

热水浴还原法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 闪烁陶瓷及性能优化杜永笑^{1,2}, 罗朝华², 孙靖涵^{1,2}, 庄翊君², 刘永福², 孙 鹏², 蒋 俊²

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 硫氧化钆($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, GOS)闪烁陶瓷是一种具有高光输出、低余辉与高 X 射线阻止能力的闪烁材料, 被广泛用于核医学影像和安全检查等领域。然而, GOS 粉体合成过程复杂, 组分精确配比与第二相难以控制, 导致高品质 GOS 闪烁陶瓷制备依然存在较大挑战。针对这些问题和挑战, 此项研究采用热水浴还原法制备了不同摩尔配比的 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ 闪烁陶瓷材料, 探究了不同形貌、粒度的氧化钆(Gd_2O_3)原料对 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体的显微结构和光学性能影响。结果表明: 亚微米级 Gd_2O_3 相较于纳米 Gd_2O_3 所合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 粉体及闪烁陶瓷都具有更高的荧光强度, 通过弱还原气氛下预烧结与热等静压后处理之后的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 闪烁陶瓷具有较高的下相对密度和光学性能。在 Pr^{3+} 掺杂量(摩尔分数) $x=0.2\%$ 时, 闪烁陶瓷荧光强度达到最大值, 并且在 513 nm 波长处透过率达到 31%。本研究成功开发了一种简单而成本低廉的陶瓷制备工艺, 该工艺无副产物污染, 有望基于此工艺, 大规模生产高性能 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 闪烁陶瓷。

关键词: 闪烁陶瓷; 硫氧化钆; 氧化钆; 显微结构; 光学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0812-08

网络出版时间: 2024-02-06



闪烁体是一类可实现将高能射线或粒子转换为紫外/可见光的功能材料, 已被广泛应用于影像核医学、高能物理、安全检查、工业探测以及国防工业等领域, 并起着关键作用^[1-3]。以医学影像 CT 为例, 如果说整台 CT 设备是人脑的视觉识别系统, 闪烁材料则相当于人眼视网膜上的感光细胞。因此, 闪烁材料是直接影响器件与系统性能好坏的功能核心^[4-5]。面向现代医疗 CT 应用, 为实现优异的成像质量并降低辐射剂量, 闪烁材料对光输出、余辉、闪烁衰减, 以及加工性等性能具有较高的要求。虽然闪烁材料种类繁多, 但成功实现医疗 CT 商业化应用的闪烁材料仅有 CdWO_4 闪烁单晶, 以及 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}, \text{Pr}, (\text{Tb}, \text{Lu})_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ 与 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 闪烁陶瓷。其中, 硫氧化钆($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, GOS)闪烁陶瓷因综合闪烁性能优异、X 射线阻止能力高、机械加工性能好以及价格便宜, 是目前商用医疗 CT 中应用最广泛的闪烁材料^[6-12]。然而, 由于 GOS 粉体合成过程易产生第二相, 陶瓷烧结过程易生成氧/硫空位等缺陷, 高品质 GOS 闪烁陶瓷开发难度较

大, 一直是研究者们关注的焦点。

GOS 粉末合成主要有固相法、气相硫化法和液相法有 3 种工艺。其中, 固相法通过球磨将原料混合, 放入坩埚中置于管式炉中, 在真空条件下进行烧结, 这种方法虽然制备工艺简单, 但制备的粉末粒径较大, 对烧结温度要求较高^[13-14]; 气相硫化法是将稀土氧化物原料置于含硫气氛中进行煅烧, 硫化过程会产生有害气体造成污染; 液相法是先高纯金属氧化物或可溶性盐等原料按一定比例混合、溶解, 之后用氨水等碱液将各种金属离子均匀沉淀形成悬浮液, 然后通入 SO_2 气体将悬浮液转化成亚硫酸盐前驱体, 最后在还原或惰性保护气氛中高温条件下将前驱体还原为 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 荧光粉。相对于其他的制备方法, 液相法具有掺杂均匀, 杂质控制方便, 无不良污染, 所制备材料综合性能好的特点, 但制备工艺较为复杂, 制备周期长^[15-16]。西门子公司提出了一种以稀土氧化物和硫酸为原料, 通过热水浴合成得到硫酸盐稀土氧化物, 在还原气氛煅烧下煅烧得到硫氧化钆的制备方法^[17]。中国科学院上

