



全数字PET关键材料硅酸钇镨闪烁晶体研究进展

郑 睿, 陈警斌, 刘雨龙, 肖 鹏, 谢庆国

Advance in Lutetium Yttrium Silicate Scintillation Crystal for All-Digital PET

ZHENG Rui, CHEN Jingbin, LIU Yulong, XIAO Peng, and XIE Qingguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.15953/j.ctta.2024.014>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

晶体定向仪控制平台和数据采集系统设计

Designation & Adjustment of the Control Plat and Data Collection System of Crystal Orientation Instrument

CT理论与应用研究. 2018, 27(4): 477-484

单晶高温合金X射线衍射斑点自动识别算法研究

Study on Automatic Identification Algorithm for X-ray Diffraction Spots of Single Crystal Superalloy

CT理论与应用研究. 2017, 26(4): 447-455

全景PET/CT的研究进展及轴向视场的新突破

Research Progress of PET/CT and New Breakthrough in Axial Field of View

CT理论与应用研究. 2018, 27(5): 675-682

基于Micro-CT光机X射线源的单晶LaB₆阴极的制备及其性能研究

Research on the Preparation and Performance of LaB₆ Single Crystal Cathode for Micro-computed Tomography

CT理论与应用研究. 2018, 27(3): 357-362

双能量CT在痛风诊断和评估中的研究进展

Dual-energy CT in Gout: Advances in Diagnosis and Assessment

CT理论与应用研究. 2019, 28(4): 513-518

PET/CT影像辅助CT引导下肺穿刺活检的应用

Application of PET/CT Image Assisted CT Guided Lung Biopsy

CT理论与应用研究. 2020, 29(4): 503-510



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郑睿, 陈警斌, 刘雨龙, 等. 全数字 PET 关键材料硅酸钪镱闪烁晶体研究进展[J]. CT 理论与应用研究 (中英文), 2024, 33(4): 405-420. DOI:10.15953/j.ctta.2024.014.
ZHENG R, CHEN J B, LIU Y L, et al. Advance in Lutetium Yttrium Silicate Scintillation Crystal for All-Digital PET[J]. CT Theory and Applications, 2024, 33(4): 405-420. DOI:10.15953/j.ctta.2024.014. (in Chinese).

全数字 PET 关键材料硅酸钪镱闪烁晶体研究进展

郑睿¹, 陈警斌¹, 刘雨龙¹, 肖鹏^{1,2,3}, 谢庆国^{1,2,3✉}

1. 中国科学技术大学电子工程与信息科学系, 合肥 230026
2. 华中科技大学生物医学工程系, 武汉 430074
3. 武汉光电国家研究中心, 武汉 430074

摘要: 硅酸钪镱 (LYSO) 凭借其优异的综合性能, 已成为正电子发射断层成像 (PET) 中最为主流的闪烁晶体材料。近年来, 由多电压阈值 (MVT) 理论发展而来的全数字 PET 技术, 实现了闪烁脉冲的源头数字化, 提高了 PET 成像空间分辨率、系统灵敏度等关键指标, 催生了质子治疗监测、正电子寿命谱等新应用。不同于传统的时间间隔采样方法, MVT 是一种基于电压-时间的纵向采样技术, 在时间很快的脉冲信号采样领域具有天然优势。因此, 调控 LYSO 晶体的闪烁发光特性, 以适应 MVT 采样方法, 从而发掘其精准数字化的最大潜能, 是全数字 PET 应用需求下 LYSO 闪烁晶体的一个新的发展方向。本文综述 LYSO 晶体的闪烁原理、性能调控和生长技术。梳理如何调制 LYSO 晶体光输出、衰减时间和均匀性等关键性能, 以适应全数字 PET 的采样特性。介绍本团队面向全数字 PET 需求, 开发的快衰减、高均匀 LYSO 晶体的研究进展。最后, 结合 LYSO 研究现状和全数字 PET 探测器的新需求, 展望 LYSO 闪烁晶体的未来发展方向。

关键词: PET; 闪烁晶体; 硅酸钪镱; 晶体生长

DOI:10.15953/j.ctta.2024.014

中图分类号: TP 391.41; R 812

文献标识码: A

正电子发射断层成像 (positron emission tomography, PET) 通过监测人体内放射性示踪剂产生的一对 511 keV 伽马射线, 实现体内分子分布与生化过程的非侵入性成像, 是早期疾病诊断、新药研发和脑功能研究等领域的有利工具^[1-2]。闪烁晶体是 PET 设备的核心部件, 完成 PET 信号探测链中 γ 射线到可见光子的转换, 决定了 PET 成像的能量、时间和空间分辨率等关键指标^[3]。

PET 设备的创新和突破离不开闪烁晶体材料的革新。自 1950 年代正电子成像的雏形在麻省总医院首次诞生以来^[4], PET 用闪烁晶体经历着由 NaI^[5]、BG0^[6]、GSO^[7]到 LSO^[8]的更新迭代, 并向着高光输出、快衰减时间、高密度和强化学稳定性的目标不断发展。如今, 硅酸钪镱 (lutetium yttrium orthosilicate, LYSO) 闪烁晶体凭借其优异的综合性能^[9-10], 已成为目前临床 PET 系统最为主流的晶体材料, 并推动了 PET 领域 TOF (time of flight)、DOI (depth of interaction) 等先进技术的发展。

LYSO: Ce 是一种稀土正硅酸盐闪烁晶体, 属于 C2/c 空间群, 化学式为 $\text{Lu}_{2x}\text{Y}_{2(1-x)}\text{SiO}_5: \text{Ce}_{2y}$ 。由于 Lu_2SiO_5 和 Y_2SiO_5 是一个无限固溶体体系, Lu 和 Y 可以以任意比例相互替换。LYSO 的闪烁发光主要源于掺杂离子 Ce^{3+} 的 5d-4f 跃迁, 具有衰减时间快、发光效率高的特点。早在 1990 年代, Melcher 采用提拉法生长了 LSO: Ce 晶体, 发现其光产额高、衰减时间短, 特别适合 PET 探测器^[11]。到 2000 年代, 科学家通过将 LSO: Ce 中的 Lu 用特定比例的 Y 取代, 研制了 LYSO: Ce 晶体, 使得晶体的熔点和原料成本降低, 并获得了高浓度的 Ce 掺杂能力^[12]。随后, LYSO: Ce 引起了国内外众多科研机构的关注, Saint-Gobain^[13]、西门子^[14]、CPI^[15]和 Zecotek^[16], 以及上海硅酸盐研究所^[17]、中国电子科技集团公司第二十六研究所^[18]和中国科学技术大学^[9]等机构纷纷投入大尺寸、高品质 LYSO: Ce 闪烁

收稿日期: 2023-08-30。

基金项目: 国家自然科学基金国家重大科研仪器研制 (质子束在生物组织内的能量输运观测装置 (61927801)); 国家自然科学基金原创探索计划项目延续 (多计数阈值全数字硅光电倍增器 (62250002)); 中国科学技术大学启动基金 (全立体角 PET-EPR 多模智能成像研究)。

晶体的研发,不断优化LYSO:Ce的闪烁性能和生长技术,推动了LYSO闪烁晶体产业化发展。

目前,高性能LYSO:Ce已成为PET设备研究领域最为广泛应用的闪烁晶体。国外西门子Vision^[19]、飞利浦Vereos^[20]和通用医疗Discover^[2]等临床PET仪器均采用了性能优化的LYSO:Ce(或LSO:Ce)晶体,分别实现225ps、316ps和375ps的时间分辨率性能。国内全数字PET DigitMI9^[21]、联影uEXPLORER^[22]等临床PET仪器,采用性能优化后的LYSO:Ce闪烁晶体,分别达到249ps和430ps的时间分辨率性能。在新型PET探测器的前沿研究中,多个课题组以LYSO:Ce闪烁晶体为基础,致力于探测器时间和空间分辨率的突破。例如,采用3mm×3mm×15mm尺寸的LFS(改良的LSO),可实现148ps的时间分辨率^[16];采用2mm×2mm×20mm尺寸的0.4%Ca掺杂LSO:Ce,可实现(140±5)ps的时间分辨率^[23];采用2.9mm×2.9mm×20mm尺寸的LGSO:Ce,可实现(122±4)ps的时间分辨率^[24]。在空间分辨率方面,由于LYSO:Ce晶体具有良好的加工特性,灵活的像素尺寸设计成为可能。采用0.32mm像素晶体阵列构建的小动物PET,在中心视场处达到了0.6mm的空间分辨率^[25];采用25.4mm×25.4mm×8mm尺寸LYSO:Ce连续晶体开发的小动物PET,实现了DOI信息的获取,整个成像视场范围内分辨率可达1mm^[26]。

如今,以LYSO:Ce为核心材料的PET仪器正朝向数字化的方向发展。然而,PET的源头信号闪烁脉冲持续时间很短(百纳秒),数字化难度很大。特别是在临床PET多通道、高精度的采样需求下,以ADC为代表的采样电路面临着巨大的硬件成本压力。多电压阈值采样(Multi-Voltage Threshold, MVT)技术为这一难题的解决提供了思路^[27]。

MVT是一种纵向采样方法,通过预设电压阈值采集信号过阈值的时间点,以信号的数学模型实现原始信号的复原。因此能以较小的成本(比较器),实现脉冲信号关键信息(上升沿)的获取,十分适合PET前端探测中闪烁脉冲的数字化^[28]。MVT采样技术已成功运用于临床全数字PET仪器的开发,实现了系统灵敏度和空间分辨率等关键性能的提升。MVT采样技术的发展也对闪烁晶体的脉冲波形提出了新要求。首先,MVT采样中闪烁脉冲时间不再成为其数字化瓶颈,快时间的闪烁脉冲更能契合其优势;其次,MVT采样的信号复原,需要采用闪烁脉冲数学模型进行拟合,因此脉冲波形的一致性显得尤其重要。

