

CT的透视眼

蒋俊, 罗朝华, 秦海明, 刘永福, 谈小建
中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201

【摘要】结合闪烁材料设计开发与后端探测器应用需求及发展,基于CT装备对材料及器件的具体性能要求,有针对性地开发新一代面向医疗CT应用的闪烁材料与阵列。拟采用钆镓铝石榴石闪烁陶瓷为主要研究对象,通过阐明“材料设计-制备工艺-微观结构-闪烁性能”的内在关联与作用机制,实现高性能低成本稀土闪烁材料的性能裁剪与可控制备,显著地提升余辉、发光效率、抗辐照损伤等关键闪烁性能参数,使之满足未来CT、PET探测器的应用需求。

【关键词】闪烁陶瓷;钆镓铝石榴石;CT探测器;数字诊疗装备

【中图分类号】R445.3

【文献标志码】A

【文章编号】1005-202X(2017)01-0022-04

X-ray vision of CT

JIANG Jun, LUO Zhaohua, QIN Haiming, LIU Yongfu, TAN Xiaojian
Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Abstract: Based on the specific performance requirements of CT system for materials and devices, and the combination of the design of scintillators with the application demands of detectors, this project will focus on developing a new generation of scintillator and array for medical CT application. In this project, we will mainly study on the gadolinium gallium aluminum garnet ceramics and try to realize the performances tuning and controllable preparation of rare-earth doped scintillators by analyzing the inherent correlation and mechanism of "material design-preparation technology-microstructure-scintillation performance". As a result, the key scintillation performances, such as afterglow, light output and radiation resistance will be improved significantly, which would satisfy the requirements for future CT and PET detectors.

Keywords: ceramic scintillator; gadolinium gallium aluminum garnet ceramics; CT detector; digital medical equipment

1 立项意义

闪烁材料是一类可实现高能射线或粒子向紫外可见光转换的光功能材料,是断层扫描影像装备如医疗CT、PET探测器的关键核心部件。以医疗CT为例,若将整台CT设备比作人脑的视觉识别系统,那么探测器就是人的眼睛,而能够实现X射线向可见光转换的闪烁材料则相当于视网膜上的感光细胞,产生的光信号首先被光电二极管或光电倍增管转换为电信号,然后再由直连式存储(Direct-Attached Storage, DAS)数据采集系统转换成数值信号,最终通过图像重建形成二维或三维图像。从一定程度上讲,CT的

成像质量、探测效率以及灵敏度等性能都是由探测器所采用的闪烁材料直接决定,因此,高性能闪烁材料开发也成了探测器乃至整个CT系统的关键内容之一。随着CT技术的发展,实现低X射线剂量以及快速CT扫描技术已成为该领域的重要目标,这也对高性能闪烁材料开发提出了更高的要求。

我国医疗CT探测器用的闪烁材料研发与生产,此前一直被一些国外公司所主导。这些跨国公司(GE、Philips以及Siemens等公司,号称GPS)凭借技术优势,使得出口到中国的高端医学影像诊疗设备售价极高,形成高昂的垄断利润。目前,用于医疗CT探测器材料的3款产品均为闪烁陶瓷。美国GE公司在1984年首先研发了稀土钬掺杂的(Y, Gd)₂O₃(Hilight)闪烁陶瓷,取代了早期的液态氙闪烁体,使得CT成像质量出现了质的飞跃。然而,Hilight闪烁陶瓷最大的不足在于其衰减时间较长(约为1 ms),大大

【收稿日期】2016-12-30

【基金项目】国家重点研发计划(2016YFC0101800)

