

$\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 闪烁晶体缺陷对其发光性能的影响

孟猛 祁强 赫崇君 丁栋舟 赵书文 施俊杰 任国浩

Influence of defects on luminescence properties of $\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ scintillation crystals

Meng Meng Qi Qiang He Chong-Jun Ding Dong-Zhou Zhao Shu-Wen Shi Jun-Jie Ren Guo-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 066101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201697

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201697>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

晶格失配应力对单晶 $(\text{BiTm})_3(\text{GaFe})_5\text{O}_{12}$ 膜磁畴结构的影响

Effect of lattice mismatch stress on magnetic domain of epitaxial single crystal $(\text{BiTm})_3(\text{GaFe})_5\text{O}_{12}$ film

物理学报. 2018, 67(11): 117801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180192>

新型高分辨率电子能量损失谱仪与表面元激发研究

Development of novel high-resolution electron energy loss spectroscopy and related studies on surface excitations

物理学报. 2018, 67(12): 127901 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180689>

近紫外宽带激发LED用红色荧光粉 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Moy})\text{O}_{12}$ 的制备与性能

Preparation and photoluminescent properties of near-UV broadband-excited red phosphor $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Moy})\text{O}_{12}$ for white-LEDs

物理学报. 2017, 66(11): 117801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117801>

钆掺杂对 $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响

Effect of Gd doping on the structure, dielectric and multiferroic properties of $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ ceramics

物理学报. 2020, 69(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200175>

空位缺陷对 $-\text{AgVO}_3$ 电子结构和光吸收性能的影响

Electronic structure and optical absorption properties of $-\text{AgVO}_3$ with vacancy defects

物理学报. 2017, 66(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.157101>

ST401塑料闪烁体的脉冲中子相对光产额评估方法

A method of evaluating the relative light yield of ST401 irradiated by pulsed neutron

物理学报. 2017, 66(6): 062401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.062401>

Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce 闪烁晶体缺陷对其发光性能的影响*

孟猛¹⁾²⁾ 祁强²⁾⁴⁾ 赫崇君^{1)5)†} 丁栋舟^{2)‡}

赵书文²⁾ 施俊杰²⁾³⁾ 任国浩²⁾³⁾

1) (南京航空航天大学航天学院, 空间光电探测与感知工业和信息化部重点实验室, 南京 210016)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

3) (中国科学院海西创新研究院, 福州 350002)

4) (上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

5) (山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2020 年 10 月 13 日收到; 2020 年 11 月 17 日收到修改稿)

新型闪烁晶体 Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce (GAGG:Ce) 在制备过程中易出现包裹体及反格位缺陷等问题, 严重影响晶体的性能. 为了抑制这些缺陷以得到大尺寸高质量的 GAGG:Ce 晶体, 本文以 Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂ 为基质、Ce³⁺ 为掺杂离子, 采用提拉法生长得到了 GAGG:Ce 晶体, 并对不同晶体部位的物相结构、微区成分、透光性质、发光及时间性能进行了测试和对比分析. 结果表明, GAGG:Ce 晶体的透过谱中存在 340 和 440 nm 两处 Ce³⁺ 特征吸收带, 且位于 550 nm 处的直线透过率为 82%. 晶体尾部因杂相包裹体等宏观缺陷的影响, 导致其透过率下降至 70% 左右. 微区成分分析进一步表明 GAGG:Ce 晶体中存在三种类型的包裹体, 分别为富 Gd 相、富 Ce 相及 (Al,Ga)₂O₃ 相. GAGG:Ce 晶体的 X 射线激发发射谱中在 550 nm 附近存在 Ce³⁺ 宽发射带, 且 380 nm 处还存在 Gd_{Al/Ga} 反格位缺陷引起的发射. 晶体中存在的杂相包裹体及 Gd_{Al/Ga} 反格位缺陷等因素导致 Ce³⁺ 在 GAGG 基质的发光强度下降 12.5%; Gd_{Al/Ga} 反格位离子与近邻 Ce 的隧穿效应使得 GAGG:Ce 晶体的衰减时间由 117.7 ns 延长至 121.9 ns, 且慢分量比例由 16% 增加至 17.2%.

关键词: GAGG:Ce, 光产额, 能量分辨率, 衰减时间, 反格位缺陷, 包裹体

PACS: 61.72.-y, 29.40.Mc, 32.30.Jc, 52.70.La

DOI: 10.7498/aps.70.20201697

1 引言

闪烁体是一种能够将 X 射线、γ 射线等高能射线的电离能转化为紫外或可见脉冲光的发光材料, 可广泛应用于高能物理及核医学成像等领域. 闪烁

体的性能主要由辐射硬度、光输出、衰减时间和辐射长度四种性质表征. 其中, 光输出主要表征闪烁体的发光强度, 强光场可降低统计波动, 并提高信噪比及空间分辨率; 辐射长度主要表征闪烁体对射线的截止能力, 为使材料具有较大的辐射截止能力, 需提高材料密度^[1,2]. Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂:

* 国家自然科学基金 (批准号: 61675095)、“中国科学院关键技术人才”基金 (批准号: Y74YQ3130G)、海西研究院自主部署基金 (批准号: FJCYX18040202)、南京航空航天大学空间光电探测与感知工业和信息化部重点实验室开放课题 (批准号: NJ2020021-2) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: NJ2020021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hechongjun@nuaa.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: dongzhou_ding@mail.sic.ac.cn

Ce (GAGG:Ce) 作为一种新型发光材料, 因其具有高密度 ($\sim 6.7 \text{ g/cm}^3$)、高光输出 (50000—60000 photon/MeV) 及高能量分辨率 ($\leq 8\%$ @662 keV) 等优异的性能, 已成为最有市场应用潜力的新型氧化物闪烁体材料之一, 在国内外学术界与产业界引起广泛关注 [3–6].