本文以面向全数字PET需求的LYSO材料发展的新契机为出发点,全面综述硅酸钪镨闪烁晶体的发光机理、生长方法和优化策略。然后在MVT闪烁脉冲数字化理论框架下,分析非规则采样和闪烁脉冲波形之间的内在联系,梳理适用于全数字PET系统的闪烁晶体脉冲特性优化方向。进一步介绍本团队面向全数字PET需求,开发的快衰减、高均匀LYSO晶体的研究进展:通过研究共掺杂和氧平衡对LYSO:Ce的闪烁发光影响机制,形成LYSO:Ce闪烁晶体的衰减时间优化方法;基于提拉法晶体可控生长平台,成功生长大尺寸、快衰减时间的LYSO闪烁晶体;通过优化闪烁晶体的光学封装和读出电路,实现高时间分辨率PET探测器原型的设计。最后,结合全数字PET的应用需求,展望LYSO闪烁晶体的未来发展方向。

1 硅酸钪镨闪烁原理研究进展

1.1 硅酸钪镨闪烁发光过程

LYSO:Ce是一种铈掺杂硅酸钪镨闪烁晶体材料,具有高光产额、快衰减时间、高密度和化学性质稳定等特点,广泛应用于PET设备的设计和开发。在LYSO:Ce晶体中,少量掺杂的Ce³⁺是闪烁发光中心,Ce³⁺的5d-4f跃迁主导着晶体的衰减时间、光产额以及峰值波长等闪烁性能。

以稀土发光理论为基础的LYSO:Ce发光机制研究已有几十年的历史,可以概括为如图1所示^[29]。可以看出,LYSO:Ce晶体的闪烁发光能力取决于其特殊的能级结构。首先,基质化合物LYSO构成了LYSO:Ce晶体的主要能带,是一种包括导带、禁带、价带和内核带在内的典型绝缘体的能带结构,其禁带宽度 E_g 为6.35eV,足够容纳闪烁发光能级跃迁;其次,掺杂离子Ce³⁺的5d和4f能级正好落在LYSO的禁带中,使得5d-4f跃迁不会受到其他能级干扰,具有较高的发光效率;最后,LYSO:

Ce 晶体中 5d-4f 能级差约为 3.0 eV, 使得 5d-4f 跃迁能产生可见波段的闪烁发光。

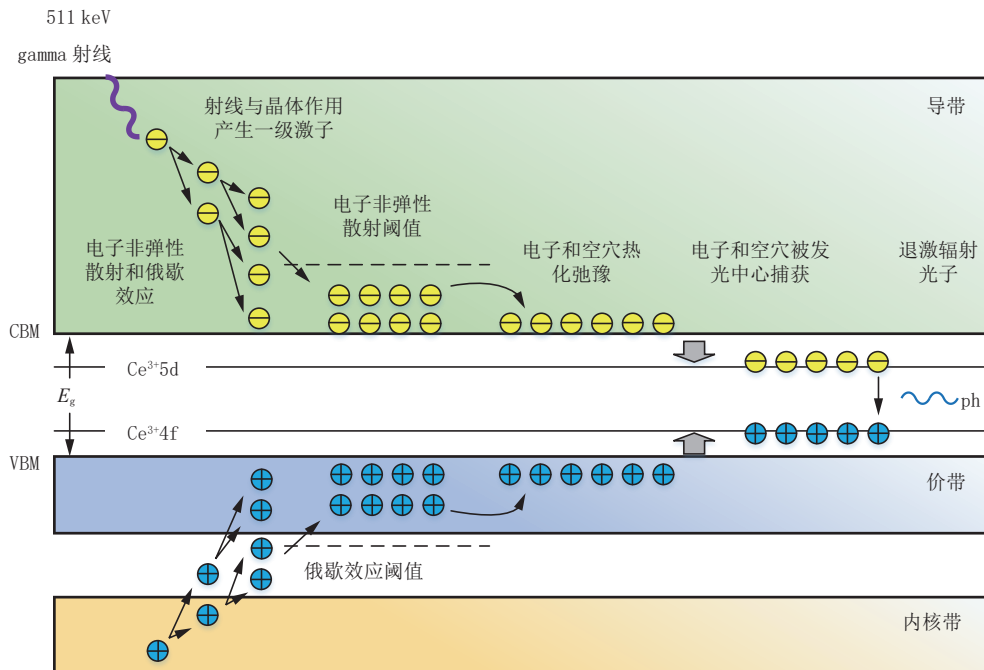


图 1 LYSO: Ce 晶体闪烁原理

Fig.1 Scintillation mechanism of LYSO: Ce crystal

基于上述能级结构, 逐步清晰 LYSO: Ce 的闪烁发光的几个重要过程^[30], 主要概括: ① 能量 511 keV 的 γ 射线入射进入闪烁晶体并与其发生相互作用, 主要物理过程包括光电效应和康普顿散射; ② γ 射线被晶体中电子吸收后, 在晶体内核带中产生空穴, 并在导带中产生一个能量很大的一级电子; ③ 在短时间内, 一级电子和空穴经过非弹性散射和俄歇过程, 形成二级电子和空穴; ④ 大量的电子和空穴通过热能化作用, 分别扩散到禁带上沿和下沿, 形成热化电子空穴对; ⑤ Ce 离子的 5d 和 4f 能级位于禁带中, 可捕获电子和空穴形成激发态 $(\text{Ce}^{3+})^*$; ⑥ $(\text{Ce}^{3+})^*$ 在退激时形成闪烁发光。由于 Ce^{3+} 的 5d-4f 跃迁具有时间快、效率高的特点, LYSO: Ce 闪烁晶体可达到光产额高于 34 000 ph/MeV、衰减时间快于 42 ns 的优秀综合性能^[31]。

1.2 硅酸钆镧的氧空位缺陷

氧空位 (oxygen vacancy, V_o) 是指在含氧化合物中, 晶格中的氧离子缺失而形成的空位。多项研究表明, 氧空位缺陷是 LYSO: Ce 晶体中最为常见的缺陷, 是影响 LYSO: Ce 晶体闪烁性能的重要因素^[17, 32]。如图 2 所示, 在 LYSO: Ce 闪烁发光过程中, 激发的 Ce-5d 电子和 Ce-4f 空穴会被困在氧空位中, 从而增加晶体发光余辉、延长衰减时间并降低光产额。LYSO: Ce 晶体中氧空位缺陷的形成与其生长工艺密切相关。

LYSO: Ce 晶体通常采用提拉法进行生长, 需要将原料在坩埚中进行熔化, 然后以籽晶接触熔体表面, 并不断旋转和向上提拉, 实现晶体的缓慢结晶生长。由于其晶体原料的熔点很高 (大于 2000 $^{\circ}\text{C}$), 在此温度下坩埚很容易被氧气。因此, LYSO: Ce 晶体通常在中性气氛环境下进

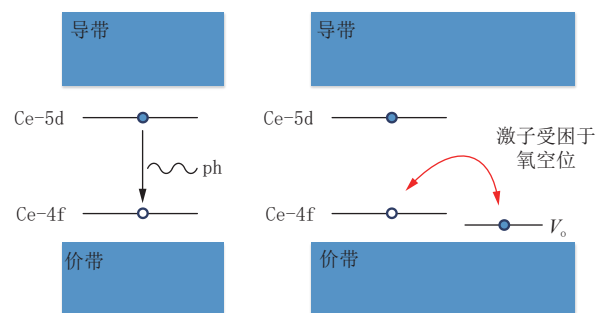


图 2 氧空位缺陷降低 LYSO: Ce 中 5d-4f 跃迁效率的示意图

Fig.2 Principle of oxygen vacancy defect reducing 5d-4f transition efficiency in LYSO: Ce

行生长,随着生长过程的进行,熔体中的氧成分会逐渐流失,导致晶体中的氧空位缺陷产生。

LYSO: Ce 晶体中氧空位缺陷的存在,会使得晶体闪烁发光效率变低,导致其性能无法满足 TOF PET 探测器的设计需求。因此 LYSO: Ce 晶体氧空位抑制技术是实现 PET 用快衰减时间闪烁晶体研制的关键所在^[17]。常用的氧空位抑制方法包括两种:① 晶体生长过程中,在保护气体中加入少量氧气、二氧化碳等气体,形成弱氧化生长环境,防止氧空位缺陷产生^[33];② 晶体生长结束后,将晶体至于氧化环境下进行退火,消除晶体中的氧空位缺陷^[34]。氧空位缺陷抑制技术的关键在于晶体氧化程度的精准控制,若不足会导致氧空位缺陷无法得到消除;若过量则会造成发光中心 Ce^{3+} 离子氧化,恶化闪烁性能。

1.3 硅酸钇镧的快发光机制

LYSO: Ce 的闪烁发光过程通常认为是 Ce^{3+} 发光中心的 5d-4f 跃迁。近些年来的研究发现在阳离子共掺杂的 LYSO: Ce 中存在 Ce^{4+} 参与的快闪烁发光过程。这种现象最早在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 掺杂的 LYSO: Ce 晶体中发现^[13],如今也在 Li^+ 、 Na^+ 、 Cu^{2+} 等阳离子掺杂的 LYSO: Ce 晶体中发现^[14]。一种更高效的发光机制存在于 Ce^{4+} 参与的闪烁发光过程中,该发光机制如图 3 所示。首先,基态 Ce^{4+} 会快速俘获导带上的电子同时辐射可见光子,最终形成激发态 $(\text{Ce}^{3+})^*$,随后 $(\text{Ce}^{3+})^*$ 再与价带上的空穴结合回到初始的基态 Ce^{4+} 。与 Ce^{3+} 参与的闪烁过程不同, Ce^{4+} 会提前俘获电子并辐射光子,使得闪烁发光更快、更高效,有效提高了闪烁晶体的衰减时间性能。

