

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce 混晶闪烁体的制备及性能研究

冯 鹤¹, 徐悟生², 张志军¹, 徐 展¹, 肖 丰¹, 赵景泰¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 通用电气全球研发中心, 上海 201203)

摘 要: 采用固相烧结法制备了 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 的系列多晶样品, 通过荧光激发发射光谱和 X 射线激发发射谱对该系列样品进行筛选, 发现 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce 的组分发光效率最高。采用浮区法生长了该组分单晶, 并对该单晶的结构、荧光和闪烁性能进行了测试和讨论。XRD 结果表明, $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce 闪烁单晶为正交结构, 紫外激发-发射谱、荧光衰减谱显示该晶体的发光主峰位位于 362 nm, 但由于 $\text{Gd}({}^6\text{I}_J) \rightarrow \text{Ce}({}^5\text{d}_3)$ 的无辐射能量传递的存在, 使样品出现 211 ns 的荧光慢分量。采用 X 射线激发发射谱, γ 射线激发多道能谱和闪烁衰减谱对样品的闪烁性能进行了表征。结果表明, GYPS: Ce 晶体的光产额为 Ce 掺杂硅酸钪镨标样的 90%, 由于该无辐射能量传递和较低的 Ce 掺杂浓度, 单晶闪烁发光中存在较长的慢分量, 闪烁衰减慢分量成分占到总发光的 87%。

关 键 词: 闪烁体; 闪烁性能; 混晶; $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Performance of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce Mixing Crystal Scintillator

FENG He¹, XU Wu-Sheng², ZHANG Zhi-Jun¹, XU Zhan¹, XIAO Feng¹, ZHAO Jing-Tai¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Global Research Center, General Electric, Shanghai 201203, China)

Abstract: Polycrystalline samples of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) were prepared through solid state reaction method. The serial samples were screened through scintillation luminescent efficiency *i.e.* X-ray excited luminescence spectra. The luminescence efficiency of $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce sample was found to be the highest among all samples. The single crystal with this composition was grown by floating zone method. The structure, photoluminescence and scintillation luminescence properties of as grown sample were measured and discussed. The structure of the as grown single crystal was determined by XRD spectrum. Photoluminescence properties were evaluated in terms of photoluminescence excitation and emission spectra and photoluminescence decay curves. The X-ray excited luminescence spectrum, γ -ray multi-channel energy spectrum and scintillation decay curve were measured. According to the measurement result, the as-grown single crystal had orthorhombic structure. The main luminescence peak is around 362 nm. Two-exponential decay curve with fast component of 30 ns and slow component of 211 ns occurs in the PL process due to the $\text{Gd}({}^6\text{I}_J) \rightarrow \text{Ce}({}^5\text{d}_3)$ nonradiative energy transfer. Slow component accounts for 87% of the total during the scintillation luminescence, which is resulted from the energy transfer and relative low Ce doping concentration. Light output of the as-grown single crystal sample is 90% of the cerium doped lutetium yttrium silicate scintillator.

收稿日期: 2016-08-29; 收到修改稿日期: 2017-02-27

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51402184); 上海大学创新基金; 上海市高校青年教师资助计划

National Natural Science Foundation of China (51402184); Innovation Found of Shanghai University; University Youth Teacher Fund of Shanghai

作者简介: 冯 鹤(1983—), 男, 副研究员. E-mail: fh117@shu.edu.cn

Key words: scintillator; scintillation performance; mixing crystal; $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7: 0.1\%\text{Ce}$

闪烁晶体是一种能够把高能射线转换为紫外-可见光的材料,被广泛地应用于高能射线(如 X 射线、 γ 射线等)的探测领域^[1]。为了获得更好的探测效果,人们不断开发密度更大、光产额更好、衰减时间更快的高性能闪烁体,铈掺杂稀土焦硅酸盐 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$) 就是其中一类重要的闪烁晶体。而在这类闪烁晶体中,铈掺杂焦硅酸钆($\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}$, GPS: Ce)闪烁晶体的综合闪烁性能较为优良^[2-5]。

