



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105714374 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201610115971.X

C30B 29/34(2006.01)

(22)申请日 2016.03.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105714374 A

CN 103757708 A, 2014.04.30,

CN 104073877 A, 2014.10.01,

CN 1250526 A, 2000.04.12,

CN 1552957 A, 2004.12.08,

(43)申请公布日 2016.06.29

(73)专利权人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625

号

审查员 胡晓珊

(72)发明人 薛冬峰 孙丛婷

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C30B 15/00(2006.01)

C30B 15/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

低成本稀土闪烁晶体的生长

(57)摘要

本发明提供了低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,包括以下步骤,首先将RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、二氧化硅、铈的氧化物和镧的氧化物作为原料进行混合后,得到混合原料;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种;然后在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的混合原料经过烧结后,得到多晶料块;最后在真空或保护性气氛下,将多晶料块熔化后,在具有特定生长方向的籽晶的引导下,采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。本发明从晶体生长理论出发,结合稀土闪烁晶体生长过程中的界面处的键合结构,确定优势生长方向,采用相应的具有特定生长方向的籽晶,从而缩短了生长过程时间,降低了生长成本。

1. 低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,其特征在於,包括以下步骤,

a) 将 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物作为原料进行混合后,得到混合原料;所述原料包括 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种;

所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、铈的氧化物和镱的氧化物的物质的量之和与所述二氧化硅的物质的量的比值为大于等于0.75且小于1,或者为大于1且小于等于1.25;

所述铈的氧化物的物质的量与所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 和镱的氧化物的物质的量之和的比值为(0.005~0.04):1;

所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 和镱的氧化物的物质的量的比值为(0.005~1):1;

b) 在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的混合原料经过烧结后,得到多晶料块;

c) 在真空或保护性气氛下,将多晶料块熔化后,在具有特定生长方向的籽晶的引导下,采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体;

所述引导的温度为大于等于1850且小于2050℃。

2. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述具有特定生长方向的籽晶的晶向[100]方向、[010]方向或[001]方向。

3. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述籽晶为硅酸镱单晶。

4. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述步骤c)具体为:

在真空或保护性气氛下,升温多晶料块,在出现特征液流线时,使用所述具有特定生长方向的籽晶进行引晶操作,然后采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。

5. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述晶体生长的过程中,生长速率为2.5~8.0 mm/h,晶体旋转速率为6~30 rpm。

6. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述步骤a)之前还包括将所述原料经过多级结晶工艺进行提纯处理;

所述原料中,所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物的纯度均大于等于99.995%。

7. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述步骤a)之后还包括,将混合原料经过压饼后,得到原料饼;所述压饼的压力为20~70MPa;所述烧结的温度为900~1300℃。

8. 根据权利要求1所述的生长工艺,其特征在於,所述保护性气氛为氮气、惰性气体和还原性气体中的一种或多种。

## 低成本稀土闪烁晶体的生长

### 技术领域

[0001] 本发明涉及闪烁晶体材料技术领域,具体涉及低成本稀土闪烁晶体的生长。

### 背景技术

[0002] 闪烁晶体是指,在X射线和射射线等高能粒子的撞击下,能将高能粒子的动能转变为光能而发出闪光的晶体。而闪烁则是指一种辐射发光过程,将高能射线或高能粒子转换为紫外或可见荧光脉冲。闪烁晶体主要应用领域有高能物理、核物理、核医学(如XCT、PET以及g相机)、工业应用(工业CT)、地质勘探、石油测井等。闪烁晶体在射线的激发下能发出位于可见光波段的光波,不同的闪烁体最大闪烁发射波长、光产额、闪烁衰减时间、辐射长度、辐照硬度及密度、熔点、硬度、吸潮性等物理性质都有所不同。通常应用的闪烁晶体材料都是用人工方法培育出来的,种类也很多,从化学成分来讲有氧化物、卤化物(包括碘化物、氟化物)等,现已开发的无机闪烁体有NaI(Tl)、CsI、CsI(Na)、CsI(Tl)、LiF(Eu)、CaF<sub>2</sub>(Eu)、CdF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、CeF<sub>3</sub>、BGO(Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)、ZWO(ZnWO<sub>4</sub>)、CWO(CdWO<sub>4</sub>)、PWO(PbWO<sub>4</sub>)、GSO:Ce(Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce)、LAP:Ce(LaAlO<sub>3</sub>:Ce)、YAP:Ce(YAlO<sub>3</sub>:Ce)和LSO:Ce(Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Ce)等,稀土闪烁晶体是其中重要的组成分支。稀土离子独特4f电子结构导致的优异发光性能其成为高活性的发光中心,具有未完全充满的4f电子层的稀土离子共有1639个能级,可能发生跃迁的数目高达192177个,因此成为一个巨大的发光宝库。稀土离子独特4f电子结构导致的优异发光性能其成为高活性的发光中心,同时稀土元素由于具有较大原子序数还能够作为基质晶体的重要组成。目前稀土闪烁晶体主要研究的是d-f跃迁、f-f跃迁对应紫外到红外的特征吸收和发射过程,如Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Eu<sup>2+</sup>,它们具有完全自旋宇称允许的5d→4f跃迁,大大提高了闪烁体的响应能力。Ce<sup>3+</sup>掺杂的闪烁晶体研究最为广泛,它具有5d→4f快偶极允许跃迁,典型衰减时间为10-50ns,符合闪烁体对快衰减的发展要求;而Y<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup>等稀土离子具有光学惰性,适合作为发光材料的基质材料,而三价铈离子掺杂的稀土硅酸盐系列闪烁晶体更是近些年出现的备受关注的新一代高温闪烁晶体,例如,Ce:LSO晶体的光输出约为NaI(Tl)晶体的75%,为BGO晶体的7~10倍,衰减时间仅是BGO的1/7,而该晶体的密度和有效原子序数又与BGO晶体相当。

