第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210245

综 合 评 述

正电子发射断层成像用闪烁晶体研究进展

陈杨华，宋智勇，邓玉姗，曹香珠，邓贞宙

(南昌大学，南昌 330031)

摘　要：正电子发射断层成像(PET)在疾病预防检测等方面具有重要价值，为提升 PET 系统性能，本工作从闪烁晶体的发光机理和闪烁性能出发，综述了部分 PET 用闪烁晶体的发展状况。目前 PET 用闪烁晶体中，掺铈溴化镧性能优异，但由于吸湿和加工难而未能取代硅酸钇镥成为 PET 系统中的主流晶体；掺铈的钆镓铝石榴石晶体由于良好的时间空间分辨率，有望成为 PET 用闪烁晶体的替代材料之一。未来 PET 领域闪烁晶体的进一步研究方向是探寻适合基于飞行时间探测和基于作用深度探测技术的新型晶体等。

关键词：闪烁晶体；正电子发射断层成像；发光机理；探测器；性能参数
中图分类号：TN04　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1898–09
网络出版时间：2021–07–23

Research Progress of Scintillation Crystals for Positron Emission Tomography

CHEN Yanghua, *SONG Zhiyong*, *DENG Yushan*, *CAO Xiangzhu*, *DENG Zhenzhou*
(Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Positron emission tomography (PET) plays an important role in disease prevention and detection. In order to improve the performance of PET system, this paper reviewed the development of some scintillation crystals for PET based on the luminescence mechanism and scintillation performance. At present, cerium-doped lanthanum bromide has a superior performance in PET scintillation crystal, but it cannot replace yttrium lutetium silicate as a mainstream crystal in PET system due to the difficulty of moisture absorption and processing. Cerium-doped gadolinium gallium aluminum garnet crystal is expected to become one of the alternative materials for PET scintillation crystal due to its good time resolution and spatial resolution. The future research direction of scintillation crystals in PET field is to explore some novel crystals suitable for time-of-flight detection and depth of interaction detection technology.

Keywords: scintillation crystal; positron emission tomography; luminescence mechanism; detector; performance parameter

正电子发射断层成像(PET)是一种基于放射性同位素在生物体内发生衰变放出辐射，再通过外部探测器进行符合探测最终实现三维动态成像的生物医学技术，整个检测过程并不需要侵入生物体内[1–2]。在当前的医学影像技术领域，PET 作为尖端的成像技术，可以通过检测活体内部代谢及生化过程进而判断活体内部的病变，这种检测方法可以对现阶段一些较难及早发现的疾病做出及时精准的判断，因此在诊断心脑血管疾病和肿瘤等疾病上备受推崇[3]。PET 探测器是整个 PET 系统当中最为重要的部件，而探测器中的闪烁晶体又因为最先与 Gamma 光子接触而直接对 PET 系统的成像质量起决定性作用。近年来，随着闪烁晶体的发展，PET 系统的整机性能也在不断提高。

收稿日期：2021–04–09。　修订日期：2021–04–21。
基金项目：科技部 03 专项(20193ABC03A040)；国家自然科学基金青年项目(61501197)；江西省创新创业高层次人才“千人计划”创新人才长期项目(S2018LQCQ0554)；广东省微纳光子功能材料与器件重点实验室(91180198)。
第一作者：陈杨华(1963—)，女，学士，教授。
通信作者：邓贞宙(1987—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–04–09.　**Revised date:** 2021–04–21.
First author: CHEN Yanghua (1963–), female, Bachelor, Professor.
E-mail: chyhjx@163.com
Correspondent author: DENG Zhenzhou (1987–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zzdeng@ncu.edu.cn

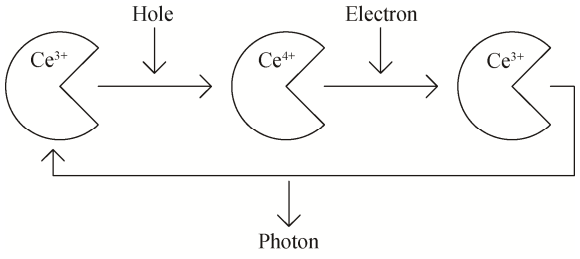
本工作综述了用于正电子发射断层成像中的部分闪烁晶体的研究进展，并对新一代 PET 用闪烁晶体的发展方向做了探讨，以供相关领域人员参考。

1　发光机理

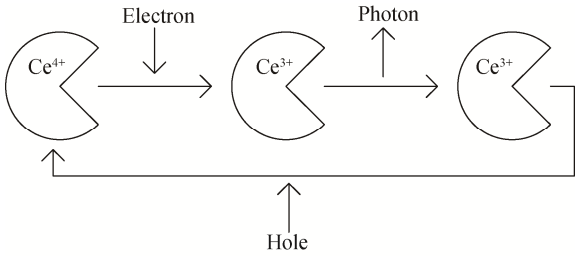
闪烁晶体[4]是一种能够将高能光子转换为低能荧光光子的材料，广泛应用于高能光子的探测领域。闪烁晶体的发光过程实质上是晶体内部的电子受激在能级中发生跃迁形成激发态，而后再由激发态退激辐射跃迁而发出特定波长的光子的过程。闪烁晶体的发光过程通常可以看作 3 个阶段[5−6]：第 1 阶段，晶体内部的电子与高能粒子发生相互作用后受激发，电子由价带跃迁至导带，同时产生大量的高能空穴，这一过程实现了能量的转化；第 2 阶段是能量传递的过程，高能电子空穴对迁移至闪烁晶体内部的发光中心时，将能量传递给发光中心，这一过程常常由于晶体内部缺陷陷阱的存在而伴随着非辐射复合的产生，导致能量传递的效率降低，因此通常需要向闪烁晶体中加入特定的稀土元素来形成发光中心，提高晶体的闪烁性能；第 3 阶段是发光中心受到激发而辐射发光的过程，在这个过程中，电子退激由导带跃迁回价带，并将多余能量以光子形式释放出去。

