July, 2021

文章编号: 1000-7032(2021)07-0917-21

# Lu, Al, O1,基闪烁陶瓷研究进展

武 形1,2, 王 玲1,2, 贺 欢1, 王 慧1, 申 慧3, 刘 茜1, 石 云1\*

- (1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;
  - 2. 华中师范大学, 湖北 武汉 430079; 3. 上海应用技术大学, 上海 201418)

摘要:介绍了近年来国内外镥铝石榴石(Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,LuAG)基闪烁陶瓷的研究进展,总结了 LuAG 的晶体结构和物化性能、LuAG 基闪烁陶瓷的制备方法和结构缺陷研究、组分调控和材料计算在设计新型 LuAG 基闪烁材料方面的创新成果等。其中稀土 Ce<sup>3+</sup>和 Pr<sup>3+</sup>掺杂的 LuAG 闪烁陶瓷研究进展较快,部分组分已经实现闪烁性能优于同类单晶,并向器件化推进。Ce: LuAG 陶瓷因其高光效和优异的抗辐照损伤性能,被列为高能物理新一代电磁量能器的备选材料;Pr: LuAG 具有快衰减时间和高温荧光热稳定性,在核医学 PET 成像和油井勘测等领域显示了应用潜力。基于缺陷工程和能带工程的思想,通过 Mg<sup>2+</sup>、Y<sup>3+</sup>等掺杂调控基质组分,Ce: LuAG和 Pr: LuAG 陶瓷在闪烁性能上都获得突破性提升;基于透明陶瓷技术,高光学质量的 LuAG 基闪烁陶瓷将具有重要的应用前景和发展潜力。

 关键
 词: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LuAG); 闪烁陶瓷; 缺陷; Ce: LuAG 陶瓷; Pr: LuAG 陶瓷

 中图分类号: TQ174
 文献标识码: A
 DOI: 10.37188/CJL.20210049

### Research Progress of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based Scintillation Ceramics

WU Tong<sup>1,2</sup>, WANG Ling<sup>1,2</sup>, HE Huan<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, SHEN Hui<sup>3</sup>, LIU Qian<sup>1</sup>, SHI Yun<sup>1</sup>\*

- (1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
- Central China Normal University, Wuhan 430079, China;
   Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)
   \* Corresponding Author, E-mail; shiyun@ mail. sic. ac. cn

**Abstract:** Recent research progress of lutetium aluminum garnet (Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LuAG) based scintillation ceramics is introduced. The crystal structure, physical and chemical properties, fabrication methods and structural defects of LuAG-based scintillation ceramics, as well as the novel results in the design of LuAG-based scintillation materials through composition engineering and theory calculation, are summarized in detail. Among those, fruitful progress have been made in Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped LuAG scintillation ceramics, better scintillation properties than their single crystal analogous have been achieved in some ceramic components. The devices assembling were developed correspondingly. Herein, Ce: LuAG ceramics are considered as the candidate materials for the new generation of electromagnetic calorimeters in high energy physics field due to their high luminescence efficiency and excellent radiation hardness performance. Pr: LuAG has fast decay time and high temperature luminescence thermal stability, showing potential applications in nuclear medicine PET

收稿日期: 2021-02-01; 修订日期: 2021-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(61475175,11005139); 上海市科学技术委员会基金(19DZ1100703,18511110400); 国家重点研发计划(2016YFB0701004); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA22000000); 上海市科委扬帆人才计划(17YF1421500)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (61475715,11005139); Shanghai Sciences and Technology Commission Foundation (19DZ1100703,18511110400); National Key Research and Development Program of China (2016YFB0701004); Strategic Priority Research Program of The Chinese Academy of Sciences (XDA22000000); Shanghai Sailing Program (17YF1421500)

imaging and well-logging. Based on the idea of defect engineering and band gap engineering, breakthrough has been achieved on their scintillation properties improvement through  ${\rm Mg}^{2+}$  and  ${\rm Y}^{3+}$  codoping. Based on transparent ceramic technology, LuAG-based scintillation ceramics with high optical quality show important application prospect and development potential.

Key words: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LuAG); scintillation ceramics; defects; Ce: LuAG ceramics; Pr: LuAG ceramics

### 1 引言

闪烁体是一种能将入射的高能射线或高能粒 子转化为可见光或紫外光的功能材料。按结构形 态可将闪烁材料分为粉末、纤维、薄膜、玻璃、单 晶、陶瓷、惰性气体及液化态等无机闪烁体,以及 塑料和有机液体等有机闪烁体。其中应用最广泛 的是单晶和陶瓷闪烁体。闪烁材料的应用可追溯 到 1896 年, CaWO4 作为 X 射线荧光粉开始应用 于医用 X 光片[1]:1948 年[2] 发现了 NaI: TI 单晶 的闪烁特性并用光电倍增管成功实现信号读出。 后续人们又相继发展了 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BGO)<sup>[3]</sup>、Pb-WO<sub>4</sub>(PWO)<sup>[4]</sup>和 Ce: Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(Ce: LSO)<sup>[5]</sup>等一系 列性能优异的闪烁体,并在放射医学、高能物理、 核物理、工业无损探伤、地质勘探、安全检查等领 域得到广泛应用。与闪烁单晶相应,闪烁陶瓷的 研究也在不断推进,20世纪80年代,美国通用电 气公司(General electric company, GE)最早开发了 (Y,Gd),O<sub>3</sub>: Eu 透明闪烁陶瓷,并将其应用于医 用 X-CT 探测器<sup>[6]</sup>。随后,Ce,Pr: Gd,O,S,Cr,Ce: Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Ce: BaHfO<sub>3</sub>, Eu: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等闪烁陶瓷相 继被报道[7],并成功实现了商业应用。但是,由 于这些材料在透光性、光产额以及快速响应等方 面存在不足,亟待开发新型高性能的闪烁材料,以 满足新一代闪烁探测器和系统的应用需求。

稀土离子掺杂的镥铝石榴石 ( $Lu_3Al_5O_{12}$ , LuAG)是目前研究比较活跃的一类闪烁材料, LuAG属于石榴石结构立方晶系, 体心立方晶格, 密度较高 ( $6.67~g/cm^3$ ), 有效原子序数大 ( $Z_{eff}=63$ ), 对各种射线的吸收系数大, 阻止本领强, 物理化学性能稳定, 是一种优异的闪烁基质材料。但是, LuAG熔点高达 2 010  $\,^{\circ}$ C, 晶体生长存在一定的难度。1994年, Vaneijk等  $^{[8]}$ 报道了 Ce: LuAG 单晶, 其在 X 射线激发下的光产额为 11 000 pho/MeV;1995年, Lempicki 等  $^{[9]}$  用提拉法制备了 Ce: LuAG 单晶, 射线激发下光产额仅 5 606 pho/MeV。上

述关于 LuAG 的早期研究工作,由于光产额和衰减时间等与当时广受关注的钙钛矿结构体系的 Ce: (Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>) AlO<sub>3</sub> (Ce: LuYAP)<sup>[10]</sup> 相比差距较大,LuAG 这一体系没有引起重视。2000 年起,由于高能物理和工业界的新材料需求推动,Nikl 等在 Ce: LuAG 单晶<sup>[10]</sup>和 Pr: LuAG 单晶<sup>[11]</sup>的生长和发光机理研究方面开展了大量系统的工作,材料性能不断优化,LuAG 重新引起了广泛关注。先后报道了Yb: LuAG<sup>[12]</sup>、Pr: LuGAG<sup>[13]</sup>、Nd: LuAG<sup>[14]</sup>、Ce/Pr: LuYAG<sup>[15]</sup>、La: LuAG<sup>[16]</sup>,以及 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>和Ba<sup>2+</sup>共掺杂 Ce: LuAG<sup>[17]</sup>等的单晶生长和闪烁性能研究。2013 年,Nikl 等<sup>[18]</sup>对 LuAG 基闪烁晶体的研究进展进行了详细综述,指出 LuAG 是一种有应用前景的闪烁基质材料。

近年来,通过晶体生长技术的优化,LuAG 基 闪烁晶体的性能正在稳步提高。提拉法生长的 0.2%~0.3%(原子百分比)Ce: LuAG 晶体[15], 光产额已达 18 000 pho/MeV (1 μs 门宽)和 26 669 pho/MeV(10 μs 门宽)。而用 Bridgman 法 生长的 Ce: LuAG 单晶, Ce 浓度从 0.05% (原子百 分比)上升到 0.55% (原子百分比),光产额由 17 722 pho/MeV 提高到 25 714 pho/MeV (1.5 μs 门 宽),其中 $\tau = 60$  ns 的快分量占  $76\%^{[19]}$ 。研究人员 通过能带工程进一步实现了基质组分调控下的性能 优化。2014年, Drozdowski 等<sup>[20]</sup> 报道了0.2% Pr: (Lu<sub>0.75</sub> Y<sub>0.25</sub>)<sub>3</sub>-Al<sub>5</sub>O<sub>1</sub>, 晶体, 光产额达 33 000 pho/ MeV,能量分辨率 4.4% (@662 keV), 是目前报道的 最高值。2016年,他们又报道了 Pr, Mo: LuAG 晶 体[21], 光产额达 26 200 pho/MeV, 能量分辨率6.1% (@662 keV),均优于 Pr: LuAG 晶体(19 000 pho/ MeV)。2015年,Kamada等[17]报道了Mg,Ce:LuAG晶 体,光产额达21 300 pho/MeV,衰减时间44.4 ns。

晶体虽然具有突出的闪烁性能,但熔融生长的制备温度较高,生长周期较长,发光离子分凝系数问题导致掺杂浓度较低。同时,在 LuAG 晶体中存在一个重要的反位置缺陷(Antisite defect,

AD)问题,Lu3+占据十二面体和八面体格位时的 离子半径分别为 0.098 nm 和 0.086 nm,与 Al3+ 离子半径(0.054 nm)接近[22],从而易形成 Lu<sub>Al</sub> 3+ 反位置缺陷。此外,LuAG 的熔点高达 2 010  $^{\circ}$ C, 熔融生长过程中的高温使晶体中的离子有足够的 能量在不同的格位间转移,这是形成 AD 的外部 条件[23]。研究表明,反位置缺陷将在载流子向发 光中心运输过程中作为陷阱俘获载流子,从而降 低光产额,产生衰减慢分量[24-25]。反位置缺陷的 形成对制备温度十分敏感,相较而言,陶瓷的制备 温度更低,有利于降低反位置缺陷浓度;陶瓷还可 实现更高的掺杂浓度,并具有较强的机械和力学 性能。尤其自 1995 年 Ikuse<sup>[26]</sup>在透明激光陶瓷 制备技术上取得突破性进展以来,借助于陶瓷透 明化技术,闪烁陶瓷的研究也得到了快速的发展, 其中 Ce3+和 Pr3+掺杂的 LuAG 闪烁陶瓷研究进 展较快,部分陶瓷的闪烁性能已优于同类单晶,并 向器件化推进。

Ce<sup>3+</sup>具有 4f-5d 组态,是稀土离子中荧光效率较高的激活离子,Ce<sup>3+</sup>的 5d-4f 电子跃迁中,由于 5d 能级中的电子寿命很短,因此 Ce<sup>3+</sup>也具有快衰减的优势。Ce<sup>3+</sup>掺杂 LuAG 的发光峰值位于540 nm 左右,能与硅光二极管很好地耦合<sup>[27]</sup>,衰减时间约 60 ns,基于 Bartram-Lempicki 理论模型计算其光产额可达 60 000 pho/MeV<sup>[28-29]</sup>。美国加州理工学院高能物理学家 Zhu 教授<sup>[30]</sup>指出,Ce: LuAG陶瓷具有优异的抗辐照损伤性能,在高能物理新一代磁性量能器上具有应用潜力。

Pr³+也是高效的稀土发光离子,其发光光谱覆盖了蓝光到近红外波段。Pr³+掺杂 LuAG 主发射位于 310 nm,其突出特点是衰减时间快(~20 ns)、理论光产额高、能量分辨率优,被评价为可实现核医学成像设备 TOF-PET(Time of flight, positron emission tomography)应用的品质因子最高的两种材料之一<sup>[31]</sup>。Pr: LuAG 还具有良好的高温荧光热稳定性<sup>[11]</sup>,在石油勘探领域也有应用潜力。因此,Pr: LuAG 闪烁陶瓷作为高性能闪烁材料的发展潜力巨大。

本文重点就近年来 Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>掺杂 LuAG 闪 烁陶瓷的研究进展进行综述。

### 2 闪烁材料发光原理与性能表征

图 1 给出了闪烁材料的发光过程示意图[32]。

闪烁发光转换是一个比较复杂的过程,可以分为 转换(Conversion)、传输(Transport)和发光(Luminescence)3个连续的子过程。在初始转换过程 中,能量小于~1 MeV 的高能光子通过光电效应 和康普顿散射效应与闪烁材料的晶格发生多步相 互作用;在100 keV 光子能量之下,主要是光电效 应。许多电子-空穴对在导带和价带中被激发产 生并热离化。第一阶段在不到 1 ps 的时间内结 束。电子和空穴在材料中的迁移输运过程中,可 能会不断被缺陷俘获,这种非辐射复合造成了能 量损失,并使迁移过程产生相当大的时间延迟。 因此,这一阶段是最不可预测的,材料的点缺陷、 位错、表面和界面等都可能在禁带中引入能级从 而改变/降低本征闪烁性能。最后的发光阶段是 发光中心对电子和空穴的连续俘获和它们的辐射 复合。

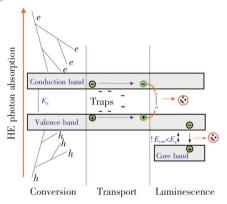


图 1 宽禁带固态单晶闪烁体中闪烁转换机制示意图,该过程分为转换、传输和发光 3 个连续阶段<sup>[32]</sup>。

Fig. 1 A sketch of the scintillator conversion mechanism in a wide band-gap single crystal solid state. The process is divided into three consecutive stages of conversion, transport and luminescence  $^{[32]}$ .

