛进行研究。结果表明:在真空气氛退火后,GOS 陶瓷的晶粒长大,内部气孔率降低,光学透过率增加,在 513 nm 处的总透过率比退火前的样品提高约 5%~15%。将 GOS 陶瓷在空气中退火后,相比退火前陶瓷的光输出增加约 3 倍,余辉下降约 90%。而采用真空退火结合空气退火后,GOS 陶瓷具有更高的光学透过率和闪烁光输出。

### 2.3 不同稀土掺杂离子对 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 陶瓷闪烁性能的影响

作为非本征发光的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 基质,需要在晶格内引入发光中心离子,以发光中心本身的电子跃迁或发光中心与晶格环境的跃迁来实现发光。稀土元素特有的电子组态结构决定了其光谱的特性,稀土离子具有未充满的 4f 壳层以及 4f 电子的自旋轨道耦合作用,且 4f、5d、6s 层的电子能量比较接近,能级数目较多,稀土元素可发生 f 组态内的电子跃迁、组态间的能级跃迁以及电荷迁移跃迁。因此,不同稀土离子引入到 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 晶格中时,材料本身对 X 射线的转换效率、发射光谱以及光衰减系数等都会产生影响<sup>[84]</sup>。

表 3 是不同稀土离子掺杂 GOS 陶瓷的闪烁性能,以 Tb<sup>3+</sup>为掺杂中心的 GOS 材料具有高光输出。Tb<sup>3+</sup>具有高量子产率,并且研究发现在 Tb<sup>3+</sup>掺杂浓度变化时,GOS:Tb 粉体可以利用 Tb<sup>3+</sup>的交叉驰豫过程进行发光颜色的调节<sup>[88]</sup>。而 GOS:Tb 在 高能射线激发下,<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁显示明亮的绿色发光,与各种光学探测器的光谱灵敏度相匹配,与光电二极管组成的探测器的探测效率较高。在捕捉中子信号时,陶瓷本身具有高的热中子捕获截面,相对于传统的 ZnS(Ag)/LiF 中子闪烁屏更具优势<sup>[70]</sup>。GOS:Tb 在电视屏幕、CRT 管和 X 射线增感屏幕上都有很好的应用。在作为 X 射线增感屏时,发光强度在“绿色”光谱范围内达到最大值,使用这种绿色发射来增强屏幕减少放射线图像的曝光,可以减少对患者和医护人员的辐射剂量。

Pr<sup>3+</sup>掺杂的 GOS 陶瓷具有低余辉、快衰减的特

表 3 不同稀土离子掺杂 GOS 陶瓷的闪烁性能

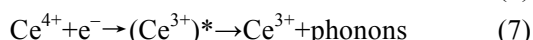
Table 3 Scintillation property of GOS ceramics doped with different rare earth ions

Scintillators	$\lambda_{em}/nm$	Decay time/ $\mu s$	Afterglow/(%, after 3 ms/100 ms)	Light yield/(ph·MeV <sup>-1</sup> )	Ref.
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Pr,Ce,F	510	4	<0.1/<0.01	35000	[29,85]
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb	545	1×10 <sup>3</sup>	—	60000	[29]
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	625	1×10 <sup>3</sup>	0.14%@3 ms	60000	[73,85-86]
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu,Tb,Ce,Ca	600	—	0.18%@30 ms	62000	[87]

性, 这种材料主要应用于对余辉和衰减时间要求较高的领域, 如医用 X-CT 等。余辉是影响闪烁探测效率的一个重要因素, 初级余辉具有相对较短的衰减周期(<2 ms), 二次余辉的衰减周期较长, 当二次余辉较大时, 信号在时间轴方向变得模糊。二次余辉被认为是由闪烁体晶格缺陷形成的陷阱释放出的电子和空穴对引起的。通过减少陶瓷内缺陷数量, 或添加另一种掺杂剂可以抑制二次余辉的产生, 这种掺杂剂本质上减少了浅能级陷阱的作用。

为了获得性能更好的闪烁体, 德国西门子公司<sup>[89]</sup>采用 A 元素(Co, Ni 或 Fe 等)和 D 元素(Zr, Hf, Se 等)掺杂 GOS 陶瓷闪烁体, 发现在余辉降低(10<sup>-2</sup>@4 ms)的同时, 并不影响其光产额, 但仍满足不了 X-CT 对闪烁体低余辉性能的要求。

日本日立公司<sup>[90]</sup>研究了 F<sup>-</sup>和 Ce<sup>3+</sup>的掺入对 GOS:Pr 陶瓷闪烁性能的影响。研究表明: 微量的 F 元素在室温下可以使余辉降低 1 个数量级, 同时使闪烁光输出增加。另外, 掺入少量 Ce<sup>3+</sup>也可使 GOS:Pr 陶瓷的余辉降低 1 个数量级。Ce<sup>3+</sup>在辐照时可被离子化为+4 价态, 形成载流子俘获中心, 从而抑制余辉的产生, 在 X 射线激发下的具体过程如下<sup>[91]</sup>:



单独引入 Ce<sup>3+</sup>并不完全是有利的, 它会发生非辐射弛豫, 使得 GOS 本征转换效率降低。因此, GOS:Pr, Ce, F 陶瓷在余辉降低的同时, 绝对光产额也下降了 20%。

随后, 日本日立公司<sup>[87]</sup>公布了多组分掺杂的 (Gd<sub>1-x-y-z</sub>Eu<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>Ce<sub>z</sub>Ca<sub>d</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 闪烁材料, 由于 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 GOS 陶瓷本身就具有较高的光产额, 这对成像有利。将 Tb<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>掺入后, 陶瓷的二次余辉降低。将适量的 Tb<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>掺入到 GOS:Eu 后, 该闪烁体具有高透光性、高发光效率和较低余辉, 在 X 射线激发下的发光输出是 CdWO<sub>4</sub> 单晶的 3.1 倍, 激发 30 ms 后的余辉为 0.0018。目前, 通过制备工艺的优化, 以 Pr 离子、Ce 离子和 F 离子共掺的 GOS 闪烁陶瓷由于其优良的闪烁性能, 仍是医学 X-CT

成像的主流闪烁体。

不同稀土离子掺杂的 GOS 材料应用广泛, 如 Eu<sup>3+</sup>和 Ti<sup>3+</sup>共掺的 GOS:Eu,Ti 粉体可用作长余辉发光材料; 广州暨南大学 Zhang 等<sup>[92]</sup>制备了 Er<sup>3+</sup>和 Ti<sup>3+</sup>共掺 GOS 粉体, 首次报道了 Er<sup>3+</sup>的 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级跃迁, 并且随着 Er<sup>3+</sup>掺杂浓度的增加, 发光时间会逐渐变长; GOS:Sm 粉体可作为阴极射线管中的红色发射靶材料等<sup>[93]</sup>。