稀土闪烁晶体的发光形式通常分为 2 种，一种是晶体自身具有发光中心的本征发光，另一种是非本征发光，通过向晶体内部掺杂稀土离子作为激活中心以实现发光过程。用于正电子发射断层成像的闪烁晶体并不能实现本征发光，而是通过掺杂其中的稀土离子发挥作用以达到发光的效果[7−8]。稀土离子具有独特的 4*f* 壳层，该壳层处于电子数为 1~13 的部分填充状态下，这些电子的轨道波函数局限在一个较小的范围内，因此壳层中电子间的库仑作用比较强。此外，4*f* 电子的轨道角动量和自旋角动量所产生的磁矩在相互作用下又会导致电子自旋轨道发生耦合。4*f* 电子间的这种库仑作用和自旋轨道作用共同决定了电子的能量分布情况。其中，4*f* 电子的轨道角动量为 3，共有 7 种空间取向，自旋角动量为 1/2，共有 2 种空间取向，因此每个电子共有 14 个独立的空间运动状态。当 4*f* 壳层中的 N 个电子占据这 14 个不同的状态时，会产生 C_{14}^{N} 种独立的能量状态，其能量分布在 0~10^5 cm^{-1} 范围内。当稀土离子受激处于激发态时，由于该能量状态不稳定，稀土离子便开始向稳定状态转化，也即激发态-基态的跃迁过程。但跃迁过程并非由激发态直接转变至基态，而是会先经历一个非辐射弛豫过程，也即由激发态弛豫至相对稳定的亚稳态，其能量低于但接近激发态，这一过程并不会发光。而后，再由亚稳态跃迁至能量更低的状态或基态，这一过程中会放出光子形成辐射发光现象，因此这一过程又叫做辐射弛豫过程。至此，稀土离子才实现完整的激发态-基态的发光过程。

作为激活中心掺入闪烁晶体中的稀土离子主要有 Ce^{3+}和 Pr^{3+}，其中 Pr^{3+}的能级结构较为复杂，为了提高晶体的闪烁性能，通常会向晶体中掺入 Ce 离子[9−11]。Ce 离子在晶体内部拥有 2 种稳定的状态，即+3 价的 Ce^{3+}和+4 价的 Ce^{4+}状态，这两种离子状态在晶体中都会存在，但是各自的发光机制有所不同。如图 1a 所示，处于基态的 Ce^{3+}会先捕获价带上的一个空穴形成过渡态的 Ce^{4+}，而后再与导带上的一个电子结合变为 Ce^{3+}(也即激发态的 Ce^{3+})，最后受激的 Ce^{3+}以辐射发光的形式退激变回+3 价的基态，至此 Ce^{3+}才完成一次宏观上的发光过程。而 Ce^{4+}则有所不同，如图 1b，首先 Ce^{4+}会直接与导带上的一个电子结合并向外辐射光子以形成激发态的 Ce^{3+}，处于激发状态的 Ce^{3+}通过捕获价带上的一个空穴便能回到+4 价的基态，从而完成一次荧光过程。由此看来，Ce^{4+}的发光过程更快，其发光过程中电子被内部陷阱捕获的几率也大大降低，这一特点能



(a) Luminescence mechanism of Ce^{3+}'s internal luminescence center



(b) Luminescence mechanism of Ce^{4+}'s internal luminescence center

图 1　不同价态 Ce 离子内部发光中心的发光机制示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the luminescence mechanism of the internal luminescence center of Ce ions with different valence states

够充分提高晶体的光输出，同时也能降低衰减时间。但 Ce^{4+}发光多用于共掺闪烁晶体的研究中，而在 PET 用闪烁晶体中，常以 Ce^{3+}作为激活剂用在闪烁晶体中的掺杂效果较为理想。

在 PET 系统中，闪烁晶体阵列和光电转换器件 2 部分通过硅油或硅脂等光学耦合剂相互耦合组成 PET 探测器(图 2)[12–16]。正电子在生物体内发生湮灭后，会产生 2 个 Gamma 光子，稀土闪烁晶体阵列最先与 Gamma 光子接触并相互作用(包括康普顿效应和光电效应等)，将高能 Gamma 光子的部分或全部能量沉积在晶体内，晶体内受高能 Gamma 光子激发后的电子经基态–激发态的转变，最终再由激发态回到基态，并将多余能量以可见光等低能形式释放出去。

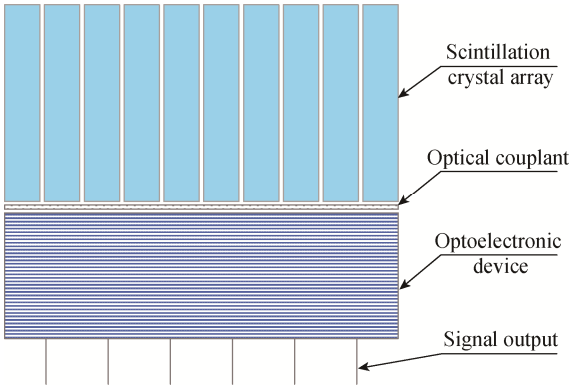


图 2 闪烁晶体阵列和光电转换器件耦合而成的 PET 探测器结构图

Fig. 2 Structure diagram of a PET detector formed by the coupling of a scintillation crystal array and a photoelectric conversion device

2 PET 系统对闪烁晶体的性能要求

PET 用闪烁晶体对辐射探测过程要求具有快时间响应特性，对成像过程要求具有高光输出和高能量分辨率等[17]。闪烁晶体在同时满足这些性能指标的条件下，才能用于 PET 系统。以下为 PET 用闪烁晶体的主要参数要求：

闪烁晶体对 511 keV Gamma 光子的吸收阻止能力是系统灵敏度的重要指标，阻止能力越强，系统灵敏度越高[18]。因此闪烁晶体必须具备较大的密度和有效原子序数，才能尽可能缩短 Gamma 光子的衰减距离。

光输出是指闪烁晶体吸收单位 Gamma 射线的能量后输出的低能光子总数量[19]。探测器的空间分辨率直接受光输出的影响，闪烁晶体在吸收 511 keV 的 Gamma 光子后所释放的低能荧光光子数量越多，探测器的空间分辨率越高。在闪烁晶体中，发光中心在处于基态和激发态时，其跃迁能级的位置与晶体价带和导带之间的相对关系可以影响光输出的大小，此外晶体基质的带隙宽度也在一定程度上影响着光输出。一般通过向基质中掺入杂质或者消除晶体内部缺陷等方式调控闪烁晶体的带隙，改变发光中心跃迁能级的相对位置，从而对闪烁晶体的光输出进行调控。

晶体在受到高能光子的激发之后并不会即刻释放所有光子，其在一定时间内释放的光子数量有 2 种形式：一种呈闪烁增加；另一种呈闪烁下降[20]。其闪烁下降的时间即为衰减时间，衰减时间越短，系统的时间分辨率就会越高。一般通过向晶体中掺杂特定稀土元素(如 Ce 等)形成发光中心，提高闪烁性能，减少晶体自身内部缺陷俘获电子的几率，从而提高衰减速度，缩短衰减时间，进而促进晶体时间分辨率的提升。

闪烁晶体发射的光一般有多种波长，不同波长的光子数目也不一样。闪烁晶体的发射光谱是指晶体发射的光子数与波长之间的分布规律，不同的闪烁晶体的光谱特性不同[21]。对于 PET 用闪烁晶体，要求其发射光谱峰值能够与其耦合的光电器件的光谱响应峰值相匹配，以此来提高系统探测灵敏度。