闪烁材料的主要性能指标有:光产额(Light yield,LY)、能量分辨率(Energy resolution, ER)、衰减时间(Decay)、余辉(After glow)和抗辐照损伤性能(Radiation hardness)等。

光产额是指闪烁体吸收 1 MeV 能量的光子后,在某一时间门宽(通常在 100 ns~10 μs 之间,具体数值取决于具体应用)内集成的光子数,或在探测设备中产生的光电子<sup>[10]</sup>。光产额和以下几个因素有关:(1)闪烁体对入射 X 射线的吸收系数;(2)产生的激子数和发光中心捕获激子的效率;(3)发光中心的本征发射量子效率;(4)闪烁体的一些几何性能(表面结构、反射性)和透明

性;(5)硅光二极管或光电倍增管在闪烁体发射 波长处的量子效率<sup>[33]</sup>。Yanagida 等<sup>[34]</sup>给出了光 产额的简单表达式:

$$LY = 10^6 SQB/\beta E_{_{g}}, \tag{1}$$

其中, $E_g$  为材料的禁带宽度;S 为从基质到发光中心的能量输运效率;Q 为发光中心的发光量子效率;因数 B 与电离过程中的声子能量损失有关,表示为 B=1/(1+0.65K),其中 K 代表光学声子损失的能量与电离过程损失的能量之比;B 为经验常数( $2.3 \sim 2.5$ )。

闪烁光产额的测试通常采用闪烁谱仪,在光电效应中产生的光电子使闪烁体激发,其产生的脉冲在γ谱中形成的峰称为光电峰,也称全能峰。光电峰的幅度就代表了γ射线的能量。<sup>137</sup>Cs的γ能谱的光电峰是比较典型和突出的,通常被作为标准源来检验γ谱仪的能量分辨率,也可作为射线能量测量的相对标准。

由于γ射线在闪烁体中产生的光子数具有一定的统计涨落,光电倍增管的光阴极光子收集效率的统计涨落,以及光电倍增管的光电转换效率和倍增系数的统计涨落,使得同一能量的γ射线产生的脉冲幅度有一分布。由于射线的能量与脉冲幅度成正比,所以通常把这一分布曲线的半宽度与计数率最大值所对应的脉冲幅度之比定义为能量分辨率。通过光电峰位置和半高宽,可以计算相对光产额和能量分辨率。

在闪烁材料的成像应用中,闪烁体的退滞发射会降低后端输出图像的质量和分辨率。其中,两个参数起主要作用:(1)衰减时间,即激活离子自身反应时间;(2)余辉,即材料中的缺陷引起的激活离子的退滞激发和发射。

衰减时间的定义是入射能量停止后,发射光子的能量衰减到原来能量的 1/e 时所用的时间。 衰减时间用下列表示:

$$I(t) \sim \exp[-t/\tau],$$
 (2)

其中,I(t)表示发射强度, $\tau$ 表示衰减时间。

余辉是由于材料内的缺陷捕获自由移动的电子或空穴而引起的。材料中的缺陷有晶格本身产生的,也有外来杂质引起的。在核医学成像技术中,由于提高成像质量和降低辐照剂量的双重需求,成像速度加快,成像间隔时间缩短至小于 100 μs,对降低材料余辉及精确表征技术的需求越来越迫切<sup>[35]</sup>。Liu 等<sup>[36]</sup>研究了 Ce, Mg: LuAG 陶瓷

中的余辉现象,表征了 X 射线停止激发后 4 ms 和 400 ms 的相对余辉值。结果表明, Mg<sup>2+</sup> 共掺杂结合退火明显降低了余辉强度,有利于材料的器件成像应用。

辐照损伤是指闪烁体在接受一定剂量的高能 射线照射前后引起的闪烁效率的变化。闪烁体受 到辐照后会产生色心等许多缺陷,这些缺陷可以 吸收发射特定波长的光,从而降低闪烁效率。在 有余辉的情况下,色心处的结合能决定损伤寿命。 一般来说,结合能很大,可使损伤在室温下持续两 天到几天。有的辐照损伤可以通过在氧化气氛中 退火来消除。对于闪烁体的抗辐照性能目前没有 明确的定义,通常用实际探测器所允许的最大辐 照剂量来衡量,即经过辐照后,闪烁体发射波长处 的光学透过率沿单位辐射长度下降 1% ~ 2% 时 的辐照剂量;也有以辐照后闪烁体的光产额的下 降幅度作为衡量标准的。

#### 3 LuAG 晶体结构特点

LuAG 属立方晶系,空间群为 Oh10(Ia3d),其晶格常数为1.1916 nm。每个单胞中含有8个化学式的原子数量,即共有24个 Lu³+、40个 Al³+、96个 O²-。如图2 所示,Lu³+离子处于8个 O²-离子配位的十二面体格位。存在两种 Al³+离子格位,40%的 Al³+处于6个 O²-离子配位的八面体格位,其余60% Al³+处于4个 O²-离子配位的四面体格位。因此,LuAG结构是由一些相互连结着的正四面体和正八面体组成的,这些正四面体和正八面体连结起来构成较大的十二面体空隙。这些空隙呈畸变立方体,其中心由 Lu³+占据

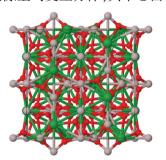


图 2 LuAG 晶体结构示意图,绿球表示 8 配位格位,灰球和红球分别为 6 配位和 4 配位格位<sup>[37]</sup>。

Fig. 2 Crystal structure diagram of LuAG, green ball represents 8 coordination number site, gray ball and red ball represents 6 and 4 coordination number site, respectively<sup>[37]</sup>.

着。LuAG 和 YAG(钇铝石榴石,  $Y_3$ Al $_5$ O $_{12}$ ) 具有相同的晶体结构, 只是 YAG 中  $Y^{3+}$ 的位置被 Lu $^{3+}$ 所取代。

在 LuAG 结构中,具有十二面体配位的 Lu3+ 和八面体配位的 Al3+位置可以被性质类似的其 他离子掺杂取代。由于稀土发光离子的有效离子 半径与 Lu3+离子相近,容易以固溶方式取代 Lu3+ 进入 LuAG 晶格形成掺杂取代从而实现发光光谱 的裁剪。有时出于调整晶格常数或者调整掺杂离 子所处晶体场的目的,位于四面体和八面体格位 的 Al3+ 离子也能被取代,从而实现对掺杂离子光 谱性能的裁剪。值得注意的是,不同格位可容纳 的离子半径范围不同[22],取代十二面体的离子半 径范围为 0.083~0.129 nm,取代八面体的离子 半径范围为 0.053~0.098 nm, 取代四面体的离 子半径范围为 0.028~0.059 nm。因此, 理论上 Ce<sup>3+</sup>(离子半径0.102 nm)、Pr<sup>3+</sup>(离子半径0.099 nm)等半径较大的稀土发光离子更易进入十二面 体格位取代 Lu3+ 离子,形成(Lu1-,A,),Al5O12结构。 而离子半径较小的 Tb3+(0.092 nm)、Sc3+(0.081 nm)  $Mo^{4+}$  (0. 066 nm)  $Cr^{3+}$  (0. 064 nm)  $Ga^{3+}$ (0.062 nm)等更容易进入八面体格位取代 Al3+ 离子,形成 Lu<sub>3</sub>(Al<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>结构。

#### 4 LuAG 基闪烁陶瓷的制备方法

#### 4.1 粉体制备

制备方法主要有固相反应法和液相共沉淀法,还包括溶胶凝胶法和燃烧法等。

固相反应法是制备 LuAG 基闪烁陶瓷常见的方法<sup>[3841]</sup>,具有工艺简单、制备周期短的优势。通常是把高纯商业氧化物原料粉体按照化学计量比精确称量后,放入球磨罐中,用磨球、介质、添加剂,在一定转速下球磨一定时间。球磨后的浆料通过干燥过筛得到粉体。该粉体可直接用于陶瓷成型烧结,或经高温煅烧成相后再成型烧结。固相反应法制备粉体常需要额外添加烧结助剂促进烧结致密化,在球磨过程中也容易引入杂质,因此在纯度控制方面需要特别注意。

2017 年,Hu 等<sup>[41]</sup>报道了固相反应法制备 Pr: LuAG 闪烁陶瓷粉体的工艺过程。以 4N 纯度的商业 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体为原料,以酒精为研磨介质,在刚玉瓶中球磨 12 h。混合浆料 70 ℃干燥后经 200 目筛网过筛制成用于陶瓷成型和

烧结的粉体。如图 3(a)~(c)所示,商业粉体的 平均粒径>3 μm,一些粉体形貌呈片状,粒径分 布不均且存在一定程度的团聚;经高速球磨后,如 图 3(d)所示,大颗粒能够被充分破碎,形成均匀 的混合粉末。这种均匀混合的粉体有利于后续的 素坯成型和陶瓷烧结致密化。

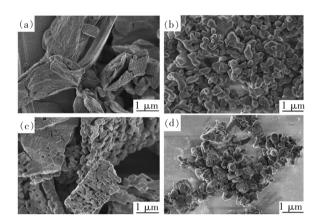


图 3 商业粉体  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a)、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(c)和球磨后的粉体混合物(d)的场发射扫描电镜(FESEM)显微形貌图<sup>[41]</sup>。

Fig. 3 FESEM micrographs of the commercial powders  $\alpha\textsc{-}$   $Al_2O_3(\,a\,)$ ,  $Lu_2O_3(\,b\,)$ ,  $Pr_6O_{11}(\,c\,)$  and powder mixture after ball milling(  $d\,)^{\,\lceil 41\rceil}.$ 

液相共沉淀法<sup>[42-45]</sup>是通过在 Lu、Al 混合盐溶液中添加沉淀剂(一般使用氨水或碳酸氢铵),使 Lu<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>离子均匀沉淀,然后将沉淀物进行反复的洗涤,高温热分解得到所需的 LuAG 粉体。由于沉淀法制备所得的粉体纯度高、粒径小、无团聚,也是制备 LuAG 粉体的重要方法,有利于获得高纯高烧结活性的纳米粉体,在不添加烧结助剂的情况下即可经烧结获得高光学质量透明陶

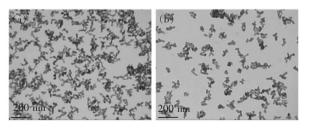


图 4 Ce: LuAG 粉体在1 000 ℃下煅烧 2 h 后的透射电镜 (TEM)形貌图。(a)无 HPC;(b)添加 0.8% HPC<sup>[45]</sup>。

Fig. 4 Transmission electron microscope (TEM) morphologies of the Ce: LuAG powders calcined at 1 000 °C for 2 h. (a) Without HPC. (b) With 0.8%  $HPC^{[45]}$ .