【作者简介】蒋俊,博士,研究员,研究方向:光电材料与器件,E-mail:jjun@nimte.ac.cn

限制了CT的检测速度^[1]。之后,日本的Hitachi以及德国的Siemens先后制备出镨掺杂的Gd₂O₂S(GOS)闪烁陶瓷,用于各自的商用CT设备^[2-3]。GOS闪烁陶瓷的衰减时间相对于Hilight大大缩短约为3.2 μs,但由于GOS属于六方晶系,陶瓷只能呈半透明,而且抗辐照损伤性能较差。为了满足CT快速扫描以及低X射线剂量的发展要求,GE公司于2008年研发了新一代石榴石闪烁陶瓷(Gemstone,宝石),该闪烁陶瓷被公认为目前综合性能最佳的CT探测材料,最近推出的256排Revolution CT装备就是使用了该闪烁陶瓷。Gemstone属于立方晶系,对自身发射出的光散射或吸收较少,而且衰减时间、抗辐照损伤以及余辉等闪烁性能相对GOS都有明显提高,但光产额相对于后者还有些许差距。此外,由于大量采用昂贵的铽、镨稀土元素,导致材料成本较高,大大提高了设备的整体成本。

除上述几大公司外,国内外高校与研究机构也一直在探寻性能优越的闪烁材料用于CT探测器。近年来,铈掺杂的铝酸盐石榴石闪烁体及其性能调控成为国际研究重点^[4-6]。其中,Ce: Lu₃Al₅O₁₂(Ce: LuAG)由于具有密度高(6.7 g/cm³)、衰减时间短(60~80 ns)以及光产额高(26 000 photons/MeV)等特点,被认为是一种具有潜在应用价值的闪烁材料,受到了广泛关注^[7-8]。但放射性同位素¹⁷⁶Lu的存在伴随着自身的离子辐射,对其它高能射线的探测有一定影响,而且成本较高,并不是最理想的CT探测材料。因此,一些研究者考虑用钆取代镨,制备成Ce: Gd₃Al₅O₁₂(Ce: GAG),但目前未见成功。为了稳定晶体结构并改善闪烁性能,美国Lawrence Livermore国家实验室在钆和铝的位置上分别用Y、Ga等离子部分取代,形成(Gd, Y)₃(Ga, Al)₅O₁₂,其光产额提高到55 000 photons/MeV,能量分辨率也达到4.59%@662 keV,但采用的是凝胶注模成型工艺,不太适合工业化生产^[9]。日本九州工业大学的Yanagida用钆全部取代镨,镱部分取代铝,制备出Ce: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂闪烁陶瓷,光产额达到了目前氧化物材料的最高值,70 000 photons/MeV,远超日本Furukawa公司生产的同组分单晶材料(光产额超过40 000 photons/MeV,闪烁衰减时间约为52 ns),但由于Ce: Gd₃Al₂Ga₃O₁₂闪烁陶瓷的工艺难度较大,还只能制备较小尺寸的陶瓷材料(φ5 mm×2 mm),因此离应用还有很大距离^[10-11]。

闪烁材料的关键参数(如光产额)是评价CT探测器材料性能的一项重要技术指标。在CT检测中,闪烁材料的高光产额不仅有利于提高探测器的精度

与空间分辨率,而且能降低X射线剂量及其对人体的辐射伤害,是发展“绿色CT”的重要内涵。开发一种高效、快速且成本低廉的闪烁材料是医疗CT探测领域的一个重要发展方向。

纵观该领域的国内外研发现状,铈掺杂的钆镱铝石榴石闪烁陶瓷能够实现宽范围的禁带宽度调节以及激活离子晶体场环境的改变,有望成为极具潜力的闪烁陶瓷基质材料。如果在材料制备技术方面取得突破,其高能射线阻挡能力、高稳定性、优异的光产额、衰减时间以及余辉等参数,使之有望继GOS和Gemstone之后,成为新一代医疗CT探测器材料。同时,该材料体系在PET诊疗装备上也极具有应用前景,其发光峰位与光电倍增管SiPM的响应曲线高度吻合,且该晶体材料与SiPM匹配后,其CTR(Coincidence Time Resolution)为310 ps(与硅酸钪镨LYSO器件类似),能量分辨率为8.5%(优于LYSO器件)^[12-13]。因此,若将陶瓷透明度提高到75%以上,该体系的陶瓷材料将可以替代目前硅酸镨LSO以及LYSO等晶体,应用于PET等影像装备。

