

# Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce 闪烁晶体扭曲生长、 组分偏析与性能研究

孟 猛<sup>1,2,3</sup>, 祁 强<sup>1,4</sup>, 丁栋舟<sup>1,5</sup>, 赫崇君<sup>2,3</sup>, 赵书文<sup>1</sup>,  
万 博<sup>1</sup>, 陈 露<sup>1</sup>, 施俊杰<sup>1,5</sup>, 任国浩<sup>1,5</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 2. 南京航空航天大学 工业和信息化部重点实验室, 空间光电探测与感知实验室, 南京 210016; 3. 南京航空航天大学 航天学院, 南京 210016; 4. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 5. 中国科学院 海西创新研究院, 福建 350002)

**摘 要:** 新型闪烁晶体 Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce(简称为 GAGG:Ce)在制备过程中易出现多晶扭曲生长、组分偏析等问题, 严重影响晶体的性能。为了得到大尺寸高质量的 GAGG:Ce 晶体, 采用 X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和 X 射线激发发射谱(XEL)等手段, 结合熔体特性分析了 GAGG:Ce 晶体多晶扭曲生长、组分偏析的形成机制。通过调整温场、抑制组分挥发等方法生长出  $\phi 50 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$  的 GAGG:Ce 晶体, 并重点研究了 GAGG:Ce 晶体的光谱特性与闪烁性能。结果表明: GAGG:Ce 晶体的光输出达 58000 ph./MeV, 能量分辨率为 6.4%@662 keV, 在 550~800 nm 波长区间的透过率约为 82%。晶体闪烁衰减快分量为 126 ns (83%), 慢分量为 469 ns (17%)。晶体的发射峰中心波长在 550 nm 左右, 与硅光电倍增管的接收波长匹配, 且发光峰值处的透过率 *EWLT*(Emission Weighted Longitudinal Transmittance)值高达 79.8%。GAGG:Ce 晶体兼具高光输出与高能量分辨率, 在中子和伽马射线探测领域具有广阔的应用前景。

**关 键 词:** 多晶扭曲生长; 温度梯度; 组分偏析; 衰减时间

中图分类号: O734 文献标识码: A

## Twisted Growth, Component Segregation and Characteristics of Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce Scintillation Crystal

MENG Meng<sup>1,2,3</sup>, QI Qiang<sup>1,4</sup>, DING Dongzhou<sup>1,5</sup>, HE Chongjun<sup>2,3</sup>, ZHAO Shuwen<sup>1</sup>,  
WAN Bo<sup>1</sup>, CHEN Lu<sup>1</sup>, SHI Junjie<sup>1,5</sup>, REN Guohao<sup>1,5</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 2. Key Laboratory of Space Photoelectric Detection and Perception, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 3. College of Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 4. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 5. Fujian Institute of Innovation, Chinese Academy of Sciences, Fujian 350002, China)

收稿日期: 2020-05-15; 收到修改稿日期: 2020-08-03; 网络出版日期: 2020-09-09

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(FJCY18040202)

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 (FJCY18040202)

作者简介: 孟 猛(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 865770183@qq.com

MENG Meng(1994-), male, Master candidate. E-mail: 865770183@qq.com

通信作者: 赫崇君, 副教授. E-mail: hechongjun@nuaa.edu.cn

HE Chongjun, associate professor. E-mail: hechongjun@nuaa.edu.cn

丁栋舟, 正高级工程师. E-mail: dongzhou\_ding@mail.sic.ac.cn

DING Dongzhou, professor. E-mail: dongzhou\_ding@mail.sic.ac.cn

**Abstract:** There are many problems such as polycrystal twisted growth and component segregation during the preparation of the new scintillation crystal  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$  (abbreviated as GAGG:Ce) by the Czochralski method. In order to solve these problems to obtain large-size and high-quality GAGG:Ce crystals, with a combination of melt characteristics, formation mechanism of twisted growth, component segregation, spectral characteristics and scintillation performance of GAGG:Ce crystals were studied. A complete GAGG:Ce crystal with size of  $\phi 50\text{ mm} \times 120\text{ mm}$  was successfully grown by adjusting the temperature field and inhibiting the volatilization of the components. The results show that light output of the GAGG:Ce crystal sample ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ) is 58000 ph./MeV, while energy resolution is 6.4%@662 keV with transmittance at 550 nm of 82%, decay time of 126 ns (83%), and the slow component is 469 ns (17%). The peak position of emission wavelength of the crystal is about 550 nm, which matches well with the silicon photomultiplier. Meanwhile, the emission weighted longitudinal transmittance is as high as 79.8%. GAGG:Ce crystal has an excellent combination of high light output and energy resolution, and all of these properties show that GAGG:Ce crystal is a promising scintillator for neutron and gamma detection applications.

**Key words:** polycrystal twisted growth; temperature gradient; component segregation; decay time

闪烁体是一种能够将高能射线转换为可见光或紫外光的材料, 广泛应用于高能物理、核医学成像和工业中电离辐射的检测等领域。可实现高灵敏度、快响应电离辐射探测及探测器的小型化, 具有高光输出、快衰减、高能量分辨率及高密度等特性的  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$  (简称为 GAGG:Ce) 晶体引起了广泛关注<sup>[1-2]</sup>。

2012 年, Kamada 等<sup>[3]</sup>基于 LuAG 结构, 采用  $Gd^{3+}$  与  $Ga^{3+}$  分别对  $Lu^{3+}$  与  $Al^{3+}$  进行全部或部分置换, 制备出一系列  $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$  晶体, 其中组分为  $Gd_3Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}:Ce$  的光输出高达 56000 ph./MeV。日本奈良大学采用 GAGG:Ce 阵列制作出  $\gamma$  相机, 其空间分辨率最高可达 0.7 mm<sup>[4]</sup>。2019 年, 日本 C&A 公司突破直径为 4 英寸的晶体生长技术, 成功实现 GAGG:Ce 晶体的商业化应用<sup>[5]</sup>。国内对 GAGG:Ce 晶体的研究相对较晚, 2016 年, 中国电子科技集团公司第二十六研究所<sup>[6]</sup>及中国科学院上海硅酸盐研究所<sup>[7]</sup>陆续报道了我国 GAGG:Ce 晶体的制备及改性研究。2018 年, 苑航等<sup>[8]</sup>采用 GAGG:Ce 晶体耦合硅光电倍增管, 研制出单通道辐射探测器。

