



微量MgO掺杂对GAGG:Ce晶体光学和闪烁性能的影响

祁强, 孟猛, 丁栋舟, 赵书文, 施俊杰, 任国浩

引用本文:

祁强, 孟猛, 丁栋舟, 等. 微量MgO掺杂对GAGG:Ce晶体光学和闪烁性能的影响[J]. *发光学报*, 2021, 42(1): 28–36.

QI Qiang, MENG Meng, DING Dong-zhou, et al. Effects of Trace MgO Addition on Optical and Scintillation Properties of GAGG:Ce Crystal[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(1): 28–36.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200331>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ce³⁺和 Tb³⁺掺杂钷-钡-硅酸盐闪烁玻璃的发光性能

Luminescence Properties of Ce³⁺ + and Tb³⁺ Doped Gd–Ba–silicate Scintillating Glass

发光学报. 2017, 38(1): 37–44 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173801.0037>

共沉淀法制备Ce、Pr共掺杂GAGG粉体及发光特性

Preparation of Co-doped Ce,Pr:GAGG Powder by Chemical Co-precipitation Method and Luminescence Properties

发光学报. 2019, 40(2): 137–142 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194002.0137>

12CaO · 7Al₂O₃:Ce³⁺透明陶瓷的制备及其闪烁特性研究

Synthesis and Scintillation Properties of 12CaO · 7Al₂O₃:Ce³⁺ Transparent Ceramics

发光学报. 2015(10): 1101–1105 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153610.1101>

CeYAG透明陶瓷的制备及性能研究

Preparation and Properties of CeYAG Transparent Ceramics

发光学报. 2016, 37(6): 650–654 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0650>

稀土离子(Eu³⁺, Tb³⁺, Ce³⁺)掺杂ZnAl₂O₄/SiO₂微晶玻璃的制备与发光性能

Preparation and Luminescence Properties of ZnAl₂O₄/SiO₂ : RE³⁺ (RE =Eu, Tb, Ce) Glass Ceramics by Sol-gel Method

发光学报. 2015, 36(4): 400–407 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153604.0400>

文章编号: 1000-7032(2021)01-0028-09

微量 MgO 掺杂对 GAGG: Ce 晶体光学和闪烁性能的影响

祁 强^{1,2,3}, 孟 猛^{2,3,4}, 丁栋舟^{2,3*}, 赵书文^{2,3}, 施俊杰^{2,3,5}, 任国浩^{2,3,5}

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899;
3. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 4. 南京航空航天大学 航天学院, 江苏 南京 210016;
5. 中国科学院 海西创新研究院, 福建 福州 350002)

摘要: 共掺杂离子是优化晶体闪烁性能的重要手段之一, 本文采用提拉法生长了 GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, 0.1% Mg 晶体。通过测试硬度、透过率、X 射线激发发射 (XEL) 谱和符合时间分辨率等方法研究了微量 MgO 掺杂对 GAGG: Ce 光学及闪烁性能的影响。GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, Mg 的维氏硬度平均值分别为 1 430 kg/mm² 和 1 420.4 kg/mm², 表明 Mg²⁺ 的掺杂几乎没有对 GAGG: Ce 的硬度产生影响。XEL 谱结果表明, 共掺杂 Mg²⁺ 后 GAGG: Ce 晶体的发光峰值波长约为 540 nm, 但 5d₁ → ²F_{5/2} 及 5d₁ → ²F_{7/2} 发射峰红移了 12 ~ 24 nm, Mg²⁺ 的引入可能改变了 Ce³⁺ 的 5d₁ 激发态向 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 跃迁几率分布。通过共掺杂 Mg²⁺, 发现尽管光产额由 5.8 × 10⁸ lx/MeV (58 000 ph/MeV) 降低为 4.15 × 10⁸ lx/MeV (41 500 ph/MeV), 但 GAGG: Ce, Mg 符合时间分辨率得到了显著改善, 达 146 ps。此外, 比较不同尺寸样品的光产额, 发现 GAGG: Ce, Mg 对闪烁发光的自吸收程度小于 GAGG: Ce。以上结果表明, 微量 MgO 掺杂是优化 GAGG: Ce 晶体闪烁性能的有效途径。

关键词: 镓铝酸钆石榴石; 共掺杂; 光产额; 时间分辨率; 闪烁性能

中图分类号: O782 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200331

Effects of Trace MgO Addition on Optical and Scintillation Properties of GAGG: Ce Crystal

QI Qiang^{1,2,3}, MENG Meng^{2,3,4}, DING Dong-zhou^{2,3*},
ZHAO Shu-wen^{2,3}, SHI Jun-jie^{2,3,5}, REN Guo-hao^{2,3,5}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;
3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. College of Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
5. Fujian Institute of Innovation, Chinese Academy of Sciences, Fujian 350002, China)

* Corresponding Author, E-mail: dongzhou_ding@mail.sic.ac.cn

Abstract: Ions' co-doping is one of the important means to optimize crystals' scintillation properties. In this work, GAGG: Ce and GAGG: Ce, 0.1% Mg crystals were grown by Czochralski method. The effects of trace MgO on the optical and scintillation properties of GAGG: Ce were studied by measuring hardness, transmittance, X-ray excited luminescence (XEL) spectrum and time resolution. The average Vickers hardness of GAGG: Ce and GAGG: Ce, Mg is 1 430 kg/mm² and 1 420.4 kg/mm²