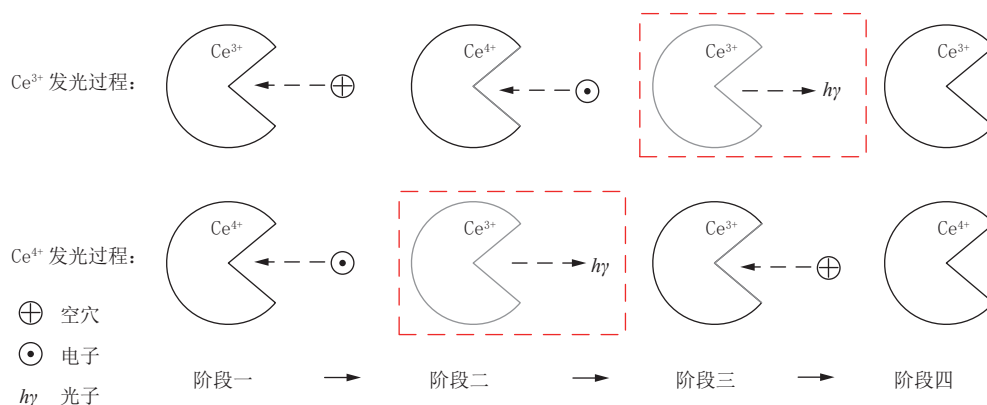


图 3 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 参与的闪烁发光过程

Fig.3 Scintillation process involving Ce^{3+} and Ce^{4+}

通常二价或者一价的金属阳离子有利于 LYSO: Ce 晶体中 Ce^{4+} 离子的形成。这是由于这些金属阳离子相对于 Ce^{3+} 离子的负电性,促进了 Ce^{4+} 离子的形成。相比于传统 LYSO: Ce 晶体,具有 Ce^{4+} 发光特性的阳离子共掺杂 LYSO: Ce 闪烁晶体,闪烁衰减时间由 $\sim 40 \text{ ns}$ 缩短到 $\sim 30 \text{ ns}$,光输出由 34000 ph/MeV 提升到 38000 ph/MeV ^[35]。基于该类改良 LYSO: Ce 晶体的 PET 探测器,时间分辨率可以提升到 150 ps 以下^[23],极大推动了 TOF PET 探测器的发展。

2 硅酸钇镧性能调控研究进展

为了提高晶体的闪烁性能,适应不同应用场景的光电匹配需求,LYSO: Ce 的性能调控研究逐渐被关注。以 LYSO: Ce 的闪烁发光原理为基础,通过改良其化学组分,是 LYSO: Ce 闪烁性能调控的重要手段。其中的方法包括:将晶体中基质元素替换为性质相近的其他元素(基质元素替换)、在晶体中少量掺杂其他金属阳离子改善发光中心的效率(阳离子共掺杂)以及在晶体中少量掺杂其他发光离子来调节发光过程(发光离子掺杂)等。在组分改良方案中一个重要的原则是:替换或者新引入的元素离子必须在 LYSO 基质中具有一定的分凝能力。根据 Brandle 等^[36]得出的公式:

$$k_i = -5.45(R_i - R_h) + 0.99,$$

(1)

其中： k_i 为掺杂离子分凝系数， R_i 为掺杂离子半径， R_h 为基质离子半径，掺杂元素的分凝系数正比于其和基质 Lu^{3+} 离子半径的相近程度。

本节将介绍 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 晶体组分改良中基质元素替换、阳离子共掺杂和发光离子掺杂 3 类方法，分析闪烁性能调控的相关机理，并列举一些组分调控的成功案例，为适用于全数字 PET 的新型 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 晶体开发奠定基础。

2.1 基质元素替换

$\text{LYSO}:\text{Ce}$ 的基质元素为稀土，一般采用性质相近的稀土元素进行基质替换。在所有的稀土离子中 Lu^{3+} 的 4f 层为全满，电子数目为 14； Gd^{3+} 的 4f 层为半满，电子数目为 7； Sc^{3+} 、 Y^{3+} 和 La^{3+} 的 4f 层为空，电子数目为 0。这些封闭壳层的稀土元素，具有光学惰性，不参与闪烁发光过程，可用于闪烁晶体的基质材料。

如表 1 所示，这几种稀土离子中， Y^{3+} 的离子半径和 Lu^{3+} 最为接近，分别为 104 pm 和 100 pm，因此 Y^{3+} 可以以任意比例取代 Lu^{3+} ，它们的硅酸盐化合物是一种无限互溶的体系。107 pm 离子半径的 Gd^{3+} ，也和 Lu^{3+} 较为接近，常作为基质元素 Lu^{3+} 的替代元素。而离子半径 88.5 pm 和 117 pm 的 Sc^{3+} 、 La^{3+} ，与 Lu^{3+} 的离子半径差异过大，作为基质元素 Lu^{3+} 的替代物，难度较大。基质元素替代的 LSO 晶体闪烁发光峰值波长通常不会改变，但是密度、熔点等物理特性会有所改变，并且对其闪烁性能也有一定影响^[37]。目前已有多项关于基质元素替换的研究，最为代表的是 Gd 掺杂的 $\text{LSO}^{[38]}$ ，可以调制晶体的闪烁衰减时间；La 的掺杂可减少晶体中电子深陷阱浓度^[39]；Sc 的掺杂可缩短闪烁衰减时间^[37]。

表 1 光学惰性稀土元素三价离子 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+}
Table 1 Rare earth trivalent ions Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} and Lu^{3+} with optical inertia

元素	原子电子结构	三价离子电子结构	三价离子半径/pm
Sc	$[\text{Ar}]3\text{d}^14\text{s}^2$	$[\text{Ar}]$	88.5
Y	$[\text{Kr}]4\text{d}^15\text{s}^2$	$[\text{Kr}]$	104
La	$[\text{Xe}]4\text{f}^05\text{d}^16\text{s}^2$	$[\text{Xe}]4\text{f}^0$	117
Gd	$[\text{Xe}]4\text{f}^75\text{d}^16\text{s}^2$	$[\text{Xe}]4\text{f}^7$	107
Lu	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^16\text{s}^2$	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}$	100

2.2 阳离子共掺杂

阳离子共掺杂是在 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 中掺入合适的金属阳离子，以实现晶体能隙和缺陷的调控，达到优化闪烁发光性能的目的。首先，氧空位缺陷带来的闪烁性能损失可通过阳离子共掺杂来消除，一价或者二价金属阳离子相对于三价 Ce^{3+} 离子具有负电性，掺杂进入 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 晶体后，可以补偿氧空位引发的负面影响；其次，Ce 还会以 Ce^{4+} 的形式存在于阳离子共掺杂的 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 晶体中，其参与的闪烁发光过程效率更高。

多项研究探索了阳离子共掺杂对 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 闪烁性能提升的内在机制，可以总结为 3 个方面：① 晶体中 Ce2 和 Ce1 的相对含量随着 Ca^{2+} 掺杂而减少，Ce2 参与的慢发光过程得到了抑制，因而加快了整体的发光过程；② 晶体中 Ce^{4+} 会伴随 Ca^{2+} 掺杂而形成， Ce^{4+} 具有更快的俘获电子和辐射光子能力，并降低了电子陷阱俘获几率，提升了晶体衰减时间和光输出性能；③ 晶体氧空位缺陷 V_O 会和掺杂的 Ca^{2+} 结合形成 $\text{Ca}_\text{Lu} + \text{V}_\text{O}$ 缺陷，导致 V_O 和 Ce^{3+} 的空间相关性降低，使得电子迁移到发光中心 Ce^{3+} 的效率更高，从而提升晶体闪烁性能。

$\text{LYSO}:\text{Ce}$ 中合适的共掺杂阳离子必须在其基质中有一定的分凝能力。通常满足要求的阳离子具有和 Lu^{3+} 相近的离子半径，目前已证明对闪烁发光有益的金属阳离子及其离子半径： Ca^{2+} (114 pm)^[13]、 Na^{1+} (116 pm)^[40]、 Li^{1+} (96 pm)^[41]、 Mg^{2+} (86 pm)^[13]、 Zn^{2+} (88 pm)^[42] 和 Cu^{2+} (87 pm)^[35]。

最近的研究表明,除了上述一价和二价的金属阳离子,三价的 Al^{3+} 离子也能增强LYSO: Ce 的闪烁性能。其原因是 Al^{3+} 取代晶体中的 Si^{4+} 离子,从而降低陷阱浓度,并引入更快的闪烁发光中心 Ce^{4+} 离子^[10]。

2.3 发光离子掺杂

通过引入发光离子掺杂,可以对晶体的峰值波长和衰减时间进行调制,本文主要研究稀土离子的发光掺杂。在LYSO 基质中,为了实现有效的闪烁发光过程,发光中心的能级必须位于LYSO 禁带内。图4展示了LYSO 基质中不同三价镧系离子发光能级所处的位置^[43]。