收稿日期: 2023-07-23。 修订日期: 2023-09-14。

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划(2022C01046); 浙江省自然科学基金(LZ23A040001)。

第一作者: 杜永笑(1995—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 罗朝华(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-07-23. Revised date: 2023-09-14.

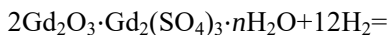
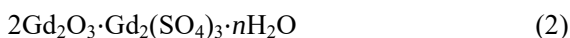
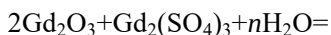
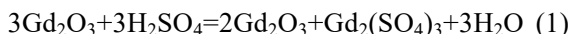
First author: DU Yongxiao (1995—), female, Master candidate.

E-mail: duyongxiao@nimte.ac.cn

Correspondent author: LUO Zhaozhua (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: luozhaohua@nimte.ac.cn

海硅酸盐所李江团队利用这种方法改进后的热水浴法合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体, 具体反应过程如下:



通过真空预烧结合热等静压烧结的方式, 制备出了实际密度能够达到理论密度 99.2% 的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 陶瓷^[18-20]。这种制备方法兼具液相法掺杂均匀、副产物无污染的特点, 以及有固相法操作简单、制备周期短的优势, 有望应用于高品质 GOS 闪烁陶瓷的制备中。此外, 由于该方法不存在原料溶解与再沉淀过程, 而是以 Gd_2O_3 原料粉体颗粒为核与 H_2SO_4 完成反应过程。因此, 原料粉体的特征将对最终 GOS 粉体的微观结构产生较大影响, 并最终决定陶瓷质量, 但这方面研究鲜见报道。为探究原料微观结构对 GOS 粉体与陶瓷的影响, 本研究分别选取亚微米级和纳米级的氧化钆(Gd_2O_3)作为原料, 采用热水浴还原法制备 GOS 前驱粉体, 并采用常压预烧结合 HIP 后处理的两步烧结方法制备了 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 闪烁陶瓷。通过对粉体和陶瓷进行微观形貌和光学性能表征, 明确原料对 GOS 粉体性能的影响规律, 进而制备出高性能的 GOS 闪烁陶瓷。

1 实验

1.1 样品制备

采用热水浴还原法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 荧光粉。起始原料为氧化钆(Gd_2O_3 , 99.999%, 赣州贝瑞尔新材料有限公司)、氧化镨(Pr_6O_{11} , 99.995%, 赣州贝瑞尔新材料有限公司)和浓硫酸(AR, H_2SO_4)。先根据 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ ($x=0.001\sim0.010$, 摩尔分数)计算、称量 Gd_2O_3 与 Pr_6O_{11} 原料。然后按 Gd_2O_3 与 H_2SO_4 摩尔比 1:1 的比例加入稀释后的硫酸溶液, 并利用磁力搅拌器将悬浮液搅拌并均匀。同时, 悬浮液通过水浴加热到 90 °C, 恒温 150 min。待反应完成, 冷却至室温, 随后将悬浮液抽滤、洗涤与干燥、研磨以及过筛。最后, 将研磨后的粉体在管式炉中煅烧, 通入 20% H_2 -80% N_2 混合气, 煅烧温度与时间分别为 750 °C 与 6 h, 最终得到 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 粉体。

利用 $\phi 15\text{ mm}$ 的圆柱形模具, 将 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 粉体经 10 MPa 条件下单轴干压成型, 再经 200 MPa 冷等静压(CIP)处理。随后将素坯在 1 350 °C 流动氢氮