收稿日期: 2020-11-02; 修订日期: 2020-11-23

基金项目: 国家自然科学基金 (61675095); “中国科学院关键技术人才”项目 (Y74YQ3130G); 中科院上海硅酸盐研究所科技创新重点项目 (Y74ZC5152G); 海西研究院自主部署项目 (FJXCXY18040202); 上海市科学技术委员会基金 (20511107400) 资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (61675095); Project of “Key Technical Talents of the Chinese Academy of Sciences” (Y74YQ3130G); Key Project of Science and Technology Innovation of Shanghai Institute of Ceramics of Chinese Academy of Sciences (Y74ZC5152G); Independent Deployment Project of Hercynian Research Institute (FJXCXY18040202); Shanghai Science and Technology Commission Foundation (20511107400)

respectively, which indicates that Mg^{2+} doping has little effect on the hardness of GAGG:Ce. Photoluminescence(PL) and XEL spectra show that the emission peak wavelength of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg crystals is ~ 540 nm. By Gaussian fitting the XEL spectrum, the emission peaks of $5d_1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ and $5d_1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ of GAGG:Ce,Mg are red-shifted 12 ~ 24 nm relative to GAGG:Ce, and the introduction of Mg^{2+} may change the transition probability distribution of Ce^{3+} from $5d_1$ excited state to $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$. The light yields of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg are 5.8×10^8 lx/MeV (58 000 ph/MeV) and 4.15×10^8 lx/MeV (41 500 ph/MeV), respectively, but the coincidence time resolution of GAGG:Ce,Mg is significantly improved, up to 146 ps. In addition, comparing the light yield of samples of different sizes, the self-absorption degree of GAGG:Ce,Mg for scintillation luminescence is less than that of GAGG:Ce. The above results indicate that trace MgO doping is an effective way to improve the scintillation performance of GAGG:Ce crystals.

Key words: gallium aluminum gadolinium garnet; co-doping; light yield; time resolution; scintillation property

1 引言

闪烁体是一种将高能射线(X射线、 γ 射线)或高能粒子(α 粒子、 β 粒子等)能量转换为紫外-可见荧光脉冲的能量转化介质,已被广泛应用于高能物理、核医学成像、安全检查、无损探伤、地质勘探和环境监测等领域^[1]。铈离子掺杂的镓铝酸钆石榴石晶体(简称 GAGG:Ce)具有光产额高(最高可达 $(7.4 \pm 0.74) \times 10^8$ lx/MeV ($(7.4 \pm 0.74) \times 10^4$ ph/MeV))^[2]、能量分辨率高、衰减快、频谱匹配能力良好、不潮解和无本底辐射等^[3]优点,已成为闪烁晶体领域的研究热点。

GAGG:Ce 单晶的生长温度高,导致对生长温度敏感的反格位缺陷的浓度高,而反格位缺陷的存在会引起光产额的降低及闪烁时间性能的恶化。通过适当的离子共掺杂取代来调整基质材料的“能隙工程”和“缺陷工程”,是目前提升石榴石晶体闪烁性能的有效方法之一^[4-5]。随着核医学成像技术的发展,为进一步提供精确飞行时间(Time of flight, TOF)信息,要求闪烁体具有快衰减和高光产额^[6]。Meng 等^[7]通过提拉法生长了 Ca 浓度为 0.1% ~ 0.4% 的 GAGG:Ce 晶体,随着 Ca 浓度的增加,衰减时间得到改善。Wang 等^[8]在 GLuGAG:Ce 陶瓷中加入 Mg^{2+} ,有效地加速了 GLuGAG:Ce 陶瓷的闪烁衰减,但以牺牲光产额为代价。目前, Kamada 等^[9]对 Mg^{2+} 共掺杂的 GAGG:Ce 开展了广泛研究,时间分辨率最快可达到 166 ps;但是,对于 Mg^{2+} 共掺杂对 GAGG:Ce 晶体透过率、自吸收及发光中心激发态的退激发跃

迁几率等尚缺乏系统的研究。国内对 GAGG:Ce, Mg 的研究则主要集中在陶瓷方面,对于晶体的研究未见报道。

GAGG:Ce 晶体中 Ce 离子的有效分凝系数低至 0.4^[10],且晶体生长时 Ga_2O_3 存在挥发^[11],组分易偏析、晶体易开裂,且生长大尺寸、高品质的晶体较难。经晶体生长工艺优化,本文生长了 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体,并着重对比分析了微量 Mg^{2+} 添加对 GAGG:Ce 晶体光学和闪烁性能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

晶体生长所用原料 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CeO_2 、 MgO 纯度均为 99.99%。将原料分别置于马弗炉中,在 800 °C 下煅烧 12 h,以去除原料中的部分杂质和水分。按化学计量式 $Ce_{0.03}Gd_{2.97}Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}$ 和 $Ce_{0.03}Mg_{0.003}Gd_{2.967}Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}$ 配料,原料混合均匀后采用冷等静压压制成块。晶体生长采用中频感应加热提拉法,所用坩埚大小为 $\phi 120$ mm \times 120 mm,中频频率约为 8 kHz。晶体生长过程中,拉速为 0.5 ~ 2 mm/h,转速为 5 ~ 13 r/min,生长气氛采用高纯的氮氧混合气体,氧气含量体积分数为 5%。晶体生长经过升温、接种、放肩、等径生长、收尾和降温过程,最终生长出 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体,晶体光学质量良好、无肉眼可见明显的宏观缺陷(图 1)。从所得晶体中切出尺寸分别为 2 mm \times 2 mm \times 3 mm、2 mm \times 2 mm \times 10 mm、10 mm \times 10 mm \times 2

mm、10 mm × 10 mm × 10 mm、30 mm × 15 mm × 10 mm 的样品,六面抛光后分别用于透过率、X 射线激发发射 (XEL) 谱、多道能谱及时间分辨率等测试。