在辐照环境中，随着辐照剂量的累积，闪烁晶体内部点缺陷处容易俘获电子空穴对而形成辐照诱导色心，这会使晶体造成一定程度辐照损伤，从而出现荧光自吸收现象，降低光输出[22]。因此，PET 要求闪烁晶体辐照效应越小越好，这就需要晶体在制备完成后在氧气氛围下进行退火以填充内部氧空位，以降低色心形成的概率。

此外，闪烁晶体的光输出在一定程度上会随温度的变化而变化，如掺铊的碘化钠晶体，其光输出在温度超过 200 ℃时会迅速降低，这一温度效应现象将影响闪烁晶体的实际使用，因此闪烁晶体的温度效应越小越好[23]。

表 1 为 PET 对闪烁晶体性能指标的参考可行区间和可以影响的系统性能参数。表 1 参考可行区间为一个其他参数正常情况下最低可接受估计值。正常的 PET 系统采用晶体不可能全部按照这个边界值来选取。一般会以具体应用(如大小动物、植物或者临床等)为目标，通过系统仿真决定已经选用的晶体的几何参数。除了表 1 中所列的几个参数外，晶体是否具有吸湿性、合适的可加工性以及是否具有抗辐射的稳定性也是选择晶体的重要因素。

表 1　PET 对闪烁晶体性能参数的要求

Table 1　PET requirements for performance parameters of scintillation crystal

Performance parameters	Density	Light output	Decay time	Emission spectrum
Reference value of feasible interval	>4 g/cm^3	>1 000	<1 μs	400 –440 nm
Affected parameters	Spatial resolution / system sensitivity	Energy resolution / time resolution	Time resolution / dynamic range of counting	All parameters above

3　PET 用闪烁晶体的发展状况

1948 年，Robert Hofstadter 发现掺铊的碘化钠(NaI:Tl)晶体可以吸收 X 射线和 Gamma 射线[24]，并放出荧光，这一发现促使 PET 系统在初期选用晶体时便将目光瞄向 NaI:Tl 晶体。北京化工厂、北京核仪器厂和上海试剂厂等在 20 世纪 60 年代初期开始着手碘化钠晶体的研制工作，是国内最早研制 NaI:Tl 晶体的几个团队。2009 年，张红武和黄朝恩发明了真空封闭式的新型坩埚下降法技术，用以生长 NaI:Tl 晶体[25]。目前，国内多家公司如北京晶力、北京中材等都能够生长出高质量、高性价比的碘化钠晶体，但不足之处在于，这些公司生长的晶体直径大多未能突破 100 mm，因此，生长大尺寸晶体的任务仍需要我国研究人员的持续努力。

图 3 为掺铊的碘化钠晶体，NaI:Tl 晶体的光输出高，在 511 keV 下的能量分辨率可达 8%，探测性能良好，且化学性质稳定、制作成本低，因而成为综合性能较好的晶体而用于第一代 PET 探测器中。但它具有吸湿性，在空气中容易潮解，需要封装处理，且衰减时间较长[26]，在应用中会导致探测器的时间分辨率降低，不适合用于高时间分辨率的 PET 系统中。

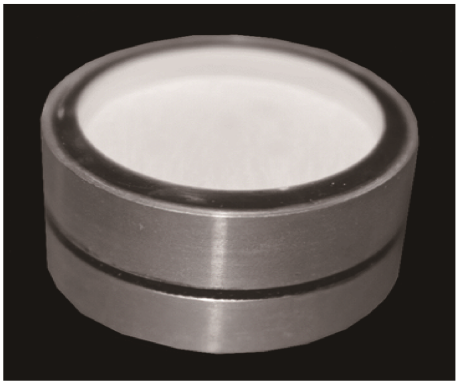


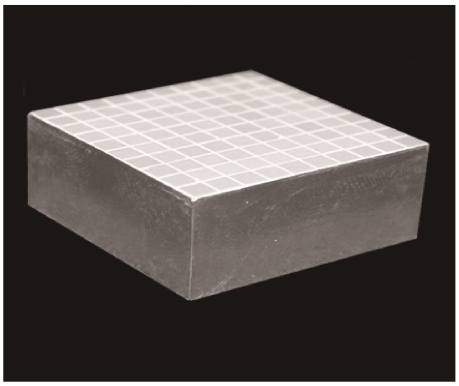
图 3　用于第一代 PET 探测器的掺铊碘化钠晶体

Fig. 3　Thallium-doped sodium iodide crystals for the first-generation PET detector

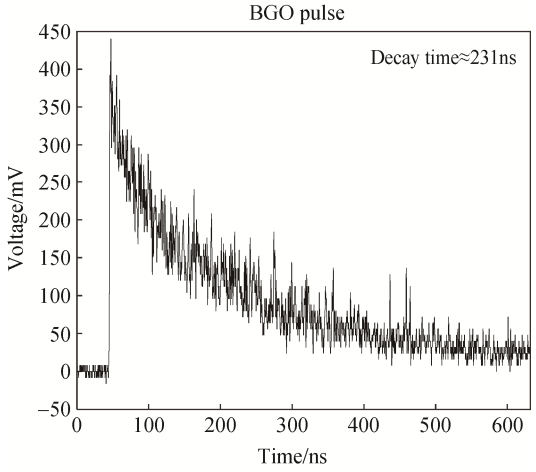
1963 年，硅酸钇(Y_2SiO_5，YSO)被发现是一种良好的晶体材料，研究人员通过向原料中掺杂稀土离子(Cr^{4+}、Ce^{3+}、Yb^{3+}等)，发现掺杂不同元素得到的晶体具有不同的功能特性。2016 年，王文静等采用高温固相法制备出铈离子掺杂浓度为 0.2%的 YSO：Ce 晶体[27]，并测试了该晶体的缺陷发射及所掺 Ce^{3+}的 *5d*~*4f* 能级发射等特性，结果表明，只有当所选激发光的能量大于 YSO 晶体的材料带隙宽度时才能够产生 YSO 的缺陷发射，且缺陷发射的强度与温度相关，同时 Ce^{3+}的 *5d* 能级发射峰受温度影响也比较大。同年，王佳等采用提拉法生出了 ϕ65 mm×200 mm 的大尺寸 YSO:Ce 晶体[28]，测试结果表明，YSO:Ce 晶体在 662 keV 下的能量分辨率为 7.2%，其衰减时间可达 52 ns；此外，YSO:Ce 晶体在 0.16%的铈离子掺杂浓度、0.10%的二氧化硅补偿浓度以及 60%的结晶分数下的发光均匀性最佳。在 PET 应用中，YSO 可以与硅酸镥晶体阵列相耦合，根据两者不同的衰减时间以获得单光子成像与 PET 成像重合模式下更加优异的计数率性能[29–31]。但由于 YSO 晶体的闪烁性能较差，且可与镥离子以任意比例混合从而得到闪烁性能更加优异的硅酸钇镥，因此对于硅酸钇，更多地是被其他领域如介电材料和荧光粉基质材料[32–33]等所广泛采用。