由图可知, Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 等三价镧系稀土离子能在LYSO 基质掺杂,并实现有效闪烁发光。此外,二价的 Eu^{2+} 离子也具有完全自旋宇称允许的 $5d-4f$ 跃迁特性,也多作为闪烁晶体的发光中心。最后,在LYSO 晶体生长的氧化镧原料中,由于分离工艺的限制,与Lu 相邻的稀土杂质Yb 最多,也最难去除。因此,研究Yb 掺杂对LYSO: Ce 晶体闪烁性能影响规律是氧化镧原料的纯化标准制定需解决的重大问题。目前针对Pr 掺杂的研究表明,该方法闪烁效率较低^[44];Yb 掺杂则可降低晶体衰减时间^[45];Tb 掺杂的LSO 则多用于X 射线探测^[46]。

本项目组开展的多种发光中心掺杂研究表明,Tb、Dy 等掺杂在具有较好发光效率的同时丰富了闪烁发光波长信息^[37]。

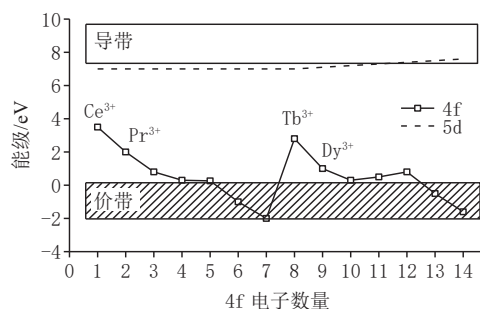


图4 LYSO 基质中三价镧系离子能级位置示意图

Fig.4 Energy levels of trivalent lanthanide ions in LYSO

3 面向全数字 PET 的改良 LYSO 研究进展

全数字 PET^[21] 的精准采样离不开采样方法和脉冲波形之间的双向匹配。MVT 采样设计的初衷就是为了适应闪烁脉冲这种持续时间极快的信号。如今 MVT 方法越来越多的应用到临床 PET 医疗设备,其数字化优势已逐步显现。然而,全数字 PET 中的关键材料闪烁晶体的发展思路,仍然局限于光输出和衰减时间性能的提升,已无法助力全数字 PET 更上一层楼。因此,如何设计闪烁晶体特性,调控闪烁脉冲波形,以适应 MVT 数字化方法显得尤为重要。

本节在 MVT 闪烁脉冲数字化理论框架下,分析非规则采样和闪烁脉冲波形之间的内在联系,梳理适用于全数字 PET 系统的闪烁晶体脉冲特性优化方向。在传统的通过设计采样方法来匹配信号的思路,引入以调制信号来适应采样方法的逆向思维,实现采样和信号的双向契合,提高原始信号获取的完备性和准确性。在此基础上,介绍数字 PET 团队在提拉法 LYSO 晶体可控生长平台、面向全数字 PET 的改良 LYSO 生长和优化等方面的相关工作,展望面向全数字 PET 应用的闪烁晶体的未来和方向。

3.1 面向全数字 PET 的 LYSO 新需求

3.1.1 脉冲的时间特性

以 MVT 采样方法为基础的全数字 PET 技术对闪烁晶体的时间特性提出新需求。MVT 采样的基本原理如图所示。不同于传统 ADC 基于时间轴的横向电压采样方式,MVT 数字化方法是一种纵向采样方法。其通过预先设置阈值电压,然后记录辐射探测脉冲信号幅值达到各个阈值电压的具体时间,得到时间阈值采样点^[27]。MVT 采样方法在快时间的闪烁脉冲数字化方面具有极大优势。如图5所示,一个4个阈值的 MVT 采样可获取闪烁脉冲的8个采样点,随着闪烁脉冲的时间缩短,MVT 采样获取的采样点数量不变,可维持原有的采样精度;而传统 ADC 方法,随着闪烁脉冲的时间缩短,在相同的采样条件下,获取的采样点数量变少,采样精度恶化。

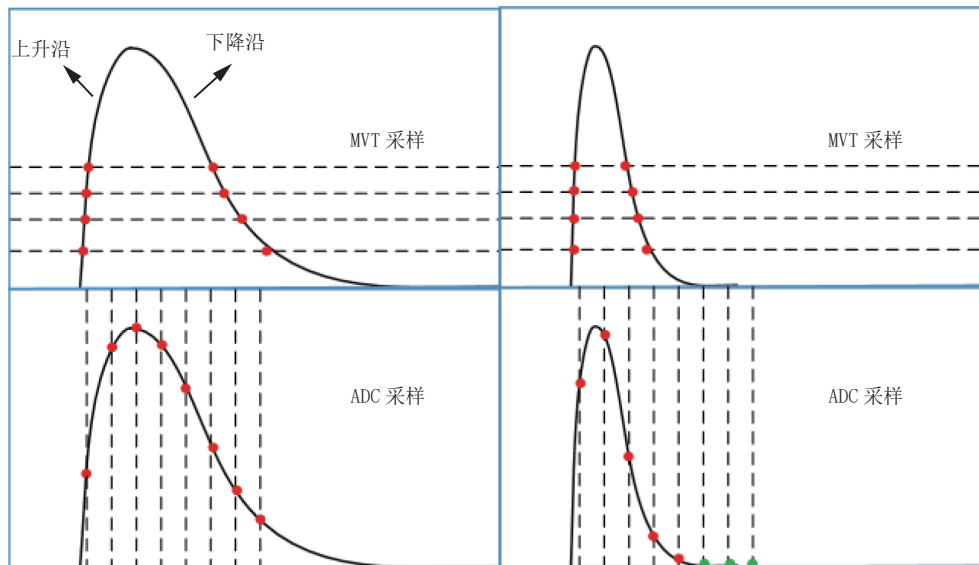


图 5 MVT 采样方法与闪烁脉冲的时间特性

Fig.5 The relationship between the MVT sampling method and the time characteristics of scintillation pulses

具体的, 在闪烁脉冲上升时间获取方面, PET 中常用的闪烁晶体 (以 LYSO 为例) 上升时间在几十皮秒量级。ADC 方法需要 10 GSa/s 以上的采样率, 才可实现上升沿的获取, 工程上难以实现。而 MVT 采样通过设置电压阈值, 可捕获多组上升沿过阈值的时间, 实现上升沿的精准数字化。而在闪烁脉冲衰减时间获取方面, MVT 采样可实现衰减时间 1 ns 以下的超快闪烁晶体的脉冲数字化, 服务于新一代 TOF PET 探测器^[28]及吉赫兹重复频率 X 射线自由电子激光探测器^[47]的研制。因此, MVT 的出现使得闪烁脉冲时间不再成为 PET 前端探测数字化瓶颈, 具有极端时间特性的闪烁晶体是 MVT 采样方法的一个新需求。

3.1.2 脉冲波形的一致性

MVT 是一种基于脉冲先验信息的采样方法, 以过阈值采样点拟合闪烁脉冲数学模型来实现脉冲复原^[48]。MVT 数字化的精度取决于脉冲数学模型和真实闪烁脉冲波形间的差异性。在实际系统中, 通常采用一个固定的脉冲数学模型作为所有探测通道的拟合目标。由于不同通道晶体的闪烁发光具有差异性, 会导致拟合结果和真实情况偏离, 使得闪烁脉冲的复原精度恶化, 导致入射 γ 射线能量和时间信息的测量误差^[49]。

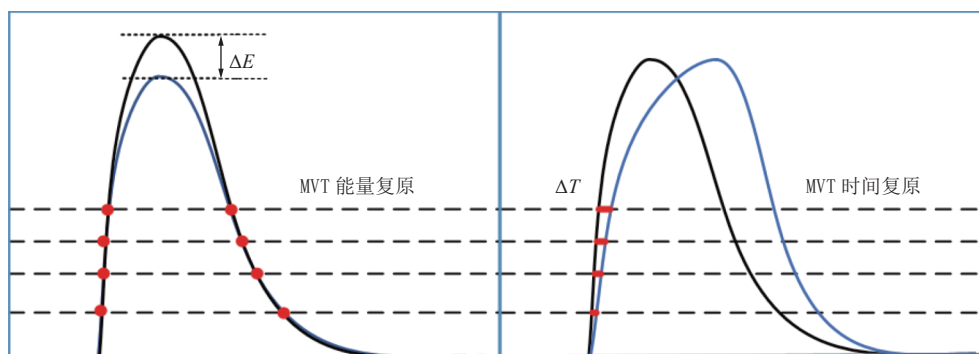


图 6 MVT 采样方法与闪烁脉冲的波形一致性

Fig.6 The relationship between the MVT sampling method and the uniformity of scintillation pulses

如图 6 所示, 闪烁脉冲的波形一致性对 MVT 采样精度的影响主要体现在脉冲能量和时间复原两

个方面。在能量复原中,具有相同过阈值电压采样序列的两组信号,由于它们的脉冲数学模型具有差异,会导致能量复原出现偏差 ΔE 。这会降低系统对能量信息的测量精度,恶化能量分辨率指标;在时间复原中,闪烁脉冲数学模型的差异(特别是上升沿的差异),会引入脉冲到达时间的偏差 ΔT ,降低系统对时间信息的测量精度,恶化时间分辨率指标。因此,闪烁脉冲波形的一致性是影响 MVT 数字化精度的关键因素,基于 MVT 的全数字 PET 系统对闪烁脉冲波形的一致性提出了更高要求。

3.2 提拉法 LYSO 可控生长平台

LYSO: Ce 闪烁晶体的生长方法包括:提拉法、微下拉法和光学浮区法等^[50]。而 PET 用大尺寸 LYSO: Ce 闪烁晶体通常采用提拉法进行生长。目前国内外多个团队具有大尺寸 LYSO 晶体生长能力^[13-18],生长的晶体直径通常在 50~100 mm 之间,重量可达 3~15 kg。大尺寸 LYSO 生长的主要挑战是如何在晶体生长长时间周期内实现结晶形状控制和生长界面的稳定。本团队开发了一种提拉法晶体可控生长平台^[37,51-52],通过建立晶体生长集总参数模型,调节提拉、旋转和功率等生长参数,控制结晶形状和生长界面,实现了大尺寸的 LYSO: Ce 闪烁晶体生长。该平台的总体结构如图 7 所示,主要包括控制柜、炉体、称重、提拉、旋转、中频、真空泵、水冷、气氛调节以及软件系统等部件。