经过近十年的研究, GAGG:Ce 晶体在闪烁性能方面得到很大提高, 但在制备 GAGG:Ce 晶体时易出现多晶扭曲生长和组分偏析等问题原因不明。据文献<sup>[9]</sup>报道, Gd 替代 Lu 后, GAGG 比 LuAG 的热力学稳定性差。此外, 掺入 Ga 致使 GAGG:Ce 晶体生长过程易发生组分挥发分解现象。因此, 有必要研究 GAGG:Ce 晶体的制备机理。本工作重点研究 GAGG:Ce 晶体多晶扭曲生长与组分偏析的形成机制, 探索相应的解决方案, 并测试样品的光谱性质和闪烁性能。

## 1 实验方法

### 1.1 晶体制备

晶体生长所用原料为  $Gd_2O_3$ (99.99%)、 $Al_2O_3$ (99.99%)、 $Ga_2O_3$ (99.99%) 和  $CeO_2$ (99.99%), 按化学计量式  $Ce_{0.03}Gd_{2.97}Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}$  配料, 原料混合均匀后采用冷等静压压制成块。

采用中频感应加热提拉法生长晶体, 中频频率约为 8 kHz。生长过程中, 拉速为 0.5~2 mm/h, 转速为 5~13 r/min, 充入高纯  $N_2$  作为保护气氛, 采用自然析晶方向的籽晶, 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 晶体。

### 1.2 晶体物相及成分表征

采用 X 射线衍射仪 (D8 Discover, Bruker, Germany) 对提拉法生长的晶体样品物相结构进行表征, X 射线源为  $CuK\alpha$  射线, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA,  $2\theta$  角扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描速度为  $1.2^\circ/\text{min}$ ; 采用电感耦合等离子体发射光谱 (Seiko Instruments Inc SPS3000) 对样品成分进行表征; 采用扫描电镜 (TM3030) 及自带 EDS 能谱仪对晶体形貌及成分进行表征, 加速电压为 5~15 kV, 能量分辨率优于 135 eV。

### 1.3 晶体性能表征

采用紫外分光光度计 (Hitach U-3900H) 对厚度为 2 mm 的晶体进行透过率表征, 测试波长范围为 200~800 nm, 步长为 2 nm, 步速为 600 nm/min; 采用中国科学院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 X 射线激发发射光谱, X 射

线管的电压为 65 kV, 管电流为 3 mA, 光电倍增管的电压为 700 V; 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覆盖有 ESR 反射层; 采用能量为 662 keV 的  $\gamma$  射线激发( $^{137}\text{Cs}$  放射源)样品, 电压为 -1000V, 时间门宽为 0.75  $\mu\text{s}$ 。在美国加州理工学院测试晶体的时间特性, 采用 Bollinger-Thomas 时间相关的单光子技术测得 GAGG:1%Ce 晶体闪烁衰减时间。采用 R2059 型光电倍增管, 放射源为  $^{22}\text{Na}$ , 电压为 -1600 V, 仪器响应时间小于 1 ns, 为了测得不同时间门宽晶体光输出, 晶体与光电倍增管间采用油脂耦合, 耦合面以外其余晶体表面采用 Tyvek 包覆, 电压为 1400 V, 在 10  $\mu\text{Ci}$   $^{137}\text{Cs}$  伽马射线源激发下测量晶体的能谱。信号经过 Canberra 2005 型前置放大器、Ortec 672 型成形放大器及 Tukan 8k 型多道分析仪, 最后传输至计算机。

以上光谱及闪烁性能测试所用样品均为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm, 六面抛光, 所有测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体的多晶扭曲生长

图 1 为多晶扭曲生长的 GAGG:Ce 晶体。从图中可以看出, 晶体呈淡黄色, 不透明, 表面有铱金附着物。

#### 2.1.1 挥发物与杂相

GAGG:Ce 晶体生长结束后, 在保温材料及提拉杆处存在大量枝蔓状挥发物, 如图 2(a)所示; 图 2(b)为挥发物的 XRD 图谱。从图 2(b)中可以看出, 样品的衍射峰谱线与  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (PDF#41-1103)标准卡片一致。可确定挥发物为  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。

提拉法制备 GAGG:Ce 晶体过程中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  挥发

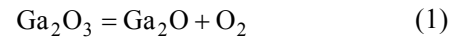


图 1 多晶扭曲生长的 GAGG:Ce 晶体照片

Fig. 1 Photo of polycrystal twisted growth GAGG:Ce crystal

物的形成机制如下<sup>[10]</sup>:

GAGG:Ce 的熔点为 1800  $^{\circ}\text{C}$ , 各组分  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  的熔点分别为 1700、1900 及 2300  $^{\circ}\text{C}$ 。组分中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的熔点低于析晶温度, 其在高温时易发生分解:



式(1)中生成的  $\text{O}_2$  与 Ir 坩埚发生反应:



式(1)和式(2)中的产物  $\text{IrO}_2$  与  $\text{Ga}_2\text{O}$  进一步反应最终形成 Ir 附着于晶体表面(图 1), 而  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  挥发并析晶在保温材料或提拉杆上(图 2(a))。

图 3 为  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  二元体系相图<sup>[11]</sup>。从图 3(a)中可以看出, 理想情况下, 配比为  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  的熔体温度降至 1750  $^{\circ}\text{C}$  与液相线相交时, 开始析出 GGG 相。但实际晶体生长过程中, 由于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的挥发导致位于  $N(\text{Ga}_2\text{O}_3)=0.625$  处的熔体组成偏向富  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  一侧。且从图 3(b)中可以看出, 当熔体组成偏移后(经挥发物收集, 测得  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  挥发 5%左右), 熔体温度降至 GGG 初始析晶温度(1800  $^{\circ}\text{C}$ )附近时, 将与相区 A 的液相线相交, 此时相区 A 为液相与  $\text{GdGaO}_3$  相共存, 当温度降至其液相线与固相线相交时, 将析出钙钛矿结构的  $\text{GdGaO}_3$  (GGP)相。

基于相图的分析, 首先采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)表征多晶扭曲生长 GAGG:Ce

