



钆铝石榴石(GdAG)基发光材料研究进展

薛秉国, 吕清洋, 王婷婷, 刘丽娜, 王世立, 朱海澄, 刘绍宏, 孙旭东

引用本文:

薛秉国, 吕清洋, 王婷婷, 等. 钆铝石榴石(GdAG)基发光材料研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1538–1553.

XUE Bing-guo, LYU Qing-yang, WANG Ting-ting, et al. Research Progress of $Gd_3Al_5O_{12}$ -based Luminescent Materials[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(12): 1538–1553.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200237>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于亚波长光栅的VCSEL偏振控制研究

Polarization Research of VCSEL Based on Sub-wavelength Grating

发光学报. 2017, 38(6): 729–734 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173806.0729>

一维增透亚波长光栅的研究

Research of 1D Sub-wavelength Grating Anti-reflection

发光学报. 2017, 38(2): 177–181 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173802.0177>

Er³⁺, Yb³⁺共掺杂的 NaYF₄荧光粉的制备及下转换发光研究

Synthesis and Down-conversion Luminescence of Er³⁺, Yb³⁺ + Codoped NaYF₄ Phosphors

发光学报. 2014(9): 1058–1064 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143509.1058>

GdNbO₄ : Er³⁺/Yb³⁺荧光粉的上转换发光与温度特性

Upconversion Luminescence and Temperature Characteristics of GdNbO₄ : Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors

发光学报. 2017, 38(9): 1129–1135 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1129>

基于Eu³⁺还原制备Eu³⁺-Eu²⁺共存发光材料的研究进展

Research Progress in Eu³⁺-Eu²⁺ Coexisting Luminescent Materials Based on The Reduction of Eu³⁺

发光学报. 2017, 38(11): 1475–1485 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1475>

文章编号: 1000-7032(2020)12-1538-16

钆铝石榴石(GdAG)基发光材料研究进展

薛秉国, 吕清洋, 王婷婷, 刘丽娜, 王世立, 朱海澄, 刘绍宏*, 孙旭东
(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 钆铝石榴石($Gd_3Al_5O_{12}$, GdAG)是性能优异的发光基质材料,但其在高温煅烧时易发生分解,导致得到纯相 GdAG 基发光材料比较困难。近年来,研究证实通过小半径 Ln^{3+} ($Ln = Y, Lu, Tb$) 取代部分 Gd^{3+} , 或通过离子半径更大的 M^{3+} 来取代 Al 的位置扩大十二面体间隙,可以稳定 GdAG 晶格,得到纯相 GdAG 基发光材料。本文综述了 GdAG 基发光材料在晶格稳定化、下转换发光、上转换发光等方面的研究进展,并探讨了 GdAG 基单晶、薄膜和陶瓷的制备、性能及其在射线探测和医学成像等领域的应用前景。

关键词: 钆铝石榴石; 荧光粉; 闪烁体; 单晶; 陶瓷

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200237

Research Progress of $Gd_3Al_5O_{12}$ -based Luminescent Materials

XUE Bing-guo, LYU Qing-yang, WANG Ting-ting,
LIU Li-na, WANG Shi-li, ZHU Hai-cheng, LIU Shao-hong*, SUN Xu-dong
(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

* Corresponding Author, E-mail: liush@smm.neu.edu.cn

Abstract: Gadolinium aluminum garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$, GdAG) is an excellent luminescent host material. But GdAG is easy to decompose during high temperature calcination, which makes it difficult to obtain a pure phase GdAG-based luminescent material. In recent years, research has confirmed that substituting the smaller radius Ln^{3+} ($Ln = Y, Lu, Tb$) for part of Gd^{3+} , or replacing the Al^{3+} with the larger radius M^{3+} to expand the dodecahedral gap, can stabilize the GdAG lattice and thus obtain a pure phase GdAG-based luminescent material. This article reviews the research progress of GdAG-based luminescent materials including the lattice stabilization, down-conversion luminescence, and up-conversion luminescence, and also discusses the preparation and performances of GdAG-based single crystals, thin films and ceramics, and their applications in radiological detection and medical imaging.

Key words: gadolinium aluminum garnet; phosphor; scintillator; single crystal; ceramic

1 引 言

钆铝石榴石闪烁材料是能将电离辐射转换为

光辐射的一类功能材料,被广泛应用于 X 射线探测、核物理和医学成像等领域^[1]。钆铝石榴石属于立方晶系,空间群为 $O_h^{10}-Ia\bar{3}d$ (体心立方),晶格

收稿日期: 2020-08-05; 修订日期: 2020-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(51977027); 教育部基本科研业务费项目(N182508026)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51977027); Fundamental Research Funds for The Central Universities(N182508026)

常数为 1.2111 nm 。钆铝石榴石晶体结构如图 1 所示, 其由 Al—O 四面体 (AlO_4) 和 Al—O 八面体 (AlO_6) 相互连接构成, 每个正八面体连接到 6 个正四面体, 每个正四面体连接到 4 个正八面体^[2], 稀土 Gd 原子位于这些多面体网格形成的十二面体空隙中。钆铝石榴石结构可用含 160 个原子的晶胞表示, 即 24 个 Gd、16 个 6 配位 Al、24 个 4 配位 Al 和 96 个 O, 通过对 Gd 和 Al 进行取代, 可以形成不同组分的石榴石结构。

闪烁体通常由基质和闪烁中心 (也称激活剂) 组成。典型如 Ce 掺杂钆铝石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, YAG: Ce) 是应用广泛的闪烁体^[3], 其中 YAG 是基质材料, Ce^{3+} 为激活剂。YAG 和 LuAG 是性能优异的基质晶体, 易通过掺杂激活剂离子获得较优异的闪烁性能。已有的研究表明, YAG: Ce 具有极高的发光效率和短的衰减时间^[4], 但 YAG 的密度只有 4.54 g/cm^3 , 对高能射线阻止能力较低。LuAG 具有较高的密度、熔点和机械稳定性^[5], 高能射线截止本领强, 在医学成像及核物理上应用前景广阔, 然而 Lu_2O_3 的价格昂贵, 无法大规模应用。Gd 的相对原子质量 (157) 接近 Lu, 远大于 Y, 且 Gd_2O_3 的价格约为 Lu_2O_3 的 1.5%, 因此理论上 GdAG 掺杂稀土离子可以成为理想的闪烁体材料。

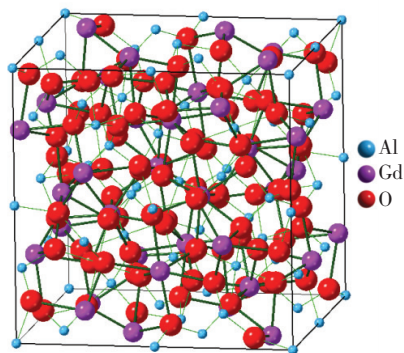


图 1 钆铝石榴石晶体结构示意图 (数据引用自 ICSD 23849)

Fig. 1 Schematic of gadolinium aluminate garnet crystal structure (data quoted from ICSD 23849)

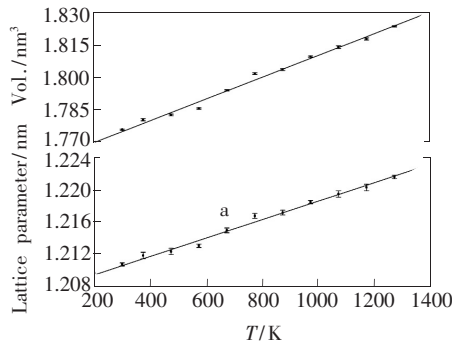
2 GdAG 晶格稳定化

Blasse 等^[6]于 1967 年首先报道了 Ce 掺杂 YAG 荧光粉的发光行为, 该体系材料得到国内外研究人员的广泛研究。YAG 作为性能优异的基质材料, 具有高熔点、高硬度和易掺杂其他稀土离

子等特点, 被广泛应用于照明、显像和医学检测等领域^[7]。GdAG 作为 YAG 的衍生材料之一, 具有光学应用上的其他优点。其一, Gd^{3+} 的 4f 层是半充满的, 产生非常稳定的 $^8\text{S}_{7/2}$ 基态, 适宜作为基质材料, 且 Gd^{3+} 的发射处于紫外光区, 其在 $^8\text{S}_{7/2}-^6\text{I}_1$ 的特征发射峰与一些稀土离子的吸收带重叠, 可以成为其他稀土离子的新激发源, Gd^{3+} 到激活剂的能量传递也可能进一步增强发光效果^[8-12]; 其二, YAG: Ce 缺乏红光成分, Gd 的引入可以使 Ce^{3+} 的光谱红移^[13-14], 产生不同于 YAG 的新发射特性, 改善现有的发光性能; 其三, GdAG 的理论密度 (5.97 g/cm^3) 高于 YAG (4.55 g/cm^3), 且 Gd 相对原子质量比 Y 高, 因此 GdAG 具有对高能射线更高的截止本领。GdAG 是极具潜力的光功能材料。

Mizuno 等^[15-17]于 20 世纪 70 年代研究 $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图时发现 $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系中化合物的产生及其热稳定性很大程度上取决于 Ln^{3+} 的离子半径。在热平衡及常压状态下, 按照离子半径大小和生成的化合物可归纳为三类: 第一类为 Tb-Lu 和 Y, 稳定存在的化合物为 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM)、 LnAlO_3 (LnAP) 和 LnAG 这 3 种; 第二类为 Pm-Gd, 稳定存在的化合物为 LnAP 和 LnAM ; 第三类为 La-Nd, 稳定存在的化合物为 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型) 和 LnAP 。Shishido 等^[18]于 1978 年将 Al_2O_3 和 Gd_2O_3 按照量比 3:5 固相反应合成 GdAG, 发现 GdAG 在 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时会分解成 Al_2O_3 和 GdAlO_3 。上述研究表明, GdAG 是热力学不稳定的。李继光等^[19]研究发现, LnAG 稳定的石榴石结构仅存在于小半径的 Ln 离子 (Tb-Lu 和 Y) 之中。Chaudhury 等^[20]2007 年通过溶液燃烧法合成 GAM、GAP 和 GdAG, 并通过晶格常数计算测定了它们的热膨胀系数, 用差示扫描量热法 (DSC) 测出比热容, 发现 GdAG 晶格常数随温度线性增加。如图 2 所示, GdAG 比热容随着 Al 含量的增加呈非线性增加。GdAG 闪烁材料拥有优异的闪烁性能, 但热稳定性制约了它的应用, 对 GdAG 进行晶格稳定化处理十分重要。

