**文章编号:**1004-2474(2016)03-0430-03

# Ce:GAGG 闪烁晶体生长与性能研究

冯大建,丁雨憧,刘 军,李和新,付昌禄,胡少勤

(中国电子科技集团公司第二十六研究所,重庆 400060)

摘 要:采用中频感应提拉法生长出 Ø 50 mm×90 mm 的高质量 Ce:GAGG 晶体,并对晶体进行 X 线衍射 (XRD)测试,计算了晶胞参数,测试了晶体室温下的透过率、X 线激发发射谱(XEL)、能谱和衰减时间特性。实验 结果表明,Ce:GAGG 晶体的发光中心波长为 540 nm,光输出为 54 000 光子/MeV,能量分辨率为 7.2%@662 keV,衰减时间为 94 ns。

关键词:闪烁晶体;石榴石;Ce:GAGG;提拉法;光输出
中图分类号: TN384
文献标识码:A

## Study on the Growth and Scintillation Properties of Ce: GAGG Crystal

## FENG Dajian, DING Yuchong, LIU Jun, LI Hexin, FU Changlu, HU Shaoqin

(26th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: Ce: GAGG single crystal in size of  $\emptyset$  50 mm  $\times$  90 mm was grown by Cz method with radio frequency heating, and the grown crystal was measured by XRD. The cell parameters of Ce: GAGG single crystal were calculated based on the data of XRD. The transparency, XEL, light yield and decay time also were measured at room temperature. It can be found that the emission light of Ce: GAGG single crystal was centered at 540 nm, the light yield is about 54 000 photons/MeV, the energy resolution is about 7.2% @ 662 keV gama ray exciting, and the decay time is about 94 ns.

Key words: scintillation crystal; garnet; Ce:GAGG; Cz method; light yield

0 引言

近年来,铈离子掺杂的多组分石榴石闪烁晶体是 闪烁晶体领域的研究热点<sup>[1]</sup>。以石榴石结构  $(A_3B_5O_{12}, A = Lu, Y, La, Gd, Yb, B = Al, Ga, In, Sc)$ 为 基础,通过调节晶体中A、B格位的元素组成(即"组 分工程")来调控晶体的电子结构(即"带隙工程"),可 有效抑制本征缺陷引起的电子陷阱对电子空穴对的 俘获,提高晶体的光输出<sup>[2]</sup>。其中,由Gd原子占据A 格位,由Al, Ga原子占据B格位形成的Ce<sup>3+</sup>: Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5x</sub>Al<sub>5(1-x</sub>)O<sub>12</sub>(0<x<1.0,简称Ce:GAGG)混晶 是世界上光输出最高的氧化物闪烁晶体。Ce:GAGG 晶体的绝对光输出最高可达74000±7400光子/ MeV<sup>[3]</sup>,是Ce:LYSO晶体的3倍,与NaI(Tl)、CsI (Tl)、Ce:LaBr<sub>3</sub>等重要卤化物闪烁晶体相当或略 高<sup>[4]</sup>;能量分辨率最优可达3.7%(662 keV)<sup>[5]</sup>,优于 Ce:LYSO,NaI(Tl)和CsI(Tl)晶体;衰减时间<100 ns<sup>[5]</sup>,密度约为 6.63 g/cm<sup>3[6]</sup>,无潮解和自辐射问题。 目前,Ce:GAGG 晶体已在 PET、SPECT、安检、辐射 监测等方面开始实际应用<sup>[7-8]</sup>。

Ce:GAGG 晶体的热导率低,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分易挥 发,生长时易开裂和组分偏离,不易获得闪烁性能均 匀的大尺寸晶体。因此,本文通过优化温场结构和 生长工艺参数,采用提拉法技术制备直径Ø50 mm 的 Ce:GAGG 晶体,并系统研究 Ce:GAGG 晶体的 光学透过率、X 线激发发射谱(XEL)、能谱和衰减时 间特性。

1 实验

## 1.1 原料的配制

原料的纯度对晶体的闪烁性能影响很大,因此, Ce:GAGG 晶体生长选用的原料纯度均为 99.99% 以上的高纯 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 CeO<sub>2</sub>,使用前 将原料抽样送检。为去除原料中的水分和部分杂

收稿日期:2015-11-04

基金项目:中国电子科技集团公司第二十六研究所所控基金资助项目(26-1508)