2.2 样品表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/MAX-22550V 型 X 射线衍射仪对晶体进行物相分析,测试条件为:Cu-K α 射线,电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫面范围为 10° ~ 80°,扫描速度 5 (°)/min。采用 HVS-5Z/LCD 型数字式维氏硬度计测试样品维氏硬度,加载的压力为 0.3 kg,保持 15 s 测试。晶体透过率通过日立公司生产的 U-3900H 型紫外分光光度计进行表征,测试波长范围为 200 ~ 800 nm,扫描速度 600 nm/min,狭缝宽度 2 nm。采用 Perkin-Elmer LS55 型荧光光谱仪表征晶体的光致发光谱 (PL),激发波长为 450 nm,测试波长范围为 470 ~ 870 nm。用上海硅酸盐研究所自主搭建的 X 射线激发光谱仪测试样品的 XEL 谱,X 射线管的电压为 50 kV,电流为 20 mA。采用美国 ORTEC 公司生产的 digiBASE 型多道能谱仪对晶体光输出及能量分辨率进行表征,光电倍增管 (R878 型) 与晶体间采用空气耦合,除耦合面以外其余晶体表面包覆有反射层 (Enhanced specular reflector, ESR),采用能量为 662 keV 的 γ 射线激发 (^{137}Cs 放射源) 样品,电压为 -1 000 V,时间门宽分别为 0.75 μs 和 2.00 μs 。通过模拟衰减器连接到 CAEN 数字转换器 DT5720A 的 Hamamatsu R2059 PMT,表征晶体的光产额,采用 ^{137}Cs 作为放射源,积分时间 1.5 μs 。衰减时间在上海硅酸盐研究所自主搭建的设备上进行测试, ^{137}Cs 为放射源,光电倍增管型号为 Hamatsu R6231-100。符合时间分辨率 (Coincidence time resolution, CTR) 测试通过折射率 $n = 1.41$ 的光学油脂层耦合到 HPK 13360 3050PE 硅光电倍增管 (SiPM),两个 SiPM 的信号被分成两部分,一部分输入放大器,用于测量沉积的能量 (光峰谱),另一部分输入 NINO 芯片以获得事件时间戳。仅选择光峰事件 (511 keV) 来确定 CTR,并且用已知时间分辨率的参考晶体 LYSO (尺寸为 2 mm × 2 mm × 3 mm) 校正结果值。PL 谱、光产额和 CTR 在欧洲核子研究中心 (CERN, EP-CMX group) 测试,数据误差为 5%。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

图 1 为生长的 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体毛坯,尺寸分别为 $\phi 53$ mm × 230 mm、 $\phi 31.5$ mm × 85 mm。晶体呈黄色,表面光滑透明,完整。切开晶体后,内部通透,用 300 mW 绿光激光照射,没有发现明显的宏观缺陷,晶体质量良好。

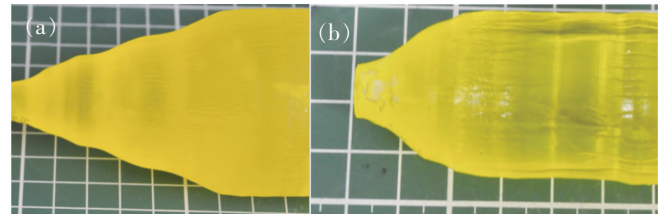


图 1 晶体照片。(a) GAGG:Ce;(b) GAGG:Ce,Mg。
Fig. 1 Crystal photo of GAGG:Ce(a) and GAGG:Ce,Mg(b)

3.1 X 射线衍射晶体结构分析

GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体研磨成粉末后测试的 XRD 谱如图 2 所示。所有样品的 XRD 图谱都能与 $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 的标准 PDF 卡片 #46-0448 中的衍射峰一一对应,说明微量 MgO 共掺杂没有改变晶体结构且未引入杂相。

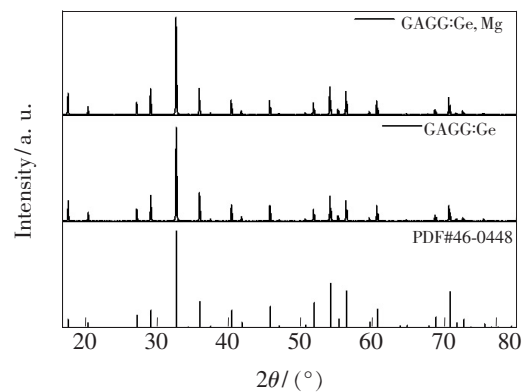


图 2 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 样品的粉末 XRD 图谱
Fig. 2 Powder X-ray diffraction pattern of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg sample

3.2 硬度分析

硬度是衡量材料机械加工性能好坏的重要指标,测试硬度可以为后续晶体加工和实际使用提供有益的数据参考。硬度取决于离子的排列及其间的结合力,它随着微结构的改变而变化。维氏硬度具有较高精度、高重复性、测量范围宽广的特点,因此被用于 GAGG:Ce 晶体机械硬度的表征。每个晶面上随机选取 5 个不同测试点来测试其维氏硬度,如表 1 所示。GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 的维氏硬度平均值分别为 1 430 kg/mm² 和 1 420.4

kg/mm²,即 GAGG:Ce 的硬度略微大于 GAGG:Ce,Mg,表明掺杂 Mg²⁺ 未对 GAGG:Ce 的硬度产生较大影响。

表1 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 样品的维氏硬度

Tab.1 Vickers hardness of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg samples

Sample	1	2	3	4	5	Mean
GAGG:Ce	1 358	1 454	1 429	1 480	1 429	1 430
GAGG:Ce,Mg	1 480	1 454	1 405	1 405	1 328	1 420.4

3.2 透过光谱分析

图3(a)为 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体在 200~800 nm 的透过率曲线,尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm。该波段范围内主要的吸收带分别位于 ~350 nm 和 ~450 nm,分别对应于 Ce³⁺ 的 4f→5d₂ 和 4f→5d₁ 跃迁^[12]。由于 Ce³⁺ 的 5d 电子态无外层电子屏蔽,受晶场影响较大,因此其吸收带较宽^[13]。在 540 nm 处,GAGG:Ce 透过率为 76.5%,GAGG:Ce,Mg 的透过率为 80.4%,略高于 GAGG:Ce。文献[8]报道,GLuGAG:Ce 和 GLuGAG:Ce,Mg 陶瓷在大于 540 nm 波段透过率约为 80%,可以添加多达 0.3% 的 Mg,而不会明显降低光学陶瓷的透明度。在发射峰值波长 535 nm 附近,GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体的透过率约为 82%^[14],高于本文,这可能是由于本 GAGG:Ce 测试样品中存在裂纹以及表面抛光质量存在差异造成光的散射程度不同所导致的。