1965 年，第一根锗酸铋($Bi_4Ge_3O_{12}$，BGO)晶体被制造出来，1973 年，Weber 对 BGO 的激发谱和发射谱进行了测定[34]，结果表明：该晶体具备新型闪烁材料的特征。上世纪 80 年代初，严东生等利用坩埚下降法成功研制出大尺寸 BGO 晶体，并应用在欧洲核子研究中心的大型正负电子对撞机上。BGO 晶体的物理密度为 7.13 g/cm^3，其发射波长为 480 nm，能很好的和光电倍增管相匹配，抗辐照能力强，对 Gamma 光子的阻止能力强，灵敏度高且不易潮解，于 1977 年以后逐步取代碘化钠晶体而被应用于第二代 PET 系统当中。1998 年以来，上海硅酸盐研究所对 BGO 晶体的生长工艺、生长设备即生长原料等多方面进行优化升级，实现了 BGO 闪烁晶体的低成本大规模制备过程，从而成为全球 PET 用闪烁晶体 BGO 的最大供应商，占据全球 PET 用 BGO 晶体市场的主要份额[35]。但是另一方面，BGO 晶体的光输出低，衰减时间过长，导致其能量分辨率不高，这

在 PET 图像重建过程中难以有效剔除康普顿散射带来的干扰，会增加图像中的噪声。如图 4b 所示为 BGO 晶体的典型闪烁脉冲图，该图所得 BGO 晶体的衰减时间达到 231 ns。



(a) High-density BGO crystal



(b) Scintillation pulse of bismuth germanate crystal with long decay time

图 4　高密度的锗酸铋晶体及其典型的长衰减时间闪烁脉冲

Fig. 4　High-density bismuth germanate crystal and its typical long decay time scintillation pulse

1990 年掺铈的正硅酸镥(Lu_2SiO_5:Ce，LSO:Ce)晶体被 Melcher 发现对 511 keV 的 Gamma 光子有很大的阻止能力[36]，且光输出量很大，衰减时间短，这一发现使 LSO:Ce 迅速在世界范围内成为 PET 系统应用前途广阔的新型闪烁晶体。1996 年，吴光照等最先生长出 3 mm×4 mm×4 mm 的 LSO:Ce 晶体[37]；2002 年，郑燕青和任国浩生长出了直径为 35 mm 的 LSO:Ce 晶体[38]。2016 年，王佳等采用提拉法长出 ϕ65 mm×200 mm 的 LSO:Ce 晶体[39]，实验表明，0.16%的铈离子掺杂浓度、0.20%的二氧化硅补偿浓度以及 60%的结晶分数为适合该晶体生长的原料配比及结晶率，可使晶体具有良好的发光均匀性。LSO：Ce 晶体在 PET 探测器中性能非常优越，但是由于原料中的镥元素价格非常昂贵(见表 2，根据南方稀贵金属交易所 2019 年 12 月提供的稀土报价表，氧化镥的价格最高达到 5 554 元/kg)，且在晶体中的用量比较大，导致该晶体的价格居高不下[40–41]；另一方面，LSO:Ce 晶体中镥元素总量的 2.6%为放射性同位素 ^{176}Lu，这种同位素会产生总峰值为 507 keV 的 2 种瞬时 Gamma 射线，在小动物实验当中会产生显著的影响。

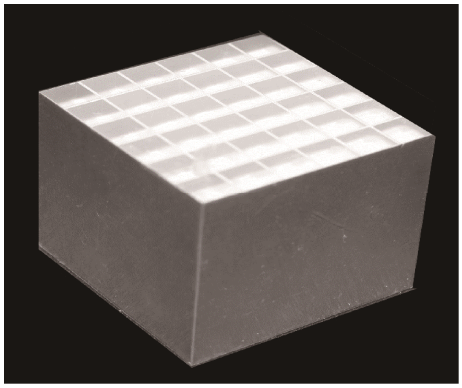
表 2　2019 年 12 月南方稀贵金属交易所稀土报价表

Table 2　Rare earth quotation of South Rare Precious Metals Exchange in December 2019

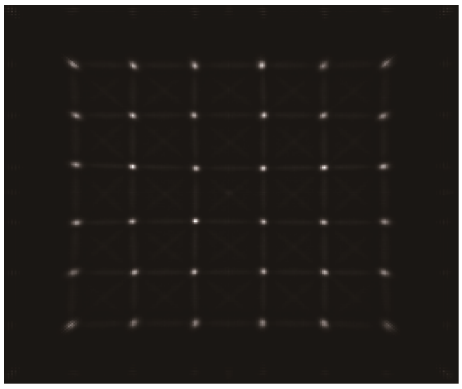
Rare earth	Highest price/ (¥·kg^{-1})	Lowest price/ (¥·kg^{-1})	Quote change/ (¥·kg^{-1})
La_2O_3	15.90	13.37	0.95
Dy_2O_3	2 500.00	2 176.00	3.00
CeO_2	15.99	19.05	1.01
Pr_6O_{11}+Nd_2O_3	398.00	360.01	0.32
Eu_2O_3	375.00	362.00	–4.90
Tb_2O_3	4 735.00	4 202.00	42.00
Y_2O_3	26.99	25.12	0.37
Pr_6O_{11}	505.00	426.00	2.88
Nd_2O_3	392.69	363.01	0.32
Sm_2O_3	15.80	12.94	0.82
Tm_2O_3	811.00	772.00	4.70
Er_2O_3	219.00	212.00	0.20
Yb_2O_3	170.99	166.02	–0.23
Lu_2O_3	5 554.00	5 200.00	2 400.00
Ho_2O_3	453.80	392.60	9.00
Gd_2O_3	192.01	182.00	0.18