在稀土基闪烁晶体的研究中,通过调整组分优化闪烁性能是一种被广泛采用的手段,如对 $\text{Gd}_{1.99-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.01}\text{SiO}_5$ ^[6] 和 $(\text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}: \text{Ce}$, 通过组分调整,可以对其晶体能带结构实现调控,从而优化其闪烁性能^[7]。对于 GPS: Ce 闪烁晶体,目前主要是通过 La 取代部分 Gd 的方式^[8],通过 La 的加入改善 GPS 的结晶行为^[9],同时也进行了 Sc 离子取代的晶体生长和性能研究^[10]。Y 作为光学惰性的稀土离子,是稀土基闪烁晶体的重要取代离子,对闪烁晶体性能的优化有着重要作用^[6, 11-12],但到目前为止,尚未有文献报道 Y 在 GPS: Ce 闪烁晶体中取代研究的报道。

本工作考察了铈掺杂 $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 混晶的闪烁体的光学和闪烁性能,首先通过固相烧结的方法获得 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}$ ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 系列多晶粉末,通过测试其基本的光学和闪烁性能对组分进行优选,确定性能最优的组分,然后制备该组分的闪烁单晶,并对闪烁晶体进行详细的光学和闪烁性能表征和讨论。

1 实验方法

1.1 试剂

实验原料为 Gd_2O_3 (上海跃龙新材料有限公司), Y_2O_3 , SiO_2 和 CeO_2 (上海国药试剂有限公司),纯度为 99.99%。

1.2 制备方法

采用固相烧结法制备多晶样品。按 $(\text{Gd}_{0.999-x}\text{Ce}_{0.001}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 0.999$) 的化学计量比对各个组分进行称量并充分混合,采用模具压制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆片。烧结条件为弱还原性气氛(95%Ar/5% H_2), 1600℃保温 8 h。上述条件是我们前期研究探索得到的,弱还原性气氛有利

于三价铈的形成, 1600℃的温度和 8 h 的保温时间可以避免出现磷灰石杂相^[13]。上述烧结条件获得纯相 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7: 0.1\%\text{Ce}$ 多晶样品后,对此系列样品进行光学和闪烁性能的比较,筛选出闪烁性能最优的组分。

在确定性能最优的组分后,制备该组分的单晶。先将原料按化学计量比进行称量,并充分混合均匀,将其装入长条气球,再在 100 MPa 等静压下压制直径约 8 mm 的料棒,然后在高温下烧成为致密多晶料棒。晶体生长在四镜光学浮区炉(FZ-T-4000-H, Crystal System Corporation)中进行,加热源为四盏 1500W 卤素灯。生长气氛为空气,生长速度为 5 mm/h,上下棒的旋转速度为 15 r/min。

1.3 表征方法

将所得单晶磨成粉末,在 Huber G670 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha_1$, 2θ 范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 曝光时间 $6 \times 15 \text{ min}$) 上进行结构表征。在爱丁堡 FLS920 稳态瞬态荧光光谱仪上测试样品的荧光激发发射光谱和荧光衰减谱。在自制 X 射线激发发射谱仪上测试样品的 X 射线激发发射谱。X 光管靶材为 Mo, 光管工作条件为 55 kV, 3 mA。采用多道能谱和闪烁衰减谱对样品的闪烁发光效率和闪烁衰减成分进行表征,激发源为 ^{137}Cs γ 射线源,样品采用 Teflon 包裹,光信号由 R1306 型光电倍增管收集并转化为电信号,闪烁衰减信号由 Agilent 9254 型示波器读出。在相同条件下对铈掺杂硅酸钆镧闪烁晶体(LYSO: Ce)标样进行多道能谱的测试,将其与实验样品进行比较。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}$ 多晶样品的性能

图 1 为固相烧结得到的系列 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}$ ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 多晶样品的荧光激发发射谱($\lambda_{\text{ex}}=357 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=330 \text{ nm}$),从图中可以看出,整个系列样品的紫外激发发射谱呈现典型的 Ce^{3+} 掺杂发光体的激发发射特点。激发谱上有三个明显的激发峰,分别位于 274、311 和 330 nm,对应于 Ce^{3+} 的 4f 基态能级电子向 5d 的子能级的跃迁。发射谱的激发峰位于 357 nm,来源于 Ce^{3+} 的最低 5d 子能级向 4f 能级的跃迁。从图 1 可以看出,样品的激发和发射谱的峰位几乎不随组分的变化而变化,这表明