2012 年, 日本东北大学 Kamada 与捷克物理所 Nikl 等 [7] 根据“能带工程”的指导方法, 通过采用 Gd^{3+} 与 Ga^{3+} 分别对 LuAG 晶体中的 Lu^{3+} 与 Al^{3+} 进行全部或部分的置换, 首次制备出直径为 2 英寸的 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 晶体, 其光产额高达 46000 photon/MeV. 2015 年, 中国科学院上海硅酸盐研究所 Wang 等 [8] 首次报道了我国 GAGG:Ce 晶体的改性研究. 通过采用 Y^{3+} 置换部分 Gd^{3+} 得到的 $\text{Gd}_2\text{YAl}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 晶体, 其光产额高达 $(65000 \pm 3000) \text{ photon/MeV}$.

在对晶体发光性能进行研究时, Chewpraditkul 等 [9] 发现 GAGG:Ce 晶体中存在的浅电子陷阱严重影响晶体的发光效率. 2018 年, Kitaura 等 [10] 不仅观察到类似的现象, 且通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算进一步证明 GAGG:Ce 晶体浅电子陷阱形式为原本应占据八配位格位的 Gd^{3+} 离子占据了原本应由 Al^{3+} 或 Ga^{3+} 离子占据的六配位格位后所形成的 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷, 而且其形成能与晶体成分相关, 但这种反格位缺陷与晶体发光性能以及成分之间的内在关系一直缺乏合理的解释. 此外, GAGG:Ce 晶体生长过程中易出现包裹体等宏观缺陷, 严重影响了 GAGG:Ce 晶体的透光性, 且其内在成因的研究明显不足.

为了阐明 GAGG:Ce 晶体缺陷的来源, 最大限度地提高晶体性能的均匀性, 本文通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜 EDS 能谱 (energy dispersive spectrometer)、荧光光谱及多道能谱等手段对晶体的物相结构、成分、光谱性质、发光及时间性能进行表征和对比分析, 阐明了包裹体宏观缺陷的来源及 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷与晶体成分、性能的内在关系, 进而提出相应的解决方案, 以期对该晶体的生长和应用提供理论依据.

2 实验部分

2.1 样品制备

采用中频感应加热提拉法制备晶体, 中频频率

约为 8 kHz. 以纯度为 4N 的 Gd_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , CeO_2 为原料, 按照化学分子式 $(\text{Ce}_{0.03}\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12})$ 称取原料, 将原料充分混合均匀后经冷等静压压制成块, 放入铌金坩埚中. 晶体生长过程中, 采用自然析晶方向的籽晶, 拉速为 0.5—2 mm/h, 转速为 5—13 r/min, 充入高纯 N_2 作为气氛保护铌坩埚, 并充入少量 O_2 以抑制组分中 Ga_2O_3 的挥发. 晶体生长经历了升温、接种、放肩、等径生长、收尾和降温过程, 最终生长出 GAGG:Ce 晶体.

2.2 样品表征

晶体的物相结构通过德国 Bruker 公司生产的 X 射线衍射仪 (D8 Discover) 测试, 辐射源为 Cu-K_α 射线, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 2θ 角扫描范围为 10° — 90° , 扫描速度为 $1.2^\circ/\text{min}$; 样品的微区形貌采用 TM3030 型场发射扫描电子显微镜观测, 并通过其自带 EDS 能谱仪对晶体成分进行表征, 加速电压为 5—15 kV, 放大倍数范围为 15—30000, 能量分辨率优于 135 eV.

晶体样品的透过光谱通过日本日立公司生产的紫外分光光度计 (U-3900 H) 测定, 测试波长范围为 200—800 nm, 步长为 2 nm, 步速为 600 nm/min; X 射线激发发射谱通过中国科学院上海硅酸盐研究所自制 X 射线激发发射光谱仪测得; 为了测得不同时间门宽晶体光产额, 采用美国 ORTEC 公司生产的 digiBASE 型多道能谱仪, 光电倍增管 (R878 型) 与晶体间采用空气耦合, 除耦合面外其余晶体表面包覆有增强型镜面反射层, 采用能量为 662 keV 的 γ 射线激发 (放射源为 ^{137}Cs) 样品, 电压为 -1000 V, 时间门宽为 0.75—2 μs . 晶体样品的衰减时间测试采用脉冲 X 射线源, 辐射平均能量为 200 keV.

以上光谱、发光及闪烁性能测试所用样品尺寸均为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 样品均六面抛光, 所有测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

图 1 所示为提拉法生长的 GAGG:Ce 晶体照片, 其尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$. 从图 1 可以看出, 晶体呈黄色, 肩部有少许裂纹, 这是因为在晶体生长过程中为抑制其扭曲生长, 在晶体生长界面采用较大的径向和轴向温度梯度, 导致晶体内部存

在较大的热应力, 晶体肩部出现纵向的热应力开裂^[11–13]. 晶体切开后, 整体通透, 但部分区域存在包裹体等散射颗粒. 为探究 GAGG:Ce 晶体光谱、发光及闪烁性能与缺陷之间的内在关系, 在晶体头尾分别取尺寸为 15 mm × 15 mm × 2 mm 的样品 1 和 2, 对二者的成分、物相结构及性能进行测试和对比分析.

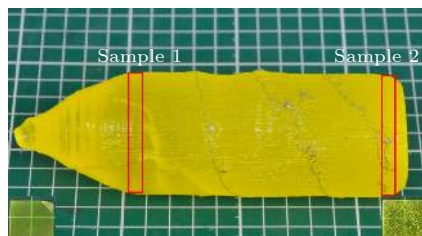


图 1 GAGG:Ce 晶体及样品照片
Fig. 1. Photos of GAGG:Ce crystal and samples.