根据 LnAG 晶体结构特点与应用场合, 引入离子半径不同的元素来取代晶体组成元素可以改变晶体晶格常数, 进而影响键的共价性和晶体价带与导带的位置^[21]。因此, 稳定 GdAG 晶格的方法主要分为两种。第一种, 用小半径 Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Y, Lu, Tb}$) 来取代部分 Gd^{3+} , 形成 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

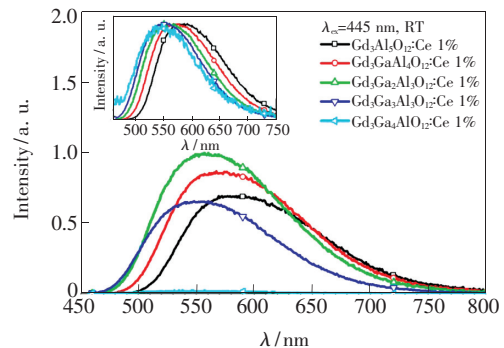
图 2 $Gd_3Al_5O_{12}$ 晶格常数随温度变化曲线^[20]Fig. 2 Variation of lattice parameters with temperature for $Gd_3Al_5O_{12}$ ^[20]

固溶体。李继光等^[19]研究了 Lu^{3+} 含量对相变的影响及所得产物 $(Gd_{1-x}Lu_x)AG$ ($x=0 \sim 0.5$) 的性质,发现随着 Lu 含量的增多结晶温度显著降低,10% 的 Lu^{3+} 可以有效稳定石榴石结构,同时材料的有效原子数和理论密度得到提高。Wang 等^[22]研究 Y^{3+} 含量对 $(Gd_{1-x}Y_x)AG$ 结构的影响,发现 10% 的 Y^{3+} 掺杂就可以稳定石榴石结构。 Tb^{3+} 半径比 Gd^{3+} 小且能形成稳定 TbAG 相,以 Tb^{3+} 半径作为参考可以计算出形成稳定 $(Gd_{1-x}Ln_x)AG$ 所需要的离子取代量。通过 Tb^{3+} 离子半径计算出形成稳定石榴石结构的 Lu^{3+} 掺杂量约为 17%,超过了李继光等^[19]实验中发现的最小量(10%)。这表明如果 $(Ln_1, Ln_2)^{3+}$ 的平均离子尺寸位于 Gd^{3+} 和 Tb^{3+} 之间,就可以形成稳定的石榴石相。Nazarov 和 Zorenko 的研究也证实这一观点^[23-24]。李继光等^[25]以 $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})^{3+}$ 平均离子尺寸(~ 0.1045 nm)为标准,采用共沉淀法合成粉体,并分析计算了形成稳定 GdAG 所需要取代 Gd^{3+} 的各 Ln^{3+} 的最小含量(见表 1),在 1300 °C 对前驱体粉末进行煅烧,结果表明均形成 $(Gd_{1-x}Ln_x)AG$ 纯相。另一种方法是通过用离子半径更大的 M^{3+} 来取代 Al 的位置,以扩大十二面体间隙,从而形成 $Gd_3(Al_{1-x}M_x)_5O_{12}$ 固溶体。Ga、Ge、Si 等都可以取代 Al 来影响能带结构,进而影响发光性能。Chiang 等^[26]通过实验证实掺杂 Ga^{3+} 有助于形成稳定 GdAG 相,当 Ga^{3+} 含量增加时,结晶温度降低,有利于 GdAG 的形成。而 Ga 部分取代 Al 形成的钆镓铝石榴石 $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ (GAGG) 无自辐射,衰减时间短,是优异的闪烁体材料^[27]。Ogioglio 等^[28]研究了 $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$:

Ce^{3+} 闪烁体的光学性质与 Ga/Al 比的关系(见图 3),发现 $Gd_3Ga_2Al_3O_{12}:Ce^{3+}$ 表现出最高的发射强度, Ga^{3+} 含量继续升高将导致发射强度下降,发射峰向短波方向移动。这归因于 Ga^{3+} 取代 Al^{3+} 导致晶体场分裂减少,降低晶体场强度,引起发射光谱蓝移。用 Ga 完全取代 Al 形成的钆镓石榴石 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) 化学稳定性高、晶格匹配性好、导热性强,被用作外延薄膜的生长衬底和固态激光器材料^[29-30]。

表 1 稳定 GdAG 结构所需掺杂 Ln^{3+} 离子最小量^[25]Tab. 1 The minimum content needed for the stabilization of GdAG structure^[25]

稀土种类	离子半径/nm	取代量/%
Lu	0.097 7	10
Yb	0.098 5	11
Tm	0.099 4	13
Er	0.100 4	15
Ho	0.101 5	20
Y	0.101 9	22
Dy	0.102 7	30
Tb	0.105 3	50

图 3 在室温下于 445 nm 处测得的 $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ 的发射光谱,插图显示归一化的发射光谱^[28]。Fig. 3 Emission spectra for $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}:Ce$ measured for excitation at 445 nm at room temperature. The inset shows the normalized emission spectra^[28].

3 GdAG 下转换发光材料

大部分发光材料的发光机制都遵循 Stokes 定律,即发射光的光子能量要低于激发光的光子能量,满足 Stokes 定律的发光也被称为下转换发光(Downconversion, DC)。下转换过程是吸收一个高能光子放出两个及以上低能光子的过程,可以

使量子效率高于 100%^[31]。镧系稀土离子发光特性主要源自 4f 能级之间和 5d→4f 能级间的电子跃迁,但发光效率比较高的是 Ce、Tb 和 Dy^[32]。这是因为它们基态和最低激发态之间的能隙足够宽,抑制了无辐射跃迁。

3.1 Ce 掺杂黄色发光材料

Ce³⁺ 只含有一个 4f 电子,激发态电子构型为 5d¹,且 5d→4f 跃迁是宇称定律允许的电偶极跃迁,使 Ce³⁺ 成为有效的发光中心。由于暴露的 5d 电子易与周围的离子产生相互作用,故 Ce³⁺ 发射受到 4f-5d 分离程度和 5d 能级晶体场的影响^[33-34]。其中 YAG:Ce 荧光粉是典型的蓝光转换型荧光粉,与蓝光 GaN 芯片封装在一起做成白光 LED,但由于缺少足够的红光成分,表现出高色温和低显色性。YAG:Ce 虽然具有极高的发光效率和短的衰减时间,但较低截止本领使其很难应用于高能射线探测等领域,作为 YAG 衍生材料之一的 GdAG 因此受到研究人员的关注。Dotsenko 等^[35]通过共沉淀法制备了 (Y,Gd)AG:Ce 粉体,研究了其发光性质。通过对比 YAG:Ce, (Y,Gd)AG:Ce 和 GdAG:Ce 的发射光谱(293 K,见图 4(a)),可以看出 450 nm 波长激发后 Ce³⁺ 发射带位于 450~800 nm,并分别在 550,575,580 nm 处具有最高发射强度,Gd 取代 Y 后导致发射带变宽,最高发射强度往长波方向移动。图 4(b)为 77 K 下 GdAG:Ce 的发射光谱和激发光谱,可见发射带明显变窄,在 560 nm 处具有最大发射强度,激发光谱由 275 nm 与 330 nm 处的两个窄带和 475 nm 处的宽带组成。在 YAG:Ce 的激发光谱中未出现 275 nm 左右的窄带,这是 Gd³⁺ 的⁸S_{7/2}-⁶I₇跃迁引起的^[36]。330 nm 和 475 nm 的激发峰由 Ce³⁺ 的 4f→5d 跃迁引起,其中 330 nm 的激发峰对应于 4f→5d₂ 跃迁,而 475 nm 的激发峰对应于 4f→5d₁ 跃迁。Joshi 等^[37]采用燃烧合成法(Combustion synthesis)合成了 GdAG:Ce (Ce = 0.7%) 荧光粉,经测试涂覆 GdAG:Ce 的 LED 灯显色指数 CRI (Color rendition index) 为 86,高于 YAG:Ce 的 CRI 值 70,证实 GdAG:Ce 可以成为比 YAG:Ce 更理想的 LED 用荧光材料。孙旭东等^[38]通过碳酸盐共沉淀工艺制备了 [(Gd_{1-x}-Lu_x)_{1-y}Ce_y]AG 荧光粉,研究了其光学性能。结果表明,掺杂 10% 的 Lu (x = 0.1) 就可以有效抑制 GdAG 高温热分解,引入大半径 Ce³⁺ 离子也不

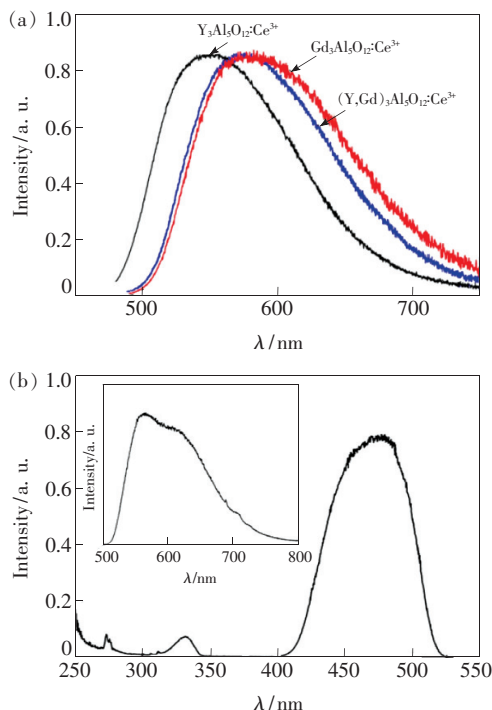


图 4 (a) YAG:Ce (3%)、(Y,Gd)AG:Ce (3%) 和 GdAG:Ce (1%) 的发射光谱(293 K,450 nm 激发);(b) GdAG:Ce (1%) 的激发光谱(77 K,560 nm 发射)。插图为 450 nm 激发时的发射光谱^[35]。

Fig. 4 (a) Emission spectra of YAG:Ce (3%), (Y,Gd)AG:Ce (3%) and GdAG:Ce (1%) at 293 K. The spectra were recorded upon excitation at 450 nm. (b) Excitation spectrum of GdAG:Ce (1%) for the Ce³⁺ emission ($\lambda_{em} = 560$ nm) at 77 K. The inset shows the emission spectrum upon excitation at 450 nm.