[0003] 正是由于稀土闪烁晶体优良的闪烁探测性能,一直受到业内研究学者的高度关注。但是在实际应用中,探测器是关键部件,其探测的时空分辨率主要取决于闪烁晶体性能。近年来,随着电子元器件的飞速发展,闪烁晶体在关键探测器中所占的成本配额却表现出迅猛增长的趋势。例如,在核医学成像设备中闪烁晶体成本配额已由过去的1/6增至1/3。

[0004] 因此,稀土闪烁晶体昂贵的成本已成为其应用领域上的桎梏,更阻碍了进一步在探测领域更为广泛的应用,如何得到低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,已成为了应用领域前沿学者亟待解决的问题。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,

尤其是低成本的三价铈离子掺杂的稀土硅酸盐闪烁晶体的制备方法,本发明提供的生长工艺,能耗低,贵金属损耗少,生长过程时间短,晶体成品率高,具有明显的低成本优势。

[0006] 本发明提供了低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,包括以下步骤,

[0007] 本发明从晶体生长界面处的各向异性化学键合结构出发,利用晶体生长理论确定优势生长方向并计算优化的晶体生长参数;

[0008] a) 将 $RE_2O_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物作为原料进行混合后,得到混合原料;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种;

[0009] b) 在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的混合原料经过烧结后,得到多晶料块;

[0010] 设定理论计算所得的优化晶体生长参数;

[0011] c) 在真空或保护性气氛下,将多晶料块熔化后,在具有特定生长方向的籽晶的引导下,采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。

[0012] 优选的,所述具有特定生长方向的籽晶的晶向[100]方向、[010]方向或[001]方向。

[0013] 优选的,所述晶体生长理论为结晶生长的化学键合理论。

[0014] 优选的,所述籽晶为硅酸镱单晶。

[0015] 优选的,所述引导的温度为1850~2050℃。

[0016] 优选的,所述步骤c)具体为:

[0017] 在真空或保护性气氛下,升温多晶料块,在出现特征液流线时,使用所述具有特定生长方向的籽晶进行引晶操作,然后采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。

[0018] 优选的,所述晶体生长的过程中,生长速率为2.5~8.0mm/h,晶体旋转速率为6~30rpm。

[0019] 优选的,所述 $RE_2O_3$ 、铈的氧化物和镱的氧化物的质量之和与二氧化硅的质量的比值为(0.75~1.25):1;所述铈的氧化物的质量与所述 $RE_2O_3$ 和镱的氧化物的质量之和的比值为(0.005~0.04):1;所述 $RE_2O_3$ 和镱的氧化物的质量比为(0.005~1):1。

[0020] 优选的,所述步骤a)之前还包括将所述原料经过多级结晶工艺进行提纯处理;

[0021] 所述原料中,所述 $RE_2O_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物的纯度均大于等于99.995%。

[0022] 优选的,所述步骤a)之后还包括,将混合原料经过压饼后,得到原料饼;所述压饼的压力为20~70MPa;所述烧结的温度为900~1300℃。

[0023] 优选的,所述保护性气氛为氮气、惰性气体和还原性气体中的一种或多种。

[0024] 本发明提供了低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,包括以下步骤,首先将 $RE_2O_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物作为原料进行混合后,得到混合原料;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种;然后在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的混合原料经过烧结后,得到多晶料块;最后在真空或保护性气氛下,将多晶料块熔化后,在具有特定生长方向的籽晶的引导下,采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。与现有技术相比,本发明从晶体生长理论出发,结合稀土闪烁晶体生长过程中的界面处的键合结构,确定优势生长方向,采用相应的具有特定生长方向的籽晶,从而缩短了生长过程时间,降低了生长成本。本发明提供的生长工艺,能耗低,贵金属损耗少,生长过程时间短,晶体成品率高,具有明显的低成