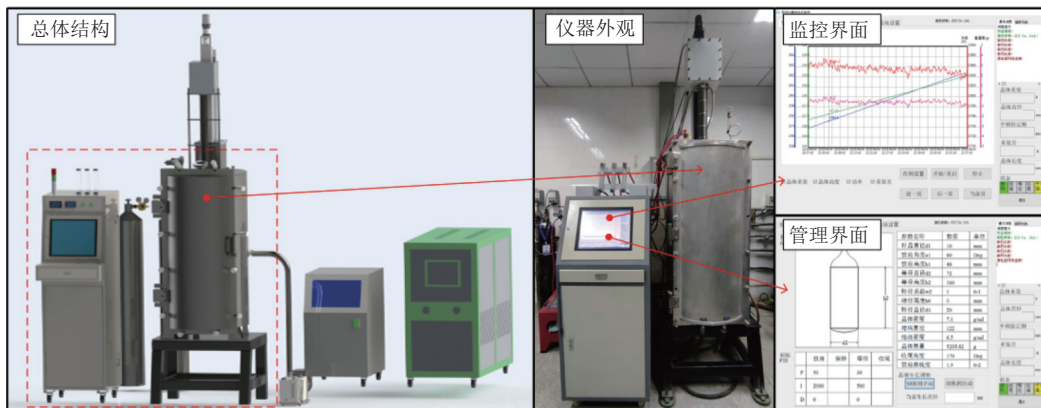


图 7 提拉法晶体可控生长平台的总体结构

Fig.7 Overall structure of crystal growth platform controlled by Czochralski method

提拉法晶体可控生长平台的主要控制原理^[53-55]: ① 晶体通过提拉杆与上称重传感器相连,实现晶体质量的实时测量; ② 晶体生长半径、生长长度和生长速率等中间变量由控制系统进行实时计算和重建; ③ 根据实际测量的晶体形状和预设晶体形状之间的偏差,调节加热功率和提拉速率等执行量,实现晶体直径按预设的晶形自动生长。采用上述提拉法晶体可控生长平台,可实现晶体接种、缩颈、放肩、等径和收尾等全过程的自动化控制,得到高质量的 LYSO: Ce 闪烁晶体。

3.3 面向全数字 PET 的 LYSO 生长和优化

3.3.1 高均一性

全数字 PET 对闪烁脉冲信号的一致性要求较高,其关键在于闪烁晶体材料发光的高均一性。在大尺寸 LYSO: Ce 晶体生长研究中,从晶体头部到尾部的性能不均衡是待解决的重要问题^[56-57]。晶体的性能不均衡主要包括以下几个方面:

晶体组分(发光中心掺杂浓度、杂质含量)、光谱特性(激发、发射和吸收)、荧光衰减(紫外激发荧光衰减时间)和闪烁性能(光输出、能量分辨率)。晶体的性能不均衡会极大降低其在 PET 探测器中的利用率。目前针对大尺寸 LYSO 均一性相关的研究较少,仅有中国电子科技集团公司第二十六研究所^[58]、清远先导材料有限公司^[59]等少数研究机构和公司对其光输出和能量分辨率的非均一有所报道。

本团队通过设计合适的溶质浓度、构建合理的生长界面以及调控氧平衡,实现高均一性的 LYSO

晶体生长^[9]。晶体生长原料采用来自赣州稀土(龙南)有色金属有限公司的高纯 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 和 SiO_2 。按照 LYSO 的化学计量比进行混合和结烧, 其中 CeO_2 的摩尔比例为 0.1%~0.5%。首先计算合适的溶质浓度, 设计 Ce 离子在晶体中的浓度范围 150~410 ppmw; 然后, 通过稳定晶体生长界面为微凸形状, 结合分凝系数理论, 实现了晶体中掺杂浓度的准确调控; 最后, 开发基于共掺杂和空气退火等技术方案, 实现了晶体中氧空位缺陷、晶体中 Ce^{4+} 含量以及 Ce1/Ce2 比例等优化, 消除不利因素对晶体光产额的恶化, 使得不同生长阶段的晶体接近最优性能水平, 有效提升整体晶体性能, 降低不均一性。

通过上述关键技术的建立, 开展大尺寸改良 LYSO 晶体生长实验。沿着晶体生长方向进行取样, 切割成 $3.9\text{ mm} \times 3.9\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的晶体条, 获得一系列沿晶体轴向分布的晶体条样品。同时取一部分样品进行退火处理, 研究退火前后的闪烁性能差异。其中, 掺杂含量的测试采用 Astrum 辉光放电质谱仪, 光输出采用 CR105 PMT。整个晶锭的光输出均一性定义为:

$$\Delta L = \pm (L_{\max} - L_{\min}) / 2L_{\text{avg}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, L_{\max} 、 L_{\min} 和 L_{avg} 分别为该晶锭所有晶体条样品中最大、最小和平均光输出。实验结果表明晶体从头到尾光输出非均一性小于 $\pm 2.5\%$, 晶体的利用率达到 80% 以上(图 8)。

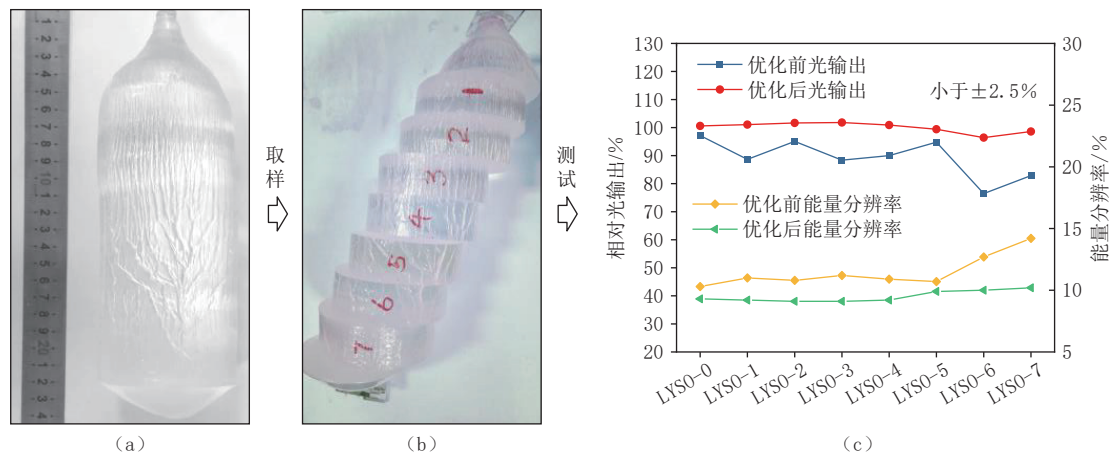


图 8 高均一改良 LYSO 晶体外观和闪烁性能一致性

Fig.8 Consistency of appearance and scintillation of high homogeneous modified LYSO crystal

3.3.2 快衰减时间

全数字 PET 采样方法更适合于快衰减时间的闪烁脉冲采样, 因此改良 LYSO 的另一个设计要点在于快闪烁衰减时间。田纳西大学^[14]、中国电子科技集团公司第二十六研究所^[58]、上海硅酸盐研究所^[10]等成功实现了阳离子共掺杂的快衰减 LYSO: Ce 晶体研制。其中 Ca^{2+} 离子共掺杂 LYSO: Ce 闪烁晶体具有更高的光输出、更快的衰减时间, 十分适合用于全数字 PET 探测器开发。然而, 在 Ca^{2+} 离子共掺杂 LYSO: Ce 闪烁晶体生长过程中, 存在螺旋生长的问题。其原因是: Ca^{2+} 离子在 LYSO: Ce 中分凝系数较小, 通常为 0.15 左右; 随着晶体的生长, 熔体中 Ca^{2+} 离子掺杂进入晶体的比例较少, 使得熔体中 Ca^{2+} 浓度逐渐变大, 导致生长界面处表面张力将逐渐减小; 当 Ca^{2+} 离子浓度超过某一个临界值, 表面张力无法维持晶体稳定生长, 造成晶体不规则生长现象, 出现螺旋的形状。

为了抑制 Ca^{2+} 离子共掺杂 LYSO: Ce 闪烁晶体的螺旋生长现象产生, 本文开展多组 Ca^{2+} 掺杂浓度 LYSO: Ce 晶体生长实验, 获取螺旋生长的临界 Ca^{2+} 离子浓度数值。结果表明 Ca^{2+} 离子在晶体中的浓度小于 46 ppmw 的时候, 不会产生螺旋生长现象。考虑到晶体中 Ca^{2+} 离子浓度不宜过低, 设计 Ca^{2+} 离子在晶体中的最优浓度范围 15~46 ppmw。基于 Ca^{2+} 在 LYSO 中的分凝过程数学模型, 计算得到初始原料配比, 采用提拉法控制生长平台, 实现结晶分数 70% 以上高质量 Ca^{2+} 共掺杂 LYSO 闪烁晶体研制^[9, 50]。