为了减少 LSO：Ce 晶体中镥元素的用量，科研人员通过向 LSO:Ce 中掺入钇元素得到了硅酸钇镥晶体($Lu_xY_{2-x}SiO_5$:Ce，LYSO:Ce)。LYSO 晶体有效原子序数大，密度高，衰减时间短，是目前综合性能优异的主流商业化闪烁晶体之一。秦来顺等通过实验将 LSO:Ce 与 LYSO:Ce 晶体性能相对比[42]，得出 LYSO：Ce 晶体中 Y 元素的最佳浓度比例为 5%左右。文献[43]采用自主设计的提拉炉，生长出 ϕ60 mm×280 mm 的 LYSO：Ce 晶体。2019 年，文献[44]生长出 ϕ80 mm×200 mm 的 LYSO:Ce 晶体，经测试，该晶体的最佳光输出为 30 400 ph./MeV，662 keV 下的能量分辨率和衰减时间分别达到 8.7%和 40.3 ns。相较于人体 PET 成像，小动物 PET 成像系统对于空间分辨率和系统的响应灵敏度要求更高，LYSO 晶体的一系列优点则能够为高空间分辨率做出突出的贡献[45–46]。文献[47]提出一种 LYSO 晶体阵列的

制作方法，通过对切割后的晶体条进行化学机械抛光处理，便能得到小动物 PET 用 LYSO 晶体阵列。图 5a 为 LYSO 晶体阵列图，图 5b 为该晶体阵列的位置谱，可见每个晶体条中心位置的计数值。



(a) Current mainstream yttrium lutetium silicate crystal array in the field of PET detectors

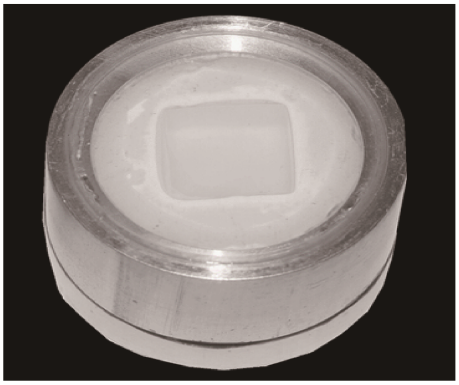


(b) Flood map of LYSO crystal array

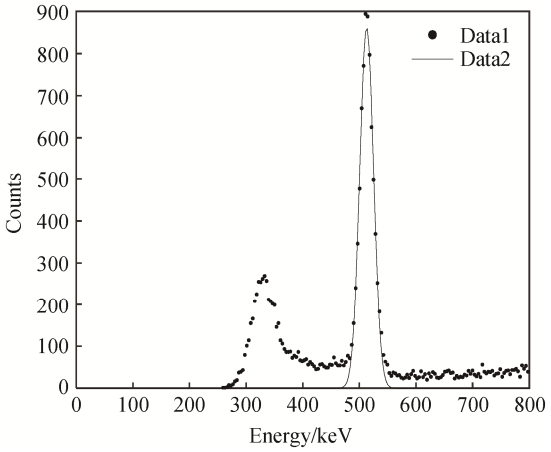
图 5　硅酸钇镥晶体阵列及反映其空间分辨率的位置谱

Fig. 5　Yttrium lutetium silicate crystal array and the flood map that can reflect its spatial resolution

溴化镧($LaBr_3$:Ce)是一种新型卤化物型闪烁晶体，2001 年被荷兰 Delft 大学的 Van 发现[48]。郝佳是我国最先生长ϕ30 mm×20 mm 的 $LaBr_3$:Ce 晶体的研究者[49–50]，生长出的 $LaBr_3$:Ce 晶体光输出可达 67 000 ph./MeV，对应于 661 keV 的能量分辨率达到 3.3%，衰减时间为 21 ns，各项性能全面超越了已有的各种闪烁晶体，是用在基于飞行时间(Time-of-Flight，TOF)探测技术的 PET 系统中最为理想的晶体[51–52]。2019 年，文献[53]提出一种无水溴化镧的制备工艺，该工艺采用 $LaBr_3·7H_2O$ 作原料，并配以 NH_4Br 作为保护成分，通过在不同气氛下脱水得到纯度大于 99.95%的高纯无水溴化镧。图 6a 和图 6b 展示了 $LaBr_3$:Ce 晶体及其对应的能量谱，虽然其在 511 keV 下的能量分辨率可以达到 5.5%，各方面性能也基本超越现有的 LSO 等其他晶体，但 $LaBr_3$：Ce 晶体自身具有严重的潮解性，导致晶体生长过程对原料纯度要求十分严苛，晶体生长成本过高[54]。由于吸湿和加工难，目前溴化镧晶体并没有替代硅酸镥和硅酸钇镥而成为目前 PET 系统中晶体的主流。



(a) Lanthanum bromide crystals with excellent performance



(b) Energy spectrum of lanthanum bromide crystal. The size of the tested crystal is 10 mm×10 mm×10 mm, and the energy resolution can reach 5.5695% at 511 keV

图 6　理想状态下可用于 TOF-PET 系统中的掺铈溴化镧晶体及其能量谱

Fig. 6　Cerium-doped lanthanum bromide crystal and its energy spectrum that can be used in TOF-PET system under ideal conditions

掺铈的钆镓铝石榴石($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce，GAGG:Ce)晶体是氧化物晶体中光输出最高的晶体，2012 年，Kamada 等报道了 2 in 的 GAGG:Ce 晶体的生长情况[55]，在 662 keV 下的能量分辨率达到了 4.9%。2014 年，Kamada 等又将 GAGG:Ce 晶体用于 PET 探测器中[56]，通过将 GAGG:Ce 晶体-雪崩光电二极管阵列和定制化设计的集成过阈值采样电路相耦合构成探测器，最终测得其探测器系统的单个探测器

模组在 511 keV 下的能量分辨率为 6.7%，时间分辨率为 4.25 ns。Yeom 等采用提拉法生长出了 GAGG:Ce 晶体[57]，并将其性能测试结果与 LYSO 闪烁晶体进行了比较，结果显示，GAGG 晶体在时间分辨率和对 Gamma 光子的阻止能力上稍逊于 LYSO，但是在能量分辨率和原料成本上要优于 LYSO 晶体。冯大建等采用提拉法也生长出了ϕ50 mm×90 mm 的 GAGG:Ce 晶体[58]，其光输出为 54 000 ph./MeV，在 662 keV 下的能量分辨率达到 7.2%，衰减时间可达 94 ns。GAGG:Ce 晶体具备能量分辨率高，密度大，无自辐射，无潮解等优点，且由于其良好的时间和空间分辨率，GAGG:Ce 晶体也可以作为 PET 用闪烁晶体的替代材料之一[59–60]。

表 3 为以上所述 PET 用闪烁晶体的各项性能参数。在如今的 PET 探测器系统中，NaI:Tl 晶体的时间分辨率、能量分辨率和空间分辨率等性能都较差，虽然可以通过增加准直仪来减少随机符合事件，从而提高相对真符合计数率，但是这也将 PET 系统的采集模式限制在了 2D 层面上，并且由于 NaI:Tl 晶体较小的有效原子序数和较长的发光衰减时间，导致其对 Gamma 光子的吸收能力差且时间分辨率低，限制了其在 PET 当中的实际应用。目前在世界范围内，NaI:Tl 晶体已经完全被 PET 探测器领域所淘汰。