本优势。实验结果表明,实验结果表明,本发明提供的生长工艺具有较低的相变温度点,相比原有技术最多降低了8.7%,而且制备时间短(96小时之内)相比原有技术减少了(30%~50%),晶体成品率能够达到80%以上,相比原有技术制备的稀土闪烁晶体增加了约60%。

## 附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1制备的稀土闪烁晶体的XRD谱图。

## 具体实施方式

[0026] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对发明权利要求的限制。

[0027] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

[0028] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用分析纯。

[0029] 本发明提供了低成本稀土闪烁晶体的生长工艺,包括以下步骤,

[0030] 本发明利用结晶生长的化学键合理论,根据稀土闪烁晶体生长过程中的界面处的键合结构,分别计算稀土闪烁晶体沿轴向(提拉方向)和径向(垂直于提拉方向)生长的相对生长速率,确定优势生长方向以及计算并优化沿该方向生长的生长参数;

[0031] a) 将 $RE_2O_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物作为原料进行混合后,得到混合原料;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种;

[0032] b) 在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的混合原料经过烧结后,得到多晶料块;

[0033] c) 在真空或保护性气氛下,将多晶料块熔化后,在具有特定生长方向的籽晶的引导下,采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。

[0034] 本发明首先将 $RE_2O_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物作为原料进行混合后,得到混合原料;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种;

[0035] 本发明所述原料优选包括 $RE_2O_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物;所述RE包括Gd、La和Y中的一种或多种,更优选为Gd、La或Y。本发明对所述铈的氧化物没有特别限制,以本领域技术人员熟知的铈的氧化物即可,本发明优选为 $CeO_2$ ;本发明对所述镱的氧化物没有特别限制,以本领域技术人员熟知的镱的氧化物即可,本发明优选为 $Lu_2O_3$ 。

[0036] 本发明对所述原料没有其他特别限制,以本领域技术人员熟知的上述原料的性质即可,本发明为进一步降低生产成本,提高产品性能和成品率,优选在所述混合之前,先将原料分别经过多级结晶工艺进行提纯处理后,即得到高纯原料。本发明对所述多级结晶工艺的定义没有特别限制,以本领域技术人员熟知的多级结晶工艺的定义即可,即多级串级结晶工艺或重结晶法,本发明所述多级结晶工艺优选是指,利用结晶工艺进行原料提纯后,将获得的原料再次结晶,循环多次结晶后获得高纯原料。本发明对所述结晶工艺的具体步骤没有特别限制,以本领域技术人员熟知的结晶工艺步骤即可,本发明优选为液相结晶法、选择结晶法、定向结晶法,更优选为水溶液结晶法。本发明对所述高纯原料的纯度没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料组成以及产品性能要求进行选择和调

整,本发明优选为大于等于99.995%,更优选为大于等于99.997%,最优选为大于等于99.999%。本发明对所述高纯原料的其他性质没有特别限制,以本领域技术人员熟知的制备稀土闪烁晶体的原料的性质即可,本发明所述高纯原料的粒度优选为0.05~30 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.1~25 $\mu\text{m}$ ,更优选为1~20 $\mu\text{m}$ ,最优选为5~15 $\mu\text{m}$ 。

[0037] 本发明采用多级结晶工艺,即多级串级结晶工艺纯化低成本的稀土原料,得到高纯度的原料,既提高了原料的利用率,又提高了产品的质量和成品率,从而节约了原料成本。

[0038] 本发明对所述混合的条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的此类反应的混合条件即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料情况进行调整,本发明优选为均匀混合,所述混合的时间优选为24~120h,更优选为30~100h,更优选为40~90h,最优选为60~80h。本发明对所述混合的方式没有特别限制,以本领域技术人员熟知的混合方式,本发明优选采用混料器混合。

[0039] 本发明对所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、二氧化硅、铈的氧化物和镱的氧化物之间的比例没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料组成以及产品性能要求进行选择和调整,本发明为进一步优化原料组合,降低后续工艺的可操程度,本发明所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、铈的氧化物和镱的氧化物的质量之和与二氧化硅的质量的比值,即 $(\text{CeRELu})_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 优选为(0.75~1.25):1,更优选为(0.80~1.2):1,更优选为(0.85~1.15):1,最优选为(0.9~1.1):1;所述铈的氧化物的质量与所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 和镱的氧化物的质量之和的比值,即 $\text{CeO}_2:(\text{RE}_2\text{O}_3+\text{Lu}_2\text{O}_3)$ 优选为(0.005~0.04):1,更优选为(0.01~0.035):1,更优选为(0.015~0.03):1,最优选为(0.02~0.025):1;所述 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 和镱的氧化物的质量比优选为(0.005~1):1,更优选为(0.01~0.8):1,更优选为(0.05~0.5):1,最优选为(0.1~0.3):1。