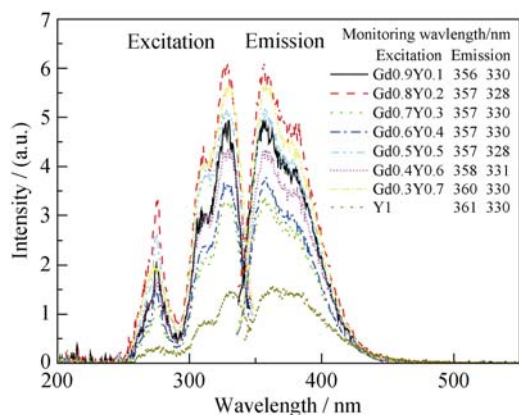


图1 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 多晶样品的荧光激发-发射谱($\lambda_{\text{ex}}=357\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=330\text{nm}$)

Fig. 1 Photoluminescence (PL) and excitation (PLE) spectra of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) polycrystalline samples ($\lambda_{\text{ex}}=357\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=330\text{ nm}$)

随着组分的变化, 在 $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系中, Ce^{3+} 能级位置基本不变。相应的, 该系列组分的荧光衰减时间的测试结果显示, 该系列样品中 Ce^{3+} 发光的衰减时间基本相同, 在 23~25 ns 之间, 这与该系列样品的发光峰位基本相同是一致的。以上现象表明 Ce^{3+} 的荧光发光特性基本不随组分的改变而变化。

图2为 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 系列样品的 X 射线激发发射谱, 从图中可以看出, 样品的发光峰位于 357 nm, 是典型的 $\text{Ce}^{3+}5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$ 发光。当 $x=0.6, 0.7$ 时, 在 313 nm 处存在较弱的发光峰, 对应于 Gd^{3+} 的 $^6\text{I}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 的跃迁。当 Y 的比例低于 0.5 时, Gd^{3+} 之间的距离很短, 由于浓度猝灭的原因, 观察不到 Gd^{3+} 的发光。随着 Y 比例的增加, Gd^{3+} 之间的距离增加, 浓度猝灭效应减弱, 便可以观察到 Gd^{3+} 的辐射跃迁。根据 X 射线激发发射谱的

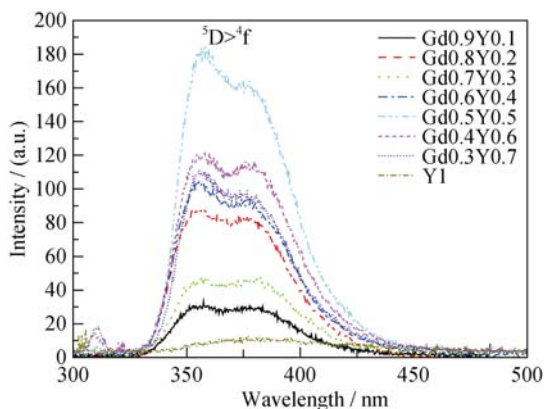


图2 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 多晶样品的 X 射线激发发射谱

Fig. 2 XEL spectra of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) polycrystalline samples

积分强度, 可以知道发光效率最好的组分是 $x=0.5$ 的 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce。因此我们将对该组分单晶样品的结构、光学和闪烁性能进行详细的讨论。

2.2 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce 单晶样品的性能

以浮区法生长 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce (为方便讨论, 将其缩写为 GYPS: Ce) 单晶, 制备得到的单晶样品和 XRD 图谱如图3所示。从 XRD 图谱可以看出, 样品为正交结构。稀土焦硅酸盐混晶的结构与其平均离子半径和结晶温度紧密相关^[14]。根据平均稀土离子半径的数据^[15], GYPS 中的稀土离子平均半径为 0.0919 nm (Ce 浓度很低, 对平均半径基本没有影响), 与 Dy^{3+} 的半径 (0.0923 nm) 接近。而 $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在两种晶型, 分别为正交的高温相和三斜的低温相。本实验得到的是正交结构的高温相单晶, 这表明在晶体的制备过程中, 熔体直接结晶得到正交高温相, 且降温过程中并未发生高温相到低温相的固态相变。