表 3 PET 用闪烁晶体的性能参数

Table 3 Performance parameters of scintillation crystal for PET

Crystal	Density/(g·cm^{-3})	Wavelength of maximum response/nm	Decay time/ns	Light output/(ph.·MeV^{-1})	Energy resolution/%
NaI:Tl	3.67	410	230	41 000	8.0(511 keV)
YSO	4.54	420	52	24 000	7.2(662 keV)
BGO	7.13	480	300	9 000	10.2(661 keV)
LSO	7.40	420	40	31 000	10.0(511 keV)
LYSO	7.20	420	40	30 400	8.7(662 keV)
$LaBr_3$:Ce	5.30	360	21	67 000	3.3(661 keV)
GAGG:Ce	6.63	540	94	54 000	4.9(662 keV)

4 总结与展望

核医学成像技术领域一直以来都是一个热门的尖端创新领域，尤其是 PET 探测器的研究与发展，更是为现代医学影像技术的提升做出了突出性贡献。在当前的医学影像技术领域，PET 作为尖端的成像技术，其设备的灵敏度亦可达临床功能影像之最。随着现代医疗诊断技术的持续发展，对于高性能 PET 的要求也将越来越急剧，这对于 PET 系统的分辨率和灵敏度等性能也将是一个全新的挑战。

随着新型闪烁晶体的不断涌现以及科研人员的不懈探索，各种新晶体的光输出、衰减时间以及能量分辨率等性能指标也不断得到突破，这对 PET 探测器辐射探测过程的时间响应性能以及成像过程的性能来说提供了多种可选的空间，特别是 $LaBr_3$:Ce 晶体相对其他晶体具有更低的衰减时间，这对 PET 系统时间响应特性的提升极为重要，也促使 $LaBr_3$:Ce 晶体成为用于 TOF–PET 系统上的最佳晶体。另一方面，PET 探测器对闪烁晶体极高的性能要求也促进了现有闪烁晶体的性能提升，推动科研人员对新型闪烁晶体进行不懈的探索。在一定程度上，PET 探测器与闪烁晶体的发展互相推动、相互促进。

在未来的发展中，闪烁晶体的性能依然是决定 PET 系统成像质量的一个重要因素。对于现有闪烁晶体，生长过程中如何更好地减少晶体缺陷，加工过程中如何保证更高的切割良率等问题仍然需要研究人员努力攻关。在探寻新型 PET 用晶体方面，新一代闪烁晶体在满足稳定性和低成本的要求下，要紧跟 TOF 技术和基于作用深度(Depth of Interaction，DOI)探测技术的发展趋势[61–65]：

1) 在 TOF 技术中，要求晶体具有快衰减时间和高亮度以缩小脉冲前沿抖动的要求。掺 Ce 溴化镧晶体就是一个很好的例子，但是为了在 PET 探测器中应用溴化镧，需要考虑晶体的吸湿性和加工难度；

2) 基于双端读出的单一晶体 DOI-PET 不但要求晶体具有快时间响应和高光输出，而且要求晶体有足够的密度，保证吸收光子的视差错误更小，在制作超长轴距 PET 时要重点考虑晶体的成本；而基于三明治结构的 DOI-PET 则要求晶体衰减时间有显著的差异，以根据输出脉冲的形状差异来鉴别晶体事件。

此外，近年来发展迅猛的卤素钙钛矿晶体[66]具有制备简单、发光性能良好、外量子效率高、缺陷态密度小等众多优点，能否在此基础上突破钙钛矿材料的

稳定性瓶颈，使其满足 PET 的使用要求而向 PET 探测器靠拢也需要相关研究者大胆尝试、不断努力[67]。

参考文献:

[1] 何杰, 马羽, 袁小平, 等. 核医学成像探测器及晶体材料的研究进展[J]. 压电与声光, 2018, 40(3): 460–469.
HE Jie, MA Yu, YUAN Xiaoping, et al. Piezo-electrics and Acoustooptics (in Chinese), 2018, 40(3): 460–469.

[2] JONESA T, TOWNSENDB D. History and future technical innovation in positron emission tomography [J]. J Med Imaging. 2017, 4(1): 1–17.

[3] 范亚明, 王天泉, 李英帼, 等. PET 探测器晶体研发现状[J]. 核电子与探测技术, 2018, 38(4): 533–539.
FAN Yaming, WANG Tianquan, LI Yingguo, et al. Nucl Electron Detection Tech (in Chinese), 2018, 38(4): 533–539.

[4] BLASSE G. Scintillator materials [J]. Chem Mater, 1994, 6: 1465–1475.

[5] WEBER M J. Scintillation: mechanisms and new crystals [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2004, 527(1): 9–14.

[6] 李忠宝, 胡孟春, 周刚, 等. 新型高光输出快响应的 $LaCl_3$: Ce 晶体时间响应性能测量[J]. 核电子学与探测技术, 2010, 30(6): 739–742.
LI Zhongbao, HU Mengchun, ZHOU Gang, et al. Nucl Electron Detection Tech (in Chinese), 2010, 30(6): 739–742.

[7] 谢国亚, 张友. 稀土发光材料的发光机理及其应用[J]. 压电与声光, 2012, 34(1): 110–113, 117.
XIE Guoya, ZHANG You. Piezo-electrics and Acoustooptics (in Chinese), 2012, 34(1): 110–113, 117.

[8] 刘东阳. 浅析稀土发光材料的发光机理与应用[J]. 化工管理, 2019, (31): 47–48.
LIU Dongyang. Chem Enterp Manage (in Chinese), 2019, (31): 47–48.

[9] 徐兰兰, 孙丛婷, 薛冬峰. 稀土晶体研究进展[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(1): 1–17.
XU Lanlan, SUN Congting, XUN Dongfeng. J Rare-Earths (in Chinese), 2018, 36(1): 1–17.

[10] NIKL M, KAMADA K, BABIN V, et al. Defect Engineering in Ce-doped aluminum garnet single crystal scintillators [J]. Cryst Growth Des, 2014, 14(9): 4827–4833.

[11] WANG T, XIA Z G, XIANG Q C, et al. Relationship of 5d-level energies of Ce^{3+} with the structure and composition of nitride hosts [J]. J Lumin, 2015, 166: 106–110.

[12] 刘春旺. PET 工作过程及工作原理分析[J]. 中国医疗设备, 2008, 23(11): 118–121.
LIU Chunwang. China Med Dev (in Chinese), 2008, 23(11): 118–121.