[0040] 本发明对所述混合原料的其他性质没有特别限制,以本领域技术人员熟知的制备稀土闪烁晶体的混合原料的性质即可,本发明所述混合原料的粒度优选为0.05~30 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.1~25 $\mu\text{m}$ ,更优选为1~20 $\mu\text{m}$ ,最优选为5~15 $\mu\text{m}$ 。

[0041] 本发明通过优化一致熔融区内氧化物原料的组成,进一步细化稀土闪烁晶体原料配制的过程中的比例,从而降低后续晶体生长过程中液/固相变温度点,以达到降低稀土闪烁晶体生长温度,从而降低能耗的目的。本发明通过调控一致熔融区内氧化物原料组成,将液/固相变温度点从现有的2050 $^\circ\text{C}$ 降低至1850 $^\circ\text{C}$ 左右,相比改进前减少了8.7%,能够有效降低后续晶体生长过程的中频电源功率,减少生长过程中的能耗,节约了生产成本,有效的解决了现有稀土硅酸盐闪烁晶体制备过程中熔点高(2050 $^\circ\text{C}$ ),在晶体生长过程中能耗大、贵金属损耗严重的固有缺陷;而且结合后续稀土闪烁晶体的生长工艺,共同实现稀土闪烁晶体的低成本生长。此外,晶体原料的配制能够有效调控稀土闪烁晶体组成的配比,有利于闪烁性能的可控调节。

[0042] 本发明随后在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的混合原料经过烧结后,得到多晶料块。

[0043] 本发明对所述真空的压力没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烧结过程的真空压力即可,本发明所述真空的压力优选为小于等于10Pa,更优选为小于等于1Pa,更优选为小于等于0.3Pa,最优选为0.01~0.3Pa;本发明对所述保护性气氛没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于烧结稀土晶体的保护性气氛即可,本发明所述保护性气氛优选为氮

气、惰性气体和还原性气体中的一种或多种,更优选为氮气和还原性气体,最优选为氮气和氢气。

[0044] 本发明对所述烧结的具体条件没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烧结条件即可,本发明所述烧结的温度优选为900~1300℃,更优选为950~1250℃,更优选为1000~1200℃,最优选为1050~1150℃。本发明所述烧结的时间优选为12~20h,更优选为13~19h,更优选为14~18h,最优选为15~17h。本发明对所述烧结的设备没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烧结设备即可,本发明优选将所述混合原料放入高纯坩埚中在烧结炉内烧结。

[0045] 本发明为达到更好的烧结效果,还优选将混合原料先经过压饼后,得到原料饼,再进行烧结。本发明对所述压饼的具体步骤和工艺参数没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烧结前压坯的具体步骤和工艺参数即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料组成以及产品性能要求进行选择和调整,本发明所述压饼的压力优选为20~70MPa,更优选为30~60MPa,最优选为40~50MPa。

[0046] 本发明最后在真空或保护性气氛下,将上述步骤得到的多晶料块在具有特定生长方向的籽晶的引导下,采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。

[0047] 本发明对所述真空的压力没有特别限制,以本领域技术人员熟知的烧结过程的真空压力即可,本发明所述真空的压力优选为小于等于10Pa,更优选为小于等于1Pa,更优选为小于等于0.3Pa,最优选为0.01~0.3Pa;本发明对所述保护性气氛没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于烧结稀土晶体的保护性气氛即可,本发明所述保护性气氛优选为氮气、惰性气体和还原性气体中的一种或多种,更优选为氮气和还原性气体,最优选为氮气和氢气。

[0048] 本发明对所述籽晶没有特别限制,以本领域技术人员熟知的用于制备稀土闪烁晶体的籽晶即可,本发明优选为硅酸镧单晶。本发明为提高晶体生长的速率和确定优势生长方向,优选采用具有特定生长方向的籽晶;所述具有特定生长方向的籽晶的晶向更优选为[100]方向、[010]方向或[001]方向。

[0049] 本发明所述引导的温度(引晶温度)优选为1850~2050℃,更优选为1880~2000℃,更优选为1900~1970℃,最优选为1920~1950℃。