瓷。液相沉淀法的不足是制备周期长,工艺过程 中影响因素多。

2006 年,Li 等[42]报道了用共沉淀法制备纳米 Ce: LuAG 粉体,以 25% 氨水和  $(NH_4)_2SO_4$  为沉淀剂,在 900 ℃煅烧 2 h,获得了平均粒径 50 nm 的 Ce: LuAG 粉体,并发现  $(NH_4)_2SO_4$  可有效降低粉体团聚;2013 年,Xu 等[45]报道了采用NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>作为沉淀剂,以 0.8% (质量百分比)HPC 作为表面活性剂制备 Ce: LuAG 粉体,经 900~1 100 ℃煅烧 2 h,即可获得均匀分散的 Ce: LuAG 纳米粉体,粒径范围 13.1~92.0 nm。研究发现HPC 可显著降低粉体团聚,如图 4 所示。

此外,采用溶胶凝胶法<sup>[46]</sup>和熔剂法<sup>[47-48]</sup>制备的粉体都有成功用于烧结透明陶瓷的报道。

#### 4.2 陶瓷烧结

陶瓷烧结主要有真空烧结(Vacuum sintering)、氢气烧结和放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)等。

真空烧结是一种在真空条件下烧结瓷坯的方 法,氧化物陶瓷坯体的气孔中含有的水蒸气、H,、 0,等在烧结过程中借溶解、扩散沿着晶界或通过 晶粒可从气孔中逸出。但其原料中分解的 CO,、 CO、特别是 N<sub>2</sub>,由于溶解度较低,不易从气孔中 逸出,使陶瓷致密度下降,气孔同时作为光散射源 降低了陶瓷的光学透过率。将陶瓷素坯在真空条 件下烧结,通过工艺调控使气体在坯体尚未完全 烧结前从气孔中逸出,将可以提高陶瓷的致密度 和光学质量。近年来,国内采用真空烧结制备 LuAG 基闪烁陶瓷的工作报道主要见诸于上海大 学[45]、中国科学院上海硅酸盐研究所[49-51]和上海光 学精密机械研究所[52]等。国际上,日本神岛 (Konoshima)化学公司<sup>[53]</sup>、美国克莱姆森大学(Clemson University)[54]、美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室 (Lawrence Livermore National Laboratory) [55]、白俄罗 斯物理化学所等[56]也有相关工作报道。

2005 年, Li 等<sup>[38]</sup>最早报道了 Ce: LuAG 陶瓷的固相反应真空烧结制备,烧结条件为 1 770  $\mathbb{C}$ -10 h,添加 0.5% (质量百分比) TEOS 为烧结助剂。2007 年, Cherepy 等<sup>[55]</sup>利用液相法制备 Ce: LuAG 粉体结合真空烧结法制备了 Ce: LuAG 陶瓷,  $\beta$  粒子激发下的光产额为 21 870 pho/MeV。2013 年, Xu 等<sup>[45]</sup>采用液相共沉淀法制备纳米 Ce: LuAG 粉体,并进行真空烧结制备陶瓷,不添加烧结助

剂,在较低温度下( $1.750 \, ^{\circ} \, ^{\circ} \, ^{\circ}$ 10 h)实现了高光学质量 Ce: LuAG 透明陶瓷的制备。2020 年, Shi等 $^{[50]}$ 采用固相反应真空烧结法制备了一系列不同 Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度(0,0.1%,0.3%,0.5%)(原子百分比)的 LuAG 闪烁陶瓷 $^{[50]}$ ,样品如图 5 所示。由于添加的烧结助剂量较少(0.03%(质量百分比) MgO),陶瓷在  $10^4$  Pa 真空度下,烧结温度高达1 800  $^{\circ} \, ^{\circ} \, ^{\circ$ 



图 5 采用固相反应真空烧结法制备的不同 Ce 掺杂浓度的 LuAG 闪烁陶瓷,双面抛光 1.0 mm 厚<sup>[50]</sup>。

Fig. 5 LuAG scintillator ceramics with different Ce doping concentrations were prepared by solid-state reaction and vacuum sintering. The ceramics were double-sided polished with a thickness of 1.0 mm<sup>[50]</sup>.

2009 年,Zhao 等<sup>[57]</sup>首次报道了 Pr: LuAG 半透明陶瓷的氮气烧结;随后,Shi<sup>[58-59]</sup>和 Yanagida 等<sup>[60]</sup>相继报道了高光学质量 Pr: LuAG 陶瓷的真空烧结制备以及 Pr³+掺杂浓度效应(0.5%~5%(原子百分比)<sup>[59]</sup>,图 6)(0.2%~1%(原子百分比)),粉体分别采用液相沉淀法和固相反应法制备。其中,Yanagida 等<sup>[60]</sup>采用液相沉淀法制备的纳米 LuAG 粉体平均粒径 200 nm,结合注浆成型和真空烧结(1 700 ℃-10 h)获得的 0.25%(原子

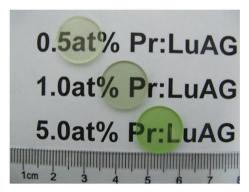


图 6 采用固相反应真空烧结法制备的  $(Pr_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$  陶瓷照片,x=0.5%,1.0%,5.0%(原子百分比), 双面抛光  $\Phi$ 14 mm × 2.0 mm $^{[59]}$ 。

Fig. 6 (Color online) Photograph of  $(Pr_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$  transparent ceramics, x=0.5%, 1.0%, 5.0% (atom fraction), respectively. Double face polished,  $\Phi$ 14 mm × 2.0 mm<sup>[59]</sup>.

百分比) Pr: LuAG 陶瓷, 闪烁光产额达到了(21 800 ± 1 100) pho/MeV, 能量分辨率 4.6%, 首次实现了闪烁性能优于相应的单晶((18 000 ± 1 000) pho/MeV)。

以上工作表明,相比固相反应法通常采用微米级的商业原料,液相法合成的纳米粉体具有更高的烧结活性,在更低的烧结温度即可获得高质量的透明陶瓷;且由于纳米粉体烧结不添加烧结助剂,减少了杂质离子的引入,使得陶瓷的闪烁性能往往更优。但固相反应法在陶瓷的大尺寸批量制备方面仍有较大优势。

SPS 烧结是一种利用脉冲电流加热实现粉末快速烧结的方法<sup>[61]</sup>。它具有加热均匀、升温速度快、烧结温度低、材料致密度高等特点,适用于烧结纳米材料、梯度功能材料、金属材料、复合材料、陶瓷材料等。SPS 可实现真空或气氛烧结,也可以选择烧结气氛,合适的气氛有助于样品的致密化。SPS 烧结的报道主要有日本东北大学(LuAG陶瓷<sup>[62]</sup>和 Eu: LuAG 陶瓷<sup>[63]</sup>)、河南理工大学、捷克科学院物理研究所,以及印度和伊朗的研究机构等(Ce: LuAG 陶瓷<sup>[64-66]</sup>和 Tb: LuAG 陶瓷<sup>[67]</sup>)。

2016 年, Pejchal 等<sup>[65]</sup> 报道了在 1 600 ℃和 1 700 ℃真空条件下 SPS 烧结 Ce: LuAG 陶瓷的工作。原料粉体采用辐射合成法 (radiation synthesis)制备,获得的粉体粒径 30 ~ 50 nm,不添加烧结助剂,烧结过程中施加 100 MPa 压力保温保压4~45 min。如图 7 所示,获得的 Ce: LuAG 陶瓷呈半透明暗绿色。研究发现,X 射线激发下,所制备的 Ce: LuAG 陶瓷具有比单晶更高的发光强度。

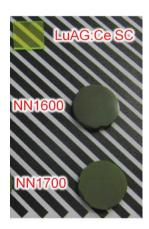


图 7 不同 SPS 烧结温度(1 600,1 700 ℃)下制备的 Ce: LuAG 陶瓷,分别表示为 NN1600 和 NN1700,LuAG: Ce SC 表示单晶<sup>[65]</sup>。

Fig. 7 Ce: LuAG ceramic bodies sintered at different temperatures (1 600 , 1 700  $^{\circ}\text{C}$  ) by  $\text{SPS}^{[65]}$ 

由于纳米粉体具有相对更大的比表面积,有利于传质和热表面过程,是 SPS 烧结更理想的原料<sup>[65]</sup>。此外,虽然 SPS 快速烧结技术可获得纳米级晶粒尺寸的陶瓷,但目前陶瓷都是半透明的,光学质量有待提升,这可能是由于陶瓷晶粒尺寸的纳米效应以及石墨模具引入的碳残留等问题,详细原因还有待深入研究。

氢气烧结一般指在管式炉中或者其他密封高温烧结炉中通入氢气作为保护气体的烧结过程,可避免烧结材料被氧化或者其他潜在反应造成的化学变化。氢气烧结透明陶瓷始于上世纪 60 年代,由 GE 公司 Coble 博士提出<sup>[68-70]</sup>,国内由中科院上海硅酸盐研究所等数家单位继续开发研究。上海应用技术大学的 Zhou 等<sup>[69]</sup>报道了用高温氢气炉在 1800 ℃保温 6 h 可获得具有良好光学透明性的 Ce,Pr: LuAG 闪烁陶瓷,样品如图 8 所示。此外,研究发现氢气烧结可使 LuAG 透明陶瓷晶粒细化(约 1 ~ 2 μm)<sup>[70]</sup>,且光学质量明显优于SPS 烧结的纳米陶瓷,这对调控陶瓷烧结动力、获得细晶强化或相关特性的陶瓷提供了一种可能的途径,值得深入研究。

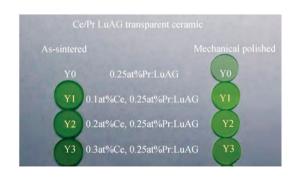


图 8 1 800 ℃氢气烧结 6 h 制备的 Ce/Pr: LuAG 陶瓷<sup>[69]</sup> Fig. 8 Ce/Pr: LuAG ceramics sintered in flowing H<sub>2</sub> atmosphere at 1 800 ℃ for 6 h<sup>[69]</sup>

#### 4.3 陶瓷热处理

LuAG 基闪烁陶瓷在真空烧结和氢气烧结过程中,由于还原性气氛和致密化过程的作用,易产生色心、氧空位缺陷和内应力等,会降低透过率和闪烁性能,因此有必要进行后续热处理。热处理方式主要是在空气或其他气氛中进行退火处理,退火温度一般低于烧结温度 300~500 ℃。

一些研究表明,空气退火处理可以降低陶瓷中的氧空位缺陷浓度和内应力,从而提高样品光学质量和发光性能等<sup>[50]</sup>。但是在闪烁材料中,由

于一些离子共掺杂引起的价态变化等问题, 使退火效果呈现复杂多样的趋势。例如, 2017 年, Hu等<sup>[41]</sup>对 Mg<sup>2+</sup>共掺的 0.2% Pr: LuAG 陶瓷的退火温度进行了系统研究。陶瓷为固相反应真空烧结法获得。如图 9 所示的光学透过率曲线表明, 在700~900 ℃温度范围空气气氛退火有利于消除氧空位, 提高光学透过率; 而退火温度高于 1 000℃时, 短波波段的透过率明显下降, 样品逐渐发黄, 这归因于 Pr<sup>3+</sup>向 Pr<sup>4+</sup>转化产生的能量转移吸收。X 射线激发下稳态闪烁效率的比较表明, 在较高的退火温度处理后, 样品中出现 Pr<sup>4+</sup>自吸收, 以及 Pr<sup>3+</sup>向 Pr<sup>4+</sup>转化产生的电荷跃迁(CT)过渡态, 导致了 Pr<sup>3+</sup>的 5d-4f 快发光部分的发光强度快速降低和明显的闪烁性能下降。

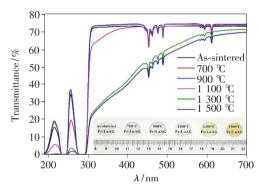


图 9 不同退火温度下 Pr: LuAG 陶瓷的直线透过率,插图 为相应的陶瓷照片<sup>[41]</sup>。

Fig. 9 In-line transmittance of Pr: LuAG ceramics, as-sintered and annealed at different temperatures. The inset shows their corresponding photographs<sup>[41]</sup>.

 $Mg^{2+}$ 可作为敏化剂,促进  $Ce^{4+}$ 向  $Ce^{3+}$ 转化,从而提高 Ce: LuAG 的光产额,并加快衰减时间。而  $Mg^{2+}$ 掺杂对 Pr: LuAG 尚未发现有性能优化的效果,详细的机理还有待深入研究。

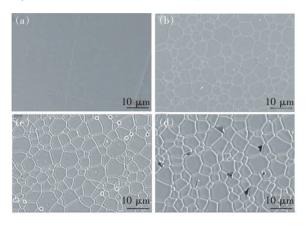


图 10 1 000(a),1 150(b),1 300(c),1 450(d) ℃退火 后的 Ce: LuAG 陶瓷热腐蚀表面 SEM 图像。(c)中 白圈表示标出的第二相位置<sup>[71]</sup>。

Fig. 10 SEM images of thermally etched surfaces of LuAG ceramics air annealed at 1 000 (a), 1 150 (b), 1 300 (c), 1 450 (d) °C. White circles refer to secondary phase in (c)<sup>[71]</sup>.