会破坏石榴石结构。实验测得最佳的 Ce³⁺ 浓度为 1% (见图 5),并得到 Ce³⁺ 的猝灭机制为 Ce³⁺ 离子之间的能量交换作用。[(Gd_{0.9}Lu_{0.1})_{0.99}-Ce_{0.01}]AG 荧光粉发射强度与相同 Ce³⁺ 离子掺杂浓度 YAG:Ce 相当,但发射光谱具有更多的红光成分,适用于暖白光照明。Jain 等^[39]通过溶胶-凝胶法合成了 GdAG:Ce 纳米粒子,Ce³⁺ 掺杂量为 2%,量子产率 (Quantum yield) 约为 32%,具有较高的发光效率。在此基础上,Jain 等^[40]将 GdAG:Ce 纳米颗粒应用于 X 射线光动力疗法 (X-PDT) 上,通过将纳米粒子和光敏剂结合,经纳米粒子将 X 射线转换为光敏剂吸收区域波长的光,光敏剂将光转换为活性氧 (ROS),用于癌症治疗。研究结果显示,GdAG:Ce 纳米材料可以克服癌症治疗中药物光穿透深度有限的问题。研究结果表明,将 GdAG 使用于光活化纳米材料是一种新的思

路, GdAG 基材料可应用于生物治疗、核磁共振成像(MRI)等领域^[41]。Zhong 等^[42]通过流延法结合真空烧结技术制备(Y, Gd)AG: Ce 透明陶瓷, 他们发现制得的透明陶瓷仅有来自 $Y_3Al_5O_{12}$ 相的衍射峰, 这归因于掺杂的 Ce^{3+} 和 Gd^{3+} 离子不引起基质结构的改变。该现象与李继光等^[43]报道的结果一致, 当 Y^{3+} 或 Al^{3+} 离子被限制在晶格中时, 因为有限的离子迁移率, 相变通过 YAM-YAP-YAG 这种相对缓慢的反应途径进行。经测量透明陶瓷室温下量子产率达 90.2%, 将(Y, Gd)AG: Ce 透明陶瓷

切片封装进白光 LED, 测得发光效率为 116.5 lm/W, 色温为 6 627K, (Y, Gd)AG: Ce 透明陶瓷在高功率白光 LED 上有巨大应用潜力。YAG: Ce、LuAG: Ce 和 $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})AG: Ce$ 的 CIE 色度坐标图如图 6 所示^[32]。YAG: Ce、LuAG: Ce 和 $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})AG: Ce$ 色坐标数值分别为(0.39, 0.57)、(0.31, 0.58)和(0.48, 0.51), 色温分别为 4 612, 6 010, 3 044 K, $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})AG: Ce$ 色坐标更靠近红光区域。这些结果表明, GdAG: Ce 黄色发光材料适用于暖光照明、生物治疗和高功率白光 LED 等领域。

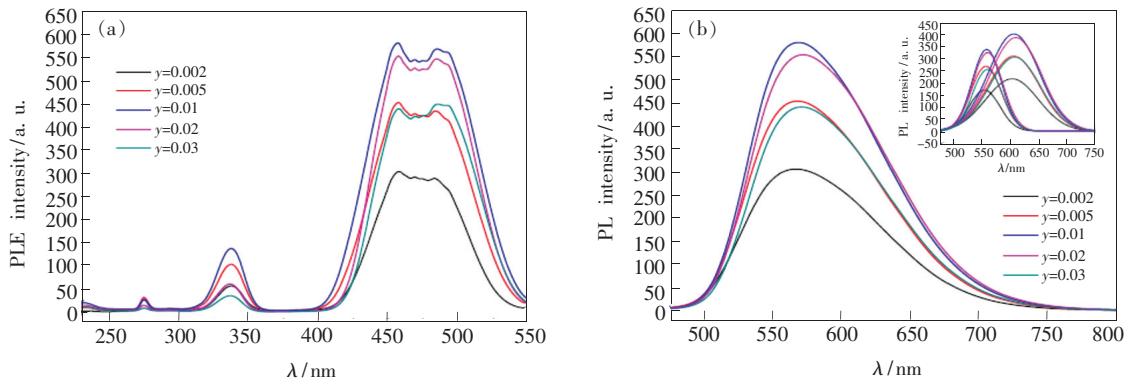


图 5 (($Gd_{0.9}Lu_{0.1}$)_{1-y}Ce)_yAG 荧光粉 PLE(a) 和 PL(b) 光谱, (b) 中插图是 PL 谱的高斯拟合图^[38]。

Fig. 5 PLE(a) and PL(b) spectra of the (($Gd_{0.9}Lu_{0.1}$)_{1-y}Ce)_yAG phosphors calcined at 1 300 °C. The inset in part (b) is the Gaussian fitting of the PL spectra.

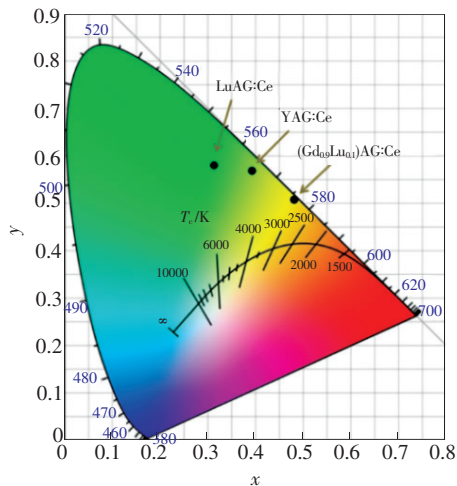


图 6 LuAG: Ce、YAG: Ce 和 $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})AG: Ce$ 的色坐标图^[32]。

Fig. 6 Emission color coordinates for the LuAG: Ce, YAG: Ce, and $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})AG: Ce$ yellow phosphors^[32].

3.2 Tb 掺杂绿色发光材料

Tb^{3+} 是常用的激活剂之一, 其发射主要来自于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁引起约 544 nm 的窄带绿色发射,

且在大多数基质材料中均显示出强的绿色发光^[44]。研究发现, Gd^{3+} 会影响 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁^[45], 通过在 Gd^{3+} 和 Tb^{3+} 之间产生有效能量传递, 可进一步改善 Tb^{3+} 的绿色发光。并且 Tb^{3+} 与 Gd^{3+} 的离子半径非常接近, 降低了掺杂后产生的晶格畸变, 因此用 Tb^{3+} 来稳定 GdAG 可以成为更好的选择。李金凯等^[46]研究了 Tb^{3+} 含量对 $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ 光致发光性能的影响, 通过碳酸盐共沉淀合成前驱体并在 1 500 °C 煅烧获得 $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ 粉末, $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ 粉末在 271 nm 波长光激发下发射 ~ 544 nm (Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁) 波长的光。 Tb^{3+} 掺杂量为 10% 时荧光粉具有最大发射强度, 更高浓度掺杂会发生浓度猝灭导致发光强度降低 (见图 7)。量子产率也在 Tb^{3+} 浓度为 10% 时达到最大, 猝灭机制为 Tb^{3+} 间的能量交换作用^[47]。与 YAG: Tb 和 LuAG: Tb 相比, GdAG: Tb 具有相当的荧光寿命和更高的发射强度与量子效率, 这表明 GdAG: Tb 有望成为一种新型绿色荧光粉。Park 等^[48]采用溶剂热法在较低温度制备出粒径为 92 nm 掺杂不同 Tb^{3+} 浓度

的 GdAG: Tb 纳米粉体, 在 279 nm 的紫外光激发下, 其发射光谱如图 8 所示。光谱显示出绿色发射和蓝色发射两部分, 低于 480 nm 的蓝色发光来自 $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁, 高于 480 nm 的绿色发光来自 $^5D_4 \rightarrow ^8F_J$ 跃迁。比较绿光和蓝光强度, Tb^{3+} 含量为 0.4% 时蓝光强度最大; 继续增加 Tb^{3+} 含量蓝光强度降低, 绿光强度继续增加; 当 Tb^{3+} 含量

为 5% 时蓝光几乎消失, 仅绿光可见, 这归因于 Tb^{3+} 离子之间的交叉弛豫。再进一步增大 Tb^{3+} 浓度, 绿光强度也开始降低, 表明浓度猝灭先发生在蓝光处, 后发生在绿光处, 这也可以解释为什么在掺杂高浓度 Tb^{3+} 时仅可见绿色发光。GdAG: Tb 荧光粉高绿色发光效率使其在显示系统绿光区域具有广阔应用前景。

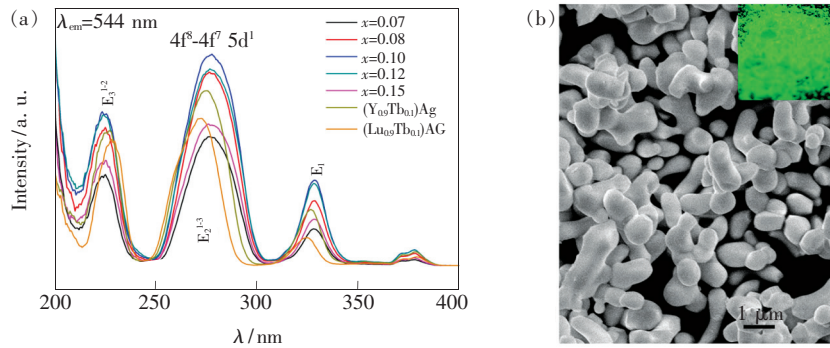


图 7 (a) $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ 激发光谱 (发射波长: 544 nm); (b) $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ 粉体形貌^[46]。

Fig. 7 (a) PLE spectra of $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ phosphors ($\lambda_{em} = 544$ nm). (b) FE-SEM micrograph of the $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ phosphors^[46].