为探究 GAGG:Ce,Mg 的自吸收,进一步测量了不同厚度 GAGG:Ce,Mg 晶体的透过谱。图3(b)是样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 2 mm 和 30 mm × 15 mm × 10 mm 的 GAGG:Ce,Mg 样品透过率曲线,L 为测试光束通过晶体的厚度。从图中看出,不同厚度样品在 350 nm 和 450 nm 处吸收峰位置及峰形完全一致。此外,位于 270 nm 和 310 nm 处的小吸收峰分别是由 Gd³⁺ 的 ⁸S_{7/2}→⁶I_J 和 ⁸S_{7/2}→⁶P_J 跃迁引起的^[15]。随着样品厚度的增加,沿光路方向 Gd³⁺ 离子数增多,导致该吸收峰增强。在 540 nm 处,L 为 2,10,15,30 mm,样品的透过率值分别为 81%、80.1%、79.8%、78.6%;样品厚度分别增加了 4 倍、6.5 倍、14 倍,对应的透过率值降低了 1.11%、1.48%、2.96%。图3(b)显示,随着样品厚度的增加,在 385 nm 处

峰的半高全宽分别为 44.15,21.28,17.49,12.72 nm,吸收边明显红移,说明自吸收随厚度增加而增强。

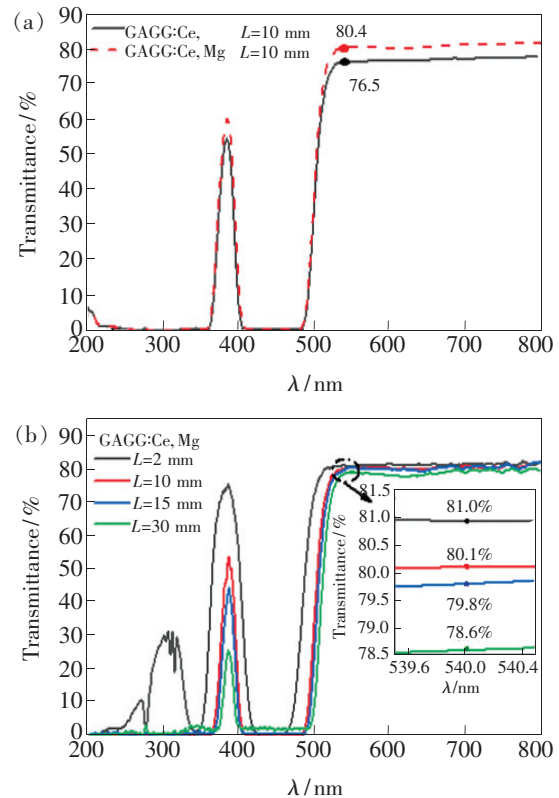


图3 (a)GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 样品的透过谱;(b)不同厚度的 GAGG:Ce,Mg 样品透过谱。

Fig.3 (a)Transmission spectra of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg samples. (b)Transmittance spectra of GAGG:Ce,Mg samples with different thickness.

3.3 光致发光光谱及 X 射线激发发射谱分析

图4为样品的光致发光光谱,图4(a)为归一化后的光谱,图4(b)为短波长端放大图谱。从图4(a)中可以看出,各样品的 PL 发射带均位于 470~750 nm 之间,对应于 Ce³⁺ 的 5d₁→4f 跃迁^[16],且样品的发射峰位于 540 nm 左右。图4(b)中,GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 尺寸为 2 mm × 2 mm × 10 mm 和 10 mm × 10 mm × 10 mm 的样品相较于 2 mm × 2 mm × 3 mm 的样品,短波长一侧均出现红移,这可能是由晶体的自吸收造成的。

图5(a)为 GAGG:Ce 与 GAGG:Ce,Mg 的 XEL 谱,样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm。可见光波段发射峰波长 ~540 nm,由两个常见的跃迁 5d₁→4f(²F_{5/2}) 和 5d₁→4f(²F_{7/2}) 组成^[17]。该发射峰的短波截止边为 ~480 nm,与 4f→5d₁ 跃迁对应的吸收峰重叠小,表明 GAGG:Ce 晶体的自吸收程度较小,因此其光产额受晶体尺寸影响小^[13]。该发射峰与 Si 基光电二极管的接收波长

匹配良好,有较高的量子效率,符合新型光电探测器对闪烁体发光波长灵敏度匹配的要求^[18]。GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 的 XEL 谱具有相同的发射峰位置和形状,但 GAGG:Ce,Mg 的峰值强度相对 GAGG:Ce 降低了 56%。Mg²⁺ 共掺杂降低了 Ce³⁺ 的发射强度,这是由于引入 Mg²⁺,电荷补偿效应使 Ce³⁺ 转变成稳定的 Ce⁴⁺,减少了 Ce³⁺ 活性中心的数量。

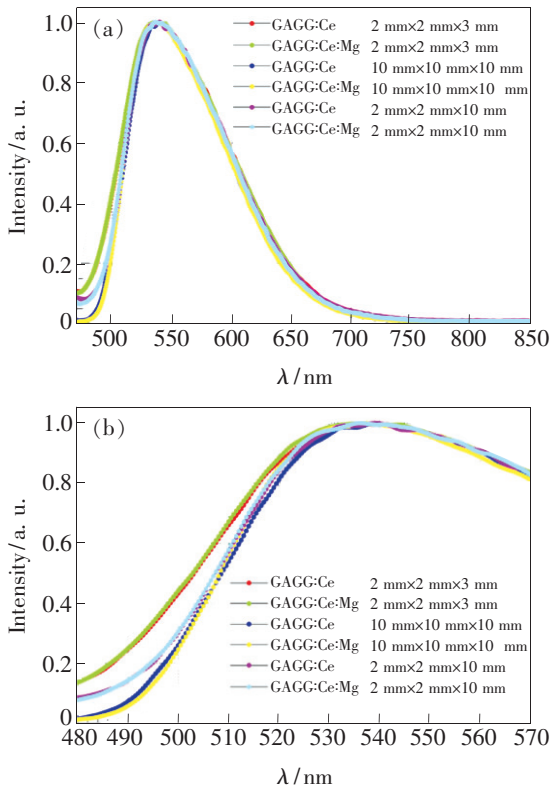


图 4 (a) 样品的光致发光光谱;(b) 样品的短波长端光致发光光谱放大。

Fig. 4 (a) Photoluminescence spectra of the sample. (b) Zoom of photoluminescence spectra of the sample on the short-wavelength end.