3.1 GAGG:Ce 晶体的成分与物相结构

采用 EDS 能谱表征 GAGG:Ce 晶体样品 1 与样品 2 (取样位置见图 1) 的成分, 以初步验证不同晶体部位样品成分差异. 根据检测数据计算得到 Gd-Al-Ga 元素对应的离子数, 如表 1 所列, 其中晶体的理论配比为 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}$, 可以看出, 样品 1 中 Al 与 Ga 的浓度和低于理论配比, 而 Gd 的浓度则高于理论配比. 样品 2 中的成分结果则与之相反. 这种晶体不同部位的基质成分差异主要有两方面原因: 一是 GAGG:Ce 晶体的初始析晶温度为 1750 °C, 而 Ga_2O_3 的熔点为 1700 °C, 因此推测熔体在晶体生长初期存在 Ga_2O_3 的分解并挥发的现象^[12], 进而导致晶体头部 (样品 1) 中 Ga 的浓度降低, 而随着晶体生长的进行, 温度下降后, 熔体中的 Ga_2O_3 的分解挥发量逐渐变少; 二是由于 Ga 在 GAGG 基质中的分凝系数为 0.9—1^[14], 因此随晶体生长进行, 其浓度逐渐升高. 基于此, 可以初步判定样品 1 的成分相比于理论配比表

表 1 GAGG:Ce 晶体的 EDS 成分分析
Table 1. Composition analysis data by EDS of GAGG:Ce crystal.

Sample	Gd	Al	Ga	Al + Ga
	ion ratio			
1	3.034	2.274	2.692	4.966
2	2.985	2.213	2.802	5.015
Theoretical value	3	2.3	2.7	5

现为 (Al, Ga) 缺乏而 Gd 富余, 样品 2 为 (Al, Ga) 过量.

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征 GAGG:Ce 晶体粉末样品的物相结构, 如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 样品 1 与 2 的特征峰与石榴石结构的 GAGG 相 (PDF#46-0448) 完全对应, 未出现第二相衍射峰, 这表明样品中的第二相的含量未达 XRD 检测下限. 样品的主衍射峰位于 32° — 33° (2θ) 之间, 对应 (420) 晶面. 从图 2 插图可知, 衍射峰位由 32.8° 向低角度偏移至 32.73° . 根据布拉格方程及立方晶系的晶面间距公式计算 GAGG:Ce 样品的晶胞参数, 其公式如下:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad d = \frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)/a^2}}, \quad (1)$$

式中, d , θ 和 a 分别为晶面间距、衍射角和晶胞参数; $n = 1$ 为衍射级数; $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ 为 X 射线波长; ($h k l$) 为密勒指数. 通过各样品的粉末衍射数据 (图 2) 得到对应的晶体的晶胞参数, 如表 2 所列. 从表 2 可看出, GAGG:Ce 晶体样品 2 的晶胞参数为 12.2516 nm, 略大于样品 1 (12.2492 nm). 这种晶胞参数差异的原因主要为: 在 GAGG:Ce 晶格中, Al 离子与 Ga 离子共同占据四、六配位的四面体及八面体格位. 样品 2 相比于样品 1 的 Ga 离子浓度更高, 且 Ga 离子半径大于 Al 离子半径, Ga 离子对 Al 离子的取代会导致样品晶胞参数变大, 晶面间距增大, 依据布拉格方程 ((1) 式) 可知样品 2 的衍射角相比样品 1 会向着小角度方向有一定偏移. 此外, 虽然样品 1 中 Gd 离子的浓度更高, 但晶体中高于理论配比的此部分 Gd 离子的存在形式为包裹体, 未进入晶格, 因此其未影响晶胞参数, 此类包裹体的来源将在 3.2 节中进一步探究.

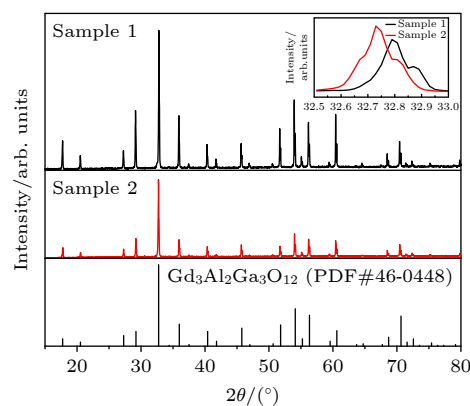


图 2 GAGG:Ce 样品粉末 XRD 图谱
Fig. 2. XRD patterns of GAGG:Ce crystal.

表 2 GAGG:Ce 晶体的晶胞参数

Table 2. Lattice parameters of GAGG:Ce crystal at different positions.

Sample	1	2
Diffractive angle $(2\theta)/(^{\circ})$	32.8	32.73
Lattice parameters/nm	12.2492	12.2516

3.2 GAGG:Ce 晶体缺陷对光谱性质的影响

图 3(a) 和图 3(b) 为 Ce^{3+} 在 GAGG 晶体场作用下的能级结构图^[15] 和透过光谱. 在 GAGG:Ce 晶体中, Ce^{3+} 替位占据原本由 Gd^{3+} 占据的十二面体格位. 受晶体场作用, Ce^{3+} 的 4f 基态劈裂为 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 双重态; 而 5d 能态劈裂为 5 个子能级, 其中较高能量的 3 个子能级被淹没于导带中, $5d_1$ 和 $5d_2$ 为 5d 的两个低子能级. 如图 3(b) 中透过光谱的谱线所示, 电子从 4f 基态 $^2\text{F}_{5/2}$ 向 $5d_1$ 和 $5d_2$ 的跃迁会分别形成 340 和 440 nm 两个吸收峰, 对应的吸收能量分别为 2.8 eV 和 3.64 eV, 这表明 $5d_1$ 和 $5d_2$ 间的能隙为 0.84 eV. 从图 3(b) 可知, 宏观缺陷较多的 GAGG:Ce 晶体样品 2 在 500—

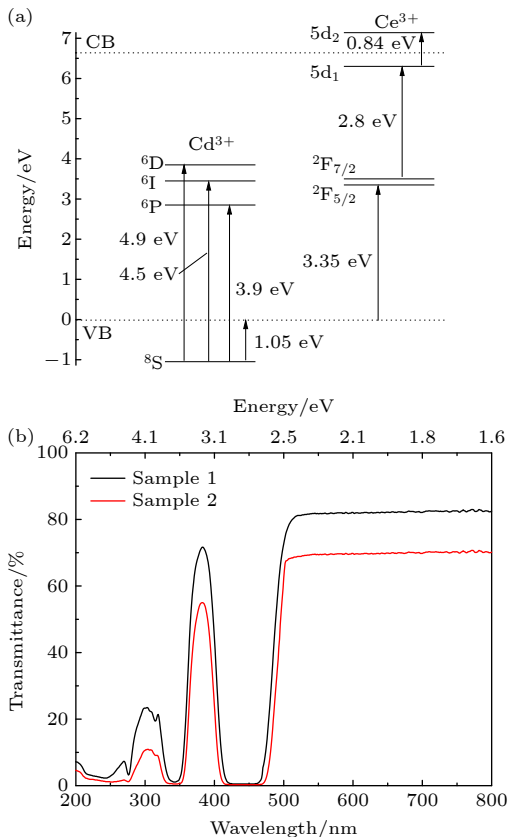


图 3 GAGG:Ce 晶体的能级结构图 (a) 与透过谱 (b)

Fig. 3. Energy diagram (a) and transmittance (b) of GAGG:Ce crystal sample.