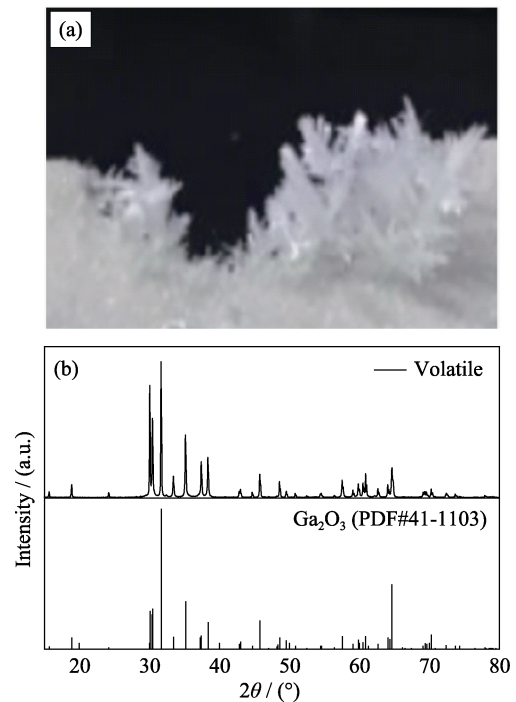


图 2 GAGG:Ce 晶体生长挥发物照片(a)及其 XRD 图谱(b)  
Fig. 2 Photo and XRD pattern of volatiles during crystal growth of GAGG:Ce: (a) volatiles photo; (b) XRD pattern

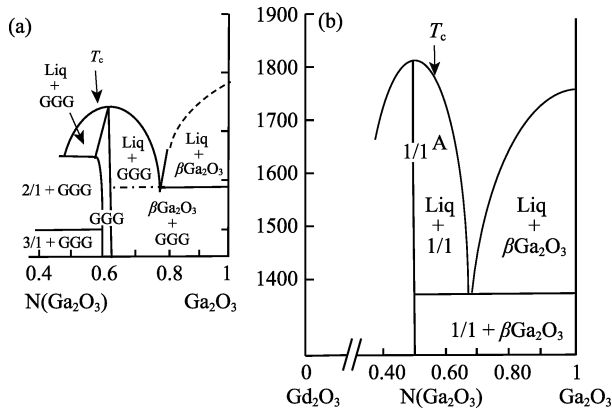


图 3  $Gd_2O_3-Ga_2O_3$  相图<sup>[11]</sup>

Fig. 3  $Gd_2O_3-Ga_2O_3$  phase diagram<sup>[11]</sup>

(a) Phase region of stable phase; (b) Phase region of metastable phase

晶体的成分以初步验证组分挥发对晶体成分的影响, 如表 1 所示。根据检测数据计算得到 Gd-Al-Ga 元素对应的离子数比, 从表中可以看出, 样品中测得 Ga 的实际浓度明显低于熔体(理论值), 而 Al 的实际浓度高于理论值。据挥发物与相图分析结果可知,  $Ga_2O_3$  的挥发分解致使晶体成分中 Ga 的浓度降低; 而晶体中 Al 含量出现差异的原因初步推测为熔体组成偏离致使  $Gd(Al,Ga)O_3$ (GAGP)杂相析出, 且相同摩尔数 GAGP 中的 Al 含量高于 GAGG, 进而导致其高于理论值。

为进一步探究组分挥发后晶体的物相组成, 采用 X 射线衍射仪对多晶扭曲生长 GAGG:Ce 晶体粉末样品的物相结构进行表征, 如图 4 所示。从图中可以看出, 样品的特征峰分别对应于石榴石结构的 GAGG 相(PDF#46-0448)及钙钛矿结构的  $GdAlO_3$  相(PDF#46-0395), 且通过二者峰强对比可以判断主相为钙钛矿结构。此外, 由于  $Ga^{3+}$  比  $Al^{3+}$  半径大, Ga 对 Al 的部分取代导致晶胞参数增大, 面间距增大, 依据布拉格方程可知其衍射角相比  $GdAlO_3$  会向小角度方向偏移(图 4), 这表明 GAGG 晶体中钙钛矿结构杂相的存在形式为 GAGP。基于此, 可以判定  $Ga_2O_3$  挥发显著影响 GAGG:Ce 晶体的生长, 导致晶体中析出 GAGP 杂相。

2.1.2 多晶扭曲生长诱发因素

由于晶体生长前已对温度场进行校准, 可以排

表 1 多晶扭曲生长样品的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)成分分析结果

Table 1 Component analysis data by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrum (ICP-OES) of polycrystal twisted growth samples

Sample	$n_{Gd} : n_{Al} : n_{Ga}$
Melt	3.0 : 2.3 : 2.7
Twisted growth crystal	3.00 : 3.57 : 0.83

除籽晶杆、线圈及坩埚轴心不对中导致温度场不对称进而诱发晶体多晶扭曲生长的因素。基于以上对挥发物、晶体成分及物相的分析得出以下几点诱发 GAGG:Ce 晶体多晶扭曲生长的因素:

1) 挥发物的影响。在 GAGG:Ce 晶体生长过程中,  $Ga_2O_3$  的分解(式(1))及挥发(图 2(a))致使固液面熔体组分不均, 进而导致熔体表面张力梯度和流体热传递不稳定。不同组分的熔体凝固点及热辐射等热力学性能不同, 局部低熔点的熔体率先析晶, 进而在籽晶末端形成随机突起或缩进, 如图 5 所示。同时, 突起处的径向结晶速度比其他区域快, 导致晶体的几何中心逐渐偏离旋转轴心, 最终导致 GAGG:Ce 晶体出现多晶扭曲生长。

2) 铱金熔蚀的影响。 $Ga_2O_3$  分解生成的氧气导致铱金发生熔蚀<sup>[12]</sup>(式(2)和式(3)), 熔蚀的铱金在熔体对流及表面张力作用下易聚集并漂浮于熔体表面, 进而在晶体表面形成铱金附着物, 如图 5 所示。铱金热辐射能力强于熔体, 进而导致固液界面温度场不再径向对称, 这也是诱发 GAGG:Ce 晶体多晶扭曲生长的重要因素。

3) 杂相的影响。熔体组成偏离致使 GAGP 杂相析出, 其与 GAGG 相的折射率不同, 导致晶体透过率下降甚至失透(图 1)。实验表明, 相同厚度的

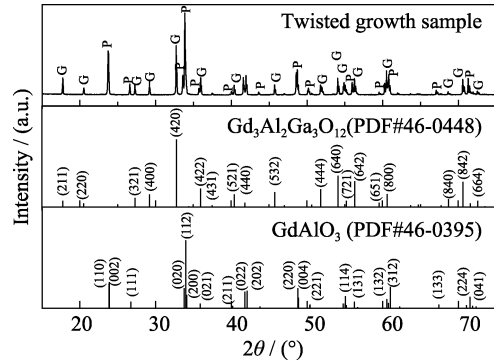


图 4 多晶扭曲生长晶体样品的粉末 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of polycrystal twisted growth crystal powder