通过对 XEL 谱进行高斯函数 (Gaussian) 拟合,以进一步研究分析 Mg²⁺ 对晶体发光峰位的影响,如图 5(b) 和 5(c) 所示。表 2 列出了样品高斯函数拟合 Peak1 与 Peak2 结果。从表 2 中可以看出,GAGG:Ce 中两个子发射峰分别位于 2.32 eV (535 nm) 与 2.14 eV (580 nm),两峰积分面积比为 2.51;GAGG:Ce,Mg 的发射峰可拟合为 2.26 eV (547 nm) 与 2.05 eV (604 nm),两峰积分面积之比为 0.85。其中,位于 535 nm 与 547 nm 附近的发射峰对应于 Ce³⁺ 的激发态 5d₁ 能级向基态 ²F_{5/2} 的辐射跃迁;位于 580 nm 与 604 nm 附近的发射峰对应于 Ce³⁺ 的激发态 5d₁ 能级向基

态 ²F_{7/2} 的辐射跃迁。根据以上结果可知,GAGG:Ce,Mg 相比于 GAGG:Ce,其 5d₁→²F_{5/2} 及 5d₁→²F_{7/2} 发射峰分别红移 12 nm 和 24 nm;且 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 的 ²F_{5/2} 与 ²F_{7/2} 能级差分别为 1 452 cm⁻¹ 和 1 694 cm⁻¹。结合 PL 谱(图 4(a)) 和 XEL 谱(图 5(a)),GAGG:Ce 的发射峰为 540 nm,Mg²⁺ 的引入对 GAGG:Ce 基质的发射峰位置没有影响;然而,通过 Gaussian 拟合 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 晶体的 XEL 谱后(图 5(b)、(c)),Mg²⁺ 的引入对 GAGG:Ce 的发射峰位置产生了红移,可知 Mg²⁺ 的引入对 GAGG:Ce 发光中心铈离子的发射峰位置影响小,需要借助 Gaussian 拟合才能看出。红移的原因可能是由于 Mg²⁺ 的引入,Ce⁴⁺ 的绝对浓度增加,Ce⁴⁺ 的吸收是由于电荷转移 O²⁻→Ce⁴⁺,其位置与 Ce³⁺ 相比较,通常位于长波区^[19-21];同时,两发射峰积分面积比变化说明 Mg²⁺ 的引入改变了 Ce³⁺ 的 5d₁ 激发态向 ²F_{5/2}

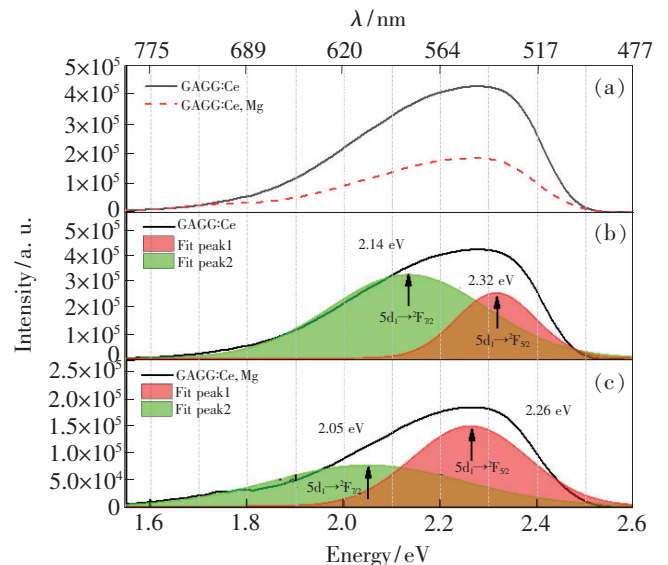


图 5 (a) GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 样品的 XEL 谱;(b)~(c) XEL 谱的 Gaussian 拟合。

Fig. 5 (a) XEL spectra of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg samples. (b) - (c) Gaussian fitting of XEL spectra.

表 2 GAGG:Ce 和 GAGG:Ce,Mg 样品 XEL 谱的 Gaussian 拟合数据

Tab. 2 XEL spectral Gaussian fitting data of GAGG:Ce and GAGG:Ce,Mg samples

Sample	Peak1/ nm	Peak2/ nm	Ratio (Peak2/ Peak1)	R ²
GAGG:Ce	535	580	2.51	0.99
GAGG:Ce,Mg	547	604	0.85	0.99

和 $^2F_{7/2}$ 跃迁几率分布,使 Ce^{3+} 的激发态电子 $5d_1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ 能级跃迁的量子效率远大于 $5d_1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ 能级跃迁。孙等^[22]在 $Ce:Li_6Lu_{1-x}Sc_x(BO_3)_3$ 闪烁体($0 \leq x \leq 0.30$) XEL 的 Gaussian 拟合中有同样的发现。