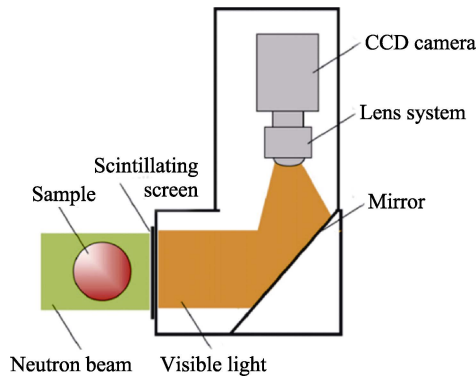
### 3 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 闪烁体的应用

#### 3.1 热中子成像用 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 闪烁体

中子是一类不带电的基本粒子, 依据能量不同, 中子可分为冷中子(能量为 0.001~0.005 eV)、热中子(能量为 0.005~0.5 eV)、超热中子(能量为 0.5 eV~10 keV)和快中子(能量>0.5 MeV)等。中子与物质的电子不发生相互作用, 不能引起电离, 只能依靠中子和原子核相互作用产生能引起电离反应的次级粒子来进行记录。中子和原子核的作用方式包括产生带电粒子的核反应、核反冲、核裂变和活化等。与 X 射线成像一样, 中子成像是由于不同元素的衰减系数不同而使中子成像成为可能。例如, 氢的衰减系数(3.44 cm<sup>-1</sup>)高于铜(1.07 cm<sup>-1</sup>), 这意味着检测到的氢信号不会像铅或铜检测到的信号那么强。元素衰减系数的差异性使得热中子表现出很强的穿透力、识别轻重元素和分辨同位素等特点。热中子成像技术能够弥补射线(X 射线和  $\gamma$  射线等)成像技术的不足, 广泛应用于材料工业、航天航空、考古学、先进制造业和能源探测等领域<sup>[94]</sup>。

图 13 是中子成像原理的示意图。入射中子经过样品时, 中子与被测物质的原子核发生作用, 样品内部组成元素的差异性, 导致对中子的吸收强弱不同, 中子在穿透样品后, 会发生不同程度的衰减, 出射中子再与闪烁屏作用将中子信号转变为可见光, 最后经探测器接收成像。同 X 射线成像类似, 中子成像同样需要闪烁体将中子信号转换为可以被检测到的光信号。

目前, 常用的热中子成像闪烁体主要为含有高

图 13 中子成像原理示意图<sup>[95]</sup>Fig. 13 Schematic diagram of neutron imaging<sup>[95]</sup>

中子吸收截面或高光输出的闪烁材料, 表 4 是具有热中子吸收截面核素的性质对比。Gd 元素的热中子吸收截面最大, 是较为理想的中子成像闪烁屏材料核素, 并且  $^{157}\text{Gd}$  的热中子吸收截面为  $2.55 \times 10^{-23} \text{ m}^2$ , 是  $^{155}\text{Gd}$  热中子吸收截面的 4.18 倍。

表 5 是中子成像常用的无机闪烁体及其性质。具有高光输出、快衰减和优异的  $n-\gamma$  甄别能力的闪烁体是目前中子成像用闪烁体最基本的需求。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  材料用作中子成像闪烁体时, 其主要优势在于<sup>[65]</sup>: 1) GOS:Tb 材料的密度高, 热中子吸收截面大; 2) GOS:Tb 闪烁体的本征转换率高( $\sim 20\%$ ), 具有优异的光输出性能; 3)  $\text{Tb}^{3+}$  在 545 nm 处的特征发射峰与 CCD 相机匹配性好。

表 4 常用中子成像闪烁屏核素的性质对比

Table 4 Property of commonly used neutron imaging scintillation screen nuclides

Isotope	Reaction	Cross-section of thermal neutron adsorption/ $\text{m}^2$	Natural abundance/%	Ref.
$^6\text{Li}$	$^3\text{H}, ^4\text{He}$	$9.1 \times 10^{-26}$	7.5	[96–97]
$^{10}\text{B}$	$\alpha, \gamma, ^7\text{Li}$	$3.83 \times 10^{-25}$	19.9	[97]
$^{113}\text{Cd}$	$\gamma, e^-$	$2.1 \times 10^{-24}$	12.2	[98]
$^{155}\text{Gd}$	$\gamma, e^-$	$6.09 \times 10^{-24}$	14.7	[96–97]
$^{157}\text{Gd}$	$\gamma, e^-$	$2.55 \times 10^{-23}$	15.7	[96–97]

表 5 中子成像用的无机闪烁体及其性质

Table 5 Inorganic scintillators used in neutron imaging and their properties

Scintillator	Density/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Light yield		$\alpha/\beta$ ratio	$\tau/\text{ns}$		Ref.
			Neutron/( $\times 10^3, \text{ph}\cdot\text{neu}\cdot^{-1}$ )	$\gamma$ /( $\times 10^3, \text{ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$ )		Neutron	$\gamma$	
$^6\text{Li}$ -glass:Ce	2.5	395	6	4	0.3	70	70	[99]
$^6\text{Li}$ :Eu	4.1	470	50	12	0.87	$1.4 \times 10^3$	$1.4 \times 10^3$	[6,100]
$^6\text{LiF}/\text{ZnS}:\text{Ag}$	2.6	450	160	75	0.44	$8 \times 10^4$	100	[99,101]
$\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}$	3.8	410	10	10	–	–	$3.8 \times 10^4$	[102]
$^6\text{Li}_6\text{Gd}(\text{B}_3\text{O}_3)_3:\text{Ce}$	3.5	385, 415	40	25	0.32	–	200,800	[103]
$\text{Cs}_2^6\text{LiYCl}_6:\text{Ce}$	3.3	380	70	22	0.66	$100, 10^3$	$100, 10^3$	[6,99]

### 3.1.1 热中子成像对闪烁体的要求

由于中子不带电, 无法直接通过探测中子而获得图像, 需要使用闪烁体将中子转化为次级带电粒子再进行处理, 并且使用的中子闪烁屏的性能直接决定光子的转化率和位置分辨, 从而影响最终成像的时间和质量, 而光子强度越大, 对中子成像越有利。因此中子成像对闪烁体的要求如下<sup>[101,103-104]</sup>:

1) 高中子吸收截面和高光输出: 与样品作用后的中子需要和闪烁屏相互作用, 产生次级带电粒子, 因此闪烁屏材料中的核素要具有吸收热中子能力;

2) 快衰减;

3) 光谱特性匹配: 即闪烁体特征发射峰与光探测器的探测灵敏区相匹配。常用的探测器及其探测灵敏范围为: 光电倍增管(PMT, 探测灵敏区一般为 300~500 nm)、硅光二极管(SPD, 探测灵敏区一般为 500~600 nm)、CCD 相机(探测灵敏区一般为 520~580 nm);