2018年, Zhou 等<sup>[68]</sup>报道了氢气烧结的 Ce: LuAG 和 Pr: LuAG 陶瓷的退火效应。研究结果呈现了与真空烧结陶瓷完全不同的趋势, 在 1 100 ℃ 空气退火 16 h 以后,发现陶瓷闪烁性能劣化,尤其是 Pr: LuAG 陶瓷。作者将这一现象归因于退火产生的电荷转移效应。

热等静压(Hot isostatic pressing sintering, HIP)是一种在高温高压同时作用下促进陶瓷致密化的烧结工艺,材料在加热的同时四周受到均匀的气体压力。它常使用惰性气体作为压力传递介质。热等静压烧结工艺可分为两类:(1)由陶瓷粉末成型封装或直接封装后经热等静压烧结,即包套 HIP;(2)由陶瓷粉末成型,烧结后再经热等静压后处理,即无包套 HIP。无包套 HIP 主要用于烧结体的后处理,如消除烧结体中的剩余气孔,愈合陶瓷烧结体中的缺陷等。它要求处理前烧结体中基本上不含开口气孔,即其密度必须达到理论密度的 92%以上。

2011 年, Rhodes 等<sup>[74]</sup>报道了 Pr: LuAG 陶瓷的 HIP 后处理研究。陶瓷先经 He + 5% H<sub>2</sub> 气氛下 1 650 ℃ 预烧 4 h, 获得的陶瓷致密度为(95.09 ± 0.57)%(阿基米德法测试)。然后将陶瓷体在

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末中埋烧,HIP 条件为 1 675 ℃下 4 h,压力 210 MPa,使陶瓷致密度提高到(99.71 ± 0.36)%。如图 11 所示,直接 HIP 获得的 Pr: LuAG 陶瓷为暗绿色,认为是由于在还原环境中产生了化学计量比的偏差。1 450 ℃空气氛退火 4 h 后,陶瓷的光学透过率下降,再次 HIP 后,又重新获得提升。SEM 微结构分析表明,HIP 后处理大幅降低了陶瓷预烧体中的气孔尺寸和数量;然而,随后在1 450 ℃空气氛退火后,残余气孔的尺寸增大,并观察到晶粒长大和包裹气孔现象,导致光学透过率下降;而再次 HIP 后消除了这些气孔。由还原性气氛烧结引起的轻微 O² 缺陷和化学计量偏离,在1 250 ℃低温退火 4 h 可以消除,且不影响光学质量,如图 11(b)、(d)所示。



图 11 经过各种热处理的 Pr: LuAG 陶瓷外观。(a) 直接 HIP(未退火);(b)1 250 ℃空气退火;(c)1 450 ℃ 空气退火;(d)1 450 ℃ 退火后再次 HIP;(e) 再次 HIP后再在 1 250 ℃ 空气退火。HIP 条件:210 MPa,1 675 ℃。样品直接与文字接触,并从上方照明拍照<sup>[74]</sup>。

Fig. 11 Visual appearance of Pr: LuAG specimens subjected to various post-fabrication heat treatment. (a) As HIPed(not treated). (b) Annealed in air at 1 250 °C. (c) Annealed in air at 1 450 °C. (d) ReHIPed after 1 450 °C anneal. (e) Annealed in air at 1 250 °C after re-HIP. HIPing conditions 210 MPa, 1 675 °C. Specimens are shown in direct contact with text, and illuminated from above [74].

近年来,一些工作报道了 Er: YAG 激光透明陶瓷的 SPS 烧结和 HIP 后处理<sup>[75]</sup>、Mn<sup>2+</sup>: Mg-AION 荧光透明陶瓷的气氛烧结和 HIP 后处理<sup>[76]</sup>、Ce: GGAG 闪烁陶瓷空气烧结和 HIP 后处理<sup>[77]</sup>等,但 LuAG 基闪烁陶瓷的热等静压后处理工作报道较少<sup>[78]</sup>,还有待深入研究。

# 5 LuAG 基闪烁陶瓷中的微结构 缺陷

闪烁材料的发光原理决定了它对微缺陷和组分非常敏感,即使 10<sup>-6</sup>量级的原子级缺陷都有可能对闪烁性能产生明显的影响。因此,缺陷问题

是闪烁材料研究中的永恒主题。此外,对缺陷的精确表征有利于对发光机理的探讨提供有益的参考,并为闪烁性能优化提供设计依据。

LuAG 基闪烁陶瓷的常规微结构表征技术主要有 X 射线衍射(XRD)、SEM、EDS 等,用于表征陶瓷材料的物相、分析晶粒形貌和元素分布等。随着研究的深入,一些新型先进表征技术逐渐被引入,如同步辐射 X 射线近边吸收谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)、电子自旋共振谱(Electron spin resonance, ESR)和热释光谱(Thermally stimulated luminescence, TSL)等。

XANES 是一种 X 射线吸收近边结构,是吸收 光谱的一种射线结构,由激发光电子经周围原子 的多重散射造成。它不仅反映了吸收原子周围环 境中原子的几何配置,而且反映了凝聚态物质费 米能级附近低能位的电子态结构,因此成为研究 凝聚态物质的有用工具[79]。ESR 主要用于研究 材料中顺磁性杂质离子(浓度低于1%),如过渡 元素离子和稀土元素离子的类质同像置换、有序-无序、化学键及晶格参量和局域对称等;还可用于 研究与点缺陷有关的电子-空穴中心的类型、浓 度、性质等[80]。TSL 目前已经成为闪烁材料缺陷 研究中广泛使用的一种微缺陷分析手段。其物理 机制是当闪烁体被激发离化时,产生的电子空穴 对进入导带与离化中心复合产生发光,或者被材 料中的陷阱俘获。这些陷阱是缺陷或杂质在晶体 中形成的局部反常结构,它们在禁带中形成了局 域性能级,可以容纳和储存电子。这些电子只有 通过热、光、电场的作用才能返回到导带并和离化 中心复合产生发光,或者再次被陷阱俘获。由热 激励而释放出的电子同离化中心复合所产生的发 光,称为热释光。通过热释光谱可以分析缺陷的 浓度及其在导带中的能级位置[24,81]。以上表征 手段是研究闪烁材料中各种原子级的点缺陷和浅 能级缺陷的有力工具。

此外,材料的抗辐照损伤性能与内部的微结构缺陷密切相关,可用来反映材料内部的缺陷情况;而中子衍射在晶格占位等组分研究中已经得到应用,下一步利用中子衍射对 LuAG 基闪烁陶瓷中的面缺陷(晶界)和杂质离子造成的组分微观变化开展精细结构解析也将是一个有意义的研究方向。

#### 5.1 点缺陷

926

LuAG 基闪烁陶瓷中的点缺陷主要包括反位置缺陷、F和 F<sup>+</sup>心(分别是两个或一个电子占据氧空位)、氧空位等。点缺陷参与对带电载流子的捕获,导致闪烁光传输过程的能量损失,降低闪烁效率。反位置缺陷<sup>[82-84]</sup>是由于石榴石结构单晶具有较高的熔融温度,使制备过程中 Y<sup>3+</sup>或Lu<sup>3+</sup>进入到 Al<sup>3+</sup>的八面体格位形成 Y<sub>Al</sub>或 Lu<sub>Al</sub>反位置缺陷。

Hu 等<sup>[82]</sup>计算了化学计量比和温度对反位置缺陷浓度的影响规律。结果表明,反位置缺陷的浓度随制备温度的升高而增加,证实了陶瓷制备温度较低有利于降低反位置缺陷浓度。此外,计算还表明,富 Lu 的情况下有利于产生反位置缺陷,为材料组分设计提供了参考依据。Liu 等<sup>[40]</sup>制备了非化学计量比 Ce: LuAG 陶瓷并进行了闪烁性能研究,从实验上验证了以上计算结果。

2015 年,Hu 等<sup>[85]</sup>采用 ESR 技术研究了 Mg,Ce: LuAG 陶瓷中的空穴和电子的局域化。该工作通过 ESR 证实了紫外辐照下  $Mg^{2+}$  微扰导致的氧负心缺陷( $O^{-}$ )的形成,为闪烁发光机理的探讨提供了实验依据。2016 年,Liu 等<sup>[36]</sup> 利用同步辐射 XANES 对 Ce: Mg: LuAG 陶瓷中的 Ce 离子价态进行了分析。该工作证实了 Ce<sup>4+</sup>在 Ce: LuAG 中的存在,并发现随着  $Mg^{2+}$  共掺杂量增加,Ce<sup>4+</sup>对应的吸收峰增强。当  $Mg^{2+}$ 

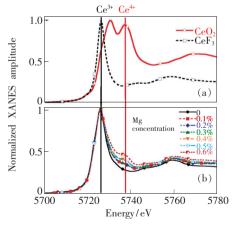


图 12 Ce L<sub>Ⅲ</sub> 边(5 723 eV)的室温 XANES 测试。(a) Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>标准样品;(b)不同 Mg<sup>2+</sup>共掺杂浓度 的 0.3% Ce: LuAG 陶瓷<sup>[36]</sup>。

Fig. 12 Room-temperature XANES measurements on the Cerium  $L_{\rm III}$ -edge (5 723 eV) spectral region of  $Ce^{3+}$  and  $Ce^{4+}$  reference samples (a) and as-sintered Lu-AG: 0.3% Ce ceramics with different  $Mg^{2+}$  co-dopant concentrations (b) [36].

掺杂量高于 0.3% 时, Ce<sup>4+</sup>浓度显著增加。这一 发现对阐明 Mg<sup>2+</sup>对 Ce: LuAG 闪烁性能影响作用 的机理提供了重要参考依据, 如图 12 所示。

Nikl 等<sup>[86]</sup> 较早地研究了 Ce: LuAG 陶瓷中的 热释光谱(10~320 K),并与单晶做了对比。研究发现固相反应法制备的 Ce: LuAG 陶瓷(OC1), 热释光谱中位于 143,165,187 K 处的反位置缺陷特征峰消失,说明了陶瓷相对单晶在抑制反位置缺陷方面的优势;液相法制备的 Ce: LuAG 陶瓷(OC2)由于未进行退火处理,在 235 K 和 280 K 处有两个与单晶一致的热释光峰,被归因于较高浓度的氧空位缺陷。

2019 年,Hu 等<sup>[87]</sup> 报道了 ( $\Pr_x Lu_{1-x}$ )<sub>3</sub> $Al_5O_{12}$ 陶 瓷(x = 0,0.1%,0.2%,0.3%,0.5%,0.75%,1.0%)的 热释光谱 (77~350 K),样品在 77 K 温度下经 X 射线辐照 10 min,以 0.15 K/s 的速度逐渐加热升温。如图 13 所示,115 K 附近的热释光峰来源于空穴缺陷;150 K 的热释光峰与反位置缺陷有关,并发现该峰的强度随着掺杂浓度的提高而降低,这说明  $\Pr$  离子可以抑制反位置缺陷对载流子的俘获作用。

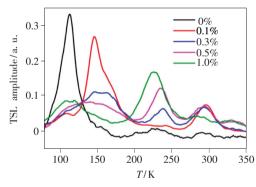


图 13 在 240 ~ 800 nm 范围内的积分得到热释光 TSL 曲 线,图中数字是 Pr<sup>3+</sup>的掺杂浓度<sup>[87]</sup>。

Fig. 13 TSL glow curves obtained by integration of wavelength resolved TSL measurements from 240 nm to  $800~\rm{nm}^{[87]}$ 

#### 5.2 晶界

晶界是陶瓷中最主要的面缺陷类型,也是陶瓷作为多晶体的主要特征。晶界或界面效应是造成 LuAG 闪烁陶瓷中发光慢分量的可能原因之一。晶界的存在使得材料中存在大量的结构失配区,晶体的周期性和晶格连续性的破坏可能导致在基质材料的禁带中形成大量连续的非辐射中心。在晶界处的微米或纳米级气孔,以及杂质离

子和/或发光离子的偏聚,都可能会导致陶瓷闪烁性能的降低。但目前还缺少关于陶瓷晶界与闪烁性能关系的系统研究。除 TEM、HRTEM<sup>[88]</sup>、激光共聚焦显微镜<sup>[89,90]</sup>等一些直观的探测表征技术外,对晶界的材料计算也有可能成为有效的研究手段<sup>[91]</sup>。

#### 5.3 杂质离子

杂质离子主要包括原料纯度原因引入的离子 (如  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等)和烧结助剂离子。固相反应法制 备透明陶瓷过程中,常添加正硅酸乙酯( $C_8H_{20}O_4Si$ , TEOS)和/或 MgO 作为烧结助剂。烧结助剂的作用主要是促进陶瓷致密化、提高光学透过率,但是助剂离子作为化学计量比以外的杂质,也会对闪烁性能产生影响。

Shen 等  $[^{92}]$  研究了 Pr: LuAG 陶瓷中的烧结助剂作用,对比了不添加和添加烧结助剂 (0.2% TEOS +0.01% MgO) 陶瓷的光学和闪烁性能。添加烧结助剂的 Pr: LuAG 陶瓷的光学透过率明显提升,但是,相应的闪烁光产额明显降低,这归因于异价助剂离子  $(Mg^{2+},Si^{4+})$  产生的浅能级缺陷对载流子的俘获。同时, Pr: LuAG 陶瓷在 $^{60}$  Co  $\gamma$  源下的辐照损伤性能  $[^{93}]$  表明,在辐照剂量  $2\times10^5$  Gy、剂量速度  $1\times10^4$  Gy/h 下观察到了明显的辐照损伤现象,说明 Pr: LuAG 的抗辐照损伤性能还有待优化。

2019年,美国加州理工学院 Zhu<sup>[30]</sup>指出未来 的高能物理磁性量能器将承受前所未有的高剂量 辐照,辐照剂量达340 MGv,质子束流通量达3× 10<sup>15</sup> proton/cm<sup>2</sup>。器件结构也重新设计成了基于 无机闪烁体的多层串烧结构(Shashlik sampling calorimeter)。通过对 Ce: LuAG 陶瓷的抗辐照损 伤性能评估,在辐照剂量 0.022 MGy 及 800 MeV 质子束流通量 2.9×10<sup>15</sup> proton/cm<sup>2</sup>,说明 了其作为新一代高能物理用高性能闪烁材料 的潜力,但是研究也表明,陶瓷中还存在一定 的慢分量有待优化。Shi 等[50]报道了低烧结助 剂用量的 Ce: LuAG 陶瓷在45 MeV 质子辐照下 的抗辐照损伤性能,束流通量1×10<sup>14</sup> proton/ cm<sup>2</sup>,结果也表明 Ce: LuAG 陶瓷在辐照前后的 透过吸收光谱没有明显变化,说明了其较强的 抗辐照损伤能力。