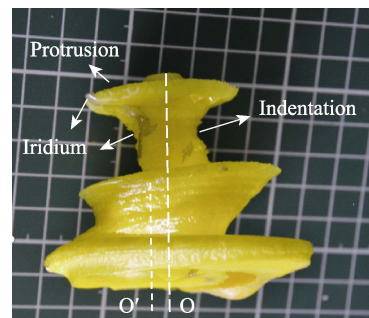


图 5 GAGG:Ce 晶体的随机突起、缩进与铱金附着物

Fig. 5 Random protrusions, indentations and iridium attachments of GAGG:Ce crystal



GAGG:Ce 单晶样品在 800~2500 nm 波长区间内透过率为 75% 左右, 而多晶样品的透过率低于 5%, 导致晶体对热辐射的吸收增强, 晶体中的热量不断聚集。同时, 由于熔体界面的热量不易扩散, 使得固液界面的径向温度梯度变小, 进而难以调控晶体半径, 加剧了 GAGG:Ce 晶体的多晶扭曲生长。

### 2.1.3 多晶扭曲生长持续机理

GAGG:Ce 晶体在以上几点诱因影响下, 熔体成分发生严重偏析, 在籽晶末端形成扭曲状多晶混合物。在钛金附着及杂相的影响下, 固液界面的径向温度梯度变小, 难以控制多晶固体的半径, 导致其析出过程中加热功率剧烈波动。功率增大, 导致多晶固体直径减小, 而直径的减小引起加热功率降低, 进而导致直径增大。这个过程反复出现, 最终形成多晶扭曲状生长。

根据以上对多晶扭曲生长形成机制的分析, 总结了以下几点解决措施: 1) 保证籽晶所在的晶体轴与坩埚中心(温度场)轴心对称, 以防温度场轴心不对称导致热传递不均; 2) 增大熔体表面径向温度梯度, 以增加晶体内部指向体表的径向热扩散, 有利于晶体半径的稳定控制; 3) 采用高纯度的钛金, 并采用压铸方式制作坩埚, 有利于减少钛金的熔蚀; 4) 生长气氛中添加  $O_2$ , 抑制晶体  $Ga_2O_3$  挥发及杂相的生成, 提高晶体的透明度以进一步增加晶体的轴向热传导, 但气氛中微量氧导致钛金熔蚀的问题应予以重视。

## 2.2 晶体组分偏析

图 6 为组分偏析的 GAGG:Ce 晶体。从图中可以看出, 沿结晶方向, 晶体的颜色由头部的淡黄色逐渐加深, 尾部变为黄色, 且透光性也随之不断增强。

### 2.2.1 晶体头、尾部物相分析

由于晶体生长所用原料纯度均为 99.99%, 可以排除杂质因素导致晶体组分偏析。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)表征晶体头、尾部的成分差异, 结果如表 2 所示。从表中可以看出, 晶体头部 Ga 的实际浓度低于理论值; 晶体尾部的成分与理论值一致, 可以推测晶体头部偏离组分而尾部为石榴石结构。

图 7 为组分偏析晶体头、尾部样品的粉末 XRD



图 6 组分偏析的 GAGG:Ce 晶体照片

Fig. 6 Photo of GAGG:Ce Crystal with partial component

表 2 晶体头、尾部样品的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)成分分析数据

Table 2 Component analysis data by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrum (ICP-OES) of crystal head and tail samples

Sample	$n_{Gd} : n_{Al} : n_{Ga}$
Melt	3.0 : 2.3 : 2.7
Crystal head	3.00 : 3.56 : 1.57
Crystal tail	3.0 : 2.3 : 2.7

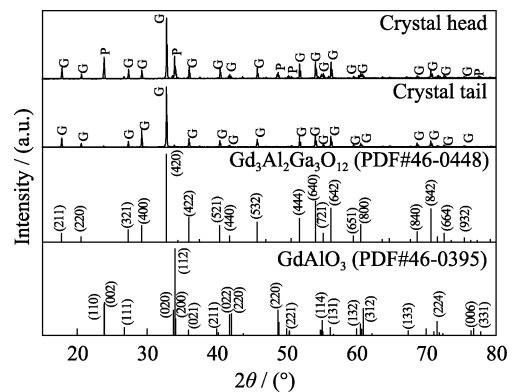


图 7 晶体头、尾部样品的粉末 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of crystal head and tail powder

图谱。从图中可以看出, 晶体头部样品的主相为 GAGG, 说明其结晶化程度高于多晶扭曲生长样品, 但在  $2\theta$  为  $24^\circ$  及  $35^\circ$  左右仍有部分 GAGP 相杂峰; 而晶体尾部样品的衍射峰与 GAGG 标准卡片一致, 无杂峰, 可以判定晶体头部存在 GAGP 杂相而晶体尾部具有单一的石榴石结构。

晶体不同部位反常的物相差异是晶体生长中 Ga 偏析导致的。据 Kamada 等<sup>[13]</sup>报道, GAGG:Ce 晶体在不同凝固分数(生长阶段)时 Gd、Al 的分凝系数为 1, 而 Ga 的分凝系数为 0.9~1, 表明 Ga 离子比 Gd、Al 离子更难进入晶格, 随着生长的进行, 熔体的 Ga 浓度升高, 使得  $Ga_2O_3$  挥发分解引起的 Ga 缺乏得到补充, 熔体组成由富  $Gd_2O_3$  一侧逐渐移至理论值, 进而在晶体尾部形成石榴石结构单晶, 这也解释了晶体透光性随生长不断增强的现象。

采用扫描电镜及 X 射线能谱分析(EDS)表征 GAGG:Ce 晶体样品的微区成分以进一步验证组分偏析部位晶体杂相的类型。图 8 为 GAGG:Ce 样品在扫描电镜下的微观形貌照片。表 3 列出了各对应区域的 EDS 成分分析结果。检测结果表明, 在包裹体附近的基质区域中,  $n_{Gd} : n_{Al,Ga} : n_{O} \approx 3 : 5 : 12$ , 与 GAGG 基质中四种离子的理论比例一致。由于 Ce 在 GAGG 基质中分凝系数只有 0.3 左右, 含量很低, 因此成分分析中没有检测到 Ce 的含量。图 8 所示