[0050] 本发明为进一步优化晶体生长过程,提高晶体生长的速率和生长的可控性,本发明上述步骤具体优选为制备具有特定生长方向的籽晶;升温(加热)多晶料块,在出现特征液流线时,使用所述籽晶进行引晶操作,然后采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体;更优选为先制备具有特定生长方向的籽晶;再升温多晶料块,在出现特征液流线时,使用所述籽晶进行引晶操作,然后采用提拉法进行晶体生长后,得到稀土闪烁晶体。

[0051] 本发明对所述具有特定生长方向的籽晶的来源没有特别限制,本领域技术人员可以根据常规方法制备或市售购买,本发明优选为由原胚晶定向切割后得到。本发明对所述原胚晶的定义没有特别限制,以本领域技术人员熟知的原胚晶的定义即可,本发明优选是指籽晶的晶体,更优选为硅酸镧单晶的晶体;本发明对所述定向切割没有特别限制,以本领域技术人员熟知的定向切割的定义即可,本发明定向切割优选是指参照生长方向的晶向进行切割。

[0052] 本发明对所述升温多晶料块的升温过程没有特别限制,以本领域技术人员熟知的

升温过程即可。本发明所述引晶操作优选在出现特征液流线(液流线)时进行。本领域技术人员能够理解,液流线是指在液态流体场中每一点上都与速率矢量相切的曲线。本发明所述出现特征液流线在宏观表象上优选为,多晶料块由固相变为液相后当液相表面出现波纹时,即为出现特征液流线。

[0053] 本发明在出现特征液流线后,使用籽晶进行引导,然后采用提拉法进行晶体生长,得到稀土闪烁晶体。本发明对所述提拉法没有特别限制,以本领域技术人员熟知的制备稀土闪烁晶体的提拉法即可;本发明对所述提拉法的工艺参数没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料组成以及产品性能要求进行选择和调整。

[0054] 本发明所述晶体生长的速率优选为2.5~8.0mm/h,更优选为4~7.5mm/h,更优选为5.1~7.0mm/h,最优为5.5~6.5mm/h;所述晶体旋转速率优选为6~30rpm,更优选为8~25rpm,更优选为10~22rpm,最优为10~18rpm。本发明对所述稀土闪烁晶体的尺寸没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料组成以及产品性能要求进行选择和调整,本发明所述稀土闪烁晶体的等径部分优选为圆柱型,所述稀土闪烁晶体的直径优选为1.5~4英寸,更优选为2~3.5英寸,最优为2~3.0英寸;所述稀土闪烁晶体的高度优选为60~150mm,更优选为70~130mm,最优为90~110mm。

[0055] 本领域技术人员能够理解,稀土闪烁晶体生长速率的快慢和稀土闪烁晶体的尺寸存在关联,同等条件下,稀土闪烁晶体的尺寸越大,稀土闪烁晶体的生长速率则需要放慢,稀土闪烁晶体尺寸越小,稀土闪烁晶体的生长速率能够越快。本发明所述稀土闪烁晶体的体积生长速率优选为6.22~9.64cm<sup>3</sup>/h,其更具有客观的实际意义。

[0056] 本发明还优选在晶体生长结束后进入降温阶段,降至室温(20~30℃)后,得到稀土闪烁晶体。本发明对所述降温阶段的工艺步骤和参数没有特别限制,以本领域技术人员熟知的降温步骤和参数即可,本领域技术人员可以根据实际生产情况、原料组成以及产品性能要求进行选择和调整,本发明优选为多段阶梯式降温。

[0057] 本发明上述步骤更具体优选为,首先将圆饼状多晶料依次累叠装入晶体生长炉膛中的Ir坩埚内,在籽晶杆前端装入具有特定生长方向的籽晶,将籽晶置于多晶料块的表面;然后将炉膛抽真空后再充入惰性或部分还原性气氛作为保护气,升温熔料;待液态的多晶料表面出现特征液流线(波纹)时,将籽晶接触液面,后缓慢提拉籽晶进行引导;然后按照特定的生长速率和旋转速率实现稀土闪烁晶体的快速生长,生长结束后进入降温阶段,设定多段降温程序,使温度降至室温后,开炉取出晶体。

[0058] 本发明从晶体生长理论出发,结合稀土闪烁晶体生长过程中的界面处的键合结构,确定优势生长方向以及计算并优化沿该方向生长的生长参数,如提拉生长速率和旋转速率,还能根据不同等径尺寸的稀土闪烁晶体控制生长过程中允许的最快生长速率,搭建与之匹配的温度环境,实现稀土闪烁晶体的快速生长。