# 6 LuAG 基闪烁陶瓷的组分设计与 性能调控

2009 年. Nikl 等<sup>[86]</sup> 较早地报道了 Ce: LuAG 陶瓷的闪烁性能, 火光源激发下光产额仅为4818 pho/MeV。2011年, Yanagida等[94]对 Ce: LuAG 陶瓷和 Ce: LuAG 单晶进行了对比研究,其中 Ce: LuAG 陶瓷为神岛化学公司制备,其光产额为 (14 800 ± 1 500) pho/MeV, 衰减时间 37 ns, 性能 首次实现优于 Ce: LuAG 单晶((12 000 ± 1 200) pho/MeV,46 ns)。但是与理论计算值(60 000 pho/MeV)相比还有较大差距。同时,早期报道的 Pr: LuAG 陶瓷也存在光学质量已达到与单晶相 当、但光产额值仍较低的问题,通常约为 Pr: LuAG 单晶的30%~50%[59,95-97],且存在材料中的衰减 慢分量和余辉性能优化等亟待解决的问题。例 如,Pr: LuAG 单晶中因存在反位置缺陷导致闪烁 衰减中存在较多的慢发光成分(大于50%)[13]。 为进一步优化闪烁性能,近年来,国内外的研究团 队就 LuAG 的组分调控开展了大量的高通量组分 筛选、材料模拟计算以及实验验证工作,并提出了 缺陷工程和能带工程的思想。

#### 6.1 组分设计与性能调控方法

传统"试错式"的研究对高熔点和组分复杂的新材料研发势必带来周期长的问题,迫切需要发展高效的组分调控与设计方法。目前典型的方法有组合材料样品库技术<sup>[98-100]</sup>和材料模拟计算<sup>[101-103]</sup>等。此外,晶体生长微下拉法(Micro-pulling down method,μPD)<sup>[104-105]</sup>可以快速制备多组分的单晶,也是实验技术开展高通量组分筛选的有力工具之一。组合材料样品库技术是一种快速发现、优化和筛选新材料的方法,是介于传统的"试错法"与现代的计算材料科学之间的一种快速实验方法,其工作原理如图 14 所示。

Zhang 等 $^{[99]}$ 采用组合材料样品库技术筛选了 $(Y_xLu_{1-xy})_3Al_5O_{12}$ :  $Ce_{3y}$ 组分,根据 365 nm 激发下的荧光光谱获得的最佳发光组分为 $(Y_{0.2}Lu_{0.788})_3$ - $Al_5O_{12}$ :  $Ce_{0.036}^{3+}$ 。Su 等 $^{[100]}$ 筛选了 $(Lu_{1-x}Gd_x)_3$ - $Al_5O_{12}$ :  $Ce_{3y}$ 组分,根据 447 nm 激发下的荧光光谱和 X 射线荧光光谱,确定最佳的发光组分为  $Lu_{2.7}$ - $Gd_{0.3}Al_5O_{12}$ :  $Ce_{0.045}$ 。快速筛选获得的最佳发光组分和发光数据库,对指导 LuAG 闪烁陶瓷的组分和性能优化提供了重要参考依据。

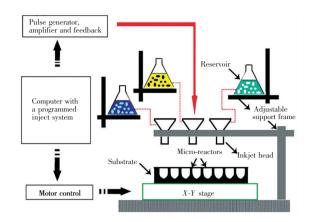


图 14 用于 YLuAG: Ce 样品库制备的液滴注液系统原理图<sup>[99]</sup>

Fig. 14 Schematic diagram of the drop-on-demand inkjet delivery system for YLuAG: Ce library preparation<sup>[99]</sup>

采用实验手段进行组分筛选,获得的材料性能受制备条件和方法的影响;材料计算可以从源头上对组分调控引起的晶格结构和能带结构变化等进行模拟,从而从原理上对材料的性能进行预判。实验和计算相结合是近年来新材料研究的重要热点方向之一。

2011 年, Fasoli 等<sup>[103]</sup>用密度泛函第一性原理 计算并结合荧光光谱和热释光谱, 研究了 Ga<sup>3+</sup> 在 石榴石结构 RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(RE 代表稀土离子)中的 掺杂效应。计算结果表明, Ga<sup>3+</sup>掺杂在禁带中不 引入浅能级缺陷, 而是降低导带, 湮没浅能级缺陷, 减少载流子被俘获的几率, 从而提高闪烁发光效率。这一工作推动了 Ga<sup>3+</sup> 在石榴石结构闪烁 材料组分调控中的广泛研究, 并在 Ce: GGAG<sup>[104]</sup> 体系的闪烁材料性能优化方面取得积极进展。

2013 年,Brgoch 等[101] 报道了 Ab Initio 计算  $Ce^{3+}$  高效发光基质的研究工作,通过计算表明, $Ce^{3+}$  的发光效率受基质材料的禁带宽度  $E_g$  和德拜温度(Debye temperature, $\Theta_D$ ) 共同作用的影响。较大的  $E_g$  能容纳  $Ce^{3+}$  的 5d 能级不被湮没,而较高的德拜温度意味着  $Ce^{3+}$  存在于较强的晶体场结构中,可以实现高效发光;但是计算也表明较高的  $E_g$  和较高的德拜温度很难兼得,这为筛选合适的新型基质材料指出了研发的方向及存在的挑战。

2015 年, Yadav 等 $^{[102]}$ 采用第一性原理计算研究了 $R_3$ Al $_5$ O $_{12}$ (R 代表稀土离子),采用了密度泛函和杂化密度泛函理论(Hybrid density-func-

#### 6.2 LuAG 基闪烁陶瓷的缺陷工程

缺陷工程一般指通过对缺陷及其浓度在材料中分布的有效控制来实现对材料性能的调控<sup>[105]</sup>。2015年, Liu 等<sup>[73]</sup>基于缺陷工程设计制备了 Mg<sup>2+</sup>共掺杂 Ce: LuAG 陶瓷, 如图 15 所示。陶瓷的光产额为 21 900 pho/MeV(门宽 1 μs),尤其是衰减快分量比例大幅提高, LY(1 μs)/LY(10 μs)(%)达 79%,是当时报道的最高值。这一工作改变了 Me<sup>2+</sup>(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>)等二价离子对闪烁性能影响的传统认知<sup>[106]</sup>,研究工作受到广泛关注,二价离子掺杂改性的缺陷工程研究后续被拓展到 Ce: GGAG<sup>[107]</sup>、Pr: LuAG<sup>[41]</sup>等多个体系。2019年,二价离子 Ca<sup>2+</sup>的掺杂<sup>[52]</sup>也被引入到 Ce: LuAG 闪烁陶瓷的性能优化研究中,并取得积极效果,获得闪烁光产额为 24 100 pho/MeV(门宽 1 μs)。同年, Chen 等<sup>[108]</sup>基于能带工

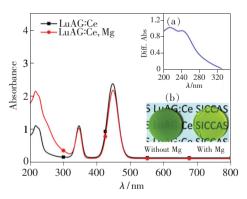


图 15 真空烧结 Ce: LuAG 和 Ce, Mg: LuAG 陶瓷的吸收 光谱,插图中给出了厚度为 2 mm 的 LuAG: Ce 和 LuAG: Ce, Mg 陶瓷在 200~340 nm 范围内的不同 吸收光谱和照片<sup>[73]</sup>。

Fig. 15 Absorption spectra of vacuum sintered Ce: LuAG and Ce, Mg: LuAG ceramics. In the inset the difference absorption spectrum in 200 – 340 nm region and the photograph of LuAG: Ce and Ce, Mg: LuAG ceramics of 2 mm thickness are given<sup>[73]</sup>.

程设计制备了  $Y^{3+}$  掺杂 Ce, Mg: LuAG 陶瓷, 进一步优化了闪烁性能, 获得最优组分 Ce, Mg: Lu<sub>0.5</sub>- $Y_{2.5}$  Al<sub>5</sub> O<sub>12</sub>陶瓷的光产额为 24 500 pho/MeV(门宽 1  $\mu$ s)。

对于 Me<sup>2+</sup> (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>)等二价离子对 闪烁性能优化的机理, Liu 等<sup>[73]</sup>提出了 Mg<sup>2+</sup>诱 导氧负心的产生促进 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>离子转换的理 论模型进行解释, 如图 16 所示。通过吸收谱差 值计算(图 15)、同步辐射 XANES(图 12)、ESR、 理论计算<sup>[109]</sup>等, 指出~260 nm 处的吸收带是 Ce<sup>4+</sup>离子的电荷转移态吸收引起,证实了 Ce, Mg: LuAG 陶瓷中 Ce<sup>4+</sup>和氧负心的存在。提出 Ce<sup>3+</sup>的发光过程可表示为以下 3 个过程<sup>[110]</sup>:

$$\operatorname{Ce}^{3+} + h_{\nu} \to \operatorname{Ce}^{4+}$$
, (1)

$$Ce^{4+} + e_c \rightarrow (Ce^{3+})^*,$$
 (2)

$$(Ce^{3+})^* \to Ce^{3+} + h\nu,$$
 (3)

该模型能较好地解释共掺杂 Mg<sup>2+</sup>引起 Ce, Mg: LuAG 陶瓷光产额提高及闪烁衰减过程加快的机 理,但具体细节仍需要进一步完善与优化。

2017 年, Hu 等<sup>[41]</sup>基于缺陷工程设计制备了 Mg, Pr: LuAG 陶瓷, 但是与 Ce: LuAG 不同, 未发现 Mg<sup>2+</sup>对 Pr: LuAG 闪烁衰减时间的优化作用。2020 年, Wu 等<sup>[111]</sup>在 Pr: LuYAG 中进行了 Li<sup>+</sup>掺杂, 研究发现虽然光产额提升, 能量分辨率优化, 但是衰减时间仍有 50% 以上长达 1 μs 的衰减慢分量。因此, Pr: LuAG 陶瓷的闪烁衰减和余辉性能是制约该材料应用的瓶颈问题, 寻找有效的优化途径是该材料的重要研究课题。

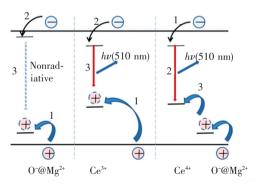


图 16 Mg<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>共掺 LuAG 中 Ce<sup>3+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>离子的发光 机制示意图<sup>[73]</sup>。

Fig. 16 Scintillation mechanism of  $Ce^{3+}$  and  $Ce^{4+}$  ions in Ce, Mg: LuAG ceramic [73]

#### 6.3 LuAG 基闪烁陶瓷的能带工程

通过掺杂组分固溶对材料的能带结构进行合

理"剪裁"的能带工程在当前新材料组分设计开发中被广泛使用。

2019 年,Hu 等 $^{[112]}$ 基于能带工程设计制备了 Pr:  $(Lu_{1-x}Y_x)_3Al_5O_{12}$ 陶瓷, $Y^{3+}$ 掺杂 x=0.25 时,1 μs 门宽下光产额达 24 400 pho/MeV,比同等条件下制备的 Pr: LuAG 陶瓷提高了20%,是目前文献报道的 Pr: LuAG 闪烁陶瓷光产额最高值。TSL 结果表明 LuYAG 中的浅能级缺陷被有效抑制,但是衰减时间还有待优化。同年,Brylew 等 $^{[113]}$ 研究了 Mo $^{3+}$ 在 Pr: LuYAG 中的掺杂效应,发现 Mo $^{3+}$ 可使 Pr: LuYAG 的闪烁光产额提升20%,能量分辨率优化,但仍无法解决衰减慢分量的问题。

除单个三价离子掺杂置换外,近期,离子对置 换(二价四价离子对置换)组分设计的方案在新 型照明用荧光材料研发方面取得了一系列积极进 展,这一采用等电荷元素置换进行性能调控的概 念为闪烁材料的组分设计提供了有益参考。例 如,2014年,中科院长春应化所 Shang 等[114]研究 了 Mg<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>/Ge<sup>4+</sup>离子对部分置换 Al<sup>3+</sup>-Al<sup>3+</sup> 对 Ce: YAG 粉荧光性能的影响;2018年,上海大学和 中科院宁波材料所 Du 等[115] 制备了 Mg2+-Si4+ 离 子对置换 Al3+-Al3+ 对的 Ce: Y<sub>3</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>5-2x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (Ce: YAMSG)透明荧光陶瓷;2020年,中科院上海光 机所等 Tian 等[116]报道了 Ce: Y<sub>3</sub>(Mg<sub>1.8</sub>Al<sub>1.4</sub>Si<sub>1.8</sub>)O<sub>12</sub> 透明荧光陶瓷。以上研究发现 Mg<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>/Ge<sup>4+</sup>离子 置换可使晶体场增强,Ce3+的5d能级降低导致发 光明显红移,但是相应的 Ce3+发射的绝对量子效 率降低,在高温下的发光稳定性降低,性能还有待 优化。