4) 高辐照硬度: 即在中子辐照环境下使用时, 能够长久保持化学稳定性;

5) 良好的探测器背景信号区分能力: 大多数中子成像设备都是  $\gamma$  射线背景, 为了避免  $\gamma$  射线对成像分辨率的影响, 需要中子响应处于较高的能量。

### 3.1.2 中子成像用 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 闪烁体的发展现状

自中子发现后, 中子照相技术便随之发展起来了。1935 年, 德国首次利用加速器中子源进行中子照相研究, 但后来由于受到世界大战影响及中子源的限制, 中子照相技术发展缓慢。直到 20 世纪 60 年代初期, 对放射性材料结构检测的需求日益增加, 研究人员发现中子照相对放射性材料具有较好的检测效果, 中子成像技术得到迅速发展并取得了一定的进展<sup>[104]</sup>。

目前, 对于中子成像用 GOS 闪烁屏材料的应用, 主要还是粉体的形式。粉体闪烁屏的应用形式主要有两种: 粉体直接涂抹在硅(或铝)制的薄板上或者

将粉体填充在多孔硅膜里。通过调控组成闪烁屏的粉体粒度、组成元素类型以及改变闪烁屏厚度等措施提高屏幕的成像分辨率。日本原子能机构(JAEA) Yasuda 等<sup>[105]</sup>报道了 GOS:Tb 粉体粒度和闪烁层厚度对中子成像性能的影响, 在  $25\text{ cm}^2$  的基质上使用 500~1000 mg 平均粒径为  $11.4\text{ }\mu\text{m}$  的 GOS:Tb 粉体能得到最优的成像分辨率, 且粘结剂的用量对图像分辨率也有一定的影响。而瑞典保罗谢尔研究所(PSI) Tritik 等<sup>[106]</sup>通过调控 GOS 粉体中钷元素的同位素含量来改善中子成像分辨率, 以商业 GOS:Tb 粉体粘结在硅基质上制备中子成像闪烁屏(厚约  $3.8\text{ }\mu\text{m}$ ), 成像分辨率达到了  $7.6\text{ }\mu\text{m}$ 。随后, 他们将 GOS:Tb 粉体中  $^{157}\text{Gd}$  的含量提高到原来的 4.6 倍, 实现了约  $5\text{ }\mu\text{m}$  的空间分辨率<sup>[107]</sup>。

粉体闪烁屏在中子成像应用中存在明显的劣势: 粉体制备闪烁屏时需要使用粘结剂, 导致热学性能和抗辐照性能较差; 以硅或铝为基板制成粉体闪烁屏时, GOS 材料的折射率较高( $\sim 2.2$ ), 而大多数粘结剂聚合物树脂的折射率在  $1.3\sim 1.7$  之间, 无法实现很好的光学匹配。中国科学院上海硅酸盐研究所李江团队<sup>[83]</sup>采用真空预烧结合热等静压烧结技术制备了 GOS:Tb 陶瓷。与粉体闪烁屏相比, GOS:Tb 陶瓷闪烁屏的光输出增加了 23%, 并且成像性能有进一步提升的空间。

### 3.2 医学 X-CT 用 $Gd_2O_3S$ 闪烁体

X 射线的发现标志着放射医学的正式诞生, 开启了医学影像崭新时代, 医学影像技术是生物医学工程各分支学科研究中不可或缺的重要手段。20 世纪以来, 物理学和计算机科学的发展直接促进了现代医学影像学的建立和发展, 为各种疾病诊断提供了器官、组织、细胞甚至分子水平的图像。X 射线计算机断层扫描技术(X-CT)是医学诊断领域最重要的检测之一。图 14 是 X-CT 成像系统的原理图, 它由发射扇形 X 射线束的 X 射线管和多个作为 X 射

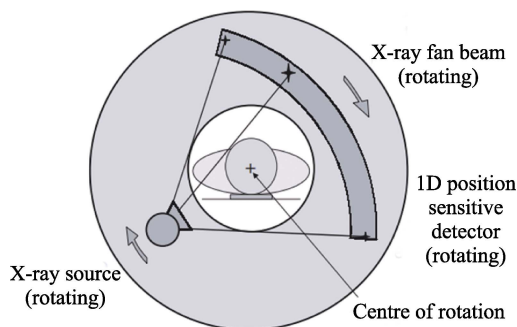


图 14 X-CT 成像系统原理图<sup>[29]</sup>

Fig. 14 Principle diagram of X-CT imaging system<sup>[29]</sup>

线检测元件的 X 射线探测器构成, X 射线检测元件以物体的截面为中心而相对布置。当 X 射线管相对于物体循环时, 来自 X 射线管的扇形 X 射线束照射在物体上, X 射线穿过物体后会发生不同程度的衰减, 探测器中的闪烁体将衰变的 X 射线转变为可见光, 光电转换器再将光信号转变为电信号, 最后计算机对 X 射线吸收数据进行分析重建断层图。在具有闪烁特性的固体材料中, 稀土硫氧化物闪烁陶瓷具有较高的发光效率和低余辉性能, 与光电二极管的组合被广泛用作辐射探测器<sup>[29]</sup>。

#### 3.2.1 医学 X-CT 对闪烁体的要求

在 X-CT 设备的探测器中, 闪烁体吸收 X 射线后的发光强度越高, 灵敏度就越高, 具有 X 射线吸收能力是作为 X 射线探测元件闪烁体的前提。如果闪烁体的 X 射线吸收系数较小, 为了获得清晰的图像, X 射线的照射剂量将会增加, 过多的能量会成为硅光电二极管的噪声源, 影响探测器的灵敏度。增加闪烁体的厚度, 可以增加 X 射线的吸收能力, 这需要尺寸更大的检测元件, 增加闪烁体成本。此外, 在目前高性能 X-CT 中, 为获得更高分辨率的断层扫描图像, 要求每个 X 射线检测元件检测 X 射线的积分时间尽可能短, 要求闪烁体具有较低的余辉。因此, 医学 X-CT 对闪烁体的具体要求如下<sup>[108-110]</sup>:

1) 高光输出和高能量分辨率: 光输出是闪烁体在 X 射线或  $\gamma$  射线脉冲激发下发出可见光的数量, 高光输出可以提高辐射探测器将光转换成电脉冲的能力。通常要求闪烁体的光产额大于  $20000\text{ ph/MeV}$ , 以减少低信号电平下的图像噪声。而能量分辨率是指它能够区分具有非常相似能量水平的能量射线, 其值越低越好。

2) 高的 X 射线吸收系数: 基本上要求闪烁体的原子序数  $\geq 50$ , 密度  $\geq 4\text{ g/cm}^3$ , 且具有高辐射稳定性; 对于高能量的 X 射线( $>150\text{ keV}$ )具有高吸收率。对于  $2\text{ mm}$  厚的材料, 要求 X 射线吸收系数接近 100%。