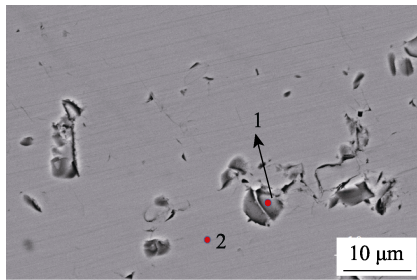


图 8 GAGG:Ce 晶体的扫描电镜照片  
Fig. 8 SEM image of GAGG:Ce crystal

表 3 GAGG:Ce 晶体的 X 射线  
能谱分析(EDS)成分分析数据

Table 3 Component analysis data by Electronic Differential System (EDS) of GAGG:Ce crystal

Spectrum	Mole fraction/mol%				Ratio of ions	
	Gd	Ce	Al+Ga	O	Gd:(Al+Ga):O	
1 (inclusion)	20.61	-	19.39	60	1 : 1 : 3	
2 (matrix)	14.97	-	25.03	60	3 : 5 : 12	

的灰色包裹体(取样点 1)中,  $n_{Gd} : n_{Al,Ga} : n_O \approx 1 : 1 : 3$ 。基于此, 可以判定杂相为 GAGP。

根据晶体的成分、物相结构及微区成分分析的结果可以推断晶体组分偏析的形成机制: 熔体组成偏离导致 GAGP 杂相的析出, 进而在熔体表面形成多晶漂浮物, 其在接种时附着于籽晶处并随生长进入晶体内部, 最终导致 GAGG:Ce 晶体出现组分偏析。此外, Ga 的偏析导致晶体头、尾部的物相组成存在明显差异。随着生长的进行, Ga 浓度不断增加, 熔体组成逐渐恢复至理论值, 使得 GAGP 杂相的含量不断减少, 进而在晶体尾部形成石榴石结构单晶。

### 2.2.2 晶体头、尾部发光分析

通过研究组分偏析 GAGG:Ce 晶体头、尾部的发光, 可以进一步证实晶体中的杂相类型, 进而对探讨抑制杂相析出的措施以得到高质量 GAGG:Ce 晶体提供理论依据。

图 9(a)为组分偏析晶体头、尾部的 X 射线激发发射(XEL)图谱。从图中可以看出, 晶体头、尾部在 500~800 nm 波长区间均存在发光, 该发光波长与文献报道的 GAGG 发光波长一致<sup>[14]</sup>。与报道不同的是, 头、尾部样品在 300~400 nm 波长区间均存在明显的发光, 为确定 300~400 nm 波长区间的发光机理, 采用相同条件下烧结的钙钛矿结构  $GdAl_{0.5}Ga_{0.5}O_3:Ce$  (GAGP:Ce)、石榴石结构  $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_3:Ce$  (GAGG:Ce) 及单斜结构  $Gd_4Al_2O_9:Ce$  (GAM:Ce) 陶瓷进行 XEL 分析, 如图 9(b)所示。从图 9(b)中可以看出, 与 GAGP:Ce 相比, GAGG:Ce 在 300~400 nm 波长区间内没有明显发光。据 Kucera 等<sup>[15]</sup>报道, 在石榴石结

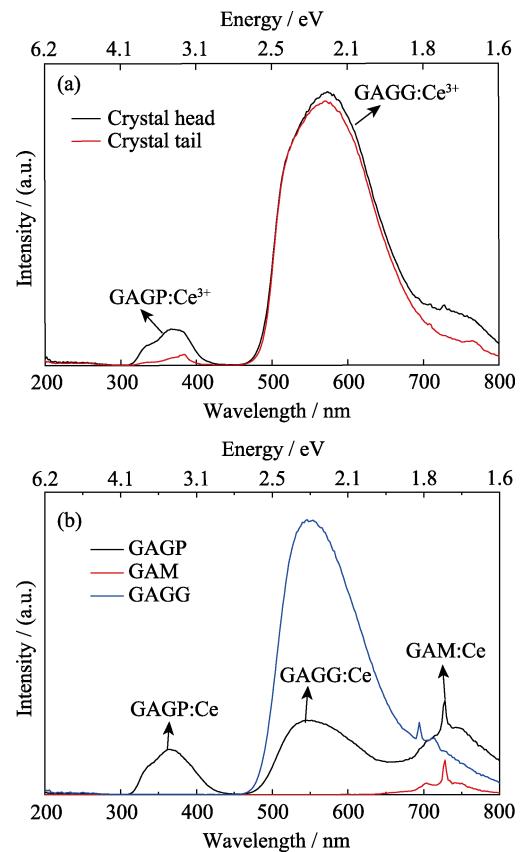


图 9 室温下组分偏析晶体及陶瓷样品的 X 射线激发发射谱  
Fig. 9 X-ray excited spectra of partial crystal and ceramics  
(a) Head and tail of partial crystal; (b)  $GdAl_{0.5}Ga_{0.5}O_3:Ce$  (GAGP:Ce),  $Gd_3Al_{2.5}Ga_{2.5}O_3:Ce$  (GAGG:Ce), and  $Gd_4Al_2O_9:Ce$  (GAM:Ce)

构  $(Ce_xGd_{1-x-y}R_{1-x-y})_3(Ga_zAl_{1-z})_5O_{12}$  晶体中,  $Gd^{3+}$  含量大于 50at% 时,  $Gd^{3+}$  发射峰完全消失, 说明  $Gd^{3+}$  将俘获的能量传递给  $Ce^{3+}$  而自身并不发光。基于此, 排除了样品中 300~400 nm 波长区间的发光为  $Gd^{3+}$  在 GAGG 基质中发光的可能。而图 9(a)晶体样品在 300~400 nm 波长区间的发射峰位置及峰形与图 9(b)中 GAGP:Ce 样品完全一致, 且其与 Verweij 等<sup>[16]</sup>报道钙钛矿结构  $GdAlO_3:Ce$  位于该波长区间的发光相对应。基于此, 可以判定该 300~400 nm 波段发光为  $Ce^{3+}$  在 GAGP 基质中的发光, 这也进一步证实了组分偏析 GAGG:Ce 晶体中的杂相为 GAGP。此外, 由于晶体头部相比尾部 GAGP 相含量更高, 因此头部比尾部在该波段的发光更强。