2015 年和 2016 年,中科院福建物构所 Lin 等 [117-118] 先后报道了  $Al^{3+}$  - $Al^{3+}$  对被全部置换后的组分,即  $Ce^{3+}$  掺杂的  $Mg_3Y_2$  ( $Ge_{1-x}$   $Si_x$ ) $_3O_{12}$  和  $Lu_2CaMg_2$  ( $Si_{1-x}Ge_x$ ) $_3O_{12}$  及其荧光性能,发现它们具有较强的长余辉;2016 年,中国地质大学 Ji 等 [119] 在  $Ce^{3+}$ :  $Lu_3$  (Al, Mg) $_2$  (Al, Si) $_3O_{12}$  中也观察到长余辉现象。基于以上荧光材料的长余辉发光特性,使它们成为可应用于交流 LED 照明器件的理想材料。但是,由于闪烁材料需要抑制余辉,以上组分尚需进一步改进以适应闪烁探测器的应用需求。

2019 年, 印度 Shri M. M. College of Science 的 Lohe 等报道了  $Ce^{3+}$ :  $Ca_3Sc_2Si_{1.5}Ge_{1.5}O_{12}$ , 其衰减时间仅 10 ns, 但是这一体系的材料密度较低,

仅为 4.8 g/cm³左右<sup>[120]</sup>,作为闪烁材料应用还需要寻找提高密度的掺杂组分。

2019 年和 2020 年, 东北大学 Meng 等  $^{[121-122]}$  先后报道了  $^{12}$  Mg² +  $^{2}$  -Si⁴ + 离子对置换 Ce : ( Gd, Lu)  $_{3}$  Al $_{5}$  O $_{12}$  荧光粉和陶瓷的制备和荧光性能研究, 发现  $^{2}$  Mg² +  $^{2}$  -Si⁴ + 离子对置换可降低合成和烧结温度,降低材料的禁带宽度, 相应地使  $^{2}$  Ce³ + 发光红移, 荧光热稳定性降低。这一体系有望作为闪烁材料继续研究。

#### 6.4 其他激活剂离子掺杂的 LuAG 陶瓷

闪烁材料工作原理是将入射的高能射线转换成紫外或者可见光,然后经过后端的光电转换器转换成电信号实现粒子计数或者成像功能。光电转换器件也在不断向前发展,从最初的光电倍增管探测器(Photomultiplier tube, PMT)发展到现在的硅光二极管探测器(Silicon photomultiplier, SiPM)<sup>[123]</sup>,并将发射波长的探测灵敏区从400 nm进一步扩展到600~1000 nm 范围,如图 17 所示。但是,目前还没有合适的高效红光发射的闪烁材料可以跟它相匹配。

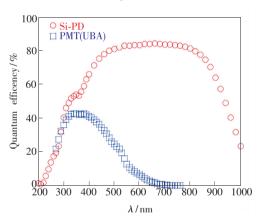


图 17 Si-PD 和 PMT(R7600, Hamamtsua)的量子效率与 波长的关系<sup>[123]</sup>

Fig. 17 Quantum efficiencies of Si-PD and PMT ( R7600, Hamamtsua) as a function of the wavelength<sup>[123]</sup>

Shi 等<sup>[124]</sup>提出利用石榴石结构多格位掺杂的优势,选取离子半径较小的过渡金属离子Cr<sup>3+</sup>,在Al<sup>3+</sup>四面体和八面体格位进行格位掺杂,制备Cr<sup>3+</sup>:LuAG陶瓷,开展红光发射闪烁材料的探索,最终实现了X射线激发下710 nm的高光效红光闪烁发光。

Nd: YAG 陶瓷<sup>[125]</sup>和 Nd: LuAG 单晶<sup>[14,126-127]</sup> 的闪烁性能已经被报道,目前尚未见 Nd: LuAG 陶 瓷闪烁性能的研究工作报道。2011 年, Yanagida 等<sup>[125]</sup>研究了 0.1%、1.1%、2%、4%、6% (原子百分比)掺杂 YAG 陶瓷的闪烁性能,最高光产额 6 000 pho/MeV,衰减时间 2~3 μs,如图 18 所示。2013 年,Sugiyama 等<sup>[14,126-127]</sup>采用μ-D 法和 CZ 法生长的 Nd: LuAG 单晶在 X 射线激发下主发射峰位于400 nm 附近,源于 Nd³+的 4f-4f 电子跃迁;其光产额为 7 900 pho/MeV,衰减时间由两部分组成:(760 ± 40) ns 和(5 ± 0.25) μs。Cr³+或 Nd³+作为闪烁发光离子,其发光波长在近红外区,可与 SiMP 高效匹配,但是目前的不足是光产额较低,衰减时间较长,如作为闪烁发光应用还有待寻找合适的共掺杂离子或其他基质优化闪烁性能。

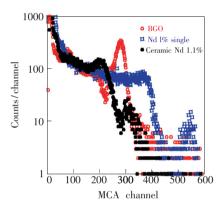


图 18 掺 Nd<sup>3+</sup> 的 YAG 透明陶瓷、单晶和 BGO 在 γ(<sup>137</sup>Cs) 辐 照下的脉冲高度谱<sup>[125]</sup>。

Fig. 18  $^{137}$ Cs  $\gamma$ -ray irradiated pulse height spectra of Nd<sup>3+</sup> doped YAG transparent ceramic, single crystal and BGO<sup>[125]</sup>.

此外,近年来,国内外利用其他发光离子掺杂进行光谱设计的研究探索工作也在不断继续,如Tb<sup>3+[128]</sup>、Mn<sup>4+[129]</sup>、Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+[130]</sup>、Eu<sup>3+[131]</sup>等,有望对LuAG基闪烁陶瓷的新组分设计和制备提供重要参考依据。

## 7 结论与展望

当前闪烁材料的发展趋势是向着更高密度、更快衰减、更高光产额的方向,从传统的低熔点体系向多组分高熔点体系的闪烁材料不断拓展。而不同的应用领域对闪烁材料性能需求的侧重点也大不相同,例如高能物理领域要求闪烁材料具有更高的抗辐照损伤性能,核医学成像领域则强调材料的衰减时间和透明度,而工业 CT 应用重点关注材料的余辉性能等。因此,没有以一当十的

闪烁材料,必须针对具体应用进行组分和性能调控。高通量组分筛选和材料计算将为设计新型闪烁材料研发提供有力支撑。

LuAG 具有密度高(高能射线阻止能力强)、物理化学性能稳定等优势,且石榴石结构可实现稀土离子和过渡金属离子等的多格位掺杂,在闪烁发光的光谱设计和性能调控上具有明显的优势,是近年来闪烁材料研究领域倍受关注的材料体系之一。而 LuAG 基闪烁陶瓷相对单晶具有制备温度低、工艺简单、成本较低的优势,具有重要的应用前景和发展潜力。

在 LuAG 陶瓷的制备研究中,真空烧结被证明是有效的制备方法,此外,SPS 烧结、热等静压后处理等也逐渐被应用并取得了积极效果。稀土 Ce<sup>3+</sup>和 Pr<sup>3+</sup>掺杂的 LuAG 闪烁陶瓷研究进展较快,部分组分的闪烁性能已优于同类单晶,并向器件化推进。Ce: LuAG 陶瓷因其高光效和优异的抗辐照损伤性能,被列为高能物理新一代磁性量

能器的备选材料; Pr: LuAG 具有快衰减时间和高温荧光热稳定性, 在核医学 PET 成像和油井勘测等领域显示了应用潜力。基于缺陷工程和能带工程, 通过 Mg<sup>2+</sup>和 Y<sup>3+</sup>掺杂, Ce: LuAG 和 Pr: LuAG 陶瓷在闪烁性能上都获得突破性提升, 但余辉和衰减慢分量仍有待优化;随着光电探测器的发展, 新型红光闪烁材料的研究也逐渐引起关注, 研究的重点是解决当前闪烁光产额低和衰减时间长的问题。

闪烁材料的发光原理决定了它对微缺陷和组分非常敏感,点缺陷、晶界、杂质离子等缺陷问题是闪烁材料研究中的永恒主题。对缺陷的精确表征和控制有利于提高闪烁性能,并对发光机理的探讨提供有益的参考。XANES、ESR、TSL等先进表征技术的引入对 LuAG 闪烁陶瓷的微结构和发光机理研究提供了重要的实验依据。拓展一些新的表征技术,如激光共聚焦显微镜和中子衍射等,对晶界、组分、精细结构解析和原子占位等进行详细研究也将是一个有意义的方向。

#### 参考文献:

- [ 1 ] BLASSE G. Scintillator materials [ J ]. Chem. Mater., 1994,6(9):1465-1475.
- [2] HOFSTADTER R. Alkali halide scintillation counters [J]. Phys. Rev., 1948,74(1):100-101.
- [3] NESTOR O H, HUANG C Y. Bismuth germanate; a high-Z gamma-ray and charged particle detector [J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1975, 22(1):68-71.
- [4] BARYSHEVSKY V G, KORZHIK M V, MOROZ V I, et al. Single crystals of tungsten compounds as promising materials for the total absorption detectors of the e.m. calorimeters [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A; Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 1992,322(2):231-234.
- [ 5 ] MELCHER C L, SCHWEITZER J S. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate; a fast, efficient new scintillator [ J ]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1992,39(4):502-505.
- [ 6 ] CUSANO D A, GRESKOVICH C D, DIBIANCA F A. Rare-earth-doped yttria-gadolinia ceramic scintillators; US, 4421671A [P]. 1983-12-20.
- [7] GRESKOVICH C, DUCLOS S. Ceramic scintillators [J]. Annu. Rev. Mater. Sci., 1997, 27;69-88.
- [8] VAN EIJK C W E, ANDRIESSEN J, DORENBOS P, et al. Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A; Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 1994, 348(2-3);546-550.
- [9] LEMPICKI A, RANDLES M H, WISNIEWSKI D, et al. LuAlO<sub>3</sub>: Ce and other aluminate scintillators [J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1995,42(4):280-284.
- [10] NIKL M. Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding [J]. *Phys. Status Solidi* A, 2000,178(2):595-620.
- [11] NIKL M, OGINO H, KRASNIKOV A, et al. Photo- and radioluminescence of Pr-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal [J]. Phys. Status Solidi A, 2005, 202(1):R4-R6.
- [12] BELOGUROV S, BRESSI G, CARUGNO G, et al. Properties of Yb-doped scintillators: YAG, YAP, LuAG [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A; Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 2004,516(1):58-67.
- [13] NIKL M, PEJCHAL J, MIHOKOVA E, et al. Antisite defect-free Lu<sub>3</sub> ( $Ga_xAl_{1-x}$ )<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Pr scintillator [J]. Appl. Phys. Lett., 2006,88(14):141916-1-3.

- [14] SUGIYAMA M, FUJIMOTO Y, YANAGIDA T, et al. Crystal growth and scintillation properties of Nd-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals with different Nd concentrations [J]. Opt. Mater., 2011,33(6):905-908.
- [15] MARES J A, NIKL M, BEITLEROVA A, et al. Scintillation Properties of Ce<sup>3+</sup>- and Pr<sup>3+</sup>-doped LuAG, YAG and mixed Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AG garnet crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2012,59(5):2120-2125.
- [16] BARTOSIEWICZ K, HORIAI T, YAMAJI A, et al. Effects of La doping on the crystal growth, phase stability and scintillation properties of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals [J]. Mater. Sci. Eng. :B, 2020,261:114677.
- [17] KAMADA K, NIKL M, KUROSAWA S, et al. Co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillator [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A:Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 2015, 782:9-12.
- [18] NIKL M, YOSHIKAWA A, KAMADA K, et al. Development of LuAG-based scintillator crystals—a review [J]. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., 2013,59(2):47-72.
- [19] PETROSYAN A G, OVANESYAN K L, SARGSYAN R V, et al. Bridgman growth and site occupation in LuAG: Ce scintillator crystals [J]. J. Cryst. Growth, 2010, 312(21):3136-3142.
- [20] DROZDOWSKI W, BRYLEW K, WOJTOWICZ A J, et al. 33 000 photons per MeV from mixed (Lu<sub>0.75</sub> Y<sub>0.25</sub>)<sub>3</sub> Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Pr scintillator crystals [J]. Opt. Mater. Express, 2014,4(6):1207-1212.
- [21] DROZDOWSKI W, BRYLEW K, WITKOWSKI M E, et al. Effect of Lu-to-Y ratio and Mo coactivation on scintillation properties of LuYAG: Pr and LuAG: Pr, Mo crystals [J]. Opt. Mater., 2016, 59:107-114.
- [22] SPEIGHT J G. Lange's Handbook of Chemistry [M]. 16th ed. Laramie, Wyoming; CD & W Inc., 1972.
- [23] 冯锡淇. YAG 和 LuAG 晶体中的反位缺陷 [J]. 无机材料学报, 2010,25(8):785-794.
  FENG X Q. Anti-site defects in YAG and LuAG crystals [J]. J. Inorg. Mater., 2010,25(8):785-794. (in Chinese)
- [24] NIKL M, VEDDA A, FASOLI M, et al. Shallow traps and radiative recombination processes in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce single crystal scintillator [J]. Phys. Rev. B, 2007,76(19):195121-1-8.
- [25] NIKL M, MIHOKOVA E, PEJCHAL J, et al. The antisite Lu<sub>Al</sub> defect-related trap in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce single crystal [J]. Phys. Status Solidi B, 2005,242(14);R119-R121.
- [26] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1995,78(4):1033-1040.
- [27] 石云,潘裕柏,冯锡淇,等. Ce<sup>3+</sup>掺杂 YAG 透明陶瓷的制备与光性能研究 [J]. 无机材料学报, 2010,25(2): 125-128.