3) 衰减时间短且余辉小: 衰减时间在  $1\sim 10\text{ }\mu\text{s}$  的范围内, 以匹配大于  $10\text{ kHz}$  范围内 CT 扫描仪的采样率; 辐照  $3\text{ ms}$  后余辉强度应小于 0.1%, 避免图像中出现伪影。

4) 光谱特性匹配: 要求发射光的波长范围最好位于  $500\sim 800\text{ nm}$ 。

5) 高辐照硬度: 材料在长期辐照后的性能变化小于 10%, 而在日常操作中短期变化小于 0.1%。

6) 闪烁体无毒、化学稳定性好且制备加工费用低廉等。

另外, 在使用固体闪烁体的辐射探测器中, 缩小探测器元件可以增加通道数, 提高 X-CT 成像的分辨率。需要将烧结后的陶瓷加工成尺寸更小( $<1 \text{ mm}^3$ )的闪烁体阵列, 而强度差的陶瓷在加工和组装过程中容易破裂, 闪烁体的产率降低, 因而对闪烁陶瓷的机械强度也提出了更高的要求。

### 3.2.2 医学 X-CT 用 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 闪烁体的研究现状

X-CT 机是一种重要的医疗诊断设备, 闪烁探测器是 CT 设备的核心装置, 主要由两部分组成: 闪烁体和光子探测器<sup>[111]</sup>。在闪烁体吸收高能射线(或粒子)发出光子后, 光电二极管将光信号转换成电信号, 最终被转换成数字信号。表 6 是医学成像用无机闪烁体及其性能。早期 X-CT 探测器采用的是闪烁晶体, 但是它们存在不同的缺点: 如 NaI:Tl 容易潮解, 而且辐射损伤严重; CsI:Tl 的余辉长, 有严重的迟滞现象; BGO 单晶的光输出低, 衰减时间长, 不利于时间分辨率的提高;  $\text{CdWO}_4$  单晶有严重解理现象, 光输出较低, 且制备过程中镉蒸气的毒性不容忽视<sup>[112]</sup>。余辉短、衰减快的闪烁体可以加快扫描速度, 降低病人所承受的辐照剂量<sup>[113]</sup>。高性能陶瓷闪烁体已经成为高端 X-CT 医疗影像设备中的首选闪烁材料, 而新型高性价比闪烁陶瓷的研究也成为前沿热点。第一个获得商业应用的高性能闪烁陶瓷是美国通用电气(GE)公司的  $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.60}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$ 。加入

$\text{Y}_2\text{O}_3$  可以起到稳定  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  晶体结构的作用, 获得立方相固溶体。随后 GE 公司又开发出性能更加优异的宝石闪烁体 (Gemstone)<sup>[114]</sup>, 开始取代  $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.60}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$  陶瓷大规模应用在 CT 探测器上(见图 15), 其光输出更高, 余辉更小。

日立、东芝、飞利浦、西门子等公司所使用的陶瓷闪烁体是一种稀土硫氧化物(GOS)。GOS 中掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  作为发光中心,  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_1$  跃迁引起的峰值发射位于 510 nm 附近, 与探测器匹配。同时引入 Ce 和 F 可以降低余辉, 提高 GOS 陶瓷的光学质量, 使特征衰减时间变短。结合 GOS 基质的高密度和高化学稳定性, GOS:Pr,Ce,F 陶瓷在 X-CT 闪烁体中占据着非常重要的地位。图 16 是日本东芝公司制备的 GOS:Pr,Ce,F 闪烁陶瓷的实物图。德国西门子公司 UFC 品牌的 GOS 闪烁陶瓷的性能如图 17 所示。从图中可以看出, 该 GOS 闪烁陶瓷具有良好的余辉特性和 X 射线吸收效率。国外公司很早就开始 GOS 陶瓷闪烁体的研究, 利用先进的制备工艺研发出了高性能的陶瓷闪烁体, 在医用 CT 探测器中获得广泛应用。而国内上海奕瑞等公司制备的 GOS 闪烁陶瓷与国外大公司相比仍有较大的差距, 还满足不了医学 X-CT 上的高性能要求。表 7 是国内外各大公司制备的 GOS:Pr,Ce(F)闪烁陶瓷的性能, 其中部分闪烁陶瓷的光产额以 CWO 单晶的光产额

表 6 医学成像用无机闪烁体及其性能

Table 6 Inorganic scintillators for medical imaging and their properties

Scintillator	Density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Thickness to stop 99%*/mm	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Light yield/( $\text{ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$ )	Decay time/ $\mu\text{s}$	Afterglow/(% after 3 ms/100 ms)	Ref.
CsI:Tl	4.51	6.8	550	66000	1.22	>2/0.3	[16]
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	7.13	—	480	9000	0.30	0.005%@3 ms	[29]
$\text{CdWO}_4$	7.9	2.4	495	20000	5.00	<0.1/0.02	[16,29]
$(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu,Pr}$	5.9	6.1	610	42000	1000	4.9/<0.01	[114]
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr,Ce,F}$	7.3	2.9	510	35000	4	<0.1/<0.01	[29,85,115]
$\text{Gd}_3(\text{Ga,Al})_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$	6.2	—	540	58000	0.09–0.17	<0.01%@20 ms	[40]

\*99% absorption for 120 keV

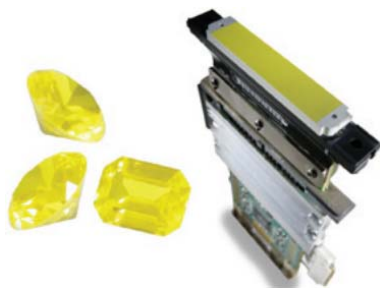


图 15 宝石闪烁体材料和用于 Discovery CT750 HD 的探测器模块<sup>[114]</sup>

Fig. 15 Gemstone scintillator material and detector module for Discovery CT750 HD<sup>[114]</sup>



图 16 日本东芝公司制备的 GOS:Pr,Ce,F 闪烁陶瓷实物图<sup>[116]</sup>

Fig. 16 Photo of GOS:Pr,Ce,F scintillation ceramics prepared in Toshiba<sup>[116]</sup>