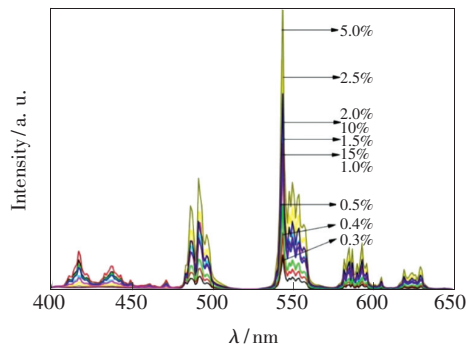


图 8 $(Gd_{3(1-x)}Tb_{3x})Al_5O_{12}$ ($x = 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 1\%, 1.5\%, 2\%, 2.5\%, 5\%, 10\%, 15\%$) 在 279 nm 光激发时的发射光谱^[48]

Fig. 8 Emission spectra of $(Gd_{3(1-x)}Tb_{3x})Al_5O_{12}$ ($x = 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%, 1\%, 1.5\%, 2\%, 2.5\%, 5\%, 10\%, 15\%$) with an excitation wavelength at 279 nm^[48]

3.3 Dy 掺杂白色发光材料

Dy^{3+} 具有丰富的能级结构, 在可见光范围内可以同时发射蓝色光 (~ 483 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁) 和黄色光 (~ 584 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁), 通过调控蓝光和黄光的比例实现白光发射, 可用于白光 LED、双基色发光材料和测温材料^[49-51]。开发 $(Gd_{1-x}Dy_x)AG$ 荧光材料的一个重要问题是 GdAG 高温不稳定, 会发生分解。已有研究证实, 添加 10% 的 Lu 就可以有效稳定 GdAG 晶格, 同时

Lu 作为最小的镧系元素, 兼具光学惰性, 在有效稳定晶格的同时还能提高 GdAG 的理论密度, 为开发高效 $(Gd, Lu)AG: Dy$ 发光材料奠定基础。李金凯等^[52] 制备了 $(Gd_{1-x}Lu_x)AG: Dy$ 荧光粉, 发现材料的最佳配比为 $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.975}Dy_{0.025})AG$, 合成最佳温度为 1 300 °C, 猝灭浓度为 2.5%, 猝灭机制为电偶极子-电偶极子相互作用。他们分析发射光谱发现 Dy^{3+} 在 265 nm 光激发下的发光强度要远高于 352 nm 光激发下的发光强度, 265 nm 处为 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 跃迁, 352 nm 处为 Dy^{3+} 的 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} + ^4M_{15/2} + ^6P_{7/2}$ 跃迁。这说明 $Gd^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ 之间可能存在能量传递, 导致发光强度显著增加。 $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.975}Dy_{0.025})AG$ 的发射强度分别为 $(Y_{0.975}Dy_{0.025})AG$ 和 $(Lu_{0.975}Dy_{0.025})AG$ 的 2.5 倍和 4 倍。凭借高发光强度和高理论密度, GdAG: Dy 荧光粉有望用于闪烁材料领域。Ellen 等^[53] 研究了 $(Gd, Lu)AG: Dy$ 的荧光性能 (见图 9), 275 nm 光激发时, Dy 浓度为 1% 时具有最大发射强度; 352 nm 光激发时, Dy 浓度为 2% 时具有最大发射强度, 这是因为在 275 nm 光激发时为 Gd^{3+} 吸收, 能量传递至 Dy^{3+} ; 352 nm 光激发时主要是 Dy^{3+} 吸收。发射光谱上最大发射带位于 480 nm 和 580 nm 处, 670 nm 和 760 nm 处发射带强度较低, 分别

对应 Dy^{3+} 从激发态 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 到 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{13/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{9/2}$ 态的跃迁。在 1 200 K 温度以上时, (Gd, Lu) AG: Dy 荧光寿命才出现大幅降低, 同时 (Gd, Lu) AG: Dy 的发光特性要优于 YAG: Dy, 猝灭温度也较高, 这使其成为高温测温材料的有力候选者, 而发光强度的进一步提高可通过在 275 nm 处能量传递实现。这些结果表明 (Gd, Lu) AG: Dy 是一种有前途可用于高温测量的荧光材料。

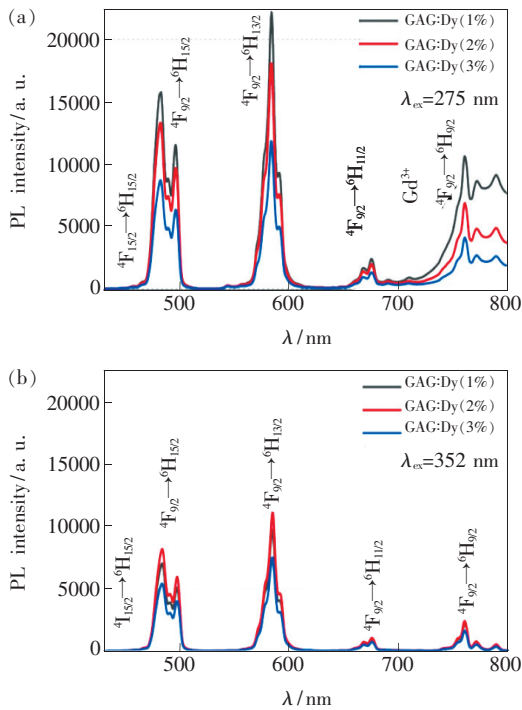


图 9 室温 (Gd, Lu) AG: Dy^{3+} 在 275 nm (a) 和 352 nm (b) 光激发时的发射光谱^[53]

Fig. 9 Room temperature emission spectra of (Gd, Lu) AG: Dy^{3+} prepared at various concentrations of Dy^{3+} excited at 275 nm (a) and 352 nm (b)^[53]

GdAG 下转换发光材料在固态照明、生物成像、温度测量等领域具有较大的应用潜力, 并已取得一定的研究成果。通过掺杂小半径稀土离子, 不仅稳定了石榴石晶格, 还产生了新的发射特性, 扩展了应用范围。

4 GdAG 上转换发光材料

上转换过程 (Up-conversion, UC) 也称为反斯托克斯过程, 其实质是通过低能量激发产生高能量发射, 这种反斯托克斯现象解决了短波激发的限制, 上转换发光在激光、防伪和医学诊断等领域也引起了科研人员的广泛关注。稀土上转换材料利用的是稀土离子的 f-f 禁戒跃迁, 对激发能量要

求不高, 一般用于上转换发光的激活剂离子为 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} , 因为这些离子的激发态和基态能级间距离较近, 利于上转换过程中能量传递。 Yb^{3+} 作为敏化离子被广泛应用于上转换发光中, 这是因为 Yb^{3+} 的能级跃迁与 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子的 f-f 跃迁能量匹配, 通过 Yb^{3+} 到激活剂的非辐射能量转移敏化发光。Romanowski 等^[54] 通过提拉法 (Czochralski) 制备了 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Gd}_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}$ 单晶, 研究其上转换过程, 图 10 为能量转移机制。在 980 nm 红外光激发下, GAGG: Yb, Ho 晶体表现出黄色发光, 其中 980 nm 附近的 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 吸收带与商用激光二极管的发射波长相匹配, 可以通过 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 的能量转移弥补 Ho^{3+} 吸收带强度弱的缺点。GAGG: Yb, Ho 上转换机制由 $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ 之间的能量转移组成, 其一为 ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+})$, 其二为 ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$ 。当 ${}^5\text{I}_6$ 能级因声子弛豫而短暂存在时, 就可见 ${}^5\text{F}_5 - {}^5\text{I}_8$ 上转换红色发射, 反之表现出绿色发射, Yb^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺杂 $\text{Gd}_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}$ 单晶上转换发光颜色受上述两个能量转移影响表现出黄色发射。掺杂 Yb^{3+} 使 GAGG: Ho 晶体具备了吸收转换激光二极管发射出的泵浦辐射的能力, 将其用于激光二极管泵浦红外激光器上是很好的选择。Romanowski 等^[55] 通过提拉法工艺得到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Gd}_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}$ 单晶, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 能级结构见图 11。图 12 为 GAGG: Yb, Er 的吸收光谱, 由 1 500, 950, 790, 650, 524 nm 和 488 nm 为中心的吸收带组成, 这些吸收带分别对应于 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 至 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 、

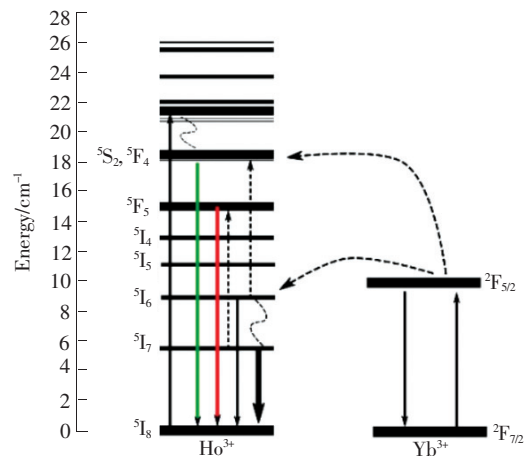


图 10 Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 离子的能级图^[54]

Fig. 10 Energy level schemes for Ho^{3+} and Yb^{3+} ions^[54]

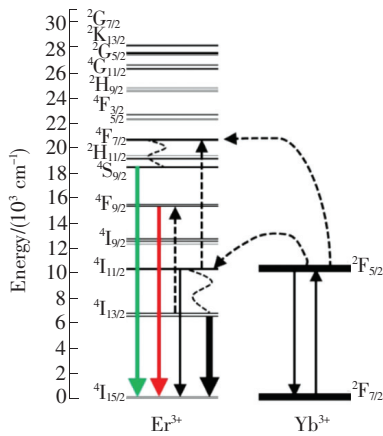


图 11 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的能级图^[55]

Fig. 11 Energy level schemes for Er³⁺ and Yb³⁺ ions^[55]

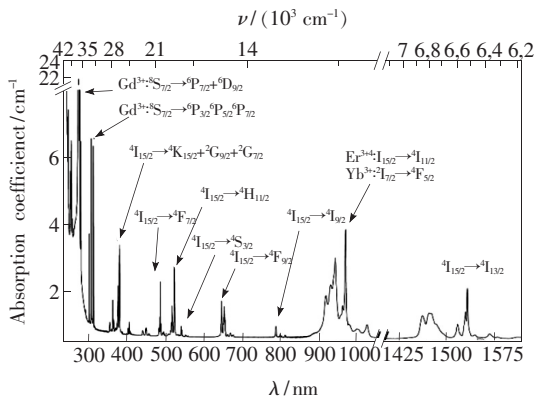


图 12 室温 (Gd_{0.945}Yb_{0.05}Er_{0.005})₃(Al, Ga)₅O₁₂ 的吸收光谱^[55]

Fig. 12 Room temperature absorption spectrum for (Gd_{0.945}-Yb_{0.05}Er_{0.005})₃(Al, Ga)₅O₁₂^[55]

⁴F_{9/2}、⁴S_{3/2}、²H_{11/2}和⁴F_{7/2}的跃迁。GAGG: Er 在940 nm 附近的 Er³⁺ 吸收带较比 GAGG: Yb, Er 要低很多,这归因于 Yb³⁺ 的²F_{7/2}→²F_{5/2}跃迁和 Er³⁺ 的⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2}跃迁的吸收带重叠, Yb³⁺→Er³⁺ 之间存在能量转移。GAGG: Yb, Er 晶体更高的吸收系数和更宽的吸收带适合于 940 ~ 980 nm 激光二极管泵浦光源。上转换过程中绿光的产生主要受²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{11/2}(Er³⁺)→²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{7/2}(Er³⁺)影响, 红色发光受²F_{5/2}(Yb³⁺) + ⁴I_{13/2}(Er³⁺)→²F_{7/2}(Yb³⁺) + ⁴F_{9/2}(Er³⁺)影响。同时 Romanowski 等^[55] 发现温度从 300 K 升到 650 K 时红色和绿色发光均减弱, 绿色发光降低得更多, 这可能是上转换发光的颜色受温度影响。这一发现指出了 GAGG: Yb, Er 晶体用于发光温度计的潜在可能。Komar 等^[56] 通过提拉法制备 Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ 晶体, 通过掺杂其他