800 nm 波段的直线透过率相较于样品 1 由 82% 降至 70%. 此外, 位于 253 nm (4.9 eV), 275 nm (4.5 eV) 和 317 nm (3.9 eV) 处^[15] 的小吸收峰分别对应于 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2}$ 向 ^6D , ^6P 和 ^6I 的跃迁.

基于以上晶体光谱性质的分析可知, 样品 2 中透光性能下降的原因初步判定为: 随着生长的进行, 晶体尾部包裹体等宏观缺陷浓度高于头部, 由于杂相包裹体与 GAGG 相折射率不同, 因此导致晶体的透过性能下降. 为进一步揭示 GAGG:Ce 晶体中包裹体等宏观缺陷的来源以找到其解决方法, 通过扫描电子显微镜初步观察缺陷区域的形貌, 如图 4 所示. 从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, GAGG:Ce 晶体的包裹体分为两类: 一类呈三角形或四边形的灰色包裹体; 另一类呈黑白色相间包裹体. 通过截线法统计了 30 个包裹体的尺寸, 得到晶体样品中片状包裹体的平均尺寸为 $(10 \pm 3) \mu\text{m}$, 黑白色相间包裹体的平均尺寸为 $(30 \pm 5) \mu\text{m}$.

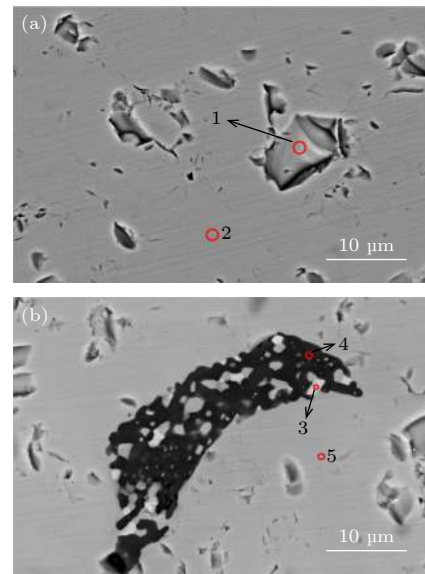


图 4 GAGG:Ce 晶体微区形貌分析 (a) 片状包裹体; (b) 黑白相间状包裹体

Fig. 4. Micro-region morphology analysis of GAGG:Ce crystal: (a) Lamellar inclusions; (b) black and white interphase inclusions.

采用扫描电子显微镜及 EDS 能谱表征 GAGG:Ce 晶体样品的微区成分, 进一步分析两类包裹体的成因. 表 3 列出了各对应区域的 EDS 能谱成分分析结果. 检测结果表明, 在包裹体附近的基质区域 (取样点 2, 5) 中, $n_{(\text{Gd})} : n_{(\text{Al, Ga})} : n_{(\text{O})} \approx 3 : 5 : 12$, 与 GAGG 基质中四种离子的理论比例一致, 由于 Ce^{3+} 在 GAGG 基质中分凝系数只有 0.3

表 3 GAGG:Ce 晶体的 EDS 能谱微区成分分析数据
Table 3. Micro-region composition analysis data by EDS of GAGG:Ce crystal.

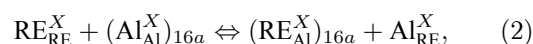
取样点	Gd	Ce	Al	Ga	Al + Ga	O	(Gd + Ce):(Al + Ga):O
	Atomic percentage					离子数之比	
1	17.61	—	10.33	12.06	22.39	60	3.5:4.5:12
2	14.97	—	11.11	13.92	25.03	60	3:5:12
3	3.71	20.57	4.45	11.26	15.71	60	4.9:3.1:12
4	1.19	—	17.9	20.91	38.81	60	0.06:2:3
5	15.06	—	10.63	14.31	24.94	60	3:5:12

左右, 含量很低, 未达 EDS 能谱检测极限, 因此在成分分析中没有检测到 Ce 的含量. 灰色包裹体 (取样点 1) 中, $n_{(\text{Gd})}:n_{(\text{Al}, \text{Ga})}:n_{(\text{O})} \approx 3.5:4.5:12$. 晶体生长过程中, 由于存在 Ga_2O_3 的挥发分解导致组分偏向富 Gd 一侧, 因此可以判定灰色包裹体为富 Gd 相包裹体, 主要存在于晶体头部. 黑白色相间的包裹体中白色部分 (取样点 3) 中, Ce^{3+} 含量是理论值的 40 倍, 可以判定其为富 Ce 相包裹体; 而黑色部分 (取样点 4) 中未检测到 Gd^{3+} 和 Ce^{3+} , 且 $n_{(\text{Al}, \text{Ga})}:n_{(\text{O})} \approx 2:3$, 这表明该部分的主要成分为 $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3$. 根据晶体微区成分分析的结果可以推断晶体黑白色相间排布包裹体的形成机制: 在 GAGG:Ce 晶体结构中, Ce^{3+} 离子占据 Gd^{3+} 离子的十二面体格位, 且 Ce^{3+} 离子半径 (114.3 pm) 大于 Gd^{3+} 离子半径 (105.3 pm), 这导致 Ce^{3+} 离子在 GAGG 基质中的分凝系数较小 (0.3 左右), 晶体对 Ce^{3+} 离子的排杂效应较强, 进而导致熔体中 Ce^{3+} 离子的浓度不断增加. 此外, 铝酸盐熔体黏度较大且对流缓慢, 使得生长界面排杂出的 Ce^{3+} 离子不能及时扩散, 致使固液面局部熔体组分不均, 导致熔体表面张力梯度和流体热传递不再稳定, 该区域平整的生长界面遭到破坏进而形成凹槽, 富 $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ 相的组分填充至凹槽中, 最终形成富 Ce 相与 $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ 相相间排列的包裹体^[16], 主要存在于晶体尾部.