气氛下预烧结 2 h, 并在氩气气氛下 1 600 °C、180 MPa 条件下 HIP 后处理 2 h, 对烧结后的陶瓷进行打磨抛光及退火处理, 进行后续测试。

1.2 样品表征

用德国 Bruker D8 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。用 FEI Quanta FEG 250 型和 Hitachi 8230 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌并用能谱仪(EDS)对样品进行微区成分分析。用 FL-311 型号荧光光谱仪, 450 W 氙灯作为激发源, 测量粉体的发射光谱(PL)和激发光谱(PLE)。用 Lambda 950 型号紫外可见近红外分光光度计测试陶瓷透过率, 用 OmniFluo 960 型号 X 射线荧光光谱仪表征样品的 X 射线激发光谱(XEL)。采用 Archimedes 排水法在室温条件下测试样品的密度。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

以亚微米级和纳米 Gd_2O_3 原料合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉末 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见, 所有衍射峰均与标准卡片 PDF 26-1422 相吻合, 无明显第二相, 表明无论是微米级或纳米级原料均可获得 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 纯相, 且衍射峰尖锐亦表明其结晶性较好。在此基础上, 为实现 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 的荧光与闪烁功能, 往往需要在基体中掺入 Pr、Eu 与 Tb 等稀土离子。

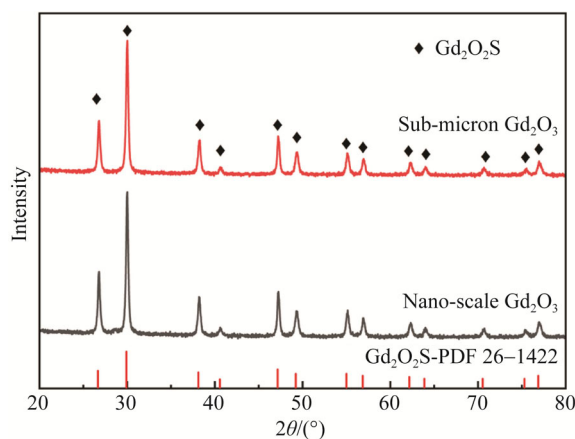
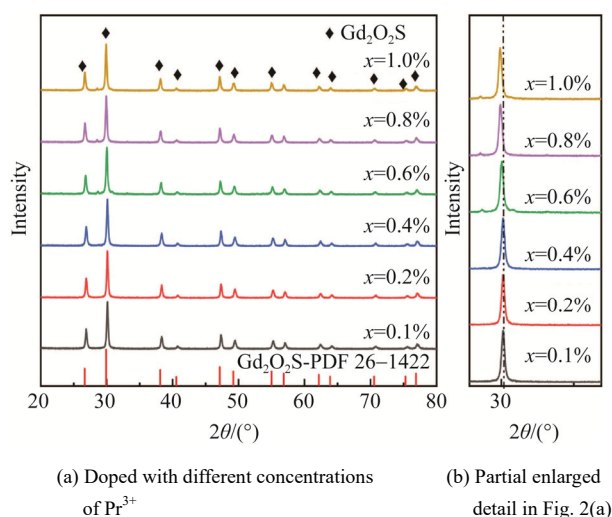


图 1 亚微米级 Gd_2O_3 和纳米级 Gd_2O_3 制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ powders prepared from submicron Gd_2O_3 powders and nano- Gd_2O_3 powders

以亚微米级 Gd_2O_3 为原料, 并掺入不同含量 Pr^{3+} , 烧结后 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{xPr}$ ($x=0.001\sim0.010$)陶瓷样品的 XRD 谱如图 2 所示。与标准卡片 PDF 26-1422

图2 Gd₂O₂S:Pr 粉体 XRD 谱Fig. 2 XRD patterns of Gd₂O₂S:Pr powders

对比后可发现, 本工作制备的 Gd₂O₂S:*x*Pr 陶瓷均为纯相, 亦无明显杂相存在。并且可以看出随着 Pr³⁺ 含量的增大, XRD 所有的衍射峰都向低角度方向偏转。