图4为 GYPS: Ce 单晶样品的荧光激发发射谱和 X 射线激发发射谱, 从图中可以看出, 样品的激发发射谱呈现典型的 Ce^{3+} 激发发射的谱型。激发谱的峰位分别位于 207、275、305 和 336 nm, 对应于 $\text{Ce}^{3+}4\text{f}$ 子能级向 5d 能级的几个子能级 (5d_4 - 5d_1) 的跃迁。而样品的荧光发射谱与 X 射线激发发射谱的发光峰位于 362 nm, 对应于 $\text{Ce}^{3+}5\text{d}$ 最低子能级 (5d_1) 上的电子向 4f 两个子能级 ($^4\text{F}_{7/2}$ 和 $^4\text{F}_{5/2}$) 的辐射跃迁。

图5为样品在不同激发波长下的荧光衰减谱, 其中图5(a)为激发波长 336 nm、发射波长为 362 nm 的荧光衰减谱, 采用公式 $I=I_0\exp(-t/\tau)$ 对实验曲线进行拟合, 其中 τ 为衰减时间, 根据拟合结果, 曲线呈单指数衰减, 衰减时间为 30 ns。另外, 在 Ce 掺杂的 Gd 基闪烁体中, 通常存在 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的能量传递,

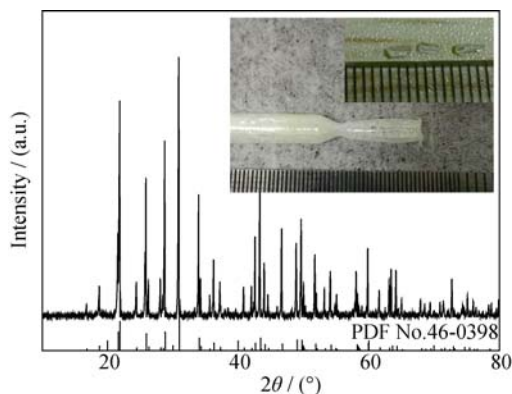


图3 浮区法制备的 GYPS: Ce 单晶样品及其 XRD 图谱

Fig. 3 Photograph and XRD pattern of the as-grown GYPS: Ce single crystal

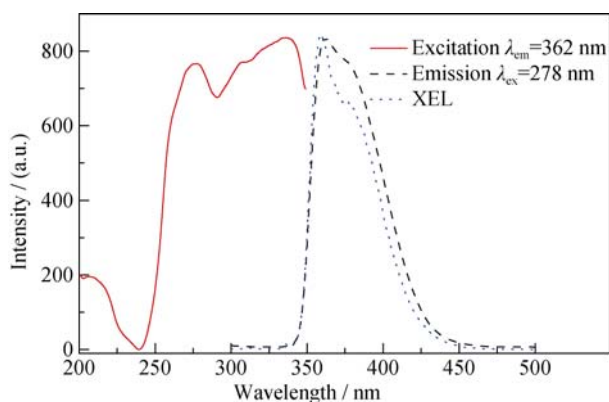


图 4 GYPS: Ce 单晶样品的荧光激发发射谱和 X 射线激发发射谱

Fig. 4 PL, PLE and XEL spectra of the as-grown GYPS: Ce single crystal sample

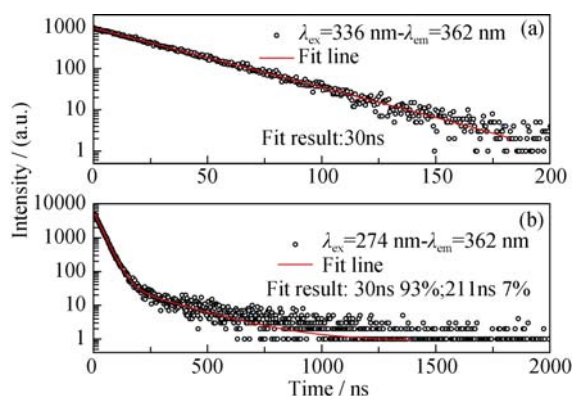


图 5 GYPS: Ce 单晶样品的荧光衰减谱

Fig. 5 PL decay curves of GYPS: Ce single crystal sample
(a) $\lambda_{\text{ex}}=336 \text{ nm}$ - $\lambda_{\text{em}}=362 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}}=274 \text{ nm}$ - $\lambda_{\text{em}}=362 \text{ nm}$