[0059] 本发明经过上述步骤制备得到了稀土闪烁晶体。本发明针对现有技术中单晶生长技术中晶体质量不足,生产成本过高,关键的高纯原料需要进口,价格昂贵等问题,从生产过程的各个方面进行综合分析,主要原因在于稀土硅酸盐闪烁晶体熔点高(2050℃),较高的熔点会造成中/高频电源在加热过程中耗费较高的电能,而且稀土硅酸盐闪烁晶体熔点接近加热体Ir坩埚的熔点(2450℃),Ir挥发严重,较长的生长周期造成贵金属损耗严重,并且传统生长过程中,为防止稀土硅酸盐闪烁晶体开裂,其生长速率降低,导致生长周期长,



造成生长过程人力成本投入高。综上所述,在晶体生长过程中,能耗高、贵金属损耗严重、生长过程人力成本投入高、晶体成品率低使得稀土硅酸盐闪烁晶体生长成本居高不下。

[0060] 本发明从原料制备入手,利用多级结晶工艺将售价相对低的稀土原料进行二次提纯,获得低成本的高纯稀土原料,提高了原料的利用率、产品的质量和成品率;本发明通过优化一致熔融区内氧化物原料的组成,即细化稀土闪烁晶体原料配制比例,从而降低晶体生长过程中液/固相变温度点,以达到降低稀土闪烁晶体生长温度,从而降低能耗的目的,能够有效降低后续晶体生长过程的中频电源功率,减少生长过程中的能耗,节约了生产成本;发明进一步从晶体生长理论出发,结合稀土闪烁晶体生长过程中的界面处的键合结构,确定优势生长方向,采用相应晶向的籽晶以及计算并优化沿该方向生长的生长参数,如提拉生长速率和旋转速率,还能根据不同等径尺寸的稀土闪烁晶体控制生长过程中允许的最快生长速率,搭建与之匹配的温度环境,最终实现了稀土闪烁晶体的快速生长,降低了生长成本。

[0061] 实验结果表明,本发明提供的生长工艺具有较低的相变温度点,相比原有技术最多降低了8.7%,而且制备时间短(96小时之内)相比原有技术减少了(30%~50%),晶体成品率能够达到80%以上,相比原有技术制备的稀土闪烁晶体增加了约60%。

[0062] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的低成本稀土闪烁晶体的生长工艺进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0063] 实施例1

[0064] 按照上述制备工艺,将纯度高于99.995%的 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 粉料,按照 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ : $\text{CeO}_2=1.19:1:0.01$ 配比称料,进行充分混料,在45MPa下压制成原料饼,将原料饼放入高纯坩埚后在惰性气氛保护下1200℃下烧结形成多晶料块。利用结晶生长的化学键合理论计算确定优势生长方向[100],取晶向为[100]方向的硅酸镨单晶作为籽晶。利用晶体生长理论计算铈掺杂硅酸镨沿[100]方向的提拉生长速率3.0~5.5mm/h,旋转速率10~25rpm。将5500g圆饼状多晶料依次累叠装入晶体生长炉膛中的Ir坩埚内,在籽晶杆前端装入具有[100]生长方向的籽晶。炉膛抽真空后充入部分还原性气氛 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 气作为保护气,升温熔料(多晶料块)。

[0065] 待液态的多晶料表面出现特征液流线(波纹)时,将籽晶接触液面,后缓慢提拉籽晶进行引导,引晶温度为2010℃,引晶结束后,按照计算获得的生长速率和旋转速率实现稀土闪烁晶体的快速生长,晶体的提拉生长速率为2.8~5.0mm/h,最大晶体旋转速率为12~25rpm。生长结束后进入降温阶段,设定多段降温程序,使温度降至室温后,开炉取出晶体。

[0066] 对本发明上述步骤进行统计,结果表明,本发明中晶体生长具有较低的相变温度点(引晶温度),相比原有技术降低了6.3%,能够有效降低中频电源功率,减少生长过程中的能耗,节约了生产成本炉膛,而且制备时间为94小时,相比原有技术减少了35%,晶体成品率为80%,相比原有技术增加了60%,晶体的生长过程用电为1615kW·h,比传统生长过程节能25.63%,贵金属Ir挥发减少5.2g,生长过程时间短缩短23小时。本发明提供的生长工艺制备的稀土闪烁晶体,整体成本相比原有技术制备的稀土闪烁晶体下降了约12%,具有明显的低成本优势。

[0067] 对本发明上述步骤制备的稀土闪烁晶体进行检测,参见图1,图1为本发明实施例1制备的稀土闪烁晶体的XRD谱图。由图1可知,本发明上述步骤制备的稀土闪烁晶体质量良