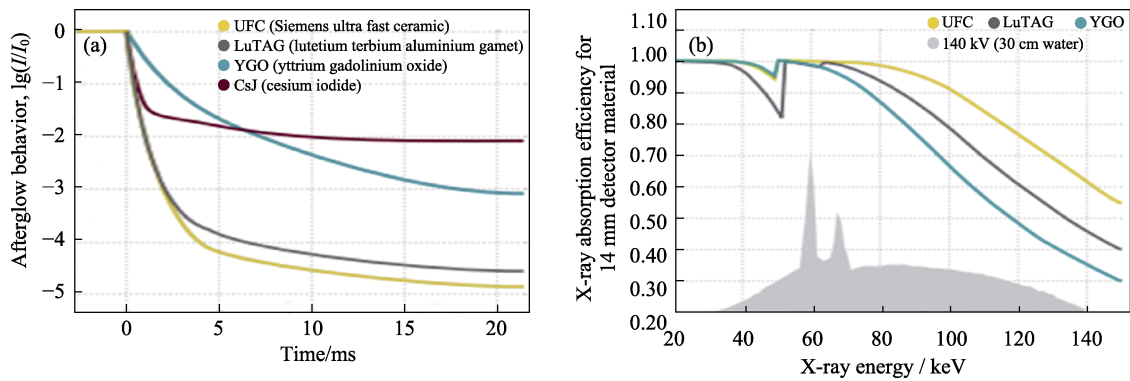
图 17 德国西门子 GOS(UFC)闪烁陶瓷的余辉曲线(a)和 X 射线吸收效率曲线(b)<sup>[117]</sup>Fig. 17 Afterglow (a) and X-ray absorption efficiency (b) curves of German Siemens GOS (UFC) scintillation ceramics<sup>[117]</sup>  
Colorful figures are available on website

表 7 国内外各大公司制备的 GOS:Pr,Ce(F)闪烁陶瓷的性能

Table 7 Performance of GOS:Pr,Ce(F) scintillation ceramics prepared in the major companies abroad and at home

Manufacturer	$\lambda_{em}/nm$	Light yield/(ph·MeV <sup>-1</sup> )	Decay time/ $\mu s$	Afterglow	Ref.
Siemens (Germany)	512	50000	3	0.01%@2.5-4 ms	[29,117]
Philips (Netherlands)	514	40000	3	0.02%@3 ms	[118]
Toshiba (Japan)	512	36000	3	0.08%@10 ms	[116]
Hitachi (Japan)	512	42000	3	0.001%@300 ms	[119]
Iray (China)	510	27000	3	0.1%@3 ms	[120]

20000 ph/MeV 计算得到。国外各大公司 GOS 闪烁陶瓷的核心制备技术仍是个未解之谜, 对于国内而言, 高端 GOS 闪烁陶瓷技术是一个重要的“卡脖子”问题。

#### 4 总结与展望

辐射探测被广泛应用于工业无损探伤、安全检查、医学影像设备等, 具有重要的市场应用价值。随着各类闪烁探测器的发展, 市场上需要衰减更快、余辉更低的闪烁体, 作为辐射探测的核心元件。相对于传统的 CsI、 $CdWO_4$  等闪烁晶体, 稀土离子掺杂 GOS 闪烁陶瓷兼具密度高、光产额高、化学性质稳定、制备工艺相对简单、加工时无解理等优点, 成为了 X-CT、高速 X 射线扫描仪物品安检仪等辐射检查仪器或探测器理想的、综合性能优异的闪烁体材料。GOS 粉体是陶瓷烧结的基础和关键, 助熔剂法是商用 GOS 粉体的主流制备路径, 但合成的粉体粒径在微米级, 烧结活性较差, 烧结陶瓷时需要压力辅助, 对设备的依赖性较强, 单轴热压烧结和热等静压烧结技术成为目前高性能 GOS 闪烁陶瓷的主要烧结方法。针对 GOS 陶瓷烧结中组分偏离问题, 将烧结后的陶瓷在不同气氛下退火, 可以在不同程度上提高 GOS 陶瓷的光学和闪烁性能。GOS

陶瓷在医学 X-CT 领域具有重要的商用价值, 国外对 GOS 闪烁陶瓷的研究已趋于成熟, 德国西门子、日本日立和东芝以及荷兰飞利浦等公司制备的 GOS 闪烁陶瓷在辐射探测领域的优势显著。其中西门子公司 UFC 品牌的 GOS 闪烁陶瓷具有很好的光输出均匀性, 在超过 30 mm 光径上的光输出变化小于 1%; 在 X 射线高能脉冲辐射后, 1 ms 后的余辉为  $10^{-4}$ 。GOS 闪烁陶瓷性能不断优化, 在很长一段时间内仍会是辐射探测领域的主角。近年来多组分石榴石陶瓷闪烁体发展迅猛, 竞争力不容忽略。美国 GE 公司采用石榴石结构宝石闪烁体在 X-CT 上显示了良好的性能, 衰减时间仅为 0.03  $\mu s$ , 40 ms 后的余辉为  $10^{-5}$ , 具有很强的抗辐照能力。

对于国内来说, 打破 GOS 陶瓷制备技术封锁是接下来需要解决的关键问题。我们需要研究 GOS 陶瓷闪烁体的发光机制以及缺陷的具体作用机理, 逐步解决 GOS 陶瓷闪烁体基质中的组成以及制备过程中某些元素挥发而导致的空位问题, 掌握制备 GOS 闪烁陶瓷的核心技术, 解决国内多年的“卡脖子”问题。

#### 参考文献:

- [1] GLODO J, WANG Y, SHAWGO R, *et al.* New developments in scintillators for security applications. *Physics Procedia*, 2017, **90**:

- 285–290.
- [2] LECOQ P. Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, **809**: 130–139.
  - [3] MARTIN T, KOCH A, NIKL M. Scintillator materials for X-ray detectors and beam monitors. *MRS Bulletin*, 2017, **42(6)**: 451–457.
  - [4] NIKL M, YOSHIKAWA A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Advanced Optical Materials*, 2015, **3(4)**: 463–481.
  - [5] WEBER M J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. *Journal of Luminescence*, 2002, **100(1–4)**: 35–45.
  - [6] VAN EIJK C W E. Inorganic-scintillator development. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, **460(1)**: 1–14.
  - [7] 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.
  - [8] 潘裕柏, 李江, 姜本学. 先进光功能透明陶瓷. 北京: 科学出版社, 2013: 24–28.
  - [9] MURRAY R B, MEYER A. Scintillation response of activated inorganic crystals to various charged particles. *Physical Review*, 1961, **122(3)**: 815–826.
  - [10] PAYNE S A, CHEREPY N J, HULL G, *et al.* Nonproportionality of scintillator detectors: theory and experiment. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56(4)**: 2506–2512.
  - [11] KIRKIN R, MIKHAILIB V V, VASILEV A N. Recombination of correlated electron-hole pairs with account of hot capture with emission of optical phonons. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59(5)**: 2057–2064.
  - [12] VASILEV A N, GEKTIN A V. Multiscale approach to estimation of scintillation characteristics. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, **61(1)**: 235–245.
  - [13] NIKL M, LAGUTA V V, VEDDA A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance. *Physica Status Solidi B*, 2008, **245(9)**: 1701–1722.
  - [14] LECOQ P, GEKTIN A, KORZHIK M. Scintillation Mechanisms in Inorganic Scintillators. Berlin: Springer, 2017: 125–174.
  - [15] NIKL M, PEJCHAL J, MIHOKOVA E, *et al.* Antisite defect-free  $\text{Lu}_3(\text{Ga}, \text{Al}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$  scintillator. *Applied Physics Letters*, 2006, **88(14)**: 141916.
  - [16] GEKTIN A, KORZHIK M. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Berlin: Springer, 2017: 20–77.
  - [17] COLTMAN J W, MARSHALL F H. Some characteristics of the photo-multiplier radiation detector. *Physical Review*, 1947, **72**: 528.
  - [18] DUJARDIN C, AUFRAY E, BOURRET-COURCHESNE E, *et al.* Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2018, **65(8)**: 1977–1997.
  - [19] HOFSTADTER R. The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals. *Physical Review*, 1949, **75(5)**: 796–810.
  - [20] VANSCHIVER W, HOFSTADTER R. Scintillations in thallium-activated  $\text{CaI}_2$  and  $\text{CsI}$ . *Physical Review*, 1951, **84(5)**: 1062–1063.
  - [21] WEBER M J, MONCHAMP R R. Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : spectral and decay properties. *Journal of Applied Physics*, 1973, **44(12)**: 5495–5499.
  - [22] ERSHOV N N, ZAKHAROV N G, RODNYI P A. Spectral-kinetic study of the intrinsic-luminescence characteristics of a fluoride-type crystal. *Optics and Spectroscopy*, 1982, **53**: 51–54.
  - [23] SAKAI E. Recent measurements on scintillator-photodetector systems. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1987, **34(1)**: 418–422.
  - [24] BESSIERE A, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.* Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound  $\text{LaI}_3:\text{Ce}^{3+}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005, **537(1/2)**: 22–26.
  - [25] CHEREPY N J, PAYNE S A, ASZTALOS S J, *et al.* Scintillators with potential to supersede lanthanum bromide. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, **56(3)**: 873–880.
  - [26] GUNDIAH G, BIZARRI G, HANRAHAN S M, *et al.* Structure and scintillation of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated solid solutions in the  $\text{BaBr}_2\text{--BaI}_2$  system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, **652(1)**: 234–237.
  - [27] HOLL I, LORENZ E, MAGERAS G. A measurement of the light yield of common inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1988, **35(1)**: 105–109.
  - [28] ANNENKOV A A, KORZHIK M V, LECOQ P. Lead tungstate scintillation material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2002, **490(1/2)**: 30–50.
  - [29] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators in medical imaging. *Physics in Medicine & Biology*, 2002, **47(8)**: R85.
  - [30] DORENBOS P, MAISMAN M, VAN EIJK C W E, *et al.* Scintillation properties of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}$  crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1995, **135(1–4)**: 325–328.
  - [31] KAMADA K, YANAGIDA T, ENDO T, *et al.* 2 inch diameter single crystal growth and scintillation properties of  $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ . *Journal of Crystal Growth*, 2012, **352(1)**: 88–90.
  - [32] CHEREPY N J, SEELEY Z M, PAYNE S A, *et al.* Development of transparent ceramic Ce-doped gadolinium garnet gamma spectrometers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, **60(3)**: 2330–2335.
  - [33] CONTL M. State of the art and challenges of time-of-flight PET. *Phys. Med.-Eur. J. Med. Phys.*, 2009, **25(1)**: 1–11.
  - [34] NIKL M. Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding. *Physica Status Solidi A*, 2000, **178(2)**: 595–620.
  - [35] WANG C, REN G H. Research progress of garnet series scintillation crystals. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **43(7)**: 882–891.
  - [36] MOSZYNSKI M, LUDZIEJEWSKI T, WOLSKI D, *et al.* Properties of the YAG:Ce scintillator. *Nuclear Instruments and Methods Physical Research Section A*, 1994, **345(3)**: 461–467.
  - [37] LI J, CHEN X P, KOU H M, *et al.* Recent development on garnet single crystal and ceramic scintillators. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, **46(1)**: 116–127.
  - [38] 刘书萍. LuAG:Ce 透明闪烁陶瓷的制备及其性能优化研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2016.
  - [39] 陈肖朴. 高光输出快衰减铈掺杂石榴石闪烁陶瓷的制备与性能研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2020.
  - [40] KAMADA K, KUROSAWA S, PRUSA P, *et al.* Cz grown 2-in. size  $\text{Ce}:\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$  single crystal; relationship between Al, Ga site occupancy and scintillation properties. *Optical Materials*, 2014, **36(12)**: 1942–1945.
  - [41] 潘宏明. 中子成像用  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  闪烁陶瓷的制备与性能研究. 江苏: 江苏大学硕士学位论文, 2019.
  - [42] DANIEL J H, SAWANT A, TEEPE M, *et al.* Fabrication of high aspect-ratio polymer microstructures for large-area electronic portal X-ray images. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2007, **140(2)**: 185–193.
  - [43] LIAN J B. First-principles study on the electronic structure and optical properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ . *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **30(05)**: 1029–1033.
  - [44] WU G Q, QIN H M, FENG S W, *et al.* Ultrafine  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$