我国虽有丰富的稀土资源,也有CT、PET等核医学影像装备的自主品牌,但探测器材料依然依赖于进口。因此,需开发新一代高性能低成本闪烁材料,打造核医学影像装备的“中国芯”,打通“稀土原料-闪烁材料-器件及应用”的完整产业链,促进医疗装备水平,实现低成本诊疗并惠及民生。

2 总体目标和研究内容

我们将结合闪烁材料设计开发与后端探测器应用需求及发展,基于CT装备对材料及器件的具体性能要求,有针对性地开发新一代面向医疗的镱铝石榴石闪烁陶瓷,通过阐明“材料设计-制备工艺-微观结构-闪烁性能”的内在关联与作用机制,实现高性能、低成本稀土闪烁材料的性能裁剪与可控制备,显著提升余辉、发光效率、抗辐照损伤等关键闪烁性能参数。最终突破断层扫描影像装备核心部件国产化的瓶颈问题,占领探测器技术的制高点,提升我国在高端CT发展方面的竞争能力,为医用CT自主制造提供核心技术支持,并探索其作为PET探测材料的技术可能性,为低成本医疗做出贡献。围绕这一目标,我们将在材料设计、加工、探测器组装验证等方面开展研究,提供面向CT应用的闪烁陶瓷材料与阵列的解决方案。

2.1 闪烁材料组分设计、性能裁剪与优化

选取铝酸盐石榴石作为闪烁陶瓷的基体材料,

通过组分优化设计,并将体系能带结构调控与点电荷缺陷控制相结合,有效调节闪烁材料的能带结构和载流子输运特性,实现光输出、衰减时间以及余辉等关键性能调控。

重点研究化学组分、制备工艺以及闪烁性能之间的影响规律与内在关联,掌握材料缺陷机理,利用掺杂和适当的工艺手段来降低余辉,因为余辉是CT应用中通常遇到的最大问题。根据CT装备的需求,重点调控材料的光输出及余辉性能,在保证其它参数的前提下,提高光输出、降低余辉,为低剂量和快速扫描奠定基础。

2.2 闪烁陶瓷粉体可控制备

探索不同的沉淀过程对于粉体组分、粒度、均匀性等关键参数的调控机理。明确沉淀剂的选择、pH值等对粉体形貌和组分的影响,以及煅烧制度对粉体纯度、粒度和晶相组成的影响。在合成过程中,必须保证稀土原料和其它原料的高纯度,严格控制杂质的引入。在酸溶剂和碱沉淀剂的选择上,充分考虑材料各组分的溶解度和浓度积的差异,实现粉体组成的精确调控。获得具有高烧结活性的纳米粉体。

2.3 闪烁陶瓷烧结制度的优化确立

闪烁陶瓷性能在结构上主要取决于基体材料的微观结构与发光中心的空间分布。要获得优良的光学性能,必须确立优化的闪烁陶瓷烧结制度,在烧结过程中保证激活离子均匀分布,防止晶粒长大和气孔等第二相出现。此外,退火可以控制氧的计量比,降低造成材料辐照损伤的深陷阱浓度,将辐照损伤

降低到最低程度。我们需要采用对比分析,优化确立高性能闪烁陶瓷的低成本烧结工艺制度。

2.4 高精度闪烁体阵列的制备技术及探测器耦合验证

CT闪烁体阵列是将X光转换成可见光的第一站,它的设计加工直接影响探测器的性能。闪烁体阵列像素之间以及模块与模块之间必须具有高度一致性,每批次之间也必须具有良好重复性。为保证输出图像较高的清晰度以及对入射X射线的有效转换,像素粒子间的信号串扰应控制在非常低的水平,这对高反介质层的设计、填充工艺以及阵列尺寸都需要非常精确设计与控制。