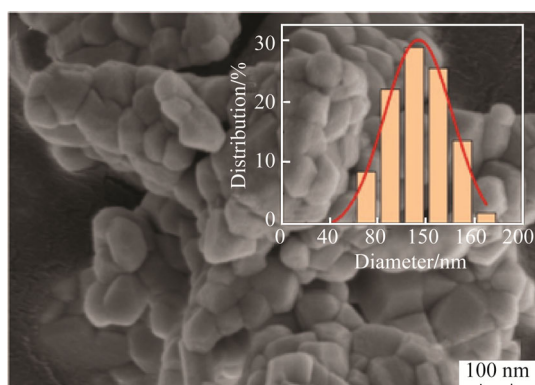
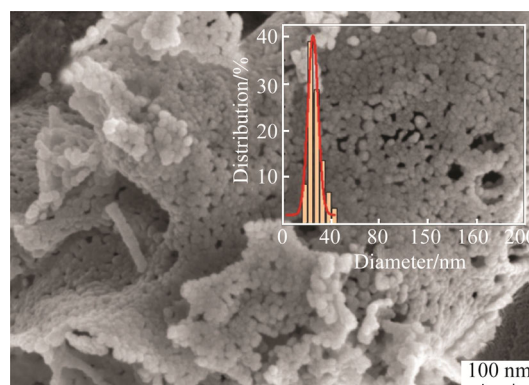
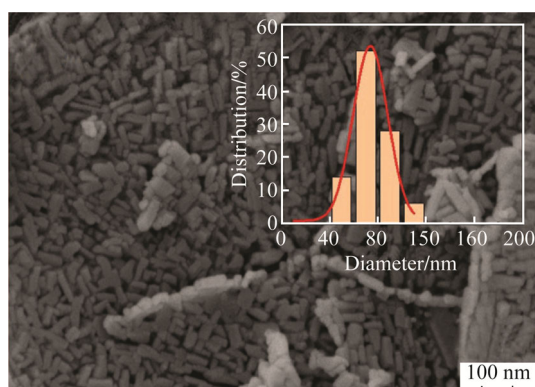
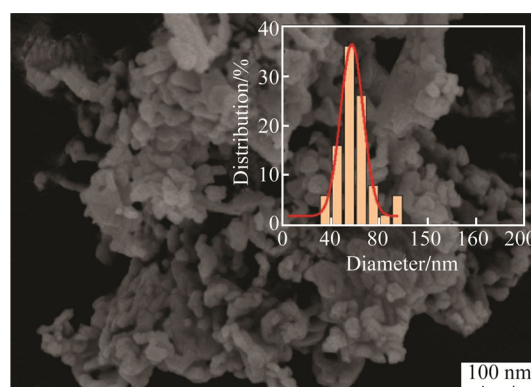
根据 Bragg 衍射方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

其中: d 为晶面间距; θ 为入射光线或反射光线与反射晶体平面之间的夹角; λ 为波长; n 为衍射级数。由于 Pr³⁺ 半径 (0.099 nm, CN=6) 大于 Gd³⁺ 半径 (0.094 nm, 配位数 CN=6), 当 Pr³⁺ 占据 Gd³⁺ 晶格位时, 晶格膨胀, 晶面间距 d 增大, 进而衍射峰向低角度方向偏转, 这也表明了 Pr³⁺ 成功掺入晶格。

2.2 显微结构分析

图 3a 和图 3b 分别为亚微米级 Gd₂O₃ 和纳米 Gd₂O₃ 2 种不同原料的 SEM 照片。由图 3a 和图 3b 可以看出, 两者之间在粒度和形貌上都有很大的区别。亚微米级 Gd₂O₃ 粉体是由平均粒度在 120 nm 左右的不规则多面体一次颗粒团聚体, 而纳米 Gd₂O₃ 原料是由平均粒度约为 20 nm 的球形小颗粒团聚而成, 且其粒径分布明显更窄。2 种原料通过热水浴还原法并煅烧后得到的 Gd₂O₂S:Pr 粉末微观结构分别如图 3c 与图 3d。从图 3c 与图 3d 可以看出, 由不同 Gd₂O₃ 原料在相同工艺下制备的 Gd₂O₂S:Pr 粉体微观结构有所不同。其中, 以亚微米级 Gd₂O₃ 原料(图 3c)合成的 Gd₂O₂S:Pr 一次颗粒为不规则柱状,