此外, Sinha 等<sup>[17]</sup>报道其烧结 GAGP 陶瓷的部分晶相由  $GdAl_{0.5}Ga_{0.5}O_3$  分解为  $Gd_3Al_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}$  与  $Gd_4Al_2O_9$ 。因此, 图 9(b)中 GAGP:Ce 样品在 450~650 nm 与 650~800 nm 波长区间的发光分别对应于  $Ce^{3+}$  在 GAGG、GAM 基质的发光。

基于以上研究, 为解决晶体组分偏析问题, 需要采取以下途径: 1) 通过多次混料保证原料混匀;

2) 接种前保温足够时间使组分充分合成为单一物相的 GAGG:Ce; 3) 通过提高转速, 增加熔体强制对流, 以抑制晶体的杂相进入晶体内部; 4) 在生长气氛中添加一定量的 O<sub>2</sub> 抑制 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发。

**2.3 GAGG:Ce 晶体的光谱性质和闪烁性能**

在前述研究基础上, 通过增大温度梯度及抑制组分挥发等方法, 成功生长出尺寸为 φ50 mm×120 mm 的完整 GAGG:1%Ce 晶体, 如图 10 所示。晶体呈黄色, 肩部存在少许裂纹。晶体切开后, 内部通透。经切割、抛光, 加工出尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的样品, 取样位置如图 10 所示。

**2.3.1 GAGG:Ce 晶体的光谱性质**

图 11 所示为提拉法生长尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的 GAGG:1%Ce 样品在室温下的透过光谱及 X 射线激发发射谱。从透过光谱的谱线可以看出, GAGG:1%Ce 晶体的两个吸收峰位于 340 和 440 nm 波长处, 分别对应于 Ce<sup>3+</sup> 的 4f 基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 向 5d 的两个最低子能级 5d<sub>1</sub> 和 5d<sub>2</sub> 的跃迁。这是由于在 GAGG 基质中, Ce<sup>3+</sup> 的 4f 基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 与 5d<sub>1</sub> 和 5d<sub>2</sub>

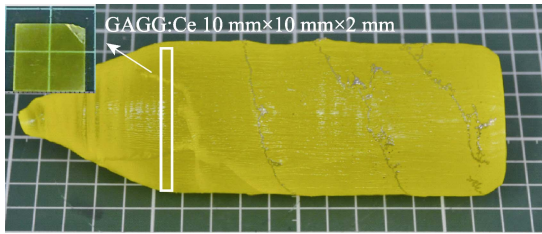


图 10 提拉法生长 GAGG:1%Ce 晶体的毛坯照片  
Fig. 10 Photo of GAGG:1%Ce crystal grown by Czochralski method

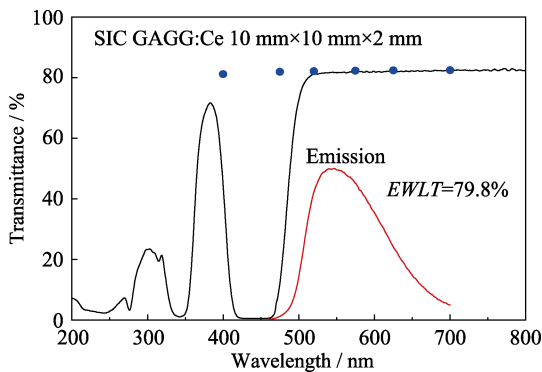


图 11 室温下 GAGG:1%Ce 晶体样品的透过光谱及 X 射线激发发射谱  
Fig. 11 Transmission and X-ray excited spectra of GAGG:1% crystal at room temperature  
Black solid line representing the transmittance; Red solid line representing the X-ray excited spectra; Blue solid dots representing the theoretical limit of transmittance calculated from the measured refractive indices N

的能量差分别为 2.8 和 3.64 eV<sup>[18]</sup>, 电子从 4f 基态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 向 5d<sub>1</sub> 和 5d<sub>2</sub> 的跃迁会分别形成 340 和 440 nm 两个吸收峰。此外, 位于 275 和 317 nm 的小吸收峰分别对应于 Gd<sup>3+</sup> 的 <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> 向 <sup>6</sup>P 和 <sup>6</sup>I 的跃迁。

图 11 中 GAGG:1%Ce 晶体位于不同波长处的理论透过率计算过程如下:

首先通过柯西方程计算 GAGG:1%Ce 晶体的折射率<sup>[19]</sup>:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \dots \quad (4)$$

式中, n 为折射率, λ 为入射波长(nm), A、B、C 为 GAGG:Ce 晶体的特征常数<sup>[19]</sup>, A=1.9, B=-5250, C=2.15×10<sup>9</sup>。通过计算得出 GAGG:1%Ce 晶体的折射率, 结果如表 4 所示。

再利用透过率公式<sup>[20]</sup>计算其空气中理论透过率:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (5)$$

式中, α 为晶体的吸收系数, d 为晶体厚度, 反射系数  $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ 。当吸收系数 α=0 时, 此透过率 T 为理论透过率。

通过理论透过率与折射率的关系(式(5))计算得出 GAGG:1%Ce 晶体不同波长处的理论透过率, 结果列在表 4 中。晶体透过谱线与理论透过率对比可知, GAGG:1%Ce 晶体在 550~800 nm 波段的透过率为 82%左右, 接近理论值。

从图 11 的 X 射线激发发射谱中可以看出, 在 X 射线激发下, 发光中心 Ce<sup>3+</sup> 从 5d 激发态向 4f 基态辐射跃迁, 导致在 460~700 nm 波长区间形成了一个宽发射峰, 整个发光峰处的加权透过率 EWL(Emission Weighted Longitudinal Transmittance) 可由式(6)计算得出<sup>[21]</sup>:

$$EWLT = \frac{\int LT(\lambda)Em(\lambda)d\lambda}{\int Em(\lambda)d\lambda} \quad (6)$$

式中, LT(λ)为纵向透过率, Em(λ)为发光强度。

根据 GAGG:1%Ce 晶体 X 射线激发发射谱中的发光强度与波长的关系, 可以计算得出其 EWL 高达 79.8%。以上研究表明, GAGG:1%Ce 晶体光学质

**表 4 GAGG:1%Ce 晶体的折射率及理论透过率**

**Table 4 Refractive index and theoretical transmittance of GAGG:1%Ce crystal**

Parameter	λ/nm					
	400	475	520	575	625	700
n	1.951	1.919	1.91	1.904	1.9	1.898
T/%	81.17	81.97	82.18	82.34	82.43	82.48