根据CT装备的光电转化器件(光电二极管阵列)规格,设计相应的阵列尺寸,通过物理仿真,得到最佳的耦合匹配尺寸和安装位置。而后采用多种加工方式,保证高精度闪烁阵列的精密加工,并对阵列进行探测器匹配验证。

3 项目任务的课题分解

本项目选择稀土石榴石闪烁陶瓷与阵列作为研究对象,主要研究内容可分解为以下课题:(1)高烧结活性纳米粉体的稳定制备及性能优化;(2)高致密度闪烁陶瓷的制备及微结构调控;(3)高精度探测阵列的设计加工及探测器耦合验证。分解的项目(课题)为上下承接、层层递进关系,从原材料制备至阵列器件的制作可以形成完整、有效反馈,最终面向CT探测器的研究体系,具体分解关系图如图1所示。

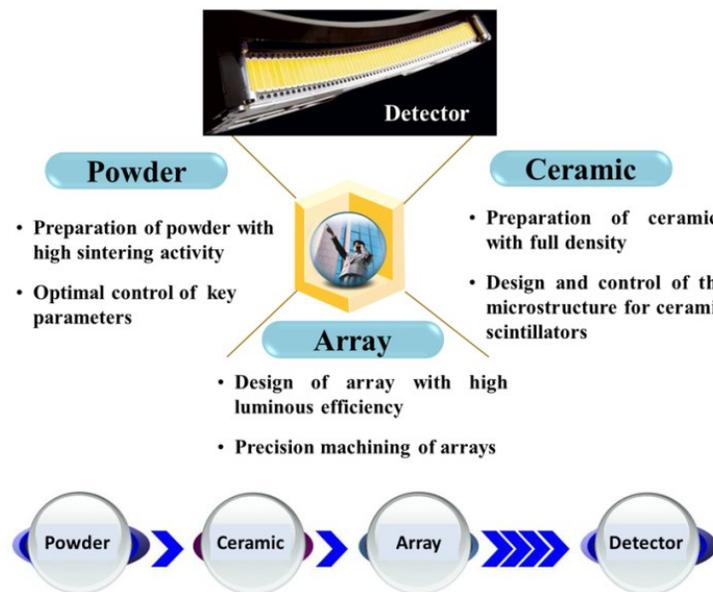


图1 任务分解图

Fig.1 Task decomposition

4 成果呈现形式和预期效益

以医疗CT探测器应用为目标导向,从闪烁材料能量传输与发光物理机制等基础研究出发,通过组分与工艺优化实现性能调控,我们将突破高性能低成本批量化稳定制备与应用的关键技术,完善闪烁材料研发与产业化平台。通过本项目开展,将进一步阐述透明闪烁陶瓷的制备工艺参数、显微结构与关键闪烁性能指标之间的影响规律与内在机制;建立一整套用于医疗CT探测器的闪烁陶瓷粉体制备技术方案,掌握高强度、高脆性闪烁陶瓷的高精度阵列加工技术。同时,通过功能参数调控,可探索其作为PET探测材料的技术可能性。

研发满足探测器应用要求的闪烁材料,是突破CT装备完全自主国产化的关键一步,具有重要的社会意义与实际价值。通过具有自主知识产权且性能先进的探测器材料,着力突破核心部件国产化的瓶颈问题,提升我国在高端CT发展方面的竞争能力,为医用CT自主制造提供核心技术支持。若通过与闪烁陶瓷材料的上下游企业密切合作,建立年产5~10吨闪烁材料示范线,实现CT探测器应用,可支撑探测器材料与器件超过50亿的产业规模。

5 总结

本项目由中国科学院宁波材料技术与工程研究所承担。本项目突破了传统研究和产业脱节的尴尬局面,采取与CT市场需求紧密结合的研发模式,从CT设备对材料及器件的具体性能要求出发,针对性地优化材料组分与性能。本项目选择石榴石透明陶瓷,以重稀土元素及镓、铝石榴石为结构基础,采用铈作为发光中心获得快速的光衰减,以钆取代铈来实现低成本,以镓取代部分铝来稳定石榴石的晶体