作者简介:冯大建(1976-),男,四川省人,工程师,主要从事激光、闪烁晶体的功能设计、生长、性能表征与应用研究。

质,将除 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外的所有原料置于马弗炉中,在 1 200 ℃下煅烧 12 h,其配料式为

$$6y \operatorname{CeO}_2 + 3(1-y) \operatorname{Gd}_2 \operatorname{O}_3 + 5x \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 + 5(1-x) \operatorname{Ga}_2 \operatorname{O}_3 \rightarrow$$

 $2(Ce_yGd_{(1-y)})_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}+O_2$  ↑ (1) 式中:*x*为Al原子在B格位所占比例;*y*为Ce<sup>3+</sup>的 掺杂浓度,即占据Gd原子格位的比例。原料混合 均匀后装入乳胶模具,在等静压机下压制成型。

#### 1.2 晶体生长

采用中频感应加热提拉法技术生长 Ce:GAGG 晶体,中频频率约为8 kHz,铱金坩埚尺寸为  $\emptyset$ 100 mm×100 mm,以高纯N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合气体 为保护气氛,其中O<sub>2</sub>气体积分数为0.1%~5.0%, 主要目的是抑制Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>挥发。籽晶为[111]方向的 LuAG 晶体,拉速为0.5~3.0 mm/h,转速为5~ 15 r/min。晶体生长包含引晶、放肩、等径、收尾和 降温过程。

### 1.3 性能测试

为确定所长晶体的物相,取 10 g 晶体样品在刚 玉研磨钵里研磨成粉末,再把粉末压制成条,置于 RIG-AKU(TINT2000)多功能 X 线衍射(XRD)仪内。 X 线源为 Cu 靶 K $\alpha$  线,电压为 40 kV,电流为 40 mA, 2 $\theta$ 角扫描范围为 15°~80°,测试温度为室温。

从 Ce:GAGG 晶体毛坯中切出 10 mm×10 mm ×1 mm 样品,双面抛光后用于透过率和摇摆曲线 (XRC)测试,光谱仪型号为 Varian 5E UV-VIS-NIR,步进取1nm。另从毛坯中切割出4mm× 4 mm×22 mm的样品用于 XEL、光输出和衰减时 间测试,样品5面抛光,一端面(4 mm×4 mm)为毛 面。XEL测试的 X 线管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,采用 SBP300 单色仪、滨松 CR131 光电倍增 管和数据采集系统(A/D转换精度 12 Bits)。光输 出测试采用<sup>137</sup>Cs 伽马射线源,活度为  $7.0 \times 10^5$  Bq, Hamamatsu H6521 光电倍增管和多道分析仪,光 电倍增管和晶体间采用硅油耦合。衰减时间测试采 用脉冲 X 线源,其脉冲半宽度为 1.5~2.2 ns,辐射 平均能量为 200 keV,最大能量为 0.75 MeV。由 X 线激发 Ce:GAGG 晶体产生的荧光由 GD40 透紫型 光电管测量,再由长约 20 m 的高频同轴电缆传输, 最后由高频数字示波器记录。

2 实验结果与讨论

## 2.1 晶体生长结果与 XRD 分析

图 1 为本文生长的 Ø 50 mm × 90 mm 的 Ce: GAGG 晶体毛坯。晶体呈黄色,完整无开裂,有黑 色颗粒物质附着在表面,使晶体表面显得粗糙、不透 明。切开晶体后,内部通透,用 50 mW 绿光激光照 射,无散射光路,未发现任何宏观缺陷。



图 1 Ce: GAGG 晶体毛坯

图 2 为 Ce<sub>2</sub>GAGG 晶体的 XRD 图和[444]晶面 的双晶摇摆曲线(XRC)。由图可见,Ce<sub>2</sub>GAGG 晶 体的空间结构与 GGG(Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)晶体结构相似, 为立方晶系  $I_{a3d}$ 空间群。根据粉末衍射数据计算得 出 Ce<sub>2</sub>GAGG 晶体的晶胞参数 a=1.226 23 nm,比 GGG 晶体的 1.238 29 nm 稍小。图中的双晶摇摆 曲线,其峰形对称,无杂峰,半高宽为 65 弧秒,表明 晶体结晶质量良好。



图 2 Ce:GAGG 晶体的 XRD 图谱和[444] 面摇摆曲线

## 2.2 透过率

图 3 为 Ce:GAGG 晶体从紫外、可见光到近红 外波段(250~900 nm)的透过率曲线,此波段范围 内主要的吸收带位于~340 nm 和~450 nm,分别对 应于 Ce<sup>3+</sup>的4f→5d<sub>2</sub> 和 4f→5d<sub>1</sub> 态的跃迁。吸收带 较宽,这是因为 Ce<sup>3+</sup>的 5d 电子态无外层电子屏蔽, 受晶场影响较大,其光谱有较大的非均匀展宽。透 过率曲线上除 Ce<sup>3+</sup>的吸收峰外,其他波段的透过率 均高于 80%。