3.4 闪烁特性

光产额是表征闪烁晶体性能的重要参数。图 6 为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 样品在 662 keV (^{137}Cs) 的 γ 射线激发下的多道能谱。表 3 列出了对应的测试结果。表 3 中比值(Ratio)为同一样品在成形时间(Shaping time)分别为 $0.75\ \mu\text{s}$ 及 $2\ \mu\text{s}$ 下全能峰峰位 Peak(光输出)的比值。 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 GAGG: Ce 与 GAGG: Ce, Mg 能量分辨率分别为 $6.18\% @ 662\text{ keV}$ 、 $7.18\% @ 662\text{ keV}$ (成形时间 $2.0\ \mu\text{s}$),可以看出引入 Mg^{2+} 后晶体的能量分辨率略有变差。本实验所得晶体能量分辨率均优于文献报道的 GAGG: Ce, 0.1% Mg 能量分辨率 $7.6\% @ 662\text{ keV}$ ($2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)^[14]以及 $9.5\% @ 662\text{ keV}$ ($5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)^[15]。随着成形时间从 $0.75\ \mu\text{s}$ 增加到 2.00

μs , GAGG: Ce 样品在 3 种尺寸对应的全能峰道数值增加的幅度均比 GAGG: Ce, Mg 多 2%, 因此 GAGG: Ce, Mg 样品的比值全部大于 GAGG: Ce。以上结果初步表明 GAGG: Ce, Mg 闪烁发光中的快分量占比高于 GAGG: Ce, 衰减时间有所加快。

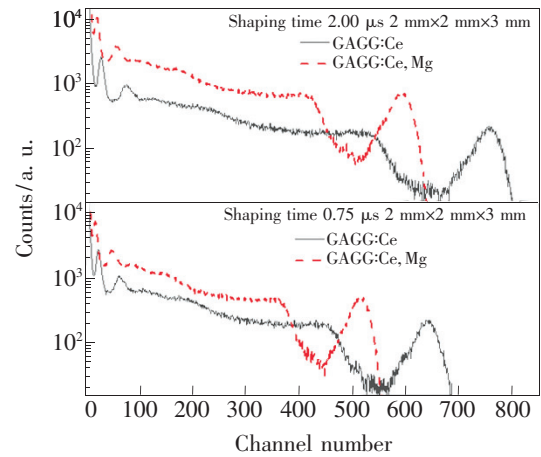


图 6 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 样品的多道能谱

Fig. 6 Multi-channel energy spectra of $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ samples

表 3 GAGG 晶体样品的光输出及能量分辨率

Tab. 3 Light output and energy resolution of GAGG crystal samples

Size	Shaping time/ μs	GAGG: Ce			GAGG: Ce, Mg		
		Peak	Ratio	E. R	Peak	Ratio	E. R
$2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$	0.75	643		6.59%	517		7.13%
	2.00	757	84.94%	6.18%	594	87.04%	7.18%
$2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$	0.75	576		6.09%	488		6.92%
	2.00	678	84.96%	6.69%	569	85.76%	7.02%
$10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$	0.75	541		6.47%	450		7.06%
	2.00	644	84.01%	6.20%	524	85.88%	6.91%

表 4 列出了样品的光产额, GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, Mg 的光产额分别高达 $5.8 \times 10^8\text{ lx/MeV}$ ($58\ 000\text{ ph/MeV}$)和 $4.15 \times 10^8\text{ lx/MeV}$ ($41\ 500\text{ ph/MeV}$)。尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 和 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 GAGG: Ce, Mg 相较于 GAGG: Ce, 其光产额分别降低了 28.4% 和 26.3%。 Mg^{2+} 掺杂引入的缺陷会捕获陷于浅电子陷阱中的电子,浅电子陷阱中的电子与价带顶自由空穴无辐射复合,降低了 GAGG: Ce 的发光强度,进而降低光产额^[23]。随着样品尺寸的增大,晶体的光产额有所下降,晶体自吸收是造成这一现象的根本原因。随样品尺寸增大, GAGG: Ce, Mg 光产额

降低的幅度小于 GAGG: Ce, 这可能是由于 GAGG: Ce, Mg 在发光波长区间具有相对更高的透过率(图 3(a))、自吸收程度小于 GAGG: Ce 所致。虽然引入 Mg^{2+} 后 GAGG: Ce, Mg 晶体的光产额降低了一些,但 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 样品的光产额仍高达 $3.05 \times 10^8\text{ lx/MeV}$ ($30\ 500\text{ ph/MeV}$),高于相同尺寸 LYSO: Ce 晶体的 $1.9 \times 10^8\text{ lx/MeV}$ ($19\ 000\text{ ph/MeV}$)^[24],表现出优异的光产额性能。

图 7 为在 ^{137}Cs (662 keV)激发下, GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, Mg 晶体的闪烁衰减时间曲线,样品尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。对衰减曲线采用双指数方程 $y = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$

表 4 2 mm × 2 mm × 3 mm 和 2 mm × 2 mm × 10 mm 样品的光产额

Tab. 4 Light yield of 2 mm × 2 mm × 3 mm and 2 mm × 2 mm × 10 mm samples

Sample	lx · MeV ⁻¹ (ph · MeV ⁻¹)		
	2 mm × 2 mm × 3 mm	2 mm × 2 mm × 10 mm	Ratio between sizes
GAGG: Ce	5.8 × 10 ⁸ (58 000)	4.14 × 10 ⁸ (41 400)	0.714
GAGG: Ce, Mg	4.15 × 10 ⁸ (41 500)	3.05 × 10 ⁸ (30 500)	0.735
Ratio LY _{Ce, Mg/Ce}	0.716	0.737	

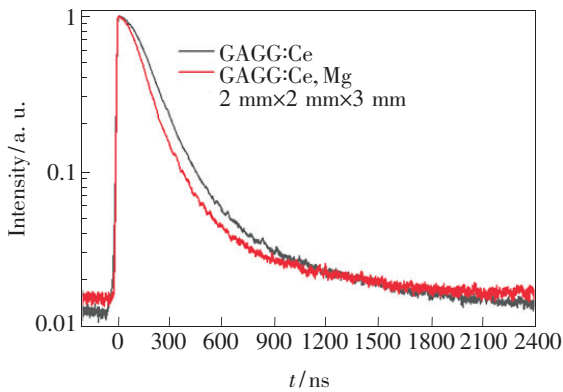


图 7 GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, Mg 样品的闪烁衰减曲线

Fig. 7 Scintillation decay curves of the GAGG: Ce and GAGG: Ce, Mg samples

表 5 2 mm × 2 mm × 3 mm 样品的符合时间分辨率 (CTR)