3.3 GAGG:Ce 晶体缺陷对发光性能的影响

在电离辐射探测器等应用中, 为了提高信噪比、降低统计波动, 进而对闪烁发光信号进行有效提取, 此类探测器要求 GAGG:Ce 晶体发光波段的光学透过性能高, 且晶体的发光效率高. 在晶体光谱性质分析的基础上, 进一步研究了 GAGG:Ce 晶体的发光性能, 如图 5 所示. 从图 5(a) 的 X 射

线激发发射谱中可以看出, 在 X 射线激发下, 位于 500—700 nm 波长区间出现了一个不对称的宽发光带, 这是 Ce^{3+} 的电子从 5d 激发态向 4f 基态跃迁辐射引起的. 据研究, 图 5(a) 插图所示位于 380 nm 处的发射是由 GAGG:Ce 晶体中存在的 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷引起的, 在 LuAG:Ce ^[17] 及 YAG:Ce ^[18] 的发射光谱中也观察到相似的现象, 其形成机理如下:



式中, RE 为稀土离子 (如 Gd, Y 或 Lu 等); 16a 为晶体结构中六配位的八面体格位. Kitaura 等^[10] 的

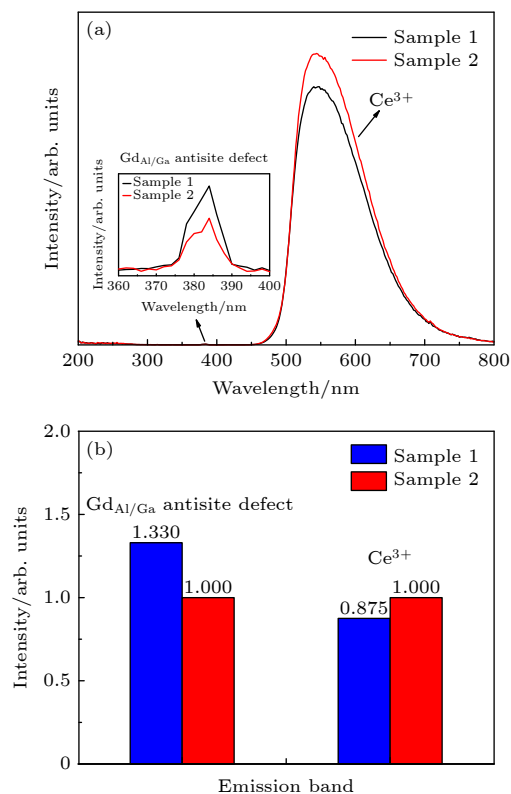


图 5 GAGG:Ce 晶体的 X 射线激发发射谱 (a) 和积分强度 (b)

Fig. 5. X-ray excited spectra (a) and integrated intensity (b) of GAGG:Ce crystal.

研究进一步表明在 (Al,Ga) 缺乏的组分下, Gd^{3+} 取代六配位的八面体格位中的 $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ 进而形成 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷的形成能最低. 结合晶体成分分析 (表 1) 初步推断, 样品 1 中的反格位缺陷浓度高于样品 2.

通过对图 5(a) 中 Ce^{3+} 及 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷两处发光带进行积分 (图 5(b)) 可以更加清晰地看出, 样品 1 在位于 Ce^{3+} 发光波段的积分强度为样品 2 的 87.5%, 而 380 nm 处反格位缺陷发光区域样品 1 的积分强度则为样品 2 的 133%. 图 5(b) 更直观地展示出 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷与晶体发光性能及晶体成分之间的内在关系: 随着样品 1 中 (Al, Ga) 浓度降低 (Gd 浓度升高), 相较于理论配比的晶体, 其 Gd^{3+} 取代八面体格位中 $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ 形成 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷的概率更高, 因此其在 380 nm 波段处发光更强. $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷在 380 nm 处的发射与 GAGG:Ce 在 340 nm 附近的吸收重叠, 这导致室温下 Ce^{3+} 的发光可能被 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷的发光所激发, 进而导致 GAGG:Ce 晶体的发光强度降低. 这也进一步证实了相比富 (Al,Ga) 的晶体组分而言, GAGG:Ce 晶体在 (Al,Ga) 组分缺乏时, 晶体中的 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷的形成能更低 [10]. 此外, 晶体微区成分分析 (表 3) 表明样品 2 中的 Ce 浓度更高, 因此其在 340 nm 处的吸收更强, 进而抑制了位于 380 nm 波段处 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷的发光, 这也是样品 2 中 380 nm 处发光强度较低的另一原因.

为进一步表征 GAGG:Ce 晶体的光产额及能量分辨率, 在 ^{137}Cs 源激发下测试了提拉法生长尺寸为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的 GAGG:Ce 样品的多道能谱, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 样品 1 与样品 2 的全能峰分别位于 524, 578 道, 通过比较 662 keV 的 γ 射线 (^{137}Cs 源) 的全能峰峰位可以得出其对应的光产额分别为 52000 photon/MeV 与 58500 photon/MeV. 通过将全能峰拟合后可得样品 1 与样品 2 的能量分辨率分别为 7.4% @662 keV 与 6.1% @662 keV. 以上结果表明, 本研究中 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 晶体样品的光输出与国际报道 [19] 的最高值 56000—57000 photon/MeV 相当, 其晶体组分分别为 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.3}\text{Ga}_{2.7}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 与 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$. 能量分辨率则与目前国际报道的最优值 (晶体组分为 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2.6}\text{Ga}_{2.4}\text{O}_{12}:\text{Ce}$) 为 3.8% @662 keV [19] 还存在一定差距, 这与组分中

Al/Ga 配比相关. 此外, GAGG:Ce 晶体的发光波长区间 (500—700 nm) 与硅光电二极管的探测灵敏区域 (500—1000 nm) 相匹配, 因此由 GAGG:Ce 晶体组成的新型电离辐射探测器的信噪比更高. 但宏观包裹体及反格位缺陷等因素降低了晶体闪烁性能的均匀性, 且样品的光产额与报道中 [14] 晶体不同部位的光产额差异为 5% 左右还存在一定差距.