稀土离子或不掺杂来发现点缺陷(色心、杂质)带来的影响,图 13 为 Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ 掺杂其他稀土离子制得单晶的图片。通过分析吸收光谱和 X 射线摇摆曲线(RC), 未掺杂 GAGG 晶体结晶性好、热导率高、固有缺陷密度少, 掺杂稀土离子后产生的缺陷使石榴石材料显示出不同的发光特性。李金凯等^[57] 制备了 Yb/Tm 共掺 (Gd_{1-x}Lu_x)Al₅O₁₂ 荧光粉, 研究其上转换光致发光特性。图 14 展示了能量转移机制, 在 978 nm 光激发下, Yb³⁺ 从²F_{7/2}基态能级激发到²F_{5/2}能级, 能量非辐射转移至 Tm³⁺ 并激发 Tm³⁺, 电子能量从³H₆基态转移到更高的能级, 即使 Tm³⁺ 含量低至 0.2%, 通过 Yb³⁺ 能量转移仍可见 Tm³⁺ 的强发射, 这体现了上转换发光的特有优势。将 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 含量分别保持在 5% 和 0.2%, 研究 Lu³⁺ 掺入对 ((Gd_{1-x}-Lu_x)_{0.948}Yb_{0.05}Tm_{0.002})₃Al₅O₁₂ 上转换发光的影响, 结果如图 15 所示。在 487 nm 处(¹G₄-³H₆ 跃迁)表现出强烈的蓝色带, 在 650 nm 处(¹G₄-³F₄ 跃迁)呈现较弱的红色带。将 Lu 含量提高至 50%

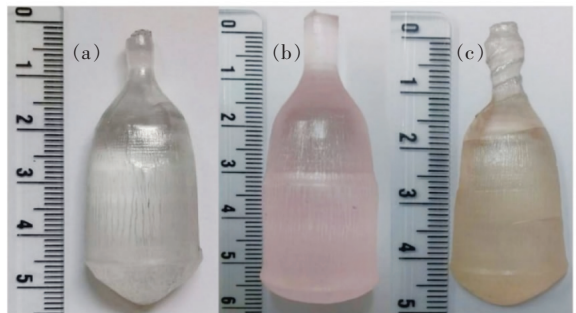


图 13 GAGG: Yb(a)、GAGG: Er(b)和 GAGG: Ho(c)的晶体图片^[56]。

Fig. 13 Photographs of typical as-grown crystals. Actually shown GAGG: Yb (a), GAGG: Er(b) and GAGG: Ho(c)^[56].

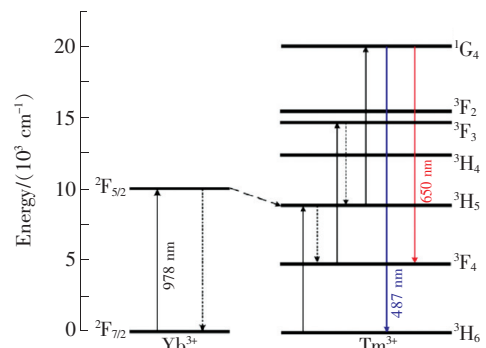


图 14 Yb³⁺ 与 Tm³⁺ 上转换发光机制^[57]

Fig. 14 Energy level schemes for Yb³⁺ and Tm³⁺ ions^[57]

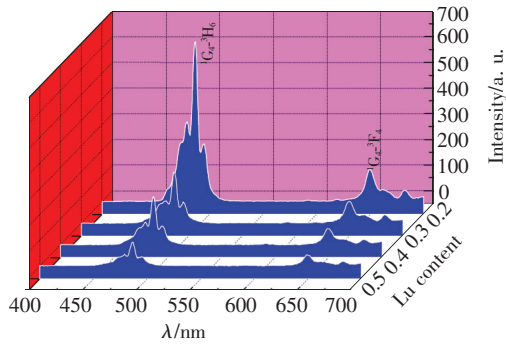


图 15 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{AG}:\text{Yb},\text{Tm}$ 上转换发光光谱^[57]

Fig. 15 Up-conversion spectra of the $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{AG}:\text{Yb},\text{Tm}$ phosphors^[57]

时,发射光位置不变,但上转换发光强度降低。这可能是 Tm^{3+} 引入改变了晶体场环境,高浓度 Lu^{3+} 将引起石榴石晶格的收缩,因此在稳定石榴石结构的前提下应减少 Lu 含量来提高发光效率。

对 GdAG 基上转换发光材料的研究展现了其在激光器、温度传感器上的潜在应用,凭借特殊的反斯托克斯发光过程,被近红外激发的机制可以基本消除生物自身荧光产生的干扰。通过设法消除生物毒性和亲水性差等问题,GdAG 基上转换发光材料在荧光成像、生物医学领域有着重要研究价值,可以发挥重大作用。

5 GdAG 单晶、薄膜和陶瓷闪烁体

随着光电子技术的发展,一些新型医学成像技术如 X 射线计算机断层扫描、多模态生物成像技术就是闪烁体和光电探测器相结合的产物,这对闪烁体的性能提出了更高的要求。高性能闪烁体不仅需要较高的吸收转换能力,还需要较高的理论密度和高辐照硬度^[58]。

$\text{NaI}:\text{Tl}$ 和 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 是常见的单晶闪烁材料,但存在稳定性差、响应慢等问题。 ZnWO_4 和 CdWO_4 光产率低、可加工性差,因此需要开发新的闪烁材料。GdAG 基发光材料凭借高理论密度、高原子序数、易掺杂稀土元素等优点,是高性能闪烁材料的有力竞争者。Kamada 等^[59]通过微下拉法(Micropulling down, $\mu\text{-PD}$)制备了 $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ 多组分石榴石单晶,并研究了其结构和闪烁性能,如图 16 所示,所得样品为直径 2~3 mm、长度 10~30 mm 的黄色透明状晶体。图 17 为 $\text{Gd}_2\text{Y}_1\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的吸收光谱,结果显示 Ga^{3+} 含量增加会导致 Ce^{3+} 位于 400~540 nm 的 $5d_1$ 激发带产生蓝移,位



图 16 微拉法生长的 $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ 单晶^[59]

Fig. 16 Photos of $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ single crystals grown by the $\mu\text{-PD}$ method^[59]

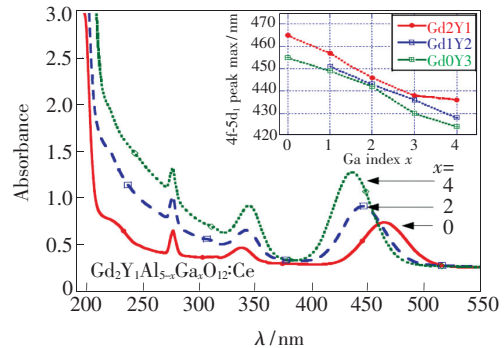


图 17 $\text{Gd}_2\text{Y}_1\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 单晶吸收光谱,插图为所有样品 $\text{Ce}^{3+} 4f-5d_1$ 吸收峰最大值位置^[59]。

Fig. 17 Absorption spectra of $\text{Gd}_2\text{Y}_1\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystals. In the inset, the position of $4f-5d_1$ absorption maxima of Ce^{3+} center is provided for all the sample sets^[59].

于 320~370 nm 的 $5d_2$ 激发带产生红移。研究结果表明 Ga^{3+} 含量增加会导致晶体场分裂减弱,引起 $5d_2$ 激发带向低能量方向移动, $5d_1$ 激发带向高能量方向移动。已知的是石榴石晶格中 Gd^{3+} 等大离子半径元素会增加晶体场分裂,这说明确定石榴石基质中 Gd^{3+} 和 Ga^{3+} 的含量和比例是优化 GAGG 性能的关键。组分为 $\text{Y}_1\text{Gd}_2\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的晶体光产额达 4.4×10^8 lx/MeV,闪烁衰减值为 62 ns,具有比 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 更优异的光学性能。在此基础上,Kamada 等^[60]制备的 GAGG:Ce 晶体光产额达到 4.6×10^8 lx/MeV,是被广泛使用的 $\text{LYSO}:\text{Ce}$ 闪烁晶体光产额的 1.4 倍。GAGG:Ce 闪烁晶体闪烁体具有高光产额、高密度、快衰减等特性^[61],可广泛应

用于辐射监测和医学成像等领域。Shunsuke 等^[62]通过 Czochralski 法制备了 $\text{Gd}_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($0 < x < 1$) 单晶, 并选取 $x = 0.5$ 和 $x = 0.6$ 进行研究。图 18 所示为 1 英寸单晶, 其中 $x = 0.5$ 的晶体整体由单相组成; 而 $x = 0.6$ 的晶体质地不均一, 头部不透明, 经检测为钙钛矿相。因此, Shunsuke 等选取 $x = 0.5$ 的 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 晶体进行研究并测得 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 晶体光产额达 $(5.8 \pm 0.3) \times 10^8$ lx/MeV, 相比 Kamada 等的研究光产额进一步提升。透过率达到 70% 以上, 但闪烁衰减时间在 140 ~ 200 ns 波动, 这可能与晶体中的缺陷和氧空位有关。采用退火处理是可行性方法之一, 稳定衰减时间后可实现将 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 晶体应用于医学成像和辐射监测等领域。

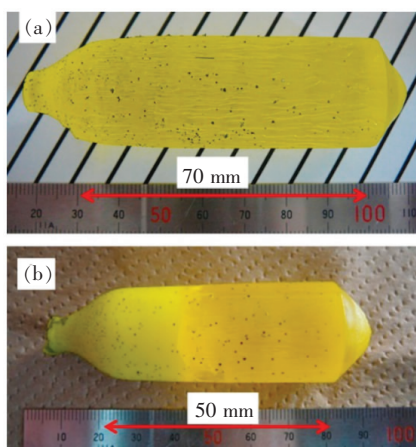


图 18 1 英寸 $(\text{Ce}_{0.01}, \text{Gd}_{0.99})_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}$ 单晶。(a) $x = 0.5$; (b) $x = 0.6$ ^[62]。

Fig. 18 View of 1-in. $(\text{Ce}_{0.01}, \text{Gd}_{0.99})_3(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_5\text{O}_{12}$ crystals, where $x = 0.5$ (a) and $x = 0.6$ (b)^[62].