(a) Submicron-sized Gd₂O₃ powders(b) Nano-Gd₂O₃ powders(c) Gd₂O₂S:Pr powders prepared from submicron-sized Gd₂O₃(d) Gd₂O₂S:Pr powder prepared from nano-Gd₂O₃ powders

Insets are the particle size distribution histograms.

图3 原料 Gd₂O₃ 和 Gd₂O₂S:Pr 粉体 FE-SEM 照片Fig. 3 FE-SEM images of Gd₂O₃ powder and Gd₂O₂S:Pr powder

而这些颗粒又组成片状结构。利用 Nano Measurer 软件分析, 其粒度分布集中在 40~120 nm, 相对于原料颗粒大小有所减少。以纳米 Gd_2O_3 (图 3d) 为原料所制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉末更偏向于颗粒状, 粒度分布集中在 20~100 nm, 平均粒径更小, 说明 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉末的形貌受到其制备原料形貌的影响。

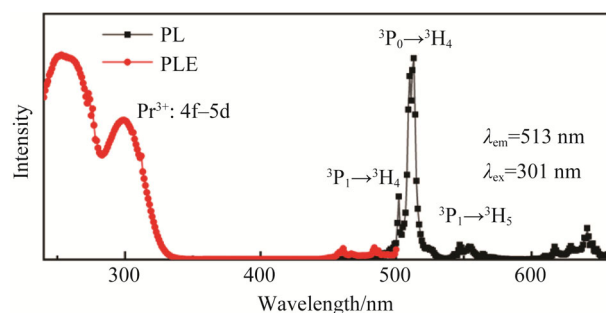
2.3 光学性能分析

图 4a 和图 5a 分别是以亚微米级 Gd_2O_3 为原料制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉体与陶瓷的激发(PLE, $\lambda_{\text{em}}=513\text{ nm}$)及发射(PL, $\lambda_{\text{ex}}=301\text{ nm}$)谱。对于荧光粉, 其激发谱主要由 2 个宽峰组成, 峰位为 268 nm 与 301 nm, 分别对应 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 基体的带边吸收以及 Pr^{3+} 的 4f-5d 跃迁^[21]。此外, 激发谱中在 275 nm 与 312 nm 处还存在几处弱的尖峰, 这是由 Gd^{3+} 的 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ 与 $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ 跃迁引起。在 301 nm 紫外光激发下, PL 光谱在 502 nm, 513 nm 与 554 nm 处出现吸收峰(如图 4a), 分别对应 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁。当粉体烧结成瓷后(图 5a), 发射谱保持与粉体一致, 但激发谱中带边吸收峰明显减弱并被 Pr^{3+} 的 4f-5d 吸收峰覆盖^[22]。

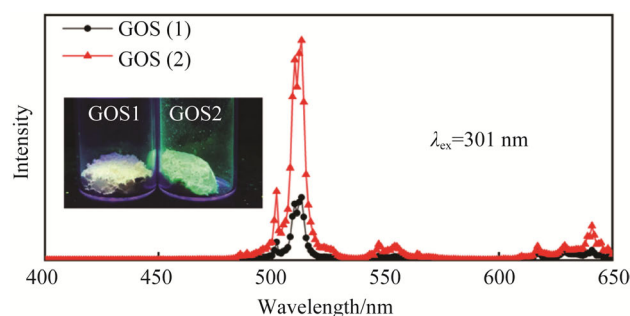
为探讨原料对目标产物发光性能的影响, 将不同 Gd_2O_3 原料合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉末以及烧结成瓷后的荧光光谱进行了对比, 如图 4 所示。从图 4b 和图 4c 可以看出, 相同条件下, 纳米 Gd_2O_3 所制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉末[GOS (1)]的 PL 强度明显低于亚微米级 Gd_2O_3 制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉末[GOS (2)], 主要原因在于纳米氧化钆所制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 粉末粒径更小(如图 3)。2 种粉体经高温烧结, 素坯气孔逐渐排除并形成致密烧结体, 由于粒径不同带来荧光强度的差异明显缩小, 但以亚微米级 Gd_2O_3 原料制备成陶瓷[GOS (2)]的荧光强度依然高于纳米 Gd_2O_3 [GOS (1)]。因此, 选用亚微米级 Gd_2O_3 为原料进行后续陶瓷制备及性能测试。