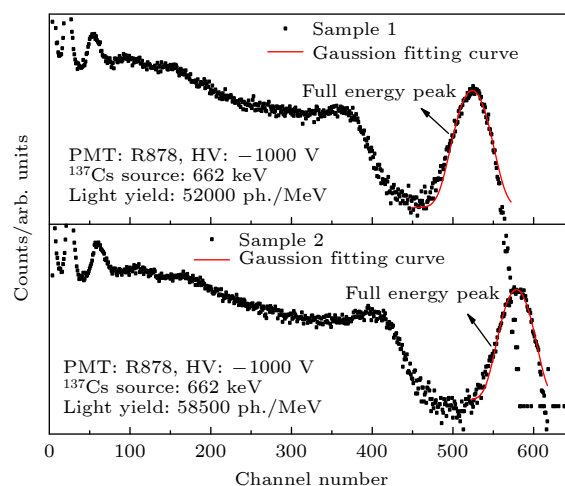


图 6 室温下 GAGG:Ce 样品在 ^{137}Cs 源激发下的多道能谱 (HV, 高压)

Fig. 6. Multi-channel energy spectra of GAGG:Ce crystal excited by ^{137}Cs (HV, high voltage).

在晶体发光性能研究基础上, 通过以下能级模型进一步解释图 5(b) 及图 6 中 GAGG:Ce 晶体发光效率差异的原因, 如下图 7 所示. 一方面, 反格位缺陷形成的浅电子陷阱俘获电子-空穴对, 进而导致样品 1 的发光效率降低; 另一方面, 样品 2 中的 Ga 浓度高于样品 1, 其导带底能级降低, 进而淹没部分 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷导致的浅电子陷阱, 使得样品 2 中 Ce^{3+} 在 GAGG 基质中的发光效率升高 [20].

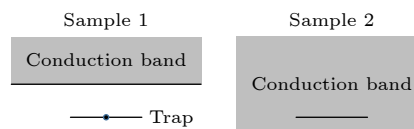


图 7 不同基质成分的 GAGG:Ce 晶体能级示意图

Fig. 7. Schematic energy level diagrams of GAGG:Ce crystal with different matrix components.

3.4 GAGG:Ce 晶体缺陷对时间性能的影响

在 662 keV 的 γ 射线激发下, 通过测试不同成

形时间 (shaping time) GAGG:Ce 晶体的光产额, 初步表征 GAGG:Ce 晶体闪烁响应时间中的快慢分量占比, 如下图 8 所示. 从图 8 可以看出, 相比于样品 2, 样品 1 的光输出随成形时间的延长其变化幅度更大, 这表明样品 1 的闪烁响应中慢分量的占比更多. 在测试所得数据可通过 Kamada 等 [20] 提出的模型进行拟合:

$$LY(t) = m_1 - m_2 \exp(-m_3 t), \quad (3)$$

式中, m_1, m_2, m_3 为参数. m_1 为光放大成形时间分别位于 ($t = \infty$) 及 ($t = 0.75 \mu\text{s}$) 时光产额 (LY) 的比例; 闪烁响应中快分量占比 $K_{f/e} = 1 - m_2/m_1$; m_3 为衰减时间的倒数.

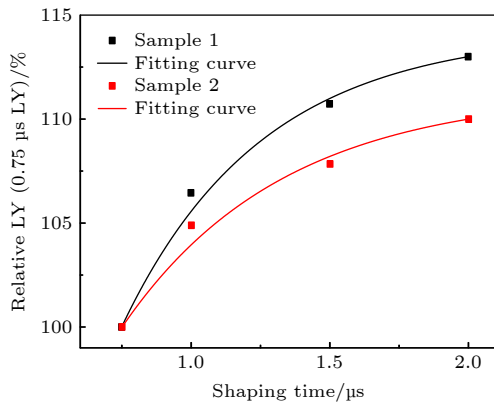


图 8 GAGG:Ce 晶体归一化后的光产额与成形时间相关性. 以 $0.75 \mu\text{s}$ 为标准, 实线为模型拟合曲线
Fig. 8. Light yield dependence on amplifier shaping time normalized at $0.75 \mu\text{s}$ for GAGG:Ce crystal, where solid lines are the fitting curve.

结果表明, 样品 1 中, $m_1 = 113\%$, $K_{f/e} = 82.8\%$; 而样品 2 中, $m_1 = 110\%$, $K_{f/e} = 84\%$. 样品 1 中的快、慢分量的比例分别为 82.8% 和 17.2% , 而样品 2 中快、慢分量比例分别为 84% 和 16% .

为了进一步表征 GAGG:Ce 晶体的时间特性, 在 γ 射线激发下测得 GAGG:Ce 晶体的闪烁衰减时间, 如图 9 所示. 衰减曲线可以用单指数衰减方程 $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ 很好地拟合. 式中, I_0 为初始发光强度, τ 为衰减时间. 拟合结果表明, 不同基质组分的 GAGG:Ce 晶体具有不同的衰减和上升时间. 样品 1, 2 的衰减时间分别为 121.9 ns 和 117.7 ns , 其上升时间分别为 10.7 ns 和 8.6 ns . 由于测试仪器误差小于 1% , 且测试结果为 50 组数据平均值计算所得, 因此可以排除数据偶然性及测试误差的原因. 样品 1 相比于样品 2 衰减时间延长的原因为: 样品 1 中 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷浓度高, 反