近年来, 同步辐射器和微成像技术的发展对石榴石薄膜材料提出了新的性能要求。Zorenko 等^[63]报道了采用液相外延法制备不同组分的 $(\text{Gd}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 单晶薄膜性能。图 19 所示为制备的单晶薄膜闪烁体光学照片, 薄膜通过液相外延法在 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$ (GAGG) 基底上生长, 中间为 $\text{Gd}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_{2.25}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (BaO) 单晶薄膜在 350 nm 激光照射下发射出的绿黄光。制备出的 $(\text{Gd}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 单晶薄膜光产额达到同样条件制备的 LuAG: Ce 单晶薄膜的 1.6 倍, 这归因于 Ga^{3+} 和 Lu^{3+} 的共掺改变了带隙值和 Ce^{3+} 晶体场, 使 $\text{Gd}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的能量转移过程效率大大提高, 具有更快的闪烁衰

减特性, 发光效率大大提高, 成为极具潜力的闪烁体材料。Zorenko 等^[64]采用液相外延法, 成功地在 YAG 基底上生长出高质量 $(\text{Lu}_{3-x}\text{Gd}_x)\text{AG}:\text{Ce}$ 单晶薄膜 (Single crystalline films), 如图 20 所示。他们认为 GdAG 不能通过 Czochralski 或其他高温生长方法制备出来, 这也是 GdAG 单晶材料鲜有报道的重要原因。Bok 等^[65]通过液相外延技术在 YGG ($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 衬底上制备出高质量的 GAGG: Ce 单晶膜, 为了证明 GAGG: Ce 单晶膜质量, 与 SEM (Scanning electron microscope) 中常用的闪烁体 YAG: Ce、YAP: Ce 单晶进行了比较。结果表明, GAGG: Ce 单晶膜具有出色的发光效率, 并具有快闪烁衰减特性 (50 ns)。将制备的 GAGG: Ce 单晶薄膜集成在 SEM 电子检测器上, 图像质量得到有效提升, 外延石榴石薄膜可用于 SEM 成像。

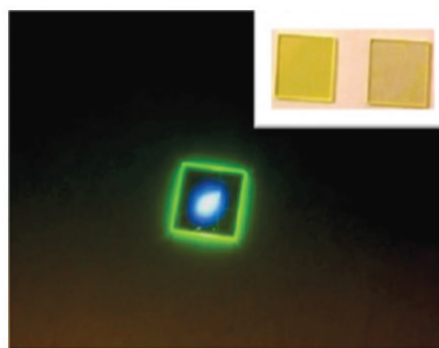


图 19 $\text{Gd}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_{2.25}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (PbO) (内嵌图左) 和 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.35}\text{Ga}_{2.65}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (BaO) (内嵌图右) 的光学照片^[63]。

Fig. 19 Image of $\text{Gd}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_{2.25}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (PbO) (inset, left) and $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.35}\text{Ga}_{2.65}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (BaO) (inset, right) SCF scintillators optical photo^[63]

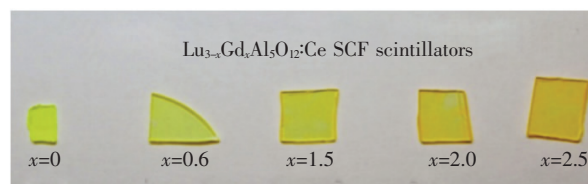


图 20 YAG 基底上液相外延法生长的 $\text{Lu}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 单晶薄膜^[64]。

Fig. 20 Set of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ SCFs with different x values grown by LPE method onto YAG substrates^[64]

除了单晶和薄膜, 石榴石闪烁陶瓷因具有掺杂浓度高、光学性能优异等特点而得到积极开发。陶瓷闪烁体的透明度至关重要, 因为必须将闪烁

光有效地传输到光电探测器中,散射和吸收都可能降低陶瓷闪烁体材料的透明度,而多组分石榴石的立方晶体结构有利于制备高透明闪烁陶瓷^[66]。Chen 等^[67]用固相反应法制备了高透明 $(\text{Ce},\text{Gd})_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷,如图 21 所示。他们发现,在掺杂 0.045% 的 ZrO_2 时可以有效抑制晶粒长大,减少气孔率,得到透过率达到 73% 的透明陶瓷,接近单晶 76% 的透过率,实现了低成本制备高透明石榴石陶瓷。Jian 等^[68]制备了 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺 $\text{Gd}_3\text{Al}_5-x\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 透明陶瓷,其持续辐射亮度约为 GGG:Cr 样品的 25 倍,比广泛使用的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 红色荧光粉高 6 倍,且以 730 nm 为中心的宽带持续性发射具有较强的穿透能力(见图 22),在生物成像领域可以得到很好的应用。Takayuki 等^[69]对比了 GAGG:Ce 单晶和陶瓷的闪烁性能,通过切割抛光制得 1 mm 单晶和陶瓷片,两者的量子产率均为 89%,光产额分别为 4.6×10^8 lx/MeV 和 7.0×10^8 lx/MeV,PL 衰减时间分别为 90 ns 和 194 ns,陶瓷在光产额上远超单晶,这可能与样品厚度、 Ce^{3+} 含量和散射效应等因素有关,Omidvari 等^[70]通过理论计算得出石榴石闪烁晶体的理论光产额可达 6.0×10^8 lx/MeV。GAGG:Ce

陶瓷具有和单晶相似的物理化学性质和激光性能,但生产周期短、成本低,可替代单晶应用于固体激光器。刘永福等^[71]通过真空烧结法制备了 $\text{Gd}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}$ 透明陶瓷,通过单个 GAGG:Ce 陶瓷片实现了暖光照明,见图 23。所有样品均表现出良好的可见光透过性。随着 Ce^{3+} 离子浓度的增加,样品逐渐转变为橙黄色,使用 2 W 的蓝光 LD(Laser diode)照射陶瓷片,可获得色温为 3 053 K 的暖白光。GAGG:Ce 透明陶瓷有望在高功率激光驱动照明领域得到应用。

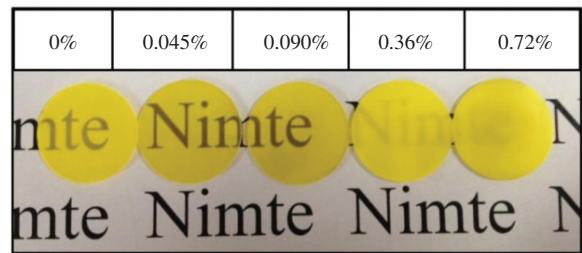


图 21 1 650 °C 氧气气氛中烧结 10 h 得到的不同含量 ZrO_2 掺杂 GAGG:Ce 陶瓷^[67]

Fig. 21 Photographs of GAGG:Ce ceramics with different ZrO_2 doping concentration sintered at 1 650 °C for 10 h in oxygen atmosphere^[67]

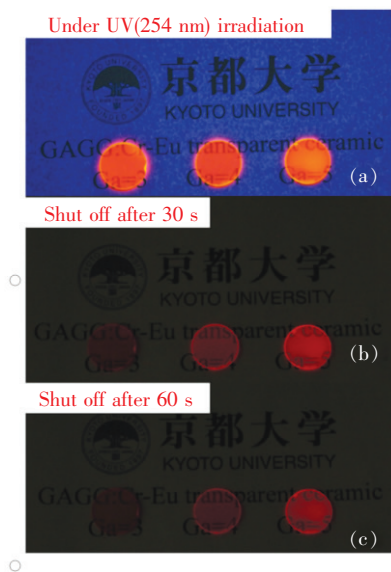
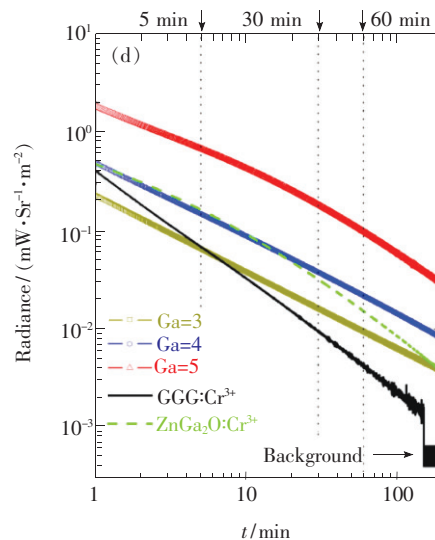


图 22 不同 Ga^{3+} 含量的 GAGG: $\text{Cr}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷(1 mm 厚度)图片。(a)在紫外线(254 nm)照射下(相机曝光 0.05 s);(b)停止紫外线照射后 30 s(相机曝光 10 s);(c)停止紫外线照射后 60 s(相机曝光 10 s);(d)不同的 GAGG: $\text{Cr}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 透明陶瓷荧光粉的持续衰减曲线^[68]。

Fig. 22 Photographs of the GAGG: $\text{Cr}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ transparent ceramics (thickness of 1 mm) with different Ga^{3+} contents. (a) Under UV(254 nm) lamp(exposure of camera:0.05 s) and 30 s(b), 60 s(c) after ceasing UV illumination(exposure of camera:10 s), respectively. (d) Persistent decay curves of the GAGG: $\text{Cr}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ transparent ceramic phosphors with different Ga^{3+} contents^[68].