以亚微米级 Gd_2O_3 为原料制备的不同含量 Pr^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:xPr}$ ($x=0.1\%$ 、 0.2% 、 0.4% 、 0.6% 、 0.8% 和 1.0%)陶瓷 PL 光谱与 XEL 光谱如图 5 所示。由图 5a 可以看出, PL 光谱强度随 Pr^{3+} 掺杂量的增大先增加后降低, 并在 $x=0.2\%$ 时荧光强度达最高值。继续增加 Pr^{3+} 掺杂量, 由于发光离子间距变小, 相互间的作用增强, 无辐射跃迁概率增大, 荧光强度出现含量猝灭。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 陶瓷的 X 射线激发发光光谱如图 5b 所示。几个主要发射峰与 PL 光谱的出峰位置相对应。 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 陶瓷的 XEL 光谱强度变化规律也与 PL 光谱强度变化规律一致, 在

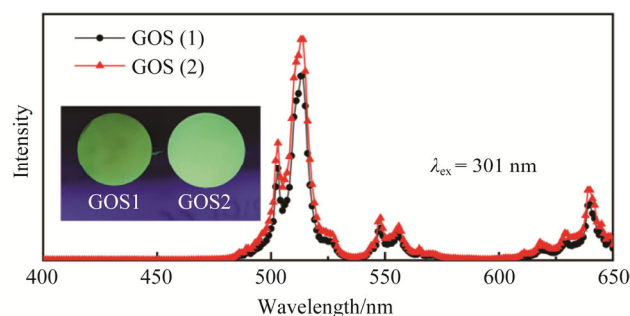
$x=0.2\%$ 时 XEL 光谱强度达最高值并且远高于所对比的 2 mm 厚的 BGO 晶体, 也说明所制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 陶瓷对 X 射线显示出高灵敏度的响应。



(a) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:0.2\%Pr}$ phosphors



(b) $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ powders



(c) Ceramics

图 4 纳米 Gd_2O_3 (GOS (1)) 和亚微米级 Gd_2O_3 (GOS (2)) 制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:0.2\%Pr}$ 粉体和陶瓷荧光光谱

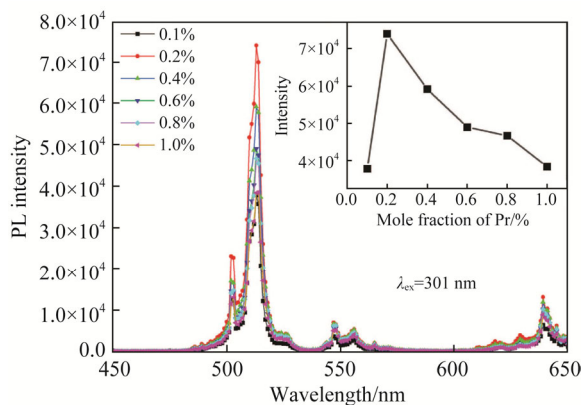
Fig. 4 Fluorescence spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ powder and ceramics prepared from Gd_2O_3 (GOS (2)) and nano- Gd_2O_3 (GOS (1))