格位离子 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 与 Ce^{3+} 的距离更近, 当二者距离小于 10 \AA 时, 该反格位离子与近邻的 Ce^{3+} 形成 $\text{Ce}^{3+}\text{-Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 离子对. $\text{Ce}^{3+}\text{-Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 离子对通过短距离非库仑势低能激发, 该激发态从能量带中分离, 并在禁带中形成局部能级, 其通过库仑电势捕获电子并作为辐射复合中心导致能量在 $\text{Ce}^{3+}\text{-Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 离子对间发生无辐射能量转移, 进而导致发光中心 Ce^{3+} 的复合发光过程出现延迟 [21,22], 且晶体中闪烁光衰减的慢成分比例更高. 而上升时间变长的主要原因为: GAGG:Ce 晶体样品 1 中 Gd^{3+} 浓度更高, 使得 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 间的能量传递变强, 而能量激发沿 Gd^{3+} 亚晶格的迁移需几纳秒时间, 进而导致 GAGG:Ce 晶体上升时间的变慢, 这与文献中报道的数据一致 [15]. 通过组分改性研究及生长工艺的改进以抑制 GAGG:Ce 晶体的反格位缺陷, 进而提高晶体的性能及尺寸利用率是接下来的重点研究方向.

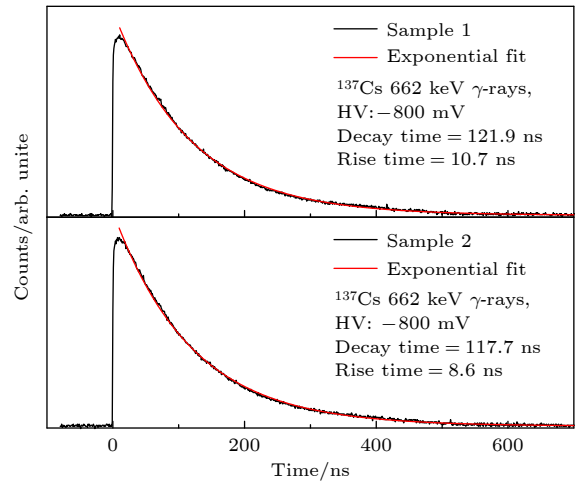


图 9 GAGG:Ce 晶体的闪烁衰减时间
Fig. 9. Scintillation decay curve of GAGG:Ce crystal.

4 结 论

通过提拉法生长了尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 的 GAGG:Ce 晶体, 并对其成分、缺陷、发光及时间性能进行了研究. 研究发现, 晶体存在三种类型的包裹体: 1) 灰色包裹体为生长中 Ga_2O_3 挥发使得熔体组成向富 Gd_2O_3 一侧偏移, 最终析出富 Gd 相包裹体; 2) 黑白相间包裹体白色部分为 Ce 离子偏析造成; 3) 黑色部分为 $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ 相. 此外, GAGG:Ce 晶体存在八面体格位中 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷, 且 (Al,Ga) 缺乏的晶体基质组分中反

格位缺陷的浓度更高.

GAGG:Ce 晶体兼具高光输出 (58500 photon/MeV) 及高能量分辨率 (6.1%@662 keV), 在核医学成像、工业物料在线监测等领域的应用前景十分广泛. 但晶体中存在的杂相包裹体引起的自吸收及 $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷在 380 nm 处的发射与 GAGG:Ce 在 340 nm 处的吸收重叠导致 GAGG:Ce 晶体的发光效率下降 12.5%, 相应的光产额下降至 52000 photon/MeV. $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ 反格位缺陷与近邻 Ce 发生隧穿, 能量出现无辐射跃迁转移, 导致衰减时间由 117.7 ns 延长至 121.9 ns, 且闪烁发光的慢分量比例由 16% 升高至 17.2%. 同时, GAGG:Ce 晶体的上升时间由 8.6 ns 延长至 10.7 ns. GAGG:Ce 晶体的闪烁衰减时间较慢, 通过合适的异价离子掺杂对 GAGG:Ce 晶体进行改性研究以抑制其衰减时间中的慢分量是接下来重点研究的方向.