[13] 陈宗德, 王玥, 李晨晖, 等. PET 应用中的硅光电倍增器研究[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(S1): 650–654.
CHEN Zongde, WANG Yue, LI Chenhui, et al. Atom Energ Sci Tech (in Chinese), 2014, 48(S1): 650–654.

[14] 冯凯, 徐悦, 鲍鸿, 等. 晶体表面特性对 PET 探测器性能的影响[J]. 核技术, 2017, 40(6): 37–43.
FENG Kai, XU Yue, BAO Hong, et al. Nucl Tech (in Chinese), 2017, 40(6): 37–43.

[15] YAMAMOTO S, IMAIZUMI M, WATABE T, et al. Development of a Si-PM-based high-resolution PET system for small animals [J]. Phys Med Biol, 2010, 55(19): 5817–5831.

[16] KANG J, CHOI Y, HONG K J, et al. A small animal PET based on GAPDs and charge signal transmission approach for hybrid PET-MR imaging [J]. J Inst, 2011, 6(8): 1–14.

[17] GUO L, TIAN J, CHEN P, et al. Improving timing performance of double-ended readout in TOF-PET detectors [J]. J Inst, 2020, 15: 1–15.

[18] 刘华锋, 叶华俊, 鲍超. 用于正电子发射断层成像的闪烁晶体[J]. 原子能科学技术, 2001, 35(5): 476–480.
LIU Huafeng, YE Huajun, BAO Chao. Atom Energ Sci Tech (in Chinese), 2001, 35(5): 476–480.

[19] 赵广军, 徐军. 高光输出快衰减高温无机闪烁晶体的研究与发展[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(3): 291–297.
ZHAO Guangjun, XU Jun. J Synth Cryst (in Chinese), 2002, 31(3): 291–297.

[20] 余金秋, 刁成鹏. 卤化物闪烁晶体研究进展[J]. 稀有金属, 2016, 40(12): 1291–1298.
YU Jinqiu, DIAO Chengpeng. Rare Metals (in Chinese), 2016, 40(12): 1291–1298.

[21] ZHU R Y. Precision crystal calorimetry in future high energy collides [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1997, 44(2): 468–476.

[22] 程兴华, 王健安, 龚敏, 等. 集电极偏置电流对硅 npn 晶体管γ辐照效应的影响[J]. 半导体学报, 2007, 28(8): 1248–1251.
CHENG Xinghua, WANG Jianan, GONG Min, et al. J Semicond (in Chinese), 2007, 28(8): 1248–1251.

[23] 常元智, 屈国普, 赵越, 等. NaI(Tl)闪烁探测器性能随温度变化实验[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2019, 17(5): 910–913.
CHANG Yuanzhi, QU Guopu, ZHAO Yue, et al. J Terahertz Sci Electron Inform (in Chinese), 2019, 17(5): 910–913.

[24] HOFSTADTER R. Alkali halide scintillation counters [J]. Phys Rev, 1948, 74(1): 100.

[25] 张红武, 黄朝恩. 真空封闭式坩埚下降法生长碘化钠单晶体[P]. CN Patent, 200910078944. 2010–09–08.
ZHANG Hongwu, HUANG Chaoen. CN Patent (in Chinese), 200910078944. 2010–09–08.

[26] 朱人元. 快速闪烁晶体在未来高能物理实验中的应用[J]. 中国计量学院学报, 2014, 25(2): 107–121.
ZHU Renyuan. J China Univ Metrol (in Chinese), 2014, 25(2): 107–121.

[27] 王文静, 丁喜峰, 孙鑫, 等. 闪烁体 Y_2SiO_5: Ce 的发光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2399–2404.
WANG Wenjing, DING Xifeng, SUN Xin, et al. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2016, 36(8): 2399–2404.

[28] 王佳, 岑伟, 徐扬, 等. Φ65 mm 级 Ce: YSO 闪烁晶体研制与闪烁性能研究[J]. 压电与声光, 2016, 38(4): 598–602.
WANG Jia, CEN Wei, XU Yang, et al. Piezo-electrics and Acoustooptics (in Chinese), 2016, 38(4): 598–602.

[29] HOLLERMAN W A, FISHER J H, HOLLAND L R, et al. Spectroscopic analysis of proton-induced fluorescence from yttrium orthosilicate [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1993, 40(5): 1355–1358.

[30] DAHLBOM M, MACDONALD L R, SCHMAND M, et al. A YSO/LSO phoswich array detector for single and coincidence photon imaging [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1998, 45(3): 1128–1132.

[31] DAHLBOM M, MACDONALD L R, ERIKSSON L, et al. Performance of a YSO/LSO phoswich detector for use in a PET/SPECT system [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 1997, 44(3): 1114–1119.

[32] HAN J K, HIRATA G A, TALBOT J B, et al. Luminescence enhancement of Y_2O_3: Eu^{3+} and Y_2SiO_5: Ce^{3+},Tb^{3+} core particles with SiO_2 shells [J]. Mater Sci Eng B, 2011, 176(5): 436–441.

[33] COETSEE E, TERBLANS J J, SWART H C. XPS analysis for degraded Y_2SiO_5: Ce peosphor thin films [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(22): 6641–6648.

[34] WEBER M J, MONCHAM R R. Luminescence of $Bi_4Ge_3O_{12}$: spectra

and decay properties [J]. J Appl Phys, 1973, 44(11): 5495.

[35] 陈俊锋. 大尺寸锗酸铋闪烁晶体与暗物质粒子探测[J]. 现代物理知识, 2016, 28(6): 23–30.
CHEN Junfeng. Mod Phys (in Chinese), 2016, 28(6): 23–30.

[36] MELCHER C L. Lutetium orthosilicate single crystal scintillator detector [P]. US Patent, 4958080. 1990–09–18.

[37] 吴光照, 张新民, 朱汝得, 等. Ce: Lu_2SiO_5 闪烁晶体生长[J]. 人工晶体学报, 1996, 25(2): 175–176.
WU Guangzhao, ZHANG Xinmin, ZHU Rude, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 1996, 25(2): 175–176.

[38] 崔素贤, 郑燕青, 施尔畏, 等. 高温闪烁晶体 Ce: LSO 的生长研究[J]. 人工晶体学报, 2002, (6): 521–524.
CUI S X, ZHENG Y Q, SHI E W, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2002, (6): 521–524.

[39] 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(3): 405–408.
WANG Jia, CEN Wei, XU Yang, et al. Piezoelectr Acoustoopt (in Chinese), 2016, 38(3): 405–408.

[40] 秦来顺, 任国浩, 李焕英, 等. Lu_2SiO_5: Ce 晶体生长中存在的主要问题[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1361–1366.
QIN Laishun, REN Guohao, LI Huanying, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(11): 1361–1366.