  SHI Y,PAN Y B,FENG X Q,et al. Fabrication and luminescence study of Ce<sup>3+</sup> doped YAG transparent ceramics [J]. J. Inorg. Mater., 2010,25(2):125-128. (in Chinese)
- [28] DORENBOS P. Fundamental limitations in the performance of Ce<sup>3+</sup>-, Pr<sup>3+</sup>-, and Eu<sup>2+</sup>-activated scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2010,57(3):1162-1167.
- [29] OGIEGŁO J M, KATELNIKOVAS A, ZYCH A, et al. Luminescence and luminescence quenching in Gd<sub>3</sub> (Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillators doped with Ce<sup>3+</sup> [J]. J. Phys. Chem. A, 2013,117(12):2479-2484.
- [30] ZHU R Y. Ultrafast and radiation hard inorganic scintillators for future HEP experiments [J]. J. Phys.: Conf. Ser., 2019,1162:012022-1-25.
- [31] 沈毅强,石云,潘裕柏,等. 高光输出快衰减 Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>闪烁陶瓷的制备和成像 [J]. 无机材料学报, 2014,29 (5):534-538.

  SHEN Y Q,SHI Y,PAN Y B, et al. Fabrication and 2D-mapping of Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillator ceramics with high light yield
- [32] NIKL M, LAGUTA V V, VEDDA A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance [J]. *Phys. Status Solidi* B, 2008,245(9):1701-1722.

and fast decay time [J]. J. Inorg. Mater., 2014,29(5):534-538. (in Chinese)

- [33] 李会利. 铈掺杂镥铝石榴石透明陶瓷的制备及其闪烁性能研究 [D]. 上海:中国科学院上海硅酸盐研究所, 2006. LI H L. Preparation and Scintillating Properties of Cerium-doped Lutetium Aluminum Garnet Optically Transparent Ceramics [D]. Shanghai; Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2006. (in Chinese)
- [34] YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, et al. Positive hysteresis of Ce-doped GAGG scintillator [J]. Opt. Mater., 2014,36(12):2016-2019.

- [35] 中国科学院上海硅酸盐研究所. 闪烁材料的微秒闪烁余辉测量装置:中国,103674981A [P]. 2014-03-26. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences. Microsecond scintillation afterglow measuring device for scintillating material; CN,103674981A [P]. 2014-03-26. (in Chinese)
- [36] LIU S P, MARES J A, FENG X Q, et al. Towards bright and fast Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce, Mg optical ceramics scintillators [J]. Adv. Opt. Mater., 2016,4(5):731-739.
- [37] VILLARS P. Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystal structure: datasheet from "PAULING FILE multinaries edition 2012" in Springer Materials [EB/OL]. 2021-02-01. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\_0309602.
- [38] LI H L, LIU X J, HUANG L P. Fabrication of transparent cerium-doped lutetium aluminum garnet (LuAG: Ce) ceramics by a solid-state reaction method [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2005,88(11);3226-3228.
- [39] LI J L, XU J, SHI Y, et al. Fabrication and microstructure of cerium doped lutetium aluminum garnet (Ce: LuAG) transparent ceramics by solid-state reaction method [J]. Mater. Res. Bull., 2014,55:161-167.
- [40] LIU S P, FENG X Q, MARES J A, et al. Optical, luminescence and scintillation characteristics of non-stoichiometric LuAG: Ce ceramics [J]. J. Lumin., 2016, 169;72-77.
- [41] HU Z W, CAO M Q, CHEN H H, et al. The role of air annealing on the optical and scintillation properties of Mg co-doped Pr: LuAG transparent ceramics [J]. Opt. Mater., 2017,72;201-207.
- [42] LI H L, LIU X J, HUANG L P. Synthesis of nanocrystalline lutetium aluminum garnet powders by co-precipitation method [J]. Ceram. Int., 2006, 32(3):309-312.
- [43] LI H L, LIU X J, XIE R J, et al. Cerium-doped lutetium aluminum garnet phosphors and optically transparent ceramics prepared from powder precursors by a urea homogeneous precipitation method [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2008,47(3R): 1657-1661.
- [44] XU J,FAN L C,SHI Y, et al. Effects of Ce<sup>3+</sup> doping concentrations on microstructure and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup>: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce: LuAG) transparent ceramics [J]. Opt. Mater., 2014,36(12):1954-1958.
- [45] XU J,SHI Y,XIE J J, et al. Fabrication, microstructure, and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce: LuAG) transparent ceramics by low-temperature vacuum sintering [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2013,96(6):1930-1936.
- [46] LI H L, LIU X J, HUANG L P. Luminescent properties of LuAG: Ce phosphors with different Ce contents prepared by a solgel combustion method [J]. Opt. Mater., 2007,29(9):1138-1142.
- [47] XING L, QU L H, HE Q, et al. Solvothermal fabrication and luminescent properties of nano LuAG: Ce phosphors [J]. Micro Nano Lett., 2014,9(1):60-63.
- [48] WANG L X, YIN M, GUO C X, et al. Synthesis and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> doped LuAG nano-sized powders by mixed solvo-thermal method [J]. J. Rare Earths, 2010,28(1);16-21.
- [49] LIU S P, FENG X Q, SHI Y, et al. Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Ce<sup>3+</sup>: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillator ceramics [J]. Opt. Mater., 2014,36(12):1973-1977.
- [50] SHI Y, ZHAO Y, CAO M Q, et al. Dense Ce<sup>3+</sup> doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic scintillators with low sintering adds:doping content effect, luminescence characterization and proton irradiation hardness [J]. J. Lumin., 2020,225:117336.
- [51] ZHANG Y L, HU S, WANG Z J, et al. Pore-existing Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce ceramic phosphor; an efficient green color converter for laser light source [J]. J. Lumin., 2018, 197;331-334.
- [52] MA W Q, JIANG B X, CHEN S L, et al. A fast lutetium aluminum garnet scintillation ceramic with Ce<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> co-dopants [J]. J. Lumin., 2019,216:116728.
- [53] FUJIMOTO Y, YANAGIDA T, YAGI H, et al. Comparative study of intrinsic luminescence in undoped transparent ceramic and single crystal garnet scintillators [J]. Opt. Mater., 2014,36(12):1926-1929.
- [54] TROFIMOV A A, JACOBSOHN L G. Radioluminescence of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce single crystal and transparent polycrystalline ceramic at high temperatures [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(16);26335-26338.
- [55] CHEREPY N J, KUNTZ J D, TILLOTSON T M, et al. Cerium-doped single crystal and transparent ceramic lutetium aluminum garnet scintillators [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A; Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 2007,579(1):38-41.
- [56] TRETYAK E V, SHEVCHENKO G P, KORJIK M V. Formation of high-density scintillation ceramic from LuAG: Ce + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders obtained by co-precipitation method [J]. *Opt. Mater.*, 2015,46:596-600.

- [57] ZHAO J B, WANG Z F, WANG C N, et al. Synthesis and luminescent properties of Pr-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> translucent ceramic [J]. J. Rare Earths, 2009,27(3):376-380.
- [58] SHI Y, FENG X Q, PAN Y B, et al. Fabrication and photoluminescence characteristic of Pr: LuAG scintillator ceramics [J]. Radiat. Meas., 2010,45(3-6):457-460.
- [59] SHI Y, NIKL M, FENG X Q, et al. Microstructure, optical, and scintillation characteristics of Pr<sup>3+</sup> doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> optical ceramics [J]. J. Appl. Phys., 2011,109(1):013522-1-7.
- [60] YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, KAMADA K, et al. Scintillation properties of transparent ceramic Pr: LuAG for different Pr concentration [J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2012,59(5):2146-2151.
- [61] PAPYNOV E K, SHICHALIN O O, MAYOROV V Y, et al. Spark plasma sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics [J]. Nanotechnol. Russ., 2017, 12(1-2):49-61.
- [62] AN L Q,ITO A,GOTO T. Effect of sintering temperature on the transparency and mechanical properties of lutetium aluminum garnet fabricated by spark plasma sintering [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2012,32(12):3097-3102.
- [63] SUGIYAMA M, YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, et al. Basic study of Eu<sup>2+</sup>-doped garnet ceramic scintillator produced by spark plasma sintering [J]. Opt. Mater., 2012,35(2):222-226.
- [64] KUMAR S A, SENTHILSELVAN J. Fabrication and characterization of Spark plasma sintered Ce: LuAG ceramic for scintillation application [C]. DAE Solid State Physics Symposium 2015, Noida, India, 2016, 1731;080059.
- [65] PEJCHAL J, BABIN V, BEITLEROVA A, et al. Luminescence and scintillation properties of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoceramics sintered by SPS method [J]. Opt. Mater., 2016,53:54-63.
- [66] XU J, WANG J, GONG Y X, et al. Investigation of an LuAG: Ce translucent ceramic synthesized via spark plasma sintering:towards a facile synthetic route, robust thermal performance, and high-power solid state laser lighting [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2018, 38(1):343-347.
- [67] KHARIEKY A A, SARAEE K R E, STREK W. Investigation of the scintillation properties of LuAG: Tb<sup>3+</sup> nanocrystalline powders and nanoceramic prepared by SPS method [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect.* A; *Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 2018,877;331-338.
- [68] WITKOWSKI M E,ZHOU D,DROZDOWSKI W,et al. Scintillation properties and effect of thermal annealing in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce and Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Pr ceramics [J]. Opt. Mater., 2018,85:230-237.
- [69] 周鼎, 施鹰, 范灵聪, 等. Ce, Pr 离子双掺 LuAG 透明陶瓷制备及光学性能 [J]. 无机材料学报, 2016, 31(10):1099-1102.

  ZHOU D, SHI Y, FAN L C et al. Fabrication and optical properties of Ce, Pr co-doped LuAG transparent ceramics [J]. J. Inorg. Mater., 2016, 31(10):1099-1102. (in Chinese)
- [70] ZHOU D, SHI Y, XIE J J, et al. Laser grade Yb: LuAG transparent ceramic prepared by nanocrystalline pressure-less sintering in reducing H<sub>2</sub> [J]. Opt. Mater. Express, 2017,7(4):1274-1280.
- [71] CHEN X P, HU Z W, DAI J W, et al. The influence of air annealing on the microstructure and scintillation properties of Ce, Mg: LuAG ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2019,102(4):1805-1813.
- [72] HU Z, CHEN X, LIU X, et al. . Fabrication and scintillation properties of Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics from co-precipitated nanopowders [J]. J. Alloys Compd., 2020,818;152885.
- [73] LIU S P, FENG X Q, ZHOU Z W, et al. Effect of Mg<sup>2+</sup> co-doping on the scintillation performance of LuAG: Ce ceramics [J]. Phys. Status Solidi (RRL), 2014,8(1):105-109.
- [74] RHODES W H, WANG Y M, BRECHER C, et al. Loss and recovery of transparency in pressure-consolidated Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2011,94(11):3655-3658.
- [75] BIGOTTA S, GALECKI L, KATZ A, et al. Resonantly pumped eye-safe Er<sup>3+</sup>: YAG SPS-HIP ceramic laser [J]. Opt. Express, 2018, 26(3): 3435-3442.
- [76] LI K, WANG H, LIU X, et al. Mn<sup>2+</sup> activated MgAlON transparent ceramic; a new green-emitting transparent ceramic phosphor for high-power white LED [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2017,37(13):4229-4233.
- [77] HOSTAŠA J, COVA F, PIANCASTELLI A, et al. Fabrication and luminescence of Ce-doped GGAG transparent ceramics, effect of sintering parameters and additives [J]. Ceram. Int., 2019, 45(17):23283-23288.
- [78] 胡泽望,陈肖朴,刘欣,等. 微量 SiO<sub>2</sub> 添加对 Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>陶瓷光学及闪烁性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2020,