好。

#### [0068] 实施例2

[0069] 按照上述制备工艺,将纯度高于99.995%的 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 粉料,按照 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ : $\text{CeO}_2=1.19:1:0.01$ 配比称料,进行充分混料,在50MPa下压制成原料饼,将原料饼放入高纯坩埚后在惰性气氛保护下900℃下烧结形成多晶料块。利用结晶生长的化学键合理论计算确定优势生长方向[100],取向为[100]方向的硅酸镧单晶作为籽晶。利用晶体生长理论计算铈掺杂硅酸镧沿[100]方向的提拉生长速率4.0~6.5mm/h,旋转速率10~25rpm。将2800g圆饼状多晶料依次累叠装入晶体生长炉膛中的Ir坩埚内,在籽晶杆前端装入具有[100]生长方向的籽晶。炉膛抽真空后充入惰性气氛Ar气作为保护气,升温熔料。

[0070] 待液态的多晶料表面出现特征液流线(波纹)时,将籽晶接触液面,后缓慢提拉籽晶进行引导,引晶温度为2010℃,引晶结束后,按照计算获得的生长速率和旋转速率实现稀土闪烁晶体的快速生长,晶体的提拉生长速率为4.0~6.5mm/h,晶体旋转速率为10~25rpm。生长结束后进入降温阶段,设定多段降温程序,使温度降至室温后,开炉取出晶体。

[0071] 对本发明上述步骤进行统计,结果表明,生长过程时间短缩短13小时,晶体成品率为80%,相比原有技术增加了60%,晶体的生长过程用电515kW·h,比传统生长节能31.85%,贵金属Ir挥发减少1.5g,本发明提供的生长工艺制备的稀土闪烁晶体,整体成本相比原有技术制备的稀土闪烁晶体下降了约15%,具有明显的低成本优势。

#### [0072] 实施例3

[0073] 按照上述制备工艺,将纯度高于99.995%的 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 粉料,按照 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ : $\text{CeO}_2=0.83:0.36:1:0.01$ 配比称料,进行充分混料,在50MPa下压制成原料饼,将原料饼放入高纯坩埚后在惰性气氛保护下1050℃下烧结形成多晶料块。利用结晶生长的化学键合理论计算确定优势生长方向[001],取向为[001]方向的硅酸镧单晶作为籽晶。利用晶体生长理论计算铈掺杂硅酸镧沿[001]方向的提拉生长速率5.0~7.5mm/h,旋转速率8~20rpm。将2800g圆饼状多晶料依次累叠装入晶体生长炉膛中的Ir坩埚内,在籽晶杆前端装入具有[001]生长方向的籽晶。炉膛抽真空后充入惰性气氛Ar气作为保护气,升温熔料。

[0074] 待液态的多晶料表面出现特征液流线(波纹)时,将籽晶接触液面,后缓慢提拉籽晶进行引导,引晶温度为1940℃,引晶结束后,按照计算获得的生长速率和旋转速率实现稀土闪烁晶体的快速生长,晶体的提拉生长速率为5.0~7.5mm/h,旋转速率8~20rpm。生长结束后进入降温阶段,设定多段降温程序,使温度降至室温后,开炉取出晶体。

[0075] 对本发明上述步骤进行统计,结果表明,本发明中晶体生长时间为28小时,相比原有技术减少了39.4%,晶体的生长过程用电为505kW·h,比传统生长过程节能27.32%,贵金属Ir挥发减少5.2g,生长过程时间短缩短12小时。本发明提供的生长工艺制备的稀土闪烁晶体,整体成本相比原有技术制备的稀土闪烁晶体下降了约14%,具有明显的低成本优势。

#### [0076] 实施例4

[0077] 按照上述制备工艺,将纯度高于99.995%的 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 粉料,按照 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ : $\text{CeO}_2=0.83:0.36:1:0.01$ 配比称料,进行充分混料,在50MPa下压制成原料饼,将原料饼放入高纯坩埚后在惰性气氛保护下1050℃下烧结形成多晶料块。利用结晶生长的化学键合理论计算确定优势生长方向[010],取向为[010]方向的硅酸镧单晶作为籽晶。利

用晶体生长理论计算铈掺杂硅酸镨沿[010]方向的提拉生长速率3.8~6.2mm/h,旋转速率10~24rpm。将5500g圆饼状多晶料依次累叠装入晶体生长炉膛中的Ir坩埚内,在籽晶杆前端装入具有[010]生长方向的籽晶。炉膛抽真空后充入部分还原性气氛Ar+H<sub>2</sub>气作为保护气,升温熔料。

[0078] 待液态的多晶料表面出现特征液流线(波纹)时,将籽晶接触液面,后缓慢提拉籽晶进行引导,引晶温度为1930℃,引晶结束后,按照计算获得的生长速率和旋转速率实现稀土闪烁晶体的快速生长,晶体的提拉生长速率为3.8~6.2mm/h,旋转速率10~24rpm。生长结束后进入降温阶段,设定多段降温程序,使温度降至室温后,开炉取出晶体。