如 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{[16]}$ 和 $\text{GdP}_3\text{O}_9: \text{Ce}^{[17]}$ 。而在本研究的荧光光谱中, 未发现明显的 Gd^{3+} 激发峰。由于 Gd^{3+} 离子的电子构型为 $4f^7 5s^2 5p^6$, $4f$ 壳层上的 7 个电子被外层 $5s^2 5p^6$ 电子很好的屏蔽^[18], Gd^{3+} 呈现较尖锐的 $4f$ - $4f$ 吸收峰, 且峰位比较固定^[19]。其中 313 nm 的峰对应于 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_1$ 的电子跃迁, 274 nm 处的峰对应于 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_1$ 的电子跃迁^[20]。由于 Gd^{3+} 的发射峰与 Ce 的激发峰重叠, Gd^{3+} 的激发峰有可能被湮没而无法观察到, 但这样的重叠会引起 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的能量传递。为了确认可能存在的能量传递情况, 分别以 313 和 274 nm 作为激发波长, 以 362 nm 作为发射波长测试了样品的荧光衰减谱。实验发现, 以 313 nm 激发时, 荧光衰减为单指数衰减; 而以 274 nm 激发时, 荧光衰减出现了慢分量, 通过双指数拟合, 发现除 30 ns 快衰减成分外, 还存在 211 ns 的慢分量。

在上述荧光衰减过程中, 30 ns 的衰减成分显然来自于 Ce^{3+} 的直接激发发射; 211 ns 的慢分量衰减

则来自于 $\text{Gd} \rightarrow \text{Ce}$ 的能量传递。其具体的荧光过程可以做以下描述: 当 274 nm 荧光入射到样品上时, 入射荧光的一部分会直接激发 Ce^{3+} , 引起 30 ns 的快衰减; 而一部分则会激发 Gd^{3+} , 引起 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_1$ 的跃迁, 使 Gd^{3+} 处于激发态。该激发态 Gd^{3+} 可以通过共振能量传递的方式将能量传递给临近的 Gd^{3+} , 再经过 Gd^{3+} 之间传递, Gd^{3+} 最终将该能量传递给猝灭中心或邻近的 Ce^{3+} 实现退激发, 通过 Gd^{3+} 的 $^6\text{I}_1$ 能级向 Ce^{3+} 的 $5d_3$ 子能级的非辐射跃迁实现能量的传递。之所以是非辐射能量传递而不是辐射跃迁传递, 是因为 Gd^{3+} 的 $^6\text{I}_1 \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ 辐射跃迁衰减时间为微秒和毫秒的量级^[21], 远远大于此处慢分量的数量级。

实验同时对单晶样品的闪烁衰减进行了测试, 图 6 为样品的闪烁衰减谱。对得到的衰减时间谱进行拟合, 发现其呈现较为明显的双指数衰减, 拟合结果为快分量 63 ns(13%)和慢分量 915 ns(87%)。与荧光衰减时间相比, 两个分量的闪烁衰减都显著增加, 总的来说, 慢分量的出现是由于 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的非辐射能量传递导致的, 而占较大比例则与较低的 Ce 掺杂浓度(0.1%)直接相关, 在 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}$ 中有相似的现象^[20, 22]。上述现象也表明紫外激发下, $^6\text{I}_1(\text{Gd}^{3+}) \rightarrow 5d_3(\text{Ce}^{3+})$ 能量传递速度比在 γ 射线激发下要快(211 ns 对 915 ns)。我们注意到, 相比于荧光衰减时间常数, 闪烁衰减时间常数要慢得多, 这是由二者发光机理的差别造成的: 荧光发光直接来自于 Gd^{3+} 、 Ce^{3+} 不同能级之间的电子跃迁和辐射退激发, 而闪烁发光还包含高能 γ 粒子的能量转化和传输过程, 能量转化过程通常在 10^{-12} s 内完成, 因此二者的差异主要来自于闪烁发光过程的能量传输阶段^[23], 如前述讨论的能量在 Gd^{3+} 之间的能量传递过程等。