- 35(7):796-802.
- HU Z W, CHEN X P, LIU X, et al. Trace SiO<sub>2</sub> addition on optical and scintillation property of Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics [J]. J. Inorg. Mater., 2020, 35(7):796-802. (in Chinese)
- [79] WU Y T, LUO J L, NIKL M, et al. Origin of improved scintillation efficiency in (Lu, Gd)<sub>3</sub> (Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce multicomponent garnets: an X-ray absorption near edge spectroscopy study [J]. APL Mater., 2014,2(1):012101.
- [80] LAGUTA V V, SLIPENYUK A M, GLINCHUK M D, et al. Paramagnetic impurity defects in LuAG and LuAG: Sc single crystals [J]. Opt. Mater., 2007, 30(1):79-81.
- [81] KHANIN V, VENEVTSEV I, SPOOR S, et al. A new method for unambiguous determination of trap parameters from afterglow and TSL curves connection; example on garnets [J]. Opt. Mater., 2017,72:161-168.
- [82] HU C, LIU S P, SHI Y, et al. Antisite defects in nonstoichiometric Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce ceramic scintillators [J]. Phys. Status Solidi B, 2015,252(9):1993-1999.
- [83] MUÑOZ-GARCÍA A B, BARANDIARÁN Z, SEIJO L. Antisite defects in Ce-doped YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>): first-principles study on structures and 4f-5d transitions [J]. J. Mater. Chem., 2012,22(37):19888-19897.
- [84] MUñOZ-GARCíA A, ARTACHO E, SEIJO L. Atomistic and electronic structure of antisite defects in yttrium aluminum garnet; density-functional study [J]. *Phys. Rev.* B, 2009,80(1):014105.
- [85] HU C, LIU S P, 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.
- [86] NIKL M, MARES J A, SOLOVIEVA N, et al. Scintillation characteristics of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce optical ceramics [J]. J. Appl. Phys., 2007, 101(3);033515-1-5.
- [87] HU Z W, CHEN X P, CHEN H H, et al. Suppression of the slow scintillation component of Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics by increasing Pr concentration [J]. J. Lumin., 2019,210:14-20.
- [88] KUMAR S A, ASOKAN K, SENTHILSELVAN J. HRTEM morphological features on grain boundary diffusion and particulate necking, photoluminescence and thermoluminescence investigations of nano Ce<sup>3+</sup>: LuAG [J]. *Mater. Charact.*, 2017, 127;77-87.
- [89] RAMIREZ M O, WISDOM J, LI H F, et al. Three-dimensional grain boundary spectroscopy in transparent high power ceramic laser materials [J]. Opt. Express, 2008, 16(9):5965-5973.
- [90] ZHAO W, MANCINI C, AMANS D, et al. Evidence of the inhomogeneous Ce<sup>3+</sup> distribution across grain boundaries in transparent polycrystalline Ce<sup>3+</sup>-doped (Gd, Y)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet optical ceramics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, 49 (2R):022602-1-6.
- [91] JIANG S L, CHEN J, LONG Y, et al. Atomic structure, electronic structure, and optical properties of YAG (110) twin grain boundary [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2012,95(12);3894-3900.
- [92] SHEN Y Q, SHI Y, FENG X Q, et al. The harmful effects of sintering aids in Pr: LuAG optical ceramic scintillator [J]. J. Am. Geram. Soc., 2012,95(7):2130-2132.
- [93] SHEN Y Q, FENG X Q, SHI Y, et al. The radiation hardness of Pr: LuAG scintillating ceramics [J]. Ceram. Int., 2014, 40(2):3715-3719.
- [94] YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, YOKOTA Y, et al. Comparative study of transparent ceramic and single crystal Ce doped LuAG scintillators [J]. Radiat. Meas., 2011,46(12):1503-1505.
- [95] YANAGIDA T, YOSHIKAWA A, IKESUE A, et al. Basic properties of ceramic Pr: LuAG scintillators [J]. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2009,56(5):2955-2959.
- [96] MARES J A, SHI Y, NIKL M, et al. Scintillation properties of Pr<sup>3+</sup>-doped optical ceramic and single crystals of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [J]. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2010,15(1):012020-1-6.
- [97] YANAGIDA T, FUKABORI A, FUJIMOTO Y, et al. Scintillation properties of transparent Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LuAG) ceramics doped with different concentrations of Pr<sup>3+</sup> [J]. Phys. Status Solidi C, 2011,8(1):140-143.
- [98] 刘茜,陈伟,刘庆峰,等. 组合材料芯片技术应用最新进展—新型合金材料的快速发现和优选 [J]. 科技导报, 2007,25(23):64-68.
  - LIU Q, CHEN W, LIU Q F, et al. Current development of combinatorial materials approach for fast discovering and screening of new alloy materials [J]. Sci. Technol. Rev., 2007,25(23):64-68. (in Chinese)

- [99] ZHANG K, LIU Q F, LIU Q, et al. Combinatorial optimization of  $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12}$ :  $Ce_{3y}$  green-yellow phosphors [J]. J. Comb. Chem., 2010,12(4):453-457.
- [100] SU X B, ZHANG K, LIU Q, et al. Combinatorial optimization of (Lu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sub>3y</sub> yellow phosphors as precursors for ceramic scintillators [J]. ACS Comb. Sci., 2011, 13(1):79-83.
- [101] BRGOCH J, DENBAARS S P, SESHADRI R. Proxies from *Ab initio* calculations for screening efficient Ce<sup>3+</sup> phosphor hosts [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2013,117(35):17955-17959.
- [102] YADAV S K, UBERUAGA B P, NIKL M, et al. Band-gap and band-edge engineering of multicomponent garnet scintillators from first principles [J]. Phys. Rev. Appl., 2015,4(5):054012-1-9.
- [103] FASOLI M, VEDDA A, NIKL M, et al. Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet scintillators using Ga<sup>3+</sup> doping [J]. Phys. Rev. B, 2011,84(8):081102(R)-1-4.
- [ 104 ] KAMADA K, ENDO T, TSUTUMI K, et al. Composition engineering in cerium-doped (Lu,Gd)<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal scintillators [J]. Cryst. Growth Des., 2011,11(10):4484-4490.
- [105] 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.
- [106] STANEK C R, MCCLELLAN K J, LEVY M R, et al. Extrinsic defect structure of RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnets [J]. Phys. Status Solidi B, 2006, 243(11):R75-R77.
- [107] DANTELLE G, BOULON G, GUYOT Y, et al. Research on efficient fast scintillators: evidence and X-ray absorption near edge spectroscopy characterization of Ce<sup>4+</sup> in Ce<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Co-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> garnet crystal [J]. *Phys. Status Solidi* B, 2020, 257(8):1900510.
- [108] CHEN X P, HU Z W, FENG Y G, et al. Electronic band modification for faster and brighter Ce, Mg: Lu<sub>3-x</sub> Y<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramic scintillators [J]. J. Lumin., 2019,214:116545.
- [109] HU C, LIU S P, FASOLI M, et al. O centers in LuAG: Ce, Mg ceramics [J]. Phys. Status Solidi (RRL), 2015, 9(4): 245-249.
- [110] KHANIN V M, VRUBEL I I, POLOZKOV R G, et al. Complex garnets: microscopic parameters characterizing afterglow [J]. J. Phys. Chem. C, 2019, 123(37):22725-22734.
- [111] WU Y T, YANG G, HAN D, et al. Role of lithium codoping in enhancing the scintillation yield of aluminate garnets [J]. Phys. Rev. Appl., 2020, 13(6):064060-1-14.
- [112] HU C, FENG X Q, LI J, et al. Role of Y admixture in  $(Lu_{1-x}Y_x)_3Al_5O_{12}$ : Pr ceramic scintillators free of host luminescence [J]. Phys. Rev. Appl., 2016,6(6):064026-1-13.
- [113] BRYLEW K, SIBCZYNSKI P, MOSZYNSKI M, et al. Non-proportionality and energy resolution of Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AG: Pr and Lu-AG: Pr, Mo crystals [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 2019, 931:81-87.
- [114] SHANG M M, FAN J, LIAN H Z, et al. A double substitution of Mg<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup>/Ge<sup>4+</sup> for Al<sub>(1)</sub><sup>3+</sup>-Al<sub>(2)</sub><sup>3+</sup> in Ce<sup>3+</sup>-doped garnet phosphor for white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2014,53(14):7748-7755.
- [115] DU Q P, FENG S W, QIN H M, et al. Massive red-shifting of Ce<sup>3+</sup> emission by Mg<sup>2+</sup> and Si<sup>4+</sup> doping of YAG: Ce transparent ceramic phosphors [J]. J. Mater. Chem. C, 2018,6(45):12200-12205.
- [116] TIAN Y N, TANG Y R, YI X Z, et al. Optimization of Ce<sup>3+</sup> concentration and Y<sub>4</sub>MgSi<sub>3</sub>O<sub>13</sub> phase in Mg<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup> co-doped Ce: YAG ceramic phosphors [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2020,103(11):6453-6460.
- [117] LIN H, XU J, HUANG Q M, et al. Bandgap tailoring via Si doping in inverse-garnet Mg<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> persistent phosphor potentially applicable in AC-LED [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015,7(39):21835-21843.
- [ 118 ] LIN H, WANG B, HUANG Q M, et al.  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ce}^{3+}$  solid-solution phosphors: bandgap engineering for blue-light activated afterglow applicable to AC-LED [ J ]. J. Mater. Chem. C, 2016, 4(43):10329-10338.
- [119] JI H P, WANG L, MOLOKEEV M S, et al. Structure evolution and photoluminescence of Lu<sub>3</sub> (Al, Mg)<sub>2</sub> (Al, Si)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphors: new yellow-color converters for blue LED-driven solid state lighting [J]. J. Mater. Chem. C, 2016,4 (28):6855-6863.
- [120] WEBER M J. Handbook of Optical Materials [M]. New York: CRC Press, 2003.
- [121] MENG Q H, WANG X J, ZHU Q, et al. The effects of Mg<sup>2+</sup>/Si<sup>4+</sup> co-substitution for Al<sup>3+</sup> on sintering and photolumines-

- cence of (Gd,Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce garnet ceramics [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2020,40(8):3262-3269.
- [122] MENG Q H, LI J G, ZHU Q, et al. The effects of Mg<sup>2+</sup>/Si<sup>4+</sup> substitution on crystal structure, local coordination and photoluminescence of (Gd, Lu)<sub>3</sub> Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce garnet phosphor [J]. J. Alloys Compd., 2019,797;477-485.
- [123] YANAGIDA T. Study of rare-earth-doped scintillators [J]. Opt. Mater., 2013,35(11):1987-1992.
- [124] SHI Y, ZHAO Y, LIU Q, et al. Fabrication, microstructure and luminescence properties of Cr<sup>3+</sup> doped Lu<sub>3</sub>A1<sub>5</sub>O<sub>12</sub> red scintillator ceramics [J]. Opt. Mater., 2017,66;487-493.
- [125] YANAGIDA T, KAMADA K, FUJIMOTO Y, et al. Scintillation properties of transparent ceramic and single crystalline Nd: YAG scintillators [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 2011,631(1): 54-57.
- [126] SUGIYAMA M, FUJIMOTO Y, YANAGIDA T, et al. Growth and scintillation properties of Nd-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals by Czochralski and micro-pulling-down methods [J]. J. Cryst. Growth, 2013,362:178-181.
- [127] SUGIYAMA M, FUJIMOTO Y, YANAGIDA T, et al. Nd-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal scintillator for X-ray imaging [J]. Radiat. Meas., 2013,55:103-107.
- [128] OGIEGŁO J M, ZYCH A, IVANOVSKIKH K V, et al. Luminescence and energy transfer in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillators codoped with Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> [J]. J. Phys. Chem. A, 2012,116(33);8464-8474.
- [129] ZHANG Y L, HU S, LIU Y L, et al. Preparation, crystal structure and luminescence properties of red-emitting Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Mn<sup>4+</sup> ceramic phosphor [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2019,39(2-3):584-591.
- [130] ZHOU H L, AN N, ZHU K S, et al. Optical temperature sensing properties of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped LuAG polycrystalline phosphor based on up-conversion luminescence [J]. J. Lumin., 2021,229;117656.
- [131] KHARIEKY A A, SARAEE K R E. Photo and radio-luminescence properties of LuAG: Eu<sup>3+</sup> nano crystalline powder [J]. *Solid State Sci.*, 2020,108:106335.



武彤(1997 -),女,河南南阳人,硕 士研究生,2019 年于郑州师范学院 获得学士学位,主要从事光学浮区 法生长闪烁晶体及其光功能特性的 研究。

E-mail: wutong. ng@ foxmail. com



石云(1978-),女,安徽砀山人,博士, 副研究员,2006年于中国科学院固体 物理研究所获得博士学位,主要从事 闪烁材料、白光 LED 和激光照明用荧 光材料和材料计算等方面的应用基础 研究。

E-mail: shiyun@ mail. sic. ac. cn

#### 青年编委介绍:

石云,《发光学报》第一届青年编委,现任中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室副研究员,硕士研究生导师。2006年于中国科学院固体物理研究所获得凝聚态物理理学博士学位,2006年至今在中国科学院上海硅酸盐研究所工作。2010年在美国加州理工学院和宾州州立大学短期访问。作为项目负责人先后主持和参与了国家自然科学基金、科技部863项目、上海市科委项目、中科院先导和重点研发项目等10余项;已发表研究论文80余篇(第一和通信作者17篇),专利授权10余项。J. Mater. Sci. & Tech., J. Adv. Ceram., J. Phys. Chem., J. Am. Ceram. Soc., J. Eur. Ceram. Soc., Opt. Mater., J. Alloys Compd., J. Mater. Res., Ceram. Int. 和《光子学报》等国内外发光和材料类专业期刊审稿人。目前研究方向为:新型光电功能材料的无容器制备技术及结构物性研究。在高能射线探测成像(X-CT、PET等)用闪烁材料和LED/激光照明用荧光材料等领域已取得一系列进展,研究工作包括理论计算、材料制备和性能优化等。