参考文献

- [1] He W, Zhang Y P, Wang J H, Wang S X, Xia H P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 042901 (in Chinese) [何伟, 张约品, 王金浩, 王实现, 夏海平 2011 物理学报 **60** 042901]
- [2] Meng M, Qi Q, Ding D Z, He C J, Shi J J, Ren G H 2019 *J. Synth. Cryst.* **48** 8 (in Chinese) [孟猛, 祁强, 丁栋舟, 赫崇君, 施俊杰, 任国浩 2019 人工晶体学报 **48** 8]
- [3] Sakthong O, Chewpraditkul W, Wanarak C, Kamada K, Yoshikawa A, Prusa P, Nikl M 2014 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **751** 1
- [4] Tamagawa Y, Inukai Y, Ogawa I, Kobayashi M 2015 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **795** 192
- [5] Kochurikhin V, Kamada K, Kim J, Ivanov M, Yoshikawa A 2020 *J. Cryst. Growth* **531** 1
- [6] Feng D J, Ding Y C, Liu J, Li H X, Fu C L, Hu S Q 2016 *Piezoelectrics Acoustooptics* **38** 430 (in Chinese) [冯大建, 丁雨瞳, 刘军, 李和新, 付昌禄, 胡少勤 2016 压电与声光 **38** 430]
- [7] Kamada K, Takayuki A, Yanagida T, Endo T, Tsutumi K, Usuki Y, Nikl M, Fujimoto Y, Fukabori A, Yoshikawa A 2012 *J. Cryst. Growth* **352** 88
- [8] Wang C, Wu Y T, Ding D Z, Li H Y, Chen X F, Shi J, Ren G H 2016 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **820** 8
- [9] Chewpraditkul W, Panek D, Bruza P, Chewpraditkul W, Wanarak C, Pattanaboonmee N, Babin V, Bartosiewicz K, Kamada K, Yoshikawa A, Nikl M 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 083505
- [10] Kitaura M, Watanabe S, Kamada K, Kim J K, Yoshino M, Kurosawa S, Yagihashi T, Ohnishi A, Hara K 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 041906
- [11] Ding D Z, Li H Y, Qin L S, Lu S, Pan S K, Ren G H 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 1021 (in Chinese) [丁栋舟, 李焕英, 秦来顺, 卢胜, 潘尚可, 任国浩 2010 无机材料学报 **25** 1021]
- [12] Meng M, Qi Q, Ding D Z, He C J, Zhao S W, Wan B, Chen L, Shi J J, Ren G H 2020 *J. Inorg. Mater.* (in Chinese) [孟猛, 祁强, 丁栋舟, 赫崇君, 赵书文, 万博, 陈露, 施俊杰, 任国浩 2020 无机材料学报]
- [13] Lu W C, Zhang Q L, Luo J Q, Ding S J, Dou R Q, Peng F, Zhang H L, Wang X F, Sun G H, Sun D L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 154204 (in Chinese) [鲁万成, 张庆礼, 罗建乔, 丁守军, 窦仁勤, 彭方, 张会丽, 王小飞, 孙贵花, 孙敦陆 2017 物理学报 **66** 154204]
- [14] Kurosawa S, Shoji Y, Yokota Y, Kamada K, Chani V, Yoshikawa A 2014 *J. Cryst. Growth* **393** 134
- [15] Etienne A, Ramunas A, Andrei F, Georgy D, Larisa G, Vidmantas G, Merry K, Marco L, Charles M, Saulius L, Gintautas T, Augustas V, Aleksejs Z, Mikhail K 2018 *Phys. Status Solidi A* **215** 1700798
- [16] Mares J A, Nikl M, Beitlerova A, Solovieva N, Ambrosio C, Blazek K, Maly P, Nejezchle K, Fabeni P, Pazzi P 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **537** 271
- [17] Stanek C R, McClellana C J, Levyb M R, Milanese C, Grimes R W 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **579** 27
- [18] Yang X B, Shi Y, Li H J, Bi Q Y, Su L B, Liu Q, Pan Y B, Xu J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8050 (in Chinese) [杨新波, 石云, 李红军, 毕群玉, 苏良碧, 刘茜, 潘裕柏, 徐军 2009 物理学报 **58** 8050]
- [19] Yoshino M, Kamada K, Shoji Y, Yamaji A, Kurosawa S, Kurosawa Y, Ohashi Y, Yoshikawa A, Chani V 2017 *J. Cryst. Growth* **468** 420
- [20] Kamada K, Kurosawa S, Prusa P, Nikl M, Kochurikhin V, Endo T, Tsutumi K, Sato H, Yokota K, Y, Sugiyama K, Yoshikawa A 2014 *Opt. Mater.* **36** 1942
- [21] Yang B, Zhang Y P, Xu B, Lai F, Xia H P, Zhao T C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 192901 (in Chinese) [杨斌, 张约品, 徐波, 来飞, 夏海平, 赵天池 2012 物理学报 **61** 192901]
- [22] Zorenko Y 2005 *Phys. Status Solidi C* **26** 375

Influence of defects on luminescence properties of $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ scintillation crystals*

Meng Meng¹⁾²⁾ Qi Qiang²⁾⁴⁾ He Chong-Jun^{1)5)†} Ding Dong-Zhou^{2)‡}

Zhao Shu-Wen²⁾ Shi Jun-Jie²⁾³⁾ Ren Guo-Hao²⁾³⁾

1) (*Key Laboratory of Space Photoelectric Detection and Perception, Ministry of Industry and Information Technology, College of Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*)

2) (*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China*)

3) (*Hairi Institute of Innovation, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China*)

4) (*School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

5) (*State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 13 October 2020; revised manuscript received 17 November 2020)

Abstract

There are many problems during the preparation of the scintillation crystal $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (abbreviated as GAGG:Ce), such as inclusions and antisite-defect. In order to inhibit these defects and obtain large-size and high-quality GAGG:Ce crystal, this study uses $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ as the matrix and Ce^{3+} as the doping ions to grow the GAGG:Ce crystal by the Czochralski method. The phase structure, micro-region composition, optical and scintillation properties of GAGG:Ce are tested and compared. It is found that typical Ce^{3+} absorption bands are at 340 nm and 440 nm, and the linear transmittance at 550 nm is 82%. The transmittance of the crystal tail drops to about 70% due to the macroscopic defects such as inclusions. The micro-region composition analysis shows that the three types of inclusions in GAGG:Ce crystal are Gd-rich phase, Ce-rich phase, and $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ phase. The Ce^{3+} ion emission wavelength of GAGG:Ce crystal is about 550 nm excited by the X-ray, and there is also an emission wavelength caused by the $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ antisite-defect at 380 nm. The emission intensity of $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ antisite-defect in the lack of (Al,Ga) component is higher than that in the excess (Al,Ga) component. The inclusions and $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ antisite-defect make the luminous efficiency of GAGG:Ce crystal decrease by 12.5% and the corresponding light yield decreases from 58500 to 52000 photon/MeV. The tunneling effect between $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ antisite-defect ions and neighboring Ce^{3+} ions makes the decay time of the GAGG:Ce crystal extend from 117.7 to 121.9 ns, and the ratio of slow component increases from 16% to 17.2%. The migration of energy along the Gd^{3+} sublattice makes the rise time of the GAGG:Ce crystal extend from 8.6 to 10.7 ns. The above conclusions further deepen the understanding of the source of inclusions and the relationship between the $\text{Gd}_{\text{Al/Ga}}$ antisite-defect and crystal composition, and provide a theoretical basis for restraining the defects and improving the crystal properties.

Keywords: GAGG:Ce, light yield, energy resolution, decay time, antisite-defect, inclusions

PACS: 61.72.-y, 29.40.Mc, 32.30.Jc, 52.70.La

DOI: 10.7498/aps.70.20201697

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61675095), the Key Technical Talents of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. Y74YQ3130G), the Independent Deployment Project of Herceyan Research Institute of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. FJXCXY18040202), the Open Project Funds for the Key Laboratory of Space Photoelectric Detection and Perception (Nanjing University of Aeronautics and Astronautics), Ministry of Industry and Information Technology, China (Grant No. NJ2020021-2), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. NJ2020021).

† Corresponding author. E-mail: hechongjun@nuaa.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: dongzhou_ding@mail.sic.ac.cn