- powders prepared via urea precipitation method using SO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> as sulfuration agent—a comparative study. *Powder Technology*, 2017, **305**: 382–388.
- [45] HE C, XIA Z G, LIU Q L. Microwave solid state synthesis and luminescence properties of green-emitting Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup> phosphor. *Optical Materials*, 2015, **42**: 11–16.
- [46] ZHAN Y H, AI F R, CHEN F, *et al.* Intrinsically zirconium-89 labeled Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu nanoprobes for *in vivo* positron emission tomography and gamma-ray-induced radioluminescence imaging. *Small*, 2016, **12(21)**: 2872–2876.
- [47] POPOVICI E J, MURESAN L, HRISTEA-SIMOC A, *et al.* Synthesis and characterisation of rare earth oxysulfide phosphors. I. Studies on the preparation of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb phosphor by the flux method. *Optical Materials*, 2004, **27(3)**: 559–565.
- [48] GRESKOVICH C, DUCLOS S. Ceramic scintillator. *Annual Review of Materials Science*, 1997, **27(3)**: 69–88.
- [49] PEARSON, RALPH G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 1963: 3533–3539.
- [50] HAN P D, ZHANG L, WANG L X, *et al.* Investigation on the amounts of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and sulphur to obtain pure Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S and up-conversion luminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Er. *Journal of Rare Earths*, 2011, **29(9)**: 849–854.
- [51] DING Y J, YANG W M, ZHANG Q T, *et al.* Influence of alkali metal compound fluxes on Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb particle and luminescence. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26(3)**: 1982–1986.
- [52] DING Y J, HAN P D, WANG L X, *et al.* Preparation, morphology and luminescence properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb with different Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raw materials. *Rare Metals*, 2019, **38(3)**: 221–226.
- [53] USTABAEV P S, BAKHMETYEV V V. Synthesis and properties study of the X-ray phosphors Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb. *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 2020, **1560(1)**: 012022.
- [54] TIAN Y, CAO W H, LUO X X, *et al.* Preparation and luminescence property of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb X-ray nano-phosphors using the complex precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **433(1/2)**: 313–317.
- [55] THIRUMALAI J, CHANDRAMOHAN R, DIVAKAR R, *et al.* Eu<sup>3+</sup> doped gadolinium oxysulfide (Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) nanostructures—synthesis and optical and electronic properties. *Nanotechnology*, 2008, **19(39)**: 395703.
- [56] SONG Y H, YOU H P, HUANG Y J, *et al.* Highly uniform and monodisperse Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Eu,Tb) submicrospheres: solvothermal synthesis and luminescence properties. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49(24)**: 11499–11504.
- [57] LEPPERT J. Method for Producing Rare Earth Oxysulfide Powder. United States, C01F17/00, US6296824. 2001.10.02.
- [58] LIU Q, PAN H M, CHEN X P, *et al.* Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb scintillation ceramics fabricated from high sinterability nanopowders via hydrogen reduction. *Optical Materials*, 2019, **94**: 299–304.
- [59] LIU Q, WU F, CHEN X P, *et al.* Fabrication of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Pr scintillation ceramics from water-bath synthesized nanopowders. *Optical Materials*, 2020, **104**: 109946.
- [60] TERAZAWA S, NITTA H. Production Method of Rare Earth Oxysulfide, Ceramic Scintillator and Its Production Method, Scintillator Array, and Radiation Detector. United States, C01F17/0093, US9896623. 2018.2.20.
- [61] LIANG J B, MA R Z, GENG F X, *et al.* Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln=Pr to Tb; n=2): a new family of layered rare-earth hydroxides rigidly pillared by sulfate ions. *Chemistry of Materials*, 2010, **22(21)**: 6001–6007.
- [62] WANG X J, MOLOKEEV M S, ZHU Q, *et al.* Controlled hydrothermal crystallization of anhydrous Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (Ln=Eu-Lu,Y) as a new family of layered rare earth metal hydroxides. *Chemistry-A European Journal*, 2017, **23(63)**: 16034–16043.
- [63] WANG X J, LI J G, MOLOKEEV M S, *et al.* Layered hydroxyl sulfate: controlled crystallization, structure analysis, and green derivation of multi-color luminescent (La,RE)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (La,RE)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S phosphors (RE=Pr, Sm, Eu, Tb and Dy). *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**: 577–586.
- [64] WANG X J, LI J G, ZHU Q, *et al.* Facile and green synthesis of (La<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S red phosphors with sulfate-ion pillared layered hydroxides as a new type of precursor: controlled hydrothermal processing, phase evolution and photoluminescence. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, **15(1)**: 014204.
- [65] WANG X J, WANG X J, WANG Z H, *et al.* Photo/cathodoluminescence and stability of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb,Pr green phosphor hexagons calcined from layered hydroxide sulfate. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(12)**: 5477–5486.
- [66] RIZKALLA E N, CHOPPIN G R. Hydration of lanthanides and actinides in solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, **180(1/2)**: 325–336.
- [67] LIAN J B, LIU F, WANG X J, *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> spherical phosphor. *Powder Technology*, 2014, **253**: 187–192.
- [68] LIAN J B, QIN H, LIANG P, *et al.* Controllable synthesis and photoluminescence properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:x%Pr<sup>3+</sup> microspheres using an urea-ammonium sulfate (UAS) system. *Ceramics International*, 2015, **41(2)**: 2990–2998.
- [69] SANG X T, LIAN J B, WU N C, *et al.* Synthesis, characterization and formation mechanism of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Pr<sup>3+</sup>,Ce<sup>3+</sup> phosphors by sealed triple-crucible method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2020, **8(3)**: 733–744.
- [70] WANG X J, MENG Q H, LI M T, *et al.* A low temperature approach for photo/cathodoluminescent Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb (GOS:Tb) nanophosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(6)**: 3296–3306.
- [71] BOLYASNIKOVA L, DEMIDENKO V, GOROKHOVA E, *et al.* Fluorescent Ceramic and Fabrication Method Thereof. United States, C09K11/17, US8025817. 2011.09.27.
- [72] GOROKHOVA E I, DEMIDENKO V A, MIKHRIN S B, *et al.* Luminescence and scintillation properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb,Ce ceramics. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2005, **52(6)**: 3129–3132.
- [73] GOROKHOVA E I, DEMIDENKO V A, ERONKO S B, *et al.* Luminescence and scintillation properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu optical ceramic. *Journal of Optical Technology*, 2010, **77(1)**: 50–58.
- [74] ZEITLER G, SCHREINEMACHER H, RONDA C. Hot Axial Pressing Method. United States, B29C47/76, US8221664. 2012.07.17.
- [75] ITO Y, YAMADA H, YOSHIDA M, *et al.* Hot isostatic pressed Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Pr,Ce,F translucent scintillator ceramics for X-ray computed tomography detectors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, **27(8A)**: L1371.
- [76] LACOURSE B C, ZANDI M. Rare Earth Oxysulfide Scintillator and Methods for Producing Same. United states, C09K 11/84. US8460578. 2013.06.11.
- [77] WANG Y C, ZHANG Q J, LI Y J, *et al.* Process for the Preparation of Gadolinium Oxysulfide Scintillation Ceramics. United States, C09K11/77, US9771515. 2017.09.26.
- [78] KOBUSCH M, ROSSNER W. Method for Producing a Scintillator Ceramic. United States, C04B33/32, US7303699. 2007.12.04.
- [79] WANG W, LI Y S, KOU H M, *et al.* Fabrication of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Pr,Ce,F scintillation ceramics by pressureless sintering in nitrogen atmosphere. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, **12**: E249–E255.
- [80] BLASSE G. Scintillator materials. *Chemistry of Materials*, 1994, **6(9)**: 1465–1475.
- [81] 王伟. 面向医用 CT 闪烁陶瓷 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Pr,Ce 的制备和性能