量良好、发光波长区间晶体的透过率高, 这有利于晶体闪烁发光的信号提取。同时, 由于 GAGG:1%Ce 晶体的发光波长区间与硅光电二极管的探测灵敏区域(500~1000 nm)相匹配, 因此由 GAGG:1%Ce 晶体组成的电离辐射探测器有望获得高的信噪比。

### 2.3.2 GAGG:Ce 晶体的闪烁性能

图 12 为提拉法生长尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的 GAGG:1%Ce 样品在  $^{137}Cs$  源激发下的多道能谱。从图中可以看出, GAGG:1%Ce 样品的全能峰位于 653 处, 对应的绝对光输出达 58000 ph./MeV, 将全能峰拟合后可得其能量分辨率为 6.4%@662 keV。GAGG:Ce 晶体的闪烁性能与组分中 Al/Ga 配比相关,  $Gd_3Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}:1\%Ce$  晶体样品的光输出与国际报道的最高值 56000<sup>[3]</sup>~57000<sup>[22]</sup> ph./MeV 相当, 其晶体组分分别为  $Gd_3Al_{2.3}Ga_{2.7}O_{12}:Ce$  与  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ 。此外, 能量分辨率则与目前国际报道的最优值(晶体组分为  $Gd_3Al_{2.6}Ga_{2.4}O_{12}:Ce$ )为 3.8%@662 keV<sup>[22]</sup> 还存在一定差距。

为研究 GAGG:1%Ce 晶体的时间特性, 在 Na-22 源激发下, 对尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的 GAGG:1%Ce 晶体样品在不同 Gate 时的光输出及闪烁衰减时间进行测试并拟合, 如图 13 所示。

由图 13 可知, 两条曲线均可采用双指数方程进行很好的拟合。两种实验结果表明, GAGG:1%Ce 晶体闪烁衰减时间快分量均为 126 ns (83%)左右。但不同的是, 二者测得的慢分量分别为 567、469 ns (17%), 这是由于拟合方程及测试条件不同导致的。其中, 快分量对应于  $Ce^{3+}$  直接捕获电子空穴对发光; 慢分量则归因于自陷激子(STE)与激活离子  $Ce^{3+}$  间进行能量传递发光<sup>[18]</sup>。此外, GAGG:Ce 晶体中还存在着  $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  间的能量传递<sup>[18]</sup>。能量激发沿  $Gd^{3+}$  亚晶格的迁移较慢, 因此  $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  间的能量传递需几纳秒时间, 这也对 GAGG:1%Ce 晶体衰减时间

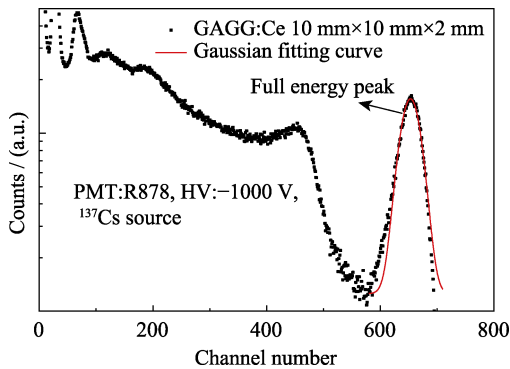


图 12 室温下 GAGG:1%Ce 样品在  $^{137}Cs$  源激发下的多道能谱

Fig. 12 Multi-channel energy spectra of GAGG:1%Ce crystal excited by  $^{137}Cs$

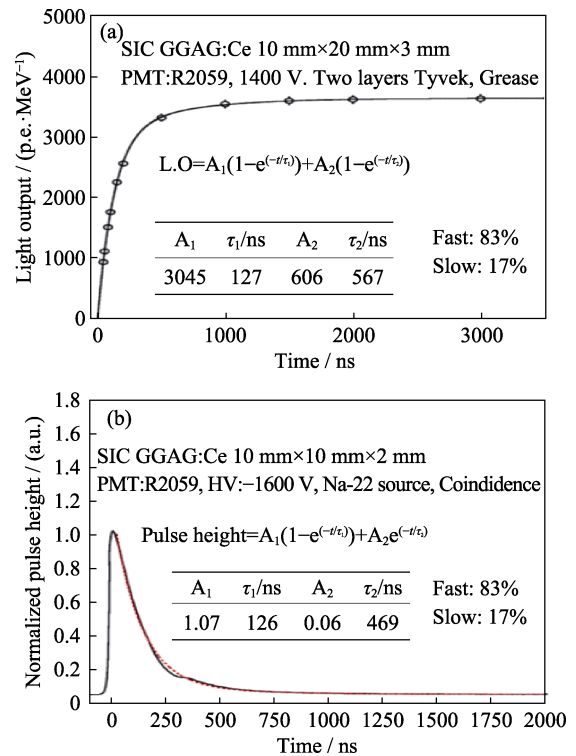


图 13 GAGG:1%Ce 晶体样品的时间特性  
Fig. 13 GAGG:1%Ce crystal time behavior  
(a) Light output curve at different time Gates and its fitted line; (b) Scintillation decay curve and its fitted line

的慢分量有一定贡献。GAGG:1%Ce 晶体样品的衰减时间相比于文献报道中  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$  晶体<sup>[22]</sup> 的衰减时间快分量为 110 ns(94%)、慢分量为 310 ns(6%)还存在一定差距, 这是由于组分中 Al/Ga 的配比不同导致的。通过组分优化及异价离子掺杂等手段在保持 GAGG:Ce 晶体高光输出-能量分辨率组合的基础上, 抑制其发光中的慢分量将是 GAGG:Ce 晶体研究的重要方向。此外, 由于生长后期缺陷较多, 晶体尾部的透过率及光输出略有下降, 通过进一步优化各生长阶段中转速与拉速等生长工艺以得到大尺寸、高性能的单晶, 是实现国内 GAGG:Ce 晶体商业化应用的重要基础。

## 3 结论

1) GAGG:Ce 晶体生长中易出现多晶扭曲生长、组分偏析等问题。分析表明:  $Ga_2O_3$  挥发导致熔体表面张力梯度发生变化, 铋金熔蚀并附着导致温度场的径向对称性遭到破坏, 诱发晶体出现多晶扭曲生长; GAGP 杂相的出现抑制了晶体轴向冷却, 加剧了晶体的多晶扭曲生长; 晶体与坩埚壁间的热辐射是多晶扭曲生长趋势不断持续的原因。晶体出现组分偏析的原因是  $Ga_2O_3$  挥发使得熔体组成向富  $Gd_2O_3$  一侧偏移, 最终析出杂相钙钛矿结构, 而尾