结构,由此获得满足新一代低X射线剂量CT应用需求的稀土闪烁陶瓷。

【参考文献】

- [1] CUSANO D G, FA D C. Method for sintering high density yttria-gadolinia ceramic scintillators: 4518545[P]. 1984-05-21.
- [2] YOSHIDA M, NAKAGAWA M, FUJII H, et al. Application of Gd₂O₃ ceramic scintillator for X-ray solid state detector in X-ray CT[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(8): L1572-L1575.
- [3] GHELMANSARAI F A. X-ray scintillator compositions for X-ray imaging applications: EP20010306368[P]. 2001-07-25.
- [4] CHEN X, QIN H, WANG X, et al. Sintering and characterisation of Gd₃Al₅Ga₃O₁₂/Y₃Al₅O₁₂ layered composite scintillation ceramic [J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(10): 2587-2591.
- [5] PRUSA P, KUCERA M, MARES J A, et al. Composition tailoring in Ce-doped multicomponent garnet epitaxial film scintillators[J]. Cryst Growth Des, 2015, 15(8): 3715-3723.
- [6] ONDERISINOVA Z, KUCERA M, HANUS M, et al. Temperature-dependent nonradiative energy transfer from Gd³⁺ to Ce³⁺ ions in co-doped LuAG: Ce, Gd garnet scintillators[J]. J Lumin, 2015, 167: 106-113.
- [7] DUJARDIN C, MANCINI C, AMANS D, et al. LuAG: Ce fibers for high energy calorimetry[J]. J Appl Phys, 2010, 108(1): 013510.
- [8] HU C, LIU S, FASOLI M, et al. ESR and TSL study of hole and electron traps in LuAG: Ce, Mg ceramic scintillator[J]. Opt Mater, 2015, 45: 252-257.
- [9] SEELEY Z M, CHEREPY N J, PAYNE S A. Homogeneity of Gd-based garnet transparent ceramic scintillators for gamma spectroscopy[J]. J Cryst Growth, 2013, 379(15): 79-83.
- [10] YANAGIDA T, KAMADA K, FUJIMOTO Y, et al. Comparative study of ceramic and single crystal Ce: GAGG scintillator[J]. Opt Mater (Amst), 2013, 35(12): 2480-2485.
- [11] KAMADA K, ENDO T, TSUTUMI K, et al. Composition engineering in Cerium-doped (Lu, Gd)₃(Ga, Al)₅O₁₂ single-crystal scintillators[J]. Cryst Growth Des, 2011, 11(10): 4484-4490.
- [12] SCHNEIDER F R, SHIMAZOE K, SOMLAI-SCHWEIGER I A. A PET detector prototype based on digital SiPMs and GAGG scintillators[J]. Phys Med Biol, 2015, 60(4): 1667-1679.
- [13] GONZALEZ A J, AGUILAR A, CONDE P, et al. A PET design based on SiPM and monolithic LYSO crystals: performance evaluation[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2016, 63(5): 2471-2477.

(编辑:谭斯允)



蒋俊 博士,研究员,博士生导师。2002年6月在武汉理工大学获硕士学位(学硕连读),2005年6月在中科院上海硅酸盐研究所获博士学位。2005年7月进入中科院宁波材料技术与工程研究所,先后入选浙江省“151人才工程”、宁波市“领军与拔尖人才工程”。2012年3月~2013年2月在美国波士顿学院公派访问;2014年获批为宁波市科技创新团队负责人,2015年获浙江省杰出青年基金。长期从事光-电-热能量转换材料与器件研究。蒋俊博士及其团队成员先后获国家重点研发计划“数字诊疗装备研发”专项、国家自然科学基金、国家“863”计划、科技支撑计划、工信部稀土专项、中科院院地合作、浙江省公益技术项目、宁波市自然科学基金以及企业合作等项目支持。发表SCI论文80余篇;申请中国专利40项,其中18项已获授权。作为参与人员,2011年获宁波市科技进步二等奖一项,2013年获上海市自然科学一等奖一项。