如图 9 所示, 采用上述方案可有效抑制晶体生长末期的螺旋生长现象, 对得到的晶体进行荧光衰减时间测试, 实现了 31.3 ns 的衰减时间性能。

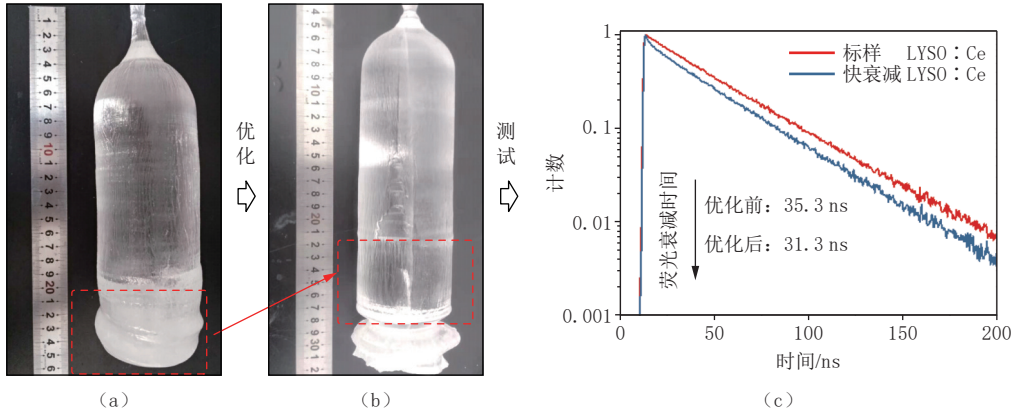


图 9 快衰减 LYSO 晶体生长优化和荧光衰减时间性能

Fig.9 Growth optimization and decay time of the fast decay LYSO crystal

3.4 基于改良 LYSO 的探测器原型设计

3.4.1 闪烁性能和时间分辨率关联性

PET 探测器的符合时间分辨率和闪烁晶体的闪烁性能密切相关。LYSO:Ce 晶体的闪烁发光以单一的衰减时间系数为主导, 可将其闪烁发光过程近似为一个包含上升时间和衰减时间的双指数模型。可以得到其闪烁过程发射光子的时间概率密度函数为:

$$f(t) = \frac{n}{t_d - t_r} \left(\exp\left(\frac{-t}{t_d}\right) - \exp\left(\frac{-t}{t_r}\right) \right), \quad (3)$$

其中: t_r 为闪烁上升时间, t_d 为闪烁衰减时间, n 为闪烁过程产生的总光子数。将 (3) 式积分后, 可得到在 t 时刻发射光子的时间分布函数:

$$F(t) = n \left[1 - \frac{t_d \exp\left(\frac{-t}{t_d}\right) - t_r \exp\left(\frac{-t}{t_r}\right)}{t_d - t_r} \right] \approx \frac{nt^2}{2t_d t_r}. \quad (4)$$

通常时间分辨率采用第一个闪烁光子到达时间的不确定度作为判断依据, 由于式中 t/t_d 远小于 1、 t/t_r 远小于 1, 此时 $F(t)$ 可以用 (4) 式中最右边的式子近似。接下来, 根据 (4) 式计算第一个光子在 t 到 $t+dt$ 时间内产生的概率:

$$W_k(t)dt|_{k=1} = \frac{F(t)^{k-1} \exp(-F(t))}{(k-1)!} \frac{dF(t)}{dt} dt \bigg|_{k=1} \approx \frac{n}{t_r t_d} t \exp\left(-\frac{n}{2t_r t_d} t^2\right) dt. \quad (5)$$

将其标准差乘以系数 $2\sqrt{2\ln(2)} \times \sqrt{2} = 3.33$, 转换成以 FWHM 表征的符合时间分辨率, 可得到与晶体闪烁性能等相关的时间分辨率表达式为^[60-61]:

$$\text{CTR} = 2.18 \sqrt{\frac{t_r t_d}{n}}. \quad (6)$$

由式 (6) 可知, 仅考虑闪烁晶体的性能, PET 探测器时间分辨率指标和闪烁晶体的光产额、上升时间以及衰减时间相关, 可以理解为单位时间内发射的可见光子数目越多, 时间分辨率性能越好。本文研制的快衰减时间 LYSO 闪烁晶体, 光输出为 36 179 ph/MeV, 荧光衰减时间为 31.3 ns, 相比于

未优化前 LYSO: Ce 晶体, 采用上述公式计算, 可实现时间分辨率约 20% 的提升。

3.4.2 探测器原型设计

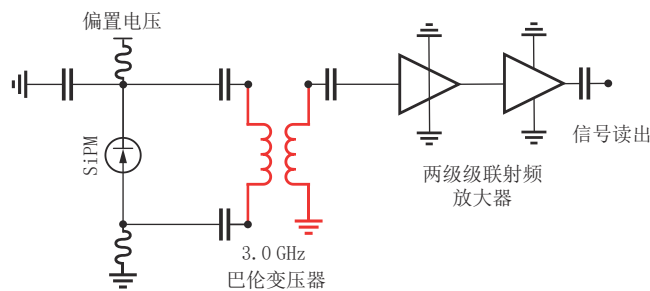
本文生长的高均一、快衰减 LYSO 晶体尺寸为 $\Phi 70 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, 需要进行切割、研磨、抛光和封装后, 再运用于 PET 探测器设计。本文拟开发的探测器所需晶体条尺寸为 $3.9 \text{ mm} \times 3.9 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 采取的加工工艺如下:

① 将大块晶体切割成 $4.0 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm} \times 20.1 \text{ mm}$ 尺寸的小块; ② 置于在空气气氛下以 1400°C 退火 30 h; ③ 对退火后的晶体条进行精磨和抛光, 去除表面杂物, 使晶体达到目标尺寸; ④ 对晶体条进行测试, 根据测试结果调整退火方案, 对不满足性能要求的晶体进行重新退火; ⑤ 将晶体条按照光输出和衰减时间性能高低进行分组, 以待后续晶体封装。

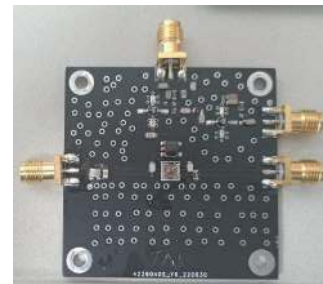
采用上述方法, 可实现晶体退火和加工工序的同步, 提高同一探测器中晶体性能的一致性。

接下来需要对晶体条进行封装, 本文采用的 ESR 反射膜作为晶体的反射材料, 反射膜与晶体间的介质为低折射率的空气, 可提高闪烁光在晶体非出光面的全反射概率; 晶体条和 SiPM 器件耦合采用 EJ-550 光学硅脂, 具有 1.46 的折射率和 90% 以上可见光透过率, 可提高闪烁光的收集效率。

读出电路的设计如图 10 所示, 采用 FK40035 型号 SiPM 作为光电转换器件, 为了提高读出电路的时间特性, 采用电容补偿放大的输出模式进行信号读出。电路通过一个型号为 MABA-007159 的 3.0 GHz 巴伦变压器与 SiPM 的阴极输入和阳极输出相连接, 实现前端电路平衡到不平衡的转换和对后端电路的阻抗匹配, 保证电路对脉冲信号的及时响应。通过两级级联的 MAR-6 射频放大器对脉冲信号的放大, 实现脉冲信号初始时间的准确获取。



(a) 电路设计图



(b) 电路实物图

图 10 读出电路设计

Fig.10 Readout circuit design

3.4.3 时间分辨率测试

对自主研发的高均一、快衰减时间 LYSO 进行符合时间分辨率测试, 并与普通 LYSO: Ce 晶体样品进行对比。图 11 展示了本文采用的符合时间分辨率测试相关的实验设置。通过设计光学支撑平台, 固定闪烁晶体条和读出电路板, 并使得测试所需的两根晶体条保持水平对齐。采用 Na-22 放射源进行测试, 设置 SiPM 的偏置电压设 39.6 V。数据采集使用泰克 MS064B 示波器, 参数设置为采样率 12.5 GS、带宽 2 GHz 以及量程 150 mV。设置触发阈值 20 mV, 通过与触发的模式进行符合事件的采集。基于示波器的采样数据, 采用程序模拟 MVT 采样过程, 以 MVT 的第一个过阈值时间确定闪烁脉冲的到达时间, 进而计算符合时间分辨率。

标准 LYSO: Ce 样品和快衰减时间 LYSO 样品的符合时间分辨率测试结果如图 12 所示。可以看出未经过衰减时间优化的传统 LYSO: Ce 样品的时间分辨率为 178 ps, 本文研制的快衰减时间 LYSO 样品的时间分辨率为 142 ps。相较于标准 LYSO: Ce 样品, 快衰减时间 LYSO 样品的符合时间分辨率降低了 20.2%, 与理论分析结果相符。本文设计的 Ca 离子共掺杂和氧化气氛退火等衰减时间优化方案, 可有效提高 LYSO: Ce 晶体的符合时间分辨率, 能够满足 TOF 全数字 PET 探测器的设计需求。