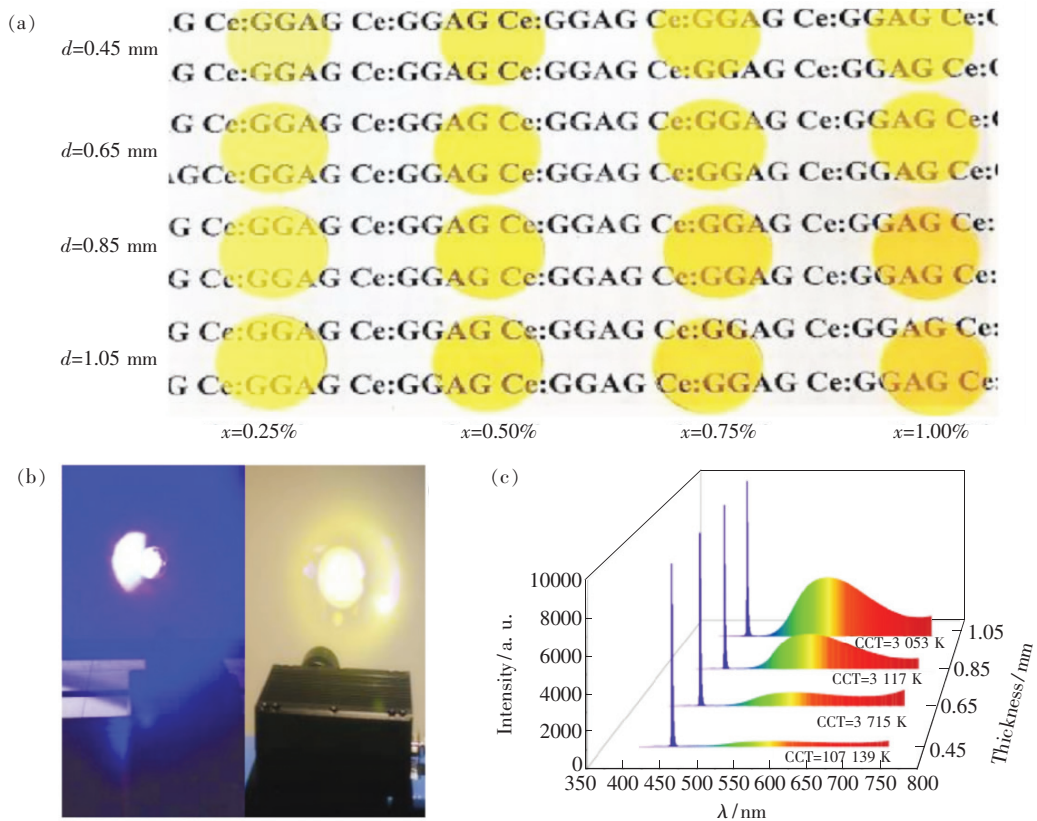


图 23 (a)不同厚度和不同掺杂浓度的 GGAG: Ce 陶瓷实物图; (b)2 W 的蓝色激光照明器和蓝色激光照明器激发荧光陶瓷的实物图; (c)激光照射下不同厚度的 GAGG: Ce 荧光陶瓷的发射谱。

Fig. 23 (a) Photographs of GAGG: $x\text{Ce}^{3+}$ TCs. (b) Images of a 445 nm blue LD with 2 W (left) and a prototype white LDs combining the blue LD and the GAGG: 0.75% Ce^{3+} ($d = 1.05$ mm) in operation (right). (c) EL spectra of prototype white LDs.

6 结论与展望

石榴石结构发光材料凭借高机械稳定性、高量子效率和高硬度等特点得到了广泛研究,其中 YAG: Ce 已商业化应用。但基于 YAG: Ce 的白光 LED 显色指数较低、色温偏高,同时 YAG 密度低,对高能射线截止本领低。GdAG 基发光材料可以很好地解决这些问题。GdAG 中 Gd^{3+} 半充满 4f 层产生稳定的 $^8\text{S}_{7/2}$ 基态,使其非常适宜作为发光基质材料。 Gd^{3+} 特征发射峰与一些稀土离子的吸收带重叠,可以作为敏化剂,增强发光。 Gd^{3+} 替换 Y^{3+} 导致 Ce^{3+} 5d 能级晶体场劈裂效应增强,发光向长波方向移动,能有效地增强显色效果。GdAG 密度高,有效原子序数大,GdAG 对高能射线也具有更高的截止能力。GdAG 基发光材料优异的性能使其在固态照明、射线探测和高性能医学显微成像 (Micro-imaging techniques) 等领域具有广阔应用前景。

本文综述了 GdAG 基发光材料在晶格稳定化、下转换发光、上转换发光等方面的研究进展,并探讨了 GdAG 基单晶、薄膜和陶瓷的制备和性能,为 GdAG 基发光材料的研究和应用进一步奠定了基础。

过去对 GdAG 基发光材料研究不够充分,这是因为高温煅烧时 GdAG 会分解。近年的研究显示引入 Y、Lu、Tb、Ga 等元素可以稳定 GdAG 晶格,并产生新的发射特性,制备的 GdAG 基荧光材料具有良好的发光效率和显色指数,GAGG 闪烁材料显示出高光产额、快衰减、高辐照硬度等特性。最近有研究显示 GdAG 在光动力治疗领域取得了研究进展,其在生物活体成像、癌症治疗等领域的应用前景值得关注。此外,GAGG 透明陶瓷展示出极佳的光学透过性和发光性能,适用于固体激光和高功率激光照明等领域。

随着晶格稳定化研究的深入,GdAG 基单晶的生长技术将得到进一步发展,GdAG 基单晶的研究和应用会蓬勃发展,前景可期。

参 考 文 献:

- [1] 陈积阳,施鹰,冯涛,等. 闪烁陶瓷及其在医学 X-CT 上的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2004,32(7):868-872.
CHEN J Y, SHI Y, FENG T, *et al.*. Scintillation ceramics and their application on medical X-CT [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2004,32(7):868-872. (in Chinese)
- [2] FENG X Q. Anti-site defects in YAG and LuAG crystals [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2010,25(8):785-794.
- [3] GEUSIC J E, MARCOS H M, VAN UITERT L G. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964,4(10):182-184.
- [4] 汪超,任国浩. 石榴石系列闪烁晶体的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2015,43(7):882-891.
WANG C, REN G H. Recent studies on garnet scintillation crystals [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2015,43(7):882-891. (in Chinese)
- [5] 李会利,刘学建,黄莉萍. 固相反应法制备 Ce: LuAG 透明陶瓷 [J]. 无机材料学报, 2006,21(5):1161-1166.
LI H L, LIU X J, HUANG L P. Fabrication of transparent Ce: LuAG ceramics by a solid-state reaction method [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2006,21(5):1161-1166. (in Chinese)
- [6] BLASSE G, BRIL A. Investigation of some Ce^{3+} -activated phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1967,47(12):5139-5145.
- [7] BOUKERIK A, GUERBOUS L, CHELEF H, *et al.*. Preparation and characterization of bright high quality YAG: Eu^{3+} thin films grown by sol-gel dip-coating technique [J]. *Thin Solid Films*, 2019,683:74-81.
- [8] LI J G, LI X D, SUN X D, *et al.*. Monodispersed colloidal spheres for uniform Y_2O_3 : Eu^{3+} red-phosphor particles and greatly enhanced luminescence by simultaneous Gd^{3+} doping [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008,112(31):11707-11716.
- [9] LI J G, LI X D, SUN X D, *et al.*. Uniform colloidal spheres for $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ ($x=0-1$): formation mechanism, compositional impacts, and physicochemical properties of the oxides [J]. *Chem. Mat.*, 2008, 20(6):2274-2281.
- [10] LI Y H, HONG G Y. Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd_2O_3 : Eu^{3+} by combustion process [J]. *J. Lumin.*, 2007,124(2):297-301.
- [11] DENG Y, FOWLKES J D, FITZ-GERALD J M, *et al.*. Combinatorial thin film synthesis of Gd-doped $Y_3Al_5O_{12}$ ultraviolet emitting materials [J]. *Appl. Phys. A*, 2005,80(4):787-789.
- [12] DENG Y, FOWLKES J D, RACK P D, *et al.*. Thin film RF magnetron sputtering of gadolinium-doped yttrium aluminum garnet ultraviolet emitting materials [J]. *Opt. Mater.*, 2006,29(2-3):183-191.
- [13] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, *et al.*. Preparation of transparent Ce^{3+} : GdYAG ceramics phosphors for white LED [J]. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2011,18:102005.
- [14] KUČERA M, NIKL M, HANUŠ M, *et al.*. Gd^{3+} to Ce^{3+} energy transfer in multi-component GdLuAG and GdYAG garnet scintillators [J]. *Phys. Status Solidi R. Res. Lett.*, 2013,7(8):571-574.
- [15] MIZUNO M, YAMADA T, NOGUCHI T. Phase diagrams of the systems Al_2O_3 - Eu_2O_3 and Al_2O_3 - Gd_2O_3 at high temperatures [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1977,85(11):543-548.
- [16] MIZUNO M, YAMADA T. Phase diagram of the system Ga_2O_3 - Sm_2O_3 at high temperatures [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1989,97(1131):1334-1338.
- [17] MIZUNO M, YAMADA T, NOGUCHI T. Phase diagram of the system Al_2O_3 - Dy_2O_3 at high temperatures [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1979,86(8):360-364.
- [18] SHISHIDO T, OKAMURA K, YAJIMA S. $Gd_3Al_5O_{12}$ phase obtained by crystallization of amorphous $Gd_2O_3 \cdot 5/3Al_2O_3$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978,61(7-8):373-375.
- [19] LI J K, LI J G, ZHANG Z J, *et al.*. Gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$): crystal structure stabilization via lutetium doping and properties of the $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ solid solutions ($x=0-0.5$) [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012,95(3):931-936.
- [20] CHAUDHURY S, PARIDA S C, PILLAI K, *et al.*. High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on $GdAlO_3$, $Gd_3Al_5O_{12}$ and $Gd_4Al_2O_9$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2007,180(8):2393-2399.
- [21] XIA Z G, MEIJERINK A. Ce^{3+} -doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017,46(1):275-299.