图 7 为 GYPS: Ce 单晶样品和 LYSO: Ce 标样在相同条件下的多道能谱, 全能峰峰位与闪烁晶体的

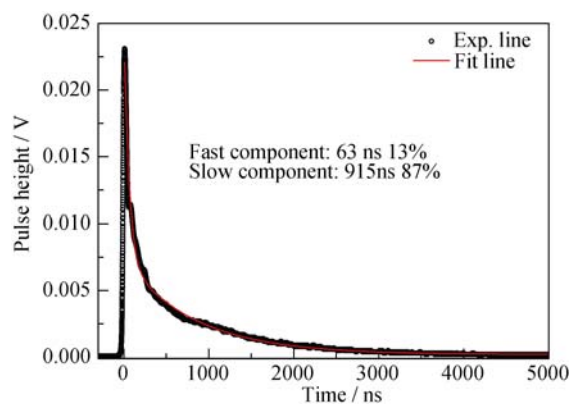


图 6 GYPS: Ce 单晶样品的 ^{137}Cs γ 射线激发闪烁衰减谱
Fig. 6 Scintillation decay curve under γ -ray excitation

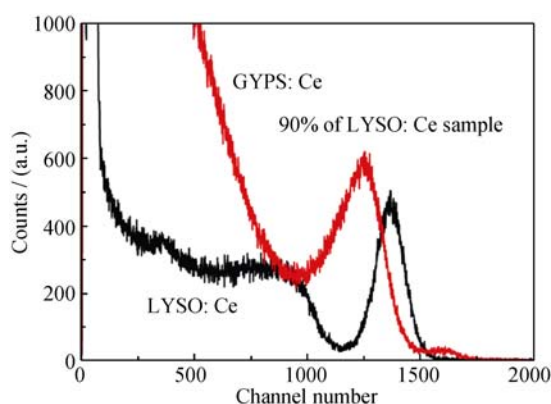


图7 GYPS: Ce 和 LYSO: Ce 样品的 γ 射线激发多道能谱
Fig. 7 Multi channel energy spectra under γ -ray excitation of GYPS: Ce and LYSO: Ce single crystal samples

发光效率成正比, 因此推断 GYPS: Ce 样品的光产额约为 LYSO: Ce 标样的 90%。标样 LYSO: Ce 的光产额约为 27000 ph/MeV, 则 GYPS: Ce 样品的光产额约为 24300 ph/MeV, 与 GPS: Ce 闪烁晶体相比^[22], 光输出稍低, 这可能是由于 Ce 掺杂浓度偏低引起的。同时对能谱全能峰进行 Gauss 拟合, 得到其半高宽, 根据公式: $\text{ER}(\text{能量分辨率}) = \text{半高宽}/\text{峰位能量}(\text{峰位道数})$, 得到其能量分辨率为 15.8%。

3 结论

1) 通过固相烧结的方法合成系列 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.7, 1$) 多晶样品, 根据其光学和闪烁性能, 确定性能最优的组分为 $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 0.1%Ce;

2) 通过浮区法制备了该组分晶体, 确定其为正交结构单晶;

3) GYPS: Ce 单晶样品的发光主峰位位于 362 nm, Ce^{3+} 荧光衰减时间为 30 ns、211 ns, 其中的慢分量来自于 $^6\text{I}_J(\text{Gd}^{3+}) \rightarrow 5d_3(\text{Ce}^{3+})$ 的非辐射能量传递。它的光产额约为 24300 ph/MeV, 其中慢分量占比约 87%。

参考文献:

- [1] NIKL M. Scintillation detectors for X-rays. *Measurement Science & Technology*, 2006, **17**(4): R37–R54.
- [2] PIDOL L, KAHN-HARARI A, VIANA B, *et al.* Scintillation properties of $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce^{3+} , a fast and efficient scintillator crystal. *Journal of Physics.: Condensed Matter*, 2003, **15**(12): 2091–2102.
- [3] KAWAMURA S, KANEKO J H, HIGUCHI M, *et al.* Investigation of Ce-doped $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as a scintillator material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2007, **583**(2/3): 356–359.
- [4] FENG H, DING D Z, LI H Y, *et al.* Growth and luminescence characteristics of cerium-doped yttrium pyrosilicate single crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **489**(2): 645–649.