[0079] 对本发明上述步骤进行统计,结果表明,本发明中晶体生长时间为72小时,相比原有技术减少了35%,晶体成品率为80%,相比原有技术增加了60%,晶体的生长过程用电为1615kW·h,比传统生长过程节能25.63%,贵金属Ir挥发减少5.2g,生长过程时间短缩短23小时。本发明提供的生长工艺制备的稀土闪烁晶体,整体成本相比原有技术制备的稀土闪烁晶体下降了约11%,具有明显的低成本优势。

[0080] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0081] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

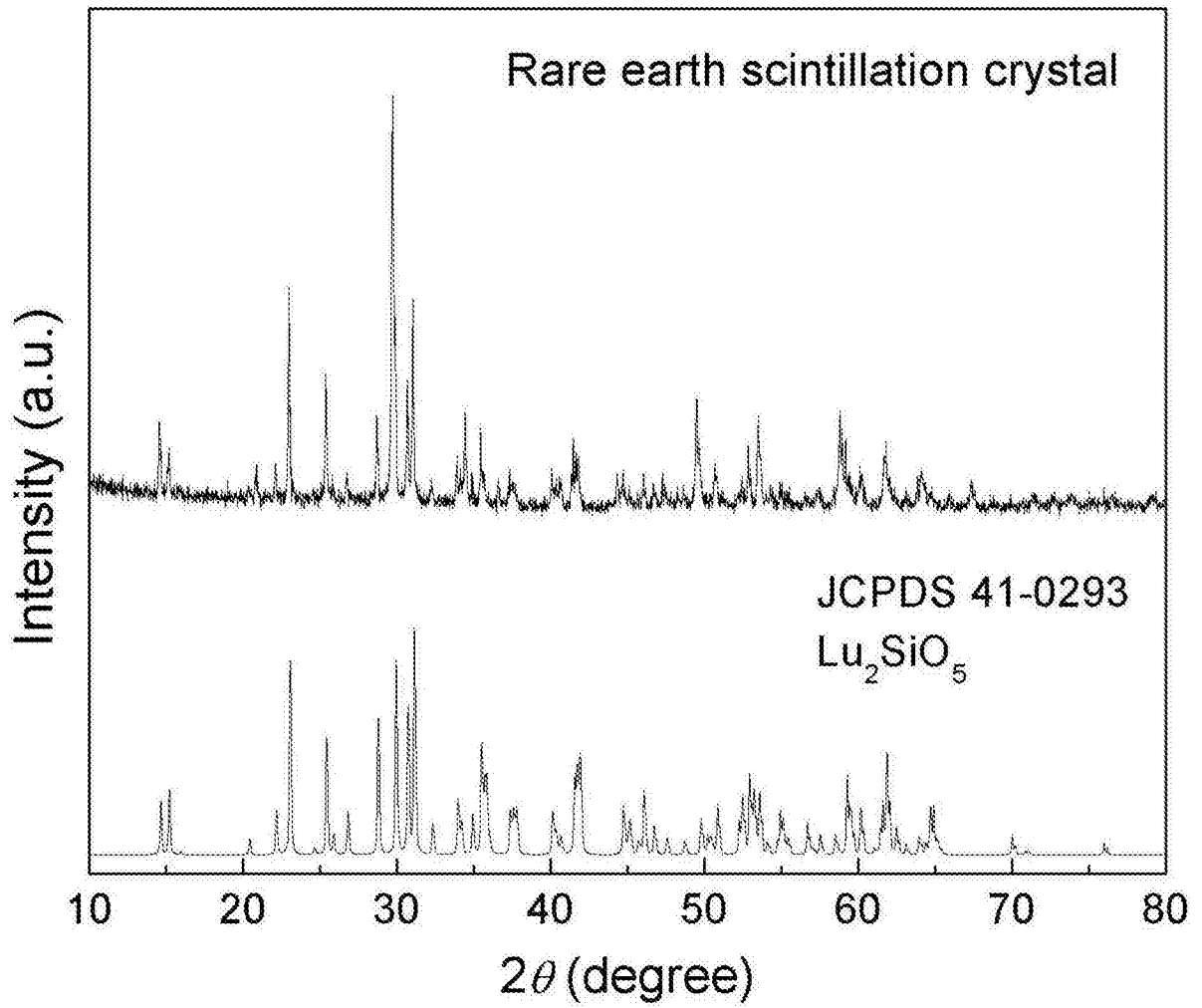


图1