Tab. 5 Coincidence time resolution(CTR) of 2 mm × 2 mm × 3 mm samples

Sample	CTR(FWHM)/ps
GAGG: Ce	273
GAGG: Ce, Mg	146

进行拟合,从而获得衰减时间分量。经拟合发现 GAGG: Ce 闪烁衰减时间快慢分量及其占比分别为 126 ns(81.4%)及 625 ns(18.6%); GAGG: Ce, Mg 闪烁衰减时间快慢分量及其占比则分别为 89 ns(51.3%)和 295 ns(48.7%)。从表 5 中可以看出, GAGG: Ce 的 CTR 为 273 ps, 而 GAGG: Ce, Mg 的 CTR 大为改善达 146 ps。文献报道的 GAGG: Ce, 0.1% Mg, 2 mm × 2 mm × 10 mm 样品的衰减时间 73 ns(71%)、275 ns(29%)^[14]; 5 mm × 5 mm 样品的衰减时间 47 ns(83%)、174 ns(17%); 时间分辨率为 310 ps^[15]。文献中的晶体在衰减时间方面优于本实验, 但时间分辨率本实验更胜一筹, 测试结果可能与晶体尺寸以及测试方法有关。Mg²⁺ 掺杂后的 GAGG: Ce, Mg 晶体相较于 GAGG: Ce 晶体衰减时间变快, 其原

因为 Mg²⁺ 与 Gd³⁺ 的价态不同, 由于电荷补偿效应, 促使部分 Ce³⁺ 转化成 Ce⁴⁺, Ce⁴⁺ 可直接从导带捕获电子后形成激发态的 Ce³⁺, 处于激发态的 Ce³⁺ 通过辐射跃迁的方式发光, 这个过程比 Ce³⁺ 先从价带捕获一个空穴形成 Ce⁴⁺、再捕获电子后发光少一个步骤, 而且 Ce⁴⁺ 能够降低电子陷阱俘获几率, 从而有效缩短衰减时间^[4]。基于以上分析, GAGG: Ce, Mg 拥有较高光产额(4.15 × 10⁸ lx/MeV(41 500 ph/MeV))与较好的时间分辨率(146 ps)。

4 结 论

本文采用提拉法生长了 GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, Mg 晶体。晶体无开裂、气泡及包裹物等宏观缺陷。从 XRD 图谱看出, 微量 Mg 共掺杂没有改变晶体结构且未引入杂相。维氏硬度测试结果表明, Mg²⁺ 掺杂未对 GAGG: Ce 的硬度产生较大影响。GAGG: Ce, Mg 晶体的透过率在 540 nm 为 80.4%, 接近理论透过率, 但吸收边出现一定的红移。GAGG: Ce, Mg 的 XEL 峰值强度相较 GAGG: Ce 降低了 56%, 降低的原因在于 Mg²⁺ 的引入, 激活剂 Ce³⁺ 依靠电荷补偿效应生成稳定的 Ce⁴⁺, 降低了 Ce³⁺ 的活性中心数量。XEL 和 PL 谱显示 GAGG: Ce 和 GAGG: Ce, Mg 晶体的主发射峰波长 ~ 540 nm。通过对 XEL 谱进行 Gaussian 拟合, 发现引入微量的 MgO, GAGG: Ce, Mg 相对于 GAGG: Ce, 其 5d₁ → ²F_{5/2} 及 5d₁ → ²F_{7/2} 子发射峰红移 12 ~ 24 nm。GAGG: Ce, Mg 相比 GAGG: Ce 光产额约降低 28%, 降至 4.15 × 10⁸ lx/MeV(41 500 ph/MeV), 但时间分辨率改善了 46.5%, 达 146 ps。表明 Mg²⁺ 掺杂的 GAGG: Ce 作为快衰减闪烁晶体非常具有竞争力, 有望用于 TOF 电离辐射探测器中。通过合适的离子掺杂等方法进一步提升 GAGG: Ce

晶体的衰减时间和能量分辨率是接下来本实验研究的重点。

致谢:感谢欧洲核子研究中心(CERN, EP_

CMX group)的 Loris Martinazzoli 和 Etienne Auffray 对本研究中晶体光致发光光谱、光产额以及时间分辨率测试所提供的帮助。

参 考 文 献:

- [1] 孟猛,祁强,丁栋舟,等. 新型闪烁晶体 $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2019,48(8):1386-1394.
MENG M, QI Q, DING D Z, *et al.*. Research progress on novel scintillation crystal $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2019,48(8):1386-1394. (in Chinese)
- [2] KIM H L, KIM H J, JANG E J, *et al.*. Scintillation properties of the $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ crystal [J]. *J. Ceram. Process. Res.*, 2015,16(1):124-128.
- [3] DAVID S L, VALAIS I G, MICHAEL C M, *et al.*. X-ray luminescence efficiency of GAGG:Ce single crystal scintillators for use in tomographic medical imaging systems [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2015,637(1):012004.
- [4] 徐兰兰,孙丛婷,薛冬峰. 稀土晶体研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2018,36(1):1-17.
XU L L, SUN C T, XUE D F. Recent advances in rare earth crystals [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2018,36(1):1-17. (in Chinese)
- [5] 李江,陈肖朴,寇华敏,等. 石榴石闪烁材料的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2018,46(1):116-127.
LI J, CHEN X P, KOU H M, *et al.*. Recent development on garnet single crystal and ceramic scintillators [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2018,46(1):116-127. (in Chinese)
- [6] 胡泽望,陈肖朴,刘欣,等. 微量 SiO_2 添加对 Pr: $Lu_3Al_5O_{12}$ 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_2 addition on optical and scintillation property of Pr: $Lu_3Al_5O_{12}$ ceramics [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020,35(7):796-802. (in Chinese)
- [7] MENG F, KOSCHAN M, WU Y T, *et al.*. Relationship between Ca^{2+} concentration and the properties of codoped $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ scintillators [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2015,797:138-143.
- [8] WANG Y M, BALDONI G, BRECHER C, *et al.*. Properties of transparent $(Gd,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ ceramic with Mg, Ca and Ce co-dopants [C]. *Proceedings of SPIE 9594, Medical Applications of Radiation Detectors V, San Diego*, 2015:95940C.
- [9] KAMADA K, SHOJI Y, KOCHURIKHIN V V, *et al.*. Single crystal growth of Ce: $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ with various Mg concentration and their scintillation properties [J]. *J. Cryst. Growth*, 2017,468:407-410.
- [10] YOSHINO M, KAMADA K, KOCHURIKHIN V V, *et al.*. Li^+ , Na^+ and K^+ co-doping effects on scintillation properties of Ce: $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ single crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2018,491:1-5.
- [11] KOCHURIKHIN V, KAMADA K, KIM K J, *et al.*. Czochralski growth of 4-inch diameter Ce: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ single crystals for scintillator applications [J]. *J. Cryst. Growth*, 2020,531:125384.
- [12] CHEWPRADITKUL W, PATTANABOONMEE N, SAKTHONG O, *et al.*. Luminescence and scintillation properties of Mg^{2+} -codoped $Lu_{0.6}Gd_{2.4}Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ single crystal [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2020,67(6):904-909.
- [13] 冯大建,丁雨瞳,刘军,等. Ce:GAGG 闪烁晶体生长与性能研究 [J]. 压电与声光, 2016,38(3):430-432.
FENG D J, DING Y C, LIU J, *et al.*. Study on the growth and scintillation properties of Ce:GAGG crystal [J]. *Piezoelec. Acoustoopt.*, 2016,38(3):430-432. (in Chinese)
- [14] LUCCHINI M T, BABIN V, BOHACEK P, *et al.*. Effect of Mg^{2+} ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of cerium doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2016,816:176-183.
- [15] CHEWPRADITKUL W, PATTANABOONMEE N, SAKTHONG O, *et al.*. Scintillation properties of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$, Li and $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce,Mg$ single crystal scintillators: a comparative study [J]. *Opt. Mater.*, 2019,92:181-186.
- [16] WANG C, WU Y T, DING D Z, *et al.*. Optical and scintillation properties of Ce-doped $(Gd_2Y_1)Ga_{2.7}Al_{2.3}O_{12}$ single crystal grown by Czochralski method [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2016,820:8-13.

- [17] DANTELLE G, BOULON G, GUYOT Y, *et al.*. Research on efficient fast scintillators: evidence and X-ray absorption near edge spectroscopy characterization of Ce^{4+} in Ce^{3+} , Mg^{2+} -co-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ garnet crystal [J]. *Phys. Status Solidi B*, 2020, 257(8):1900510.
- [18] TAMULAITIS G, VASIL'EV A, KORZHIK M, *et al.*. Improvement of the time resolution of radiation detectors based on $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillators with sipm readout [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2019, 66(7):1879-1888.
- [19] CHEN Y P, LUO D L, LUO L Z, *et al.*. Luminescence of Ce^{3+}/Tb^{3+} ions in lithium-magnesium aluminosilicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, 386:124-128.
- [20] SUN X Y, GAO P, WU S, *et al.*. Luminescent properties and energy transfer of Ce^{3+} -activated $Li_2O-B_2O_3-Gd_2O_3$ scintillating glasses under VUV-UV and X-ray excitation [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 2015, 350:36-40.
- [21] ZUO C G, XIAO A G, ZHOU Z H, *et al.*. Spectroscopic properties of Ce^{3+} -doped $BaO-Gd_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, 452:35-39.
- [22] 孙丹丹. 中子探测晶体铈掺杂硼酸镱的生长与性能研究 [D]. 北京:中国科学院大学, 2013.
SUN D D. *Research on The Growth and Properties of Ce:LiLu(BO₃)₃ Crystal for Neutron Detection* [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013. (in Chinese)
- [23] AUFRAY E, AUGULIS R, FEDOROV A, *et al.*. Excitation transfer engineering in Ce-doped oxide crystalline scintillators by codoping with alkali-earth ions [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2018, 215(7):1700798.
- [24] AUFRAY E, FRISCH B, GERACI F, *et al.*. A comprehensive & systematic study of coincidence time resolution and light yield using scintillators of different size and wrapping [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2013, 60(5):3163-3171.



祁强(1993 -),男,河南信阳人,硕士研究生,2018年于许昌学院获得学士学位,主要从事 $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$:Ce 晶体生长与慢分量抑制的研究。
E-mail: 182442559@st.usst.edu.cn



丁栋舟(1976 -),男,安徽安庆人,博士,正高级工程师,2014年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事性能稀土氧化物闪烁晶体的制备、结构、性能及器件应用的研究。
E-mail: dongzhou_ding@mail.sic.ac.cn

青年编委介绍:

丁栋舟,博士,中国科学院上海硅酸盐研究所正高级工程师,中科院关键技术人才。现任上海硅酸盐研究所中试基地副主任,稀土氧化物闪烁晶体课题组组长,CSTM 光电材料及产品领域委员会委员,光学晶体标委会主任,人工晶体及光电检测技术委员会委员,国家新材料测试评价平台先进无机非金属材料行业中心技术专家,《发光学报》和《人工晶体学报》青年编委。长期从事高性能稀土氧化物闪烁晶体的制备、结构、性能及器件应用研究。主持国家自然科学基金、中科院青年人才领域前沿项目、国家工信部稀土产业调整升级专项、上海市引进技术的吸收与创新计划项目、上海市自然科学基金、产学研合作项目、横向研制项目、所创新重点项目等十余项科研任务。在国际学术期刊上发表学术论文 60 余篇。申请中国发明专利 13 项(已授权 9 项)。作为召集人和第一负责人,推动并已完成 7 项闪烁晶体相关标准的制定。