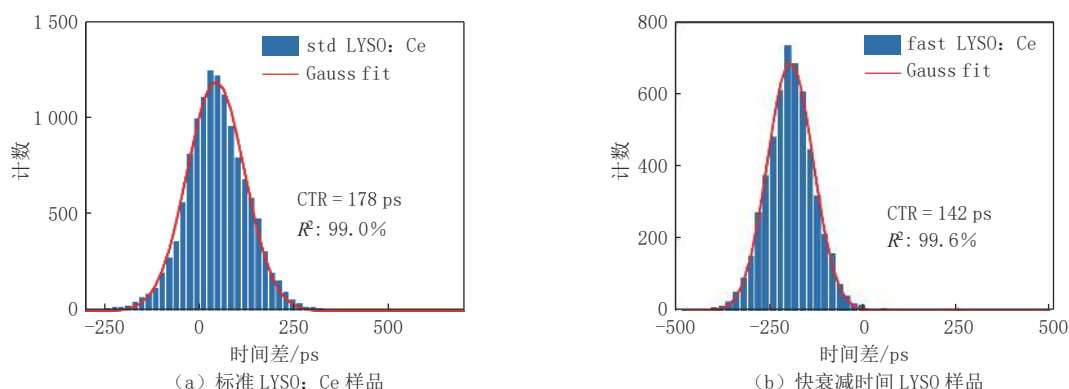


(a) 测试方案

(b) 测试平台

图 11 符合时间分辨率测试实验设置

Fig.11 The setup of time resolution measurement



(a) 标准 LYSO: Ce 样品

(b) 快衰减时间 LYSO 样品

图 12 符合时间分辨率测试结果

Fig.12 The results of time resolution

4 总结与展望

经过 20 多年的发展, LYSO: Ce 闪烁晶体的发光机理、生长方法和应用设计等方面的研究日趋成熟, 已成为 PET 设备中最为主流的闪烁晶体材料。如今, 以 MVT 采样方法为代表的全数字 PET 技术在脉冲获取、系统集成和图像重建等方面的优势逐步显现, 成为未来 PET 设备的一个发展方向。与此同时, 全数字 PET 中的新采样规则也催生了对 LYSO: Ce 晶体闪烁特性的新需求。

本文综述了 LYSO 闪烁晶体的发光机理、生长方法和优化策略, 并根据 MVT 数字化方法的采样规则, 总结了面向全数字 PET 应用 LYSO: Ce 的晶体优化方向: ① MVT 采样中脉冲时间不再成为其数字化瓶颈, 快时间的闪烁脉冲更能契合其优势; ② MVT 采样的信号复原依靠闪烁脉冲数学模型, 脉冲波形的一致性尤其重要。在此基础之上, 介绍了本团队面向全数字 PET 需求的 LYSO 闪烁晶体研究进展, 通过建立提拉法晶体可控生长技术, 生长了具有快衰减和高均一特性的 LYSO 闪烁晶体, 达到光输出 36 179 ph/MeV、衰减时间 31.3 ns 的优异性能; 基于改良 LYSO 闪烁晶体, 成功研制了全数字 PET 探测器原型, 符合时间分辨率达 142 ps, 满足新一代 TOF 全数字 PET 探测器的开发需求。

虽然面向全数字 PET 应用的 LYSO: Ce 闪烁晶体相关研究已有了许多新进展, 但是仍有许多的问题和挑战有待解决。首先, LYSO: Ce 闪烁发光的数学模型仍不明确, 其闪烁发光的调制难以精确控制; 其次, MVT 采样的相关理论还不完整, 无法给出最适合其采样规则的闪烁特性调控方向。

基于目前的研究现状, 对未来全数字 PET 关键材料硅酸钪镧闪烁晶体的研究方向我们建议: ① 深入理解 LYSO: Ce 闪烁发光上升沿光子序列, 探索其时间性能极限; ② 研究晶体组分、缺陷以及生长条件对 LYSO: Ce 闪烁性能的影响规律, 形成系统的闪烁特性调控方案; ③ 完善 LYSO: Ce 闪烁发光和 MVT 数字化的基本理论, 理解信号和采样之间的契合规律。

参考文献

- [1] WANG L, ZHU J, LIANG X, et al. Performance evaluation of the Trans-PET® BioCaliburn® LH system: A large FOV small-animal PET system[J]. *Physics in Medicine & Biology*, 2014, 60(1): 137–150.
- [2] LIANG X, LI J, ANTONECCHIA E, et al. NEMA-2008 and In-Vivo animal and plant imaging Performance of the large FOV preclinical digital PET/CT system discoverist 180[J]. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 2020, 4(5): 622–629. DOI:10.1109/TRPMS.2020.2983221.
- [3] YU X, ZHANG X, ZHANG H, et al. Requirements of scintillation crystals with the development of PET scanners[J]. *Crystals*, 2022, 12(9): 1302. DOI:10.3390/cryst12091302.
- [4] NUTT R. The history of positron emission tomography[J]. *Molecular Imaging & Biology*, 2002, 4(1): 11–26.
- [5] SURTI S, KARP J S, MUEHLEHNER G. Development of pixelated NaI(Tl) detectors for PET[C]//2001 IEEE Nuclear Science Symposium Conference, 2001.
- [6] ZHANG H, VU N T, BAO Q, et al. Performance characteristics of BGO detectors for a low cost preclinical PET scanner[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, 57(3): 1038–1044.
- [7] SURTI S, KARP J S. Imaging characteristics of a 3-dimensional GSO whole-body PET camera[J]. *Journal of Nuclear Medicine Official Publication Society of Nuclear Medicine*, 2004, 45(6): 1040.
- [8] NGUYEN H, KHAN S, DAS N, et al. Simultaneously tracking multiple single cells using a dual-layer BGO/LSO PET scanner[J]. *Medical Physics*, 2022, 49(6): 161.
- [9] ZHENG R, CHEN J, DENG Y F, et al. Study on the inhomogeneity of LYSO crystal boules grown by the CZ method for PET applications[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 546(4): 125708.
- [10] XUE Z, CHEN L, ZHAO S, et al. Enhancement of scintillation properties of LYSO: Ce crystals by al codoping[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(6): 4562–4570.
- [11] MELCHER C L, SCHWEITZER J S. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: A fast, efficient new scintillator[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1992, 39(4): 502–505. DOI:10.1109/23.159655.
- [12] COOKE D W, MCCLELLAN K J, BENNETT B L, et al. Crystal growth and optical characterization of cerium-doped $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_6$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(12): 7360–7362. DOI:10.1063/1.1328775.
- [13] BLAHUTA S, BESSIERE A, VIANA B, et al. Evidence and consequences of Ce^{4+} in LYSO: Ce, Ca and LYSO: Ce, Mg single crystals for medical imaging applications[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, 60(4): 3134. DOI:10.1109/TNS.2013.2269700.
- [14] WU Y T, PENG J, DANIEL R, et al. Unraveling the critical role of site occupancy of lithium co-dopants in Lu_2SiO_5 : Ce^{3+} single-crystalline scintillators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8194–8201.
- [15] CHEN J, ZHANG L, ZHU R Y. Large size LYSO crystals for future high energy physics experiments[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2005, 52(6): 3133–3140. DOI:10.1109/TNS.2005.862923.
- [16] DOROU K, WILLIAMS M C S, ZICHICHI A, et al. Comparative timing measurements of LYSO and LFS-3 to achieve the best time resolution for TOF-PET[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, 793: 57–61.
- [17] MAO R H, WU C, DAI L E, et al. Crystal growth and scintillation properties of LSO and LYSO crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 358: 97–100. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.01.038.
- [18] 王佳, 岑伟, 徐扬, 等. 高发光均匀性 Ce:LSO 闪烁晶体的研制[J]. *压电与声光*, 2016, 38(003): 405–408.
WANG J, CENG W, XU Y, et al. Growth of Ce: LSO scintillation crystal with high light-output uniformity[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2016, 38(003): 405–408. (in Chinese).
- [19] PRENOSIL G A, SARI H, FÜRSTNER M, et al. Performance characteristics of the biograph vision quadra PET/CT system with long axial field of view using the NEMA NU 2-2018 standard[J]. *Journal of Nuclear Medicine*, 2021, 63(3): 476–484.
- [20] RAUSCH I A I J. Performance evaluation of the vereos PET/CT system according to the NEMA NU2-2012 standard[J]. *Journal of Nuclear Medicine*, 2019, 60(4): 561–567. DOI:10.2967/jnumed.118.215541.
- [21] LI B, ZHANG B, YANG L, et al. The initial evaluation of an SRM-Based PET normalization method[C]//2019 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2019.
- [22] SPENCER B A, BERG E, SCHMALL J P, et al. Performance evaluation of the uEXPLORER total-body PET/CT scanner based on NEMA NU 2-2018 with additional tests to characterize PET scanners with a long axial field of view[J]. *Journal of Nuclear Medicine*, 2021, 62(6): 861–870. DOI:10.2967/jnumed.120.250597.
- [23] NEMALLAPUDI M V, GUNDACKER S, LECOQ P, et al. Sub-100 ps coincidence time resolution for positron emission tomography with LSO: Ce codoped with Ca[J]. *Physics in Medicine & Biology*, 2015, 60(12): 4635.