- 表征. 上海: 华东理工大学博士学位论文, 2015.
- [82] WANG W, KOU H M, LIU S P, *et al.* Optical and scintillation properties of  $Gd_2O_3:Pr,Ce,F$  ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2015, **41(2)**: 2576–2581.
- [83] PAN H M, LIU Q, CHEN X P, *et al.* Fabrication and properties of  $Gd_2O_3:Tb$  scintillation ceramics for the high-resolution neutron imaging. *Optical Materials*, 2020, **105**: 109909.
- [84] KANDARAKIS I, CAVOURAS D. Role of the activator in the performance of scintillators used in X-ray imaging. *Applied Radiation and Isotopes*, 2001, **54(5)**: 821–831.
- [85] MICHAEL C, VALAIS I, SEFERIS I, *et al.* Measurement of the luminescence properties of  $Gd_2O_3:Pr,Ce,F$  powder scintillators under X-ray radiation. *Radiation measurements*, 2014, **70**: 59–64.
- [86] TAKAHASHI M, YUMURA T, YODA I, *et al.* Visualization of bubbles behavior in lead-bismuth eutectic by gamma-ray. *International Conference on Nuclear Engineering*, 2010, **49323**: 533–539.
- [87] YAMADA H, MIURA I, DOI M, *et al.* Phosphor, and Radiation Detector and X-ray CT Unit Each Equipped Therewith. United States, C09K11/86, US6340436. 2002.01.22.
- [88] DA SILVA A A, CEBIM M A, DAVOLOS M R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in  $Gd_2O_3:Tb^{3+}$  phosphor. *Journal of Luminescence*, 2008, **128(7)**: 1165–1168.
- [89] GRABMAIER C, BOEDINGER H, LEPPERT J. Phosphor with an Additive for Reducing Afterglow: United States, C09K11/08, US5560867. 1996.10.01.
- [90] NAKAMURA R, YAMADA N, ISHII M. Effects of halogen ions on the X-ray characteristics of  $Gd_2O_3:Pr$  ceramic scintillator. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38(12R)**: 6923.
- [91] ROSSNER W, OSTERTAG M, JERMANN F. Properties and applications of gadolinium oxysulfide based ceramic scintillators. *Electrochemical Society Proceedings*, 1999, **98(24)**: 187–194.
- [92] ZHANG J W, LIU Y L, MAN S Q. Afterglow phenomenon in erbium and titanium codoped  $Gd_2O_3$  phosphors. *Journal of Luminescence*, 2006, **117(2)**: 141–146.
- [93] KHARIEKY A A, SARAEE K R E. Synthesis and characterization of radio and thermoluminescence properties of Sm doped  $Gd_2O_3$ ,  $Gd_2O_3S$  and  $Gd_2O_3SO_4$  nanocrystalline phosphors. *Journal of Luminescence*, 2020, **220**: 116979.
- [94] KARDJILOV N, MANKE I, WORACEK R, *et al.* Advances in neutron imaging. *Materials Today*, 2018, **21(6)**: 652–672.
- [95] KARDJILOV N, DAWSON M, HILGER A, *et al.* A highly adaptive detector system for high resolution neutron imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, **651(1)**: 95–99.
- [96] ANDERSON I S, MCGREEVY R L, BILHRUX H Z. Neutron imaging and applications. *Springer Science Business Media*, 2009, **200(2209)**: 47–63.
- [97] GALUNOV N Z, GRINYOV B V, KARAVAEVA N L, *et al.* Gd-bearing composite scintillators as the new thermal neutron detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2011, **58(1)**: 339–346.
- [98] BACKLIN A, HOLMBERG N E, BACKSTROM G. Internal conversion study of  $^{113}Cd(n, \gamma)^{114}Cd$ . *Nuclear Physics*, 1966, **80(1)**: 154–176.
- [99] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators for thermal neutron detection. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2012, **59(5)**: 2242–2247.
- [100] SUN R K S. Photo-energy calibration of  $^6LiI(Eu)$  crystals in mixed radiation fields using  $^{24}Na$ . *Health Physics*, 1987, **53(2)**: 191–196.
- [101] DORENBOS P, DE HAAS J T M, VAN EIJK C. Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1995, **42(6)**: 2190–2202.
- [102] KNITEL M J, DORENBOS P, COMBES C M, *et al.* Luminescence and storage properties of  $LiYSiO_4:Ce$ . *Journal of Luminescence*, 1996, **69(5/6)**: 325–334.
- [103] VAN EIJK C W E, BESSIER A, DORENBOS P. Inorganic thermal-neutron scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, **529(1/2/3)**: 260–267.
- [104] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators for thermal neutron detection. *Radiation Measurements*, 2004, **38(4/5/6)**: 337–342.
- [105] YASUDA R, KATAGIRI M, MATSUBAYASHI M. Influence of powder particle size and scintillator layer thickness on the performance of  $Gd_2O_3:Tb$  scintillators for neutron imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, **680**: 139–144.
- [106] TRTIK P, HOVIND J, GRUNZWEIG C, *et al.* Improving the spatial resolution of neutron imaging at Paul Scherrer Institute—the neutron microscope project. *Physics Procedia*, 2015, **69**: 169–176.
- [107] TRTIK P, LEHMANN E H. Isotopically-enriched gadolinium-157 oxysulfide scintillator screens for the high-resolution neutron imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, **788**: 67–70.
- [108] ROSSNER W, GRABMAIER B C. Phosphors for X-ray detectors in computed tomography. *Journal of Luminescence*, 1991, **48**: 29–36.
- [109] ISHII M, KOBAYASHI M. Single crystals for radiation detectors. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1992, **23**: 245–311.
- [110] LECOQ P. Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, **809**: 130–139.
- [111] BUZUG T M. Computed tomography: from photon statistics to modern cone-beam CT. *Springer Science & Business Media*, 2009, **36**: 3858.
- [112] CHEN J Y, SHI Y, FENG T, *et al.* Scintillation ceramics and their application on medical X-CT. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **32(7)**: 868–872.
- [113] WU Y T, REN G H, NIKL M, *et al.*  $CsI:Ti^{+}, Yb^{2+}$ : ultra-high light yield scintillator with reduced afterglow. *CrystEngComm*, 2014, **16(16)**: 3312–3317.
- [114] JIANG H C, VARTULI J, VESS C. Gemstone—the Ultimate Scintillator for Computed Tomography. GE White Paper CT-0376-1108-EN-US, 2008: 1–8.
- [115] NAKAMURA R. Improvements in the X-ray characteristics of  $Gd_2O_3:Pr$  ceramic scintillators. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(9)**: 2407–2410.
- [116] [https://www.toshiba-tmat.co.jp/en/product/sc\\_cera.htm](https://www.toshiba-tmat.co.jp/en/product/sc_cera.htm). [2020-09-17]
- [117] <https://www.siemens-healthineers.com/computed-tomography/technologies-innovations/ufc-ultra-fast-ceramic>. [2020-09-17]
- [118] [http://www.umich.edu/~ners580/ners-bioe\\_481/lectures/pdfs/2013-AAPM\\_Altman-CTdetectors.pdf](http://www.umich.edu/~ners580/ners-bioe_481/lectures/pdfs/2013-AAPM_Altman-CTdetectors.pdf). [2020-09-17]
- [119] [http://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/elec/md/p05\\_14.html](http://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/elec/md/p05_14.html).
- [120] [http://www.irayam.com/pdf/4200007A0\\_Datasheet%20GOS%20Ceramic-CN.pdf](http://www.irayam.com/pdf/4200007A0_Datasheet%20GOS%20Ceramic-CN.pdf). [2020-09-17]