图 3 Ce:GAGG 晶体的透过率曲线

## 2.3 X线激发发射谱

图 4 为 Ce:GAGG 晶体的 X 线激发发射谱。 发射峰中心波长为 540 nm,对应于 Ce<sup>3+</sup>的 5d→ 4f→4F<sub>5/2</sub>)电子跃迁。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,符合下一 代新型光电探测器对闪烁体发光波长的要求。该发 射峰的短波截止边为~480 nm,与 4f→5d₁ 跃迁对 应的吸收峰重叠较小,表明 Ce:GAGG 晶体存在较 小的自吸收,其光输出受晶体厚度影响小。



#### 2.4 光输出与能量分辨率

图 5 为 Ce:GAGG 晶体的能谱图,激发源为 662 keV 的伽马射线。全能峰对应的绝对光输出约 为 54 000 光子/MeV,其光峰比约为 9.7%,比相同 尺寸的 Ce:LYSO 晶体小,这是因为 Ce:GAGG 晶 体的密度和有效原子序数比 Ce:LYSO 晶体小,康 普顿散射更强。通过对全能峰高斯拟合,计算得出 能量分辨率约为 7.2%。由于 Ce:GAGG 晶体的发 光中心波长较长(约 540 nm),光电倍增管在该波段 量子效率较低,如果采用量子效率更高的 Si 基光电 二极管,其光输出和能量分辨率将有提升空间。



2.5 衰减时间特性

图 6 为 Ce:GAGG 闪烁晶体的衰减时间曲线。





由图 6 可见,该曲线按指数形式衰减,采用双指 数函数拟合,可得其衰减时间约为 94 ns,并含有 258 ns 的慢分量,成分约为 9%。其时间特性远优 于 BGO、NaI(Tl)和 CsI(Tl)晶体。

3 结束语

采用提拉法技术生长了直径 Ø 50 mm 的 Ce: GAGG 晶体,晶体无开裂、包裹物等宏观缺陷。其晶体结构与 GGG 晶体相似,晶胞参数为 1.226 23 nm。 通过透过率测试,其紫外、可见光到近红外波段的透 过率均大于 80%;X 线激发发射谱表明,Ce:GAGG 晶体的发光中心波长为 540 nm,与 Si 基光电二极 管匹配良好;该晶体的光输出为 54 000 光子/MeV, 能量分辨率为 7.2%(@662 keV),衰减时间约为 94 ns。其优异的综合性能,使其在核医疗、工业 CT、安检、环境监测等领域有重要的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] MARES J A, NIKL M, PRUSA1 P, et al. Multicomponent (Lu, Y, Gd)<sub>3</sub> (Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnets—a new kind of high light yield scintillating material[J]. Advanced Science, Engineering and Medicine, 2015,7; 287-290.
- [2] WU Yuntao, LUO Jialiang, NIKL M, et al. Origin of improved scintillation efficiency in (Lu, Gd)<sub>3</sub> (Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce multicomponent garnets: An X-ray absorption near edge spectroscopy study[J]. APL Materials, 2014(2):1-8.
- [3] KIM H L, KIM H J, JANG E J, et al. Scintillation properties of the Gd<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce crystal[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2015, 1(16): 124-128.
- [4] PIDOL L, KAHN-HARARI A, VIANA B. High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2004,3(51):1084-1087.
- [5] SIBCZYNSKI P, IWANOWSKA-HANKE J. Characterization of GAGG: Ce scintillators with various Al-to-Ga ratio [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2015, 772:112-117.
- [6] KAMADA K, YANAGIDA T, ENDO 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>[J]. Journal of Crystal Growth, 2012(352):88-90.
- [7] SCHNEIDER F R, SHIMAZOE K, SOMLAI-SCHWEIGER I, et al. A PET detector prototype based on digital SiPMs and GAGG scintillators [J]. Physics in Medicine & Biology, 2015(60):1667-1679.
- [8] JIANG Jianyong, SHIMAZOE K, NAKAMURA Y, et al. A prototype of aerial radiation monitoring system using an unmanned helicopter mounting a GAGG scintillator Compton camera[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2015;1-9.