- [5] FENG H CHOU, MITCH M. C, CHEN C L, *et al.* Optical, scintillation and thermally stimulated luminescence properties of $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce single crystal grown by floating zone method. *Optical Materials*, 2012, **34**(7): 1003–1006.
- [6] JIE M, ZENG G J, SU X H, *et al.* Crystal growth and optical properties of $\text{Gd}_{1.99-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.01}\text{SiO}_5$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **277**(1–4): 175–180.
- [7] KAMADA K, ENDO T, TSUTSUMI K, *et al.* Composition engineering in cerium-doped $(\text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ single-crystal scintillators. *Crystal Growth & Design*, 2011, **11**(10): 4484–4490.
- [8] YOSHIKAWA A, KUROSAWA S, SHOJI Y, *et al.* Growth, structural considerations, and characterization of Ce-doped $(\text{La}, \text{Gd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ scintillating crystals. *Crystal Growth & Design*, 2015, **15**(4): 1642–1651.
- [9] KAWAMURA S, HIGUCHI M, KANEKO J H, *et al.* Phase relations around the pyrosilicate phase in the Gd_2O_3 - Ce_2O_3 - SiO_2 System. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**(3): 1470–1473.
- [10] GERASYMOV Y V, BAUMER V N, NEICHEVA S V, *et al.* Impact of codoping on structure, optical and scintillation properties of $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -based crystals. *Functional Materials*, 2013, **20**(1): 15–19.
- [11] QIN L, LI H Y, LU S, *et al.* Growth and characteristics of LYSO $(\text{Lu}_{2(1-x-y)}\text{Y}_x\text{SiO}_5$: Ce_y) scintillation crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **281**(2/3/4): 518–524.
- [12] WANG C, WU Y T, DING D Z, *et al.* Optical and scintillation properties of Ce-doped $(\text{Gd}_2\text{Y}_1)\text{Ga}_{2.7}\text{Al}_{2.3}\text{O}_{12}$ single crystal grown by Czochralski method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2016, **820**: 8–13.
- [13] 万欢欢, 冯鹤, 肖丰, 等. $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系的相关系及其发光性能研究. 硅酸盐学报(Journal of The Chinese Ceramic Society), 2017, **45**(1): 64–69.
- [14] GERASYMOV I V, SIDLETSKIY O T, BAUMER V N, *et al.* Melt composition and heat treatment at growth of $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -based crystals. *Functional Materials*, 2013, **20**(2): 234–238.
- [15] FELSCHE J. The Crystal Chemistry of the Rare-earth Silicates in Rare Earths. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. 1973, **3**: 99–197.
- [16] SUZUKI H, TOMBRELLO T A, MELCHER C L, *et al.* Energy transfer mechanism in $\text{Gd}_2\text{SiO}_4\text{O}$: Ce scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1994, **41**(4): 681–688.
- [17] DEMCHENKO P, GEKTIN A, KRASNIKOV A, *et al.* Energy migration and $\text{Gd}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ transfer in Ce^{3+} -doped GdP_3O_9 metaphosphate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, **46**(23): 235103 1–7.
- [18] GOODWIN D W. Optical spectra of transparent rare earth compounds. *Physics Bulletin*, 1979, **30**(12): 525–550.
- [19] NIKL M, NITSCH K, MIHOKOVA E, *et al.* Efficient radioluminescence of the Ce^{3+} -doped Na-Gd phosphate glasses. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(14): 2159–2161.
- [20] SUZUKI H, TOMBRELLO T A, MELCHER C L, *et al.* The role of gadolinium in the scintillation processes of cerium-doped gadolinium oxyorthosilicate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 1994, **346**(3): 510–521.
- [21] TANG C, LIU S, LIU L W, *et al.* Luminescence properties of Gd^{3+} -doped borosilicate scintillating glass. *Journal of Luminescence*, 2015, **160**: 317–320.
- [22] SUZUKI A, KUROSAWA S, SHISHIDO T, *et al.* Fast and high-energy-resolution oxide scintillator: Ce-doped $(\text{La}, \text{Gd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Applied Physics Express*, 2012, **5**(10): 102601–1–3.
- [23] PÉDRINI C. Scintillation mechanisms and limiting factors on each step of relaxation of electronic excitation. *Physics of Solid State*, 2005, **47**(8): 1406–1411.