部杂相含量逐渐减少的原因是晶体生长过程中 Ga 偏析造成的。

2) 通过原料充分混匀、预烧合成单一石榴石相的多晶料、增大温度梯度及在生长气氛中添加氧分压抑制组分挥发分解等方法成功生长出直径为 50 mm, 等径长度为 120 mm 的 GAGG:1%Ce 晶体。GAGG:1%Ce 晶体在 520~800 nm 波长区间的直线透过率为 82%, 接近理论透过率。GAGG:1%Ce 晶体发光中心波长为 550 nm, 与硅光电倍增管的接收波长匹配良好, 且发光峰值处的透过率 *EWLT* 值高达 79.8%。

3) GAGG:1%Ce 晶体光输出达 58000 ph./MeV, 能量分辨率为 6.4%@662 KeV, 其综合性能优异, 在核医学成像、工业物料在线监测等领域有重要的应用前景。但该晶体闪烁衰减时间较慢, 其中快分量为 126 ns (83%), 慢分量为 469 ns (17%)。通过合适的异价离子掺杂等方法对 GAGG:Ce 晶体进行改性研究是接下来重点研究的方向。

## 致谢

感谢美国加州理工学院高能物理研究团队 Dr. Zhu Renyuan 等对本研究中晶体透过率、X 射线激发发射谱及衰减时间所提供的测试帮助。

## 参考文献:

- [1] MENG MENG, QI QIANG, DING DONG-ZHOU, *et al.* Research progress on novel scintillation crystal  $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ . *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, **48(8)**: 1386–1394.
- [2] VAN EIJK C. *Inorganic Scintillators in Positron Emission Tomography. Radiation Detectors for Medical Applications*. Netherland: Springer Netherlands, 2006: 259–274.
- [3] KAMADA K, TAKAYUKI A, YANAGIDA T, *et al.* 2 inch diameter single crystal growth and scintillation properties of Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **352(1)**: 88–90.
- [4] TAMAGAWA Y, INUKAI Y, OGAWA I, *et al.* Alpha-gamma pulse-shape discrimination in Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystal scintillator using shape indicator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2015, **795(21)**: 192–195.
- [5] KOCHURIKHIN V, KAMADA K, IVANOV M, *et al.* Czochralski growth of 4-inch diameter Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystals for scintillator applications. *Journal of Crystal Growth*, 2020, **531**: 1.
- [6] FENG DA-JIAN. Study on the growth and scintillation properties of Ce:GAGG crystal. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 2016, **38(3)**: 430–432.
- [7] WANG CHAO, WU YUN-TAO, DING DONG-ZHOU, *et al.* Optical and scintillation properties of ce-doped (Gd<sub>2</sub>Y<sub>1</sub>)Ga<sub>2.7</sub>Al<sub>2.3</sub>O<sub>12</sub>, single crystal grown by Czochralski method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2016, **820**: 8–13.
- [8] YUAN HANG, CHEN YU-XIAO, WANG YING-JIE, *et al.* Inorganic scintillator gadolinium gallium aluminum garnet (GAGG)'s performance research and application. *Modern Industrial Economy and Informationization*, 2018, **8(11)**: 24–26.
- [9] SHISHIDO T, OKAMURA K, YAJIMA S. Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phase obtained by crystallization of amorphous Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, **61(7/8)**: 37–375.
- [10] ASADIAN M, HAJIESMAEILBAIGI F, MIRZAEI N, *et al.* Composition and dissociation processes analysis in crystal growth of Nd:GGG by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312(9)**: 1645–1650.
- [11] DIGIUSEPPE A, SOLED L, WENNER M, *et al.* Phase diagram relationships of the garnet-perovskite transformation in the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1980, **49(4)**: 746–748.
- [12] DING DONG-ZHOU, LI HUAN-YING, QIN LAI-SHUN, *et al.* Research on the defects in Lu<sub>3</sub>Y<sub>1-x</sub>AlO<sub>5</sub>:Ce crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(10)**: 1021–1024.
- [13] KAMADA K, NIKL M, KUROSAWA S, *et al.* Alkali earth co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce-doped Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> scintillator. *Optical Materials*, 2015, **41(13)**: 63–66.
- [14] ZHANG YE, CHEN XIAN-QIANG, QIN HAI-MING, *et al.* Fabrication of Ce-doped Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powders using Co-precipitation Method. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(10)**: 1151–1156.
- [15] KUCERA M, HANUS M, ONDERISINOVA Z, *et al.* Energy transfer and scintillation properties of Ce<sup>3+</sup> doped (Lu,Y,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> multicomponent garnets. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2014, **61(1)**: 282–289.
- [16] VERWEIJ J, COHEN M, BOUTTET D, *et al.* Luminescence properties of GdAlO<sub>3</sub>:Ce powders. *Chemical Physics Letters*, 1995, **239(1/2/3)**: 51–55.
- [17] SINHA A, SHARMA B, GOPALAN P, *et al.* Study on phase evolution of GdAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **492(2010)**: 325–330.
- [18] ETIENNETTE A, RAMUNAS A, ANDREI F, *et al.* Excitation transfer engineering in Ce-doped oxide crystalline scintillators by codoping with alkali-earth ions. *Physica Status Solidi A*, 2018, **215(7)**: 1700798.
- [19] KOZLOVA N S, BUSANOV O A, ZABELINA E V, *et al.* Optical properties and refractive indices of Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> crystals. *Crystal Lography Reports*, 2016, **61(3)**: 474–478.
- [20] ZELMON D E, SMALL D L, PAGE R. Refractive-index measurements of undoped yttrium aluminum garnet from 0.4–5.0 μm. *Applied Optics*, 1998, **37(21)**: 4933–4935.
- [21] ZHANG GUO-QING, YANG FAN, WU YUN-TAO, *et al.* Influence of F/Cl ratio on the crystal growth and luminescence properties of PbFCl crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(2)**: 162–166.
- [22] YOSHIHO M, KAMADA K, SHOJI Y, *et al.* Effect of Mg co-doping on scintillation properties of Ce:Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals with various Ga/Al ratios. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **468**: 420–423.