[41] 姚姿淇. 2019 年 12 月南方稀贵金属交易所稀土价格统计[J].稀土信息, 2020, (01): 48.
YAO Ziqi. Rare Earth Inform (in Chinese), 2020, (1): 48.

[42] QIN L S, LI H Y, LU S, et al. Growth and characteristics of LYSO ($Lu_{2(1-x-y)}Y_{2-x}SiO_5$: Ce_y) scintillation crystals [J]. J Cryst Growth, 281(2005): 518–524.

[43] 王佳, 岑伟, 李和新, 等. 大尺寸闪烁晶体 Ce: LYSO 生长[J]. 压电与声光, 2013, 35(3): 401–403, 407.
WANG Jia, CEN Wei, LI Hexin, et al. Piezo-electrics and Acoustooptics (in Chinese), 2013, 35(3): 401–403, 407.

[44] 狄聚青, 刘运连, 滕飞, 等. ϕ80 mm×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.
DI Juqing, LIU Yunlian, TENG Fei, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2019, 48(3): 374–378.

[45] 刘颖, 乔清理, 任秋实, 等. 小动物 PET 探测器的发展[J]. 医疗卫生装备, 2007, 28(6): 26–29.
LIU Ying, QIAO Qingli, REN Qiushi, et al. Chin Med Equip J (in Chinese), 2007, 28(6): 26–29.

[46] LEWELLEN T K. Recent developments in PET detector technology [J]. Phys Med Biol, 2008, 53: 287–317.

[47] 尹红, 徐扬, 李德辉, 等. 小动物 PET 成像用 LYSO 闪烁晶体阵列研究[J]. 压电与声光, 2014, 36(3): 406–408.
YIN Hong, XU Yang, LI Dehui, et al. Piezo-electrics and Acoustooptics (in Chinese), 2014, 36(3): 406–408.

[48] VAN L E V D, DORENBOS P, VANEIJK C W E, et al. High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} actived $LaBr_3$ [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(10): 1573–1575.

[49] 迟林翔, 徐炯辉, 刘军辉, 等. 国产 $LaBr_3$: Ce 晶体性能表征[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2015, 51(2): 136–139.
CHI Linxiang, XU Jionghui, LIU Junhui, et al. J B Normal Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2015, 51(2): 136–139.

[50] 段西健, 温永清, 张瑞森, 等.高品质稀土卤化物及其闪烁晶体的研究与发展现状[J]. 稀土信息, 2019, (7): 10–14.
DUAN Xijian, WEN Yongqing, ZHANG Ruisen, et al. Rare Earth Inform (in Chinese), 2019, (7): 10–14.

[51] RUUD V, STEFAN S, DENNIS R S, et al. Optimization of digital time pickoff methods for $LaBr_3$-SiPM TOF-PET detectors [C] //2009 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Orlando, USA, 2009, 2962–2968.

[52] JEFFREY P S, RONY I W, SULEMAN S S, et al. Timing and energy resolution of new near-UV SiPMs coupled to $LaBr_3$: Ce for TOF-PET [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2014, 61(5): 2426–2432.

[53] 张彤, 崔磊, 何华强. 闪烁晶体用无水溴化镧的制备[J]. 冶金管理, 2019, (5): 45, 62.
ZHANG Tong, CUI Lei, HE Huaqiang. China Steel Focus (in Chinese), 2019, (5): 45, 62.

[54] 李雷, 吴云涛, 任国浩. La(Ce)Br_3 闪烁晶体的研究历史及存在的问题[J]. 功能材料, 2020, 51(3): 3031–3037, 3074.
LI Lei, WU Yuntao, REN Guohao. J Funct Mater (in Chinese), 2020, 51(3): 3031–3037, 3074.

[55] KAMADA K, SHIMAZOE K, ITO S, et al. 2 inch diameter single crystal growth and scintillation properties of Ce:$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ [J]. Cryst Growth, 2012, 352: 88–90.

[56] KAMADA K, YANAGIDA T, ENDO T, et al. Development of a prototype detector using APD-Arrays coupled with pixelized Ce: GAGG scintillator for high resolution radiation imaging [J]. IEEE Trans Nucl Sci,, 2014, 61(1): 348–352.

[57] YEOM J Y, YAMAMOTO S, DERENZO S E, et al. First Performance results of Ce: GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers [J]. IEEE Trans Nucl Sci,, 2013, 60(2): 988–992.

[58] 冯大建，丁雨憧，刘军, 等. Ce: GAGG 闪烁晶体生长与性能研究[J]. 压电与声光, 2016, 38(3): 430–432.
FENG Dajian, DING Yutong, LIU Jun, et al. Piezoelectr Acoustoopt (in Chinese), 2016, 38(3): 430–432.

[59] CHEWPRADITKUL W, PATTANABOONMEE N, SAKTHONG O, et al. Scintillation properties of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce, Li and $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Ce, Mg single crystal scintillators: a comparative study [J]. Opt Mater, 2019, 92: 181–186.

[60] SIBCZYNSKI P, IWANOWSKA J, MOSZYNSKI M, et al. Characterization of new GAGG: Ce scintillators with different Al-to-Ga ratio [C] //2013 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Seoul, Korea(South), 2013, 1082–1085.

[61] PENG Q, Xie S, SUI T, et al. Experimental assessments of the timing performances of detectors constructed with $LaBr_3$, $CeBr_3$, LFS, LSO, LYSO, GAGG scintillators [C] //2017 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Atlanta, USA, 2017.

[62] RONCALI E, VISWANATH V, CHERRY S R. Design considerations for DOI-encoding PET detectors using phosphor-coated crystals [J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2014, 61(1): 67–73.

[63] KYME A Z, JUDENHOFER M S, MEIKLE S R, et al. DoI detector design and characterization for open-field mouse brain PET [C] //2016 IEEE Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room-Temperature Semiconductor Detector Workshop, Strasbourg, 2019.

[64] SURTI S, KARP J S. Advances in time-of-flight PET [J]. Phys Med, 2016, 32(1): 1–26.

[65] SURTI S, KARP J S. Update in latest advances in time-of-flight PET [J]. Phys Med, 2020, 80: 251-258.

[66] 刘艳珍, 李国辉, 崔艳霞, 等. 钙钛矿光电探测器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(1): 1–20.
LIU Yanzhen, LI Guohui, CUI Yanxia, et al. Laser Optoelectron Prog (in Chinese), 2019, 56(1): 1–20.

[67] PAN Wei Cheng, WU Haodi, LUO Jiajun, et al. $Cs_2AgBiBr_6$ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. Nat Photon, 2017, 11(11): 726–731.