- [24] CATES J W, LEVIN C S. Advances in coincidence time resolution for PET[J]. *Physics in Medicine & Biology*, 2016, 61(6): 2255.
- [25] SEIICHI Y, HIROSHI W, TADASHI W, et al. Development of ultrahigh resolution Si-PM-based PET system using 0.32mm pixel scintillators[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A. Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, 836(11): 7–12.
- [26] SRILALAN K, ERIC B, PIETER M, et al. Performance evaluation of the MOLECUBES β -CUBE: A high spatial resolution and high sensitivity small animal PET scanner utilizing monolithic LYSO scintillation detectors[J]. *Physics in Medicine & Biology*, 2018, 63(15): 155013.
- [27] XIE Q, KAO C M, WANG X, et al. Potentials of digitally sampling scintillation pulses in timing determination in PET[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, 56(5): 2607. DOI:10.1109/TNS.2009.2023656.
- [28] XI D, KAO C, LIU W, et al. FPGA-only MVT digitizer for TOF PET[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, 60(5): 3253–3261. DOI:10.1109/TNS.2013.2277855.
- [29] 徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 稀土闪烁晶体研究进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2016, (7): 17.
XU L L, SUN C T, XUE D F. Recent advances in rare earth scintillation crystals[J]. *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 657–673. DOI:10.1360/N092015-00354. (in Chinese).
- [30] LECOQ P, GEKTIN A, KORZHIK M, et al. Scintillation mechanisms in inorganic scintillators[B]. *Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering*, 2017, 125–174.
- [31] PIDOL L, KAHN-HARARI A, VIANA B, et al. High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, 51(3): 1084–1087. DOI:10.1109/TNS.2004.829542.
- [32] JIA Y, MIGLIO A, MIKAMI M, et al. Ab initio study of luminescence in Ce-doped LYSO: The role of oxygen vacancies on emission color and thermal quenching behavior[J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2(12): 125202. DOI:10.1103/PhysRevMaterials.2.125202.
- [33] 沈思情, 刘浦锋, 肖型奎, 等. 一种生长三价铈离子掺杂硅酸钪闪烁晶体的方法: 中国[P]. 2014
- [34] DING D, FENG H, REN G, et al. Air atmosphere annealing effects on LSO: Ce crystal[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, 57(3): 1272–1277. DOI:10.1109/TNS.2009.2036351.
- [35] WU Y, KOSCHAN M, FOSTER C, et al. Czochralski growth, optical, scintillation, and defect properties of Cu^{2+} Co-doped Lu_2SiO_5 : Ce^{3+} single crystals[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(7): 4081–4089.
- [36] BRANDLE C D, VALENTINO A J, BERKSTRESSER G W. Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1986, 79(1/3): 308–315. DOI:10.1016/0022-0248(86)90454-9.
- [37] ZHENG R, WANG L, LIU Y, et al. Optical and scintillation properties of modified LSO crystals with different ions doping grown by a rapid CZ system[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2024, 627: 127523. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2023.127523.
- [38] SIDLETSKIY O, BONDAR V, GRINOV B, et al. Impact of Lu/Gd ratio and activator concentration on structure and scintillation properties of LGSO: Ce crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(4): 601–606.
- [39] WANG T, DING D, CHEN X, et al. Role of lanthanum in thermoluminescence properties of $\text{La}_{2x}\text{Lu}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$: Ce crystals[J]. *Journal of Material Science*, 2018, 53(9): 6450–6458. DOI:10.1007/s10853-018-2011-3.
- [40] GU M, JIA L, LIU X, et al. Luminescent properties of Na-codoped Lu_2SiO_5 : Ce phosphor[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 502(1): 190–194.
- [41] WU Y, PENG J, RUSTROM D, et al. Unraveling the critical role of site occupancy of lithium codopants in Lu_2SiO_5 : Ce^{3+} single-crystalline scintillators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8194–8201.
- [42] SPURRIER M A, SZUPRYCZYNSKI P, ROTHFUSS H, et al. The effect of co-doping on the growth stability and scintillation properties of lutetium oxyorthosilicate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7): 2110–2114.
- [43] Van der KOLK E, DORENBOS P, van ELJK C, et al. 5d electron delocalization of Ce^{3+} and Pr^{3+} in Y_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(16): 165120.
- [44] PEJCHAL J, NIKL M, MIHOKOVA, et al. Pr^{3+} doped complex oxide single crystal scintillators[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(5): 055117. DOI:10.1088/0022-3727/42/5/055117.
- [45] STARZHINSKIY N G, SIDLETSKIY O T, TAMULAITIS G, et al. Improving of LSO (Ce) scintillator properties by co-doping[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, 60(2): 1427–1431.

- [46] CECILIA A, JARY V, NIKL M, et al. Investigation of the luminescence, crystallographic and spatial resolution properties of LS0: Tb scintillating layers used for X-ray imaging applications[J]. *Radiation Measurements*, 2014, 62: 28–34. DOI:10.1016/j.radmeas.2013.12.005.
- [47] MCNEIL, BRIAN W, THOMPSON N. X-ray free-electron lasers[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 814–821.
- [48] QIU A, WAN L, LING Y, et al. Energy calibration of MVT digitizers in All-Digital gamma cameras[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2023, 70(5): 847–852. DOI:10.1109/TNS.2023.3267444.
- [49] QIU A, XIE Q. Mathematical considerations in energy spectrum recovery for digital energy spectrometers[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2023, 70(11): 2532–2537.
- [50] 郑睿. PET 用大尺寸硅酸钆镧闪烁晶体可控生长和均一性优化[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- [51] 郑睿, 肖鹏, 林立, 等. 全数字化集散型闪烁晶体提拉炉控制系统: 中国[P]. 2015
- [52] ZHENG R, WANG L, LIU Y, et al. Scintillation properties of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: Tl crystals grown by Cz, EFG and Bridgman methods with a multifunctional melt growth furnace[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2024, 627: 127512. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2023.127512.
- [53] WINKLER J, NEUBERT M, RUDOLPH J. Nonlinear model-based control of the Czochralski process I: Motivation, modeling and feedback controller design[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(7): 1005–1018. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2009.12.074.
- [54] WINKLER J, NEUBERT M, RUDOLPH J. Nonlinear model-based control of the Czochralski process II: Reconstruction of crystal radius and growth rate from the weighing signal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(7): 1019–1028. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2009.12.073.
- [55] NEUBERT M, WINKLER J. Nonlinear model-based control of the Czochralski process III: Proper choice of manipulated variables and controller parameter scheduling[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 360: 3–11. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.03.018.
- [56] 顾鹏, 王鹏刚, 官伟明, 等. LYSO: Ce 闪烁晶体的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(10): 12.
- GU P, WANG P G, GUAN W M, et al. Research progress on LYSO: Ce scintillation crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(10): 12. DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20210906.001. (in Chinese).
- [57] 周文平, 牛微, 刘旭东, 等. 闪烁晶体 Ce: LYSO 的研究进展和发展方向[J]. *材料导报: 纳米与新材料专辑*, 2015, 29(S1): 214–218.
- ZHOU W P, NIU W, LIU X D, et al. Research advances and development direction of scintillation crystal Ce: LYSO[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(S1): 214–218. (in Chinese).
- [58] 王佳, 岑伟, 丁雨瞳, 等. 100 mm 级 Ca: Ce: LYSO 闪烁晶体生长及闪烁性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(10): 1946–1950. DOI:10.3969/j.issn.1000-985X.2021.10.017.
- WANG J, CEN W, DING Y C, et al. Growth and scintillation properties of 100 mm Ca, Ce: LYSO crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(10): 1946–1950. DOI:10.3969/j.issn.1000-985X.2021.10.017. (in Chinese).
- [59] 狄聚青, 刘运连, 滕飞, 等. ϕ 80 mm \times 200 mm 级 Ce: LYSO 晶体的生长与闪烁性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(3): 374–378. DOI:10.3969/j.issn.1000-985X.2019.03.002.
- DI J Q, LIU Y L, TENG F, et al. Growth and scintillation properties of Ce: LYSO crystal with size of 80 mm \times 200 mm[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(3): 374–378. DOI:10.3969/j.issn.1000-985X.2019.03.002. (in Chinese).
- [60] GUNDACKER S. Time resolution in scintillator based detectors for positron emission tomography[D]. Vienna: Vienna University of Technology, 2014.
- [61] GUNDACKER S, AUFRAY E, PAUWELS K, et al. Measurement of intrinsic rise times for various L(Y)SO and LuAG scintillators with a general study of prompt photons to achieve 10 ps in TOF-PET[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2016, 61(7): 2802. DOI:10.1088/0031-9155/61/7/2802.

Advance in Lutetium Yttrium Silicate Scintillation Crystal for All-Digital PET

ZHENG Rui¹, CHEN Jingbin¹, LIU Yulong¹, XIAO Peng^{1,2,3}, XIE Qingguo^{1,2,3}✉

1. Department of Electronic Engineering and Information Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Department of Biomedical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

3. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Wuhan 430074, China

Abstract: Lutetium yttrium silicate (LYSO) has become the most prominent scintillation crystal material in positron emission tomography (PET) because of its outstanding comprehensive performance. In recent years, the emerging All-Digital PET technology based on the Multi-Voltage Threshold (MVT) method has digitized the origin of scintillation pulses, thereby improving key metrics such as spatial resolution and system sensitivity; this advancement has also given rise to new applications like proton therapy monitoring and positron lifetime spectroscopy. Unlike traditional time interval sampling methods, MVT represents a longitudinal sampling technique based on voltage-time, offering inherent advantages in rapidly varying pulse signal sampling domains. Consequently, tailoring the scintillation luminescence properties of LYSO crystals to adapt to the MVT sampling method becomes a new development direction for LYSO scintillation crystals under the demand of digital PET applications. This paper reviews the scintillation principles, performance modulation, and growth techniques of LYSO crystals. It outlines strategies for adjusting key properties of LYSO crystals, such as light output, decay time, and uniformity to align with the sampling characteristics of All-Digital PET. Furthermore, the paper presents the research progress of fast-decaying and highly uniform digitally modified LYSO crystals developed by the research team to meet the demands of All-Digital PET. Finally, based on the current research status of LYSO and the new demand for digital PET, the future development direction of LYSO scintillation crystals is discussed.

Keywords: PET; scintillation crystal; LYSO; crystal growth



作者简介: 郑睿, 男, 中国科学技术大学电子工程与信息科学系特任副研究员, 主要从事闪烁晶体生长研究, E-mail: zhengrui@ustc.edu.cn; 谢庆国✉, 男, 华中科技大学生物医学工程系、中国科学技术大学电子工程与信息科学系教授, 主要从事正电子发射断层成像 (PET) 方法研究与仪器研制, E-mail: qgxie@hust.edu.cn。