- [22] WANG W Z, LI J K, TENG X, *et al.*. Luminescence properties of Y^{3+} stabilized $Gd_3Al_5O_{12}: Tb^{3+}/Ce^{3+}$ phosphors with yellow light-emitting for warm white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202:176-185.
- [23] NAZAROV M, NOH D Y, SOHN J, *et al.*. Influence of additional Eu^{3+} coactivator on the luminescence properties of $Tb_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}, Eu^{3+}$ [J]. *Opt. Mater.*, 2008, 30(9):1387-1392.
- [24] ZORENKO Y, GORBENKO V, VOZNYAK T, *et al.*. Luminescence and $Tb^{3+}-Ce^{3+}-Eu^{3+}$ ion energy transfer in single-crystalline films of $Tb_3Al_5O_{12}: Ce, Eu$ garnet [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(4):652-660.
- [25] LI J K, LI J G, WU X L, *et al.*. Crystal structure stabilization of gadolinium aluminum garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$) and photoluminescence properties [J]. *Key Eng. Mater.*, 2013, 544:245-251.
- [26] CHIANG C C, TSAI M S, HON M H. Preparation of cerium-activated GAG phosphor powders influence of co-doping on crystallinity and luminescent properties [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(10):J326-J329.
- [27] 苑航, 陈宇潇, 王英杰, 等. 无机闪烁体钆镓铝石榴石(GAGG)的性能研究及应用 [J]. 现代工业经济和信息化, 2018, 8(11):24-26.
- YUAN H, CHEN Y X, WANG Y J, *et al.*. Inorganic scintillator gadolinium gallium aluminum garnet(GAGG)'s performance research and application [J]. *Mod. Ind. Econ. Inform.*, 2018, 8(11):24-26. (in Chinese)
- [28] OGIEGIO J M, KATELNIKOVAS A, ZYCH A, *et al.*. Luminescence and luminescence quenching in $Gd_3(Ga, Al)_5O_{12}$ scintillators doped with Ce^{3+} [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(12):2479-2484.
- [29] CAO Q, HE L N, FENG X J, *et al.*. Effect of annealing on the structural and optical properties of $\beta-Ga_2O_3$ films prepared on gadolinium gallium garnet (110) by MOCVD [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(1):830-835.
- [30] PIAO R Q, XU Q, ZHANG Z B, *et al.*. A study on ratiometric thermometry based on upconversion emissions of erbium ions in gadolinium gallium garnet single-crystal [J]. *J. Lumin.*, 2018, 204:116-121.
- [31] RONDA C. Luminescent materials with quantum efficiency larger than 1, status and prospects [J]. *J. Lumin.*, 2002, 100(1-4):301-305.
- [32] LI J G, SAKKA Y. Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$) [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, 16(1):014902-1-18.
- [33] DORENBOS P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2000, 91(3-4):155-176.
- [34] WU J L, GUNDIAH G, CHEETHAM A K. Structure-property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 441(4-6):250-254.
- [35] DOTSENKO V P, BEREZOVSKAYA I V, VOLOSHINOVSKII A S, *et al.*. Luminescence properties and electronic structure of Ce^{3+} -doped gadolinium aluminum garnet [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2015, 64:151-155.
- [36] BACHMANN V M. *Studies on Luminescence and Quenching Mechanisms in Phosphors for Light Emitting Diodes* [D]. Netherlands: Utrecht University, 2007.
- [37] JOSHI C, YADAV P, MOHARIL S V. Improved white light emitting diode characteristics by coating GdAG: Ce phosphor [J]. *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 2014, 15(2):69-72.
- [38] LI J K, LI J G, LIU S H, *et al.*. The development of Ce^{3+} -activated (Gd, Lu) $_3Al_5O_{12}$ garnet solid solutions as efficient yellow-emitting phosphors [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, 14(5):054201-1-9.
- [39] JAIN A, KOYANI R, MUÑOZ C, *et al.*. Blue light triggered generation of reactive oxygen species from silica coated $Gd_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ nanoparticles loaded with rose Bengal [J]. *Data Brief*, 2018, 20:1023-1028.
- [40] JAIN A, KOYANI R, MUÑOZ C, *et al.*. Magnetic-luminescent cerium-doped gadolinium aluminum garnet nanoparticles for simultaneous imaging and photodynamic therapy of cancer cells [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 526:220-229.
- [41] CASTILLO R R, VALLET-REGÍ M. Functional mesoporous silica nanocomposites: biomedical applications and biosafety [J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, 20(4):929-1-30.
- [42] DENG Z H, CHEN J, LIU Z G, *et al.*. Structure, chemical state and luminescent properties of Ce, Gd: YAG transparent ceramic for flip-chip white LED application [J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2018, 37(6):948-954.
- [43] LI M J, WU Y C, YEN F S, *et al.*. Influence of ionic mobility on the phase transformation route in $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) stoichiometry [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31(12):2099-2106.
- [44] XIAO W G, LIU X F, ZHANG J H, *et al.*. Realizing visible light excitation of Tb^{3+} via highly efficient energy transfer from

- Ce³⁺ for LED-based applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019,7(9):1801677.
- [45] HERNÁNDEZ-ADAME L, MÉNDEZ-BLAS A, RUIZ-GARCÍA J, *et al.*. Synthesis, characterization, and photoluminescence properties of Gd: Tb oxysulfide colloidal particles [J]. *Chem. Eng. J.*, 2014,258:136-145.
- [46] TENG X, LI J K, DUAN G B, *et al.*. Development of Tb³⁺ activated gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) as highly efficient green-emitting phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2016,179:165-170.
- [47] GUO K, HUANG M L, CHEN H H, *et al.*. Comparative study on photoluminescence of amorphous and nano-crystalline YAG: Tb phosphors prepared by a combustion method [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012,358(1):88-92.
- [48] PARK J Y, JUNG H C, RAJU G S R, *et al.*. Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb³⁺-doped gadolinium aluminum garnet [J]. *J. Lumin.*, 2010,130(3):478-482.
- [49] Hertle E, Chepyga L, Batentschuk M, *et al.*. Influence of codoping on the luminescence properties of YAG: Dy for high temperature phosphor thermometry [J]. *J. Lumin.*, 2017,182:200-207.
- [50] ISHIWADA N, FUJII E, YOKOMORI T. Evaluation of Dy-doped phosphors (YAG: Dy, Al₂O₃: Dy, and Y₂SiO₅: Dy) as thermographic phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2018,196:492-497.
- [51] HASHEMI A, VETTER A, JOVICIC G, *et al.*. Temperature measurements using YAG: Dy and YAG: Sm under diode laser excitation (405 nm) [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2015,26(7):075202.
- [52] LI J K, LI J G, LIU S H, *et al.*. Greatly enhanced Dy³⁺ emission *via* efficient energy transfer in gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) stabilized with Lu³⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1(45):7614-7622.
- [53] HERTLE E E, CHEPYGA L, OSVET A, *et al.*. (Gd, Lu)AlO₃: Dy³⁺ and (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂: Dy³⁺ as high-temperature thermographic phosphors [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2019,30(3):034001.
- [54] RYBA-ROMANOWSKI W, KOMAR J, NIEDŹWIEDZKI T, *et al.*. Excited state relaxation dynamics and up-conversion phenomena in Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ single crystals co-doped with holmium and ytterbium [J]. *J. Lumin.*, 2016,656:573-580.
- [55] NIEDŹWIEDZKI T, RYBA-ROMANOWSKI W, KOMAR J, *et al.*. Excited state relaxation dynamics and up-conversion phenomena in Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ single crystals co-doped with erbium and ytterbium [J]. *J. Lumin.*, 2016,177:219-227.
- [56] KOMAR J, SOLARZ P, JEZOWSKI A, *et al.*. Investigation of intrinsic and extrinsic defects in solid solution Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ crystals grown by the Czochralski method [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016,688:96-103.
- [57] LI J K, LI J G, LI J, *et al.*. Photoluminescent properties of new up-conversion phosphors of Yb/Tm co-doped (Gd_{1-x}-Lu_x)₃Al₅O₁₂ (x = 0.1 - 0.5) garnet solid solutions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014,582:623-627.
- [58] BOHACEK P, KRASNIKOV A, KUČERA M, *et al.*. Defects creation in the undoped Gd₃(Ga, Al)₅O₁₂ single crystals and Ce³⁺-doped Gd₃(Ga, Al)₅O₁₂ single crystals and epitaxial films under irradiation in the Gd³⁺-related absorption bands [J]. *Opt. Mater.*, 2019,88:601-605.
- [59] KAMADA K, YANAGIDA T, PEJCHAL J, *et al.*. Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped (Y, Gd)₃(Ga, Al)₅O₁₂ multicomponent garnet compounds [J]. *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 2011,44(50):505104.
- [60] FERRI A, GOLLA A, SERRA N, *et al.*. Performance of FBK high-density SiPM technology coupled to Ce:LYSO and Ce:GAGG for TOF-PET [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2014,59(4):869-880.
- [61] KAMADA K, YANAGIDA T, PEJCHAL J, *et al.*. Crystal growth and scintillation properties of Ce doped Gd₃(Ga, Al)₅O₁₂ single crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2012,59(5):2112-2115.
- [62] KUROSAWA S, SHOJI Y, YOKOTA Y, *et al.*. Czochralski growth of Gd₃(Al_{5-x}Ga_x)O₁₂ (GAGG) single crystals and their scintillation properties [J]. *J. Cryst. Growth*, 2014,393:134-137.
- [63] ZORENKO Y, GORBENKO V, ZORENKO T, *et al.*. High-performance Ce-doped multicomponent garnet single crystalline film scintillators [J]. *Phys. Status Solidi R. Res. Lett.*, 2015,9(8):489-493.
- [64] ZORENKO Y, GORBENKO V, VASYLKIV J, *et al.*. Growth and luminescent properties of scintillators based on the single crystalline films of Lu_{3-x}Gd_xAl₅O₁₂: Ce garnet [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2015,64:355-363.
- [65] BOK J, LALINSKÝ O, HANUŠ M, *et al.*. GAGG: Ce single crystalline films; new perspective scintillators for electron detection in SEM [J]. *Ultramicroscopy*, 2016,163:1-5.
- [66] LI J, SAHI S, GROZA M, *et al.*. Optical and scintillation properties of Ce³⁺-doped LuAG and YAG transparent ceramics:

- a comparative study [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017,100(1):150-156.
- [67] CHEN X Q, QIN H M, ZHANG Y, *et al.*. Highly transparent ZrO₂-doped (Ce, Gd)₃Al₃Ga₂O₁₂ ceramics prepared *via* oxygen sintering [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015,35(14):3879-3883.
- [68] XU J, UEDA J, TANABE S. Design of deep-red persistent phosphors of Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂: Cr³⁺ transparent ceramics sensitized by Eu³⁺ as an electron trap using conduction band engineering [J]. *Opt. Mater. Express*, 2015,5(5):963-968.
- [69] YANAGIDA T, KAMADA K, FUJIMOTO Y, *et al.*. Comparative study of ceramic and single crystal Ce: GAGG scintillator [J]. *Opt. Mater.*, 2013,35(12):2480-2485.
- [70] OMIDVARI N, SHARMA R, GANKA T R, *et al.*. Characterization of 1.2 × 1.2 mm² silicon photomultipliers with Ce: LY-SO, Ce: GAGG, and Pr: LuAG scintillation crystals as detector modules for positron emission tomography [J]. *J. Instrum.*, 2017,12(4):P04012.
- [71] LIU S, SUN P, LIU Y F, *et al.*. Warm white light with a high color-rendering index from a single Gd₃Al₄GaO₁₂: Ce³⁺ transparent ceramic for high-power LEDs and LDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019,11(2):2130-2139.



薛秉国(1996 -),男,湖南株洲人,硕士研究生,2018年于江苏科技大学获得学士学位,主要从事闪烁薄膜的研究。

E-mail: 1800558@stu.neu.edu.cn



刘绍宏(1981 -),男,湖北十堰人,博士,副教授,2010年于东北大学获得博士学位,主要从事光功能材料的研究。

E-mail: liush@smm.neu.edu.cn