图 6a 是以亚微米级 Gd_2O_3 为原料制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 陶瓷的 SEM 照片。表面经抛光、酸刻蚀后可以观察到除三角晶界处存在少量气孔外, 无其他明显缺陷, 陶瓷整体致密, 微观结构均匀, 晶界清晰, 晶粒尺寸在 10~20 μm 左右。通过 Archimedes 法所测陶瓷的相对密度可达到 99.6%。为进一步确认 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}$ 闪烁陶瓷的微观结构均匀性, 对 Pr^{3+} 掺杂量为 0.2% 的陶瓷进行了 EDS 元素分布测试,

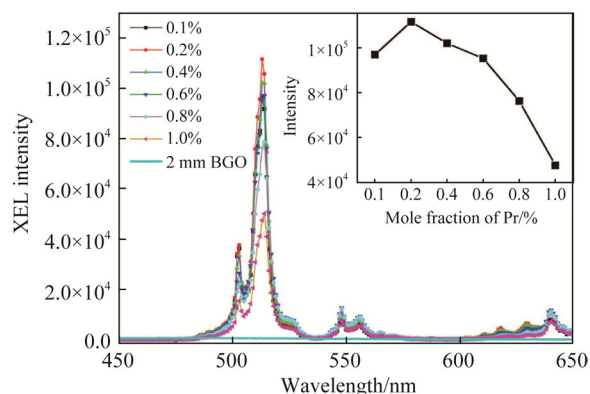
如图 6b 所示。Gd₂O₂S:Pr 陶瓷 EDS 元素 Mapping 分布结果显示, Gd、O、S 与 Pr 各元素分布非常均匀, 也表明 Pr 元素被有效地掺杂到宿主晶格中。

图 7 是以亚微米级 Gd₂O₃ 为原料制备的

Gd₂O₂S:Pr 陶瓷的透过率图。在实际应用中, 为增加闪烁陶瓷受激产生荧光的有效利用率, 降低光散射, 闪烁陶瓷的透过率也是需要关注的重要性能之一。然而, Gd₂O₂S 属于六方晶系, 存在双折射特征,

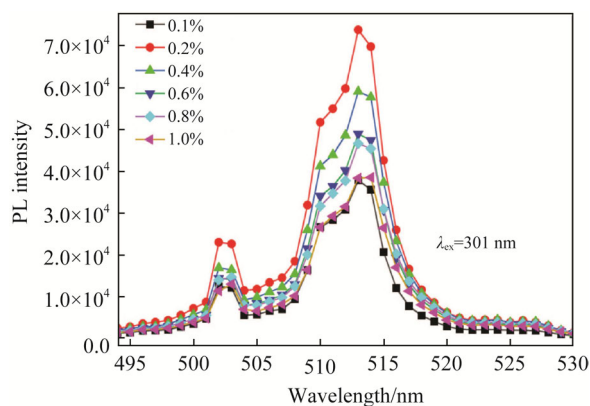


(a) PL spectra of Gd₂O₂S:Pr ceramics

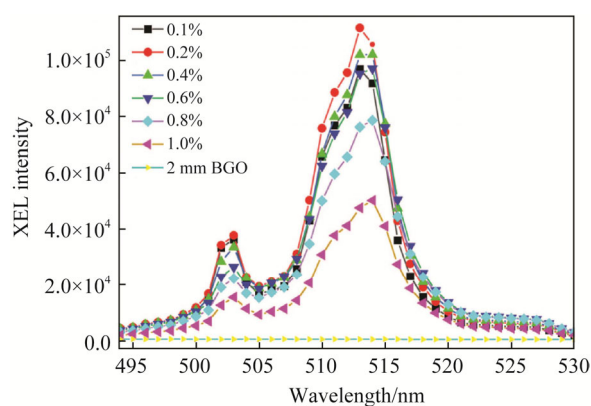


(b) XEL spectra of Gd₂O₂S:Pr ceramics

Insets are the peak area integral intensity of Gd₂O₂S:Pr ceramics at 450–600 nm.



(c) Partial enlarged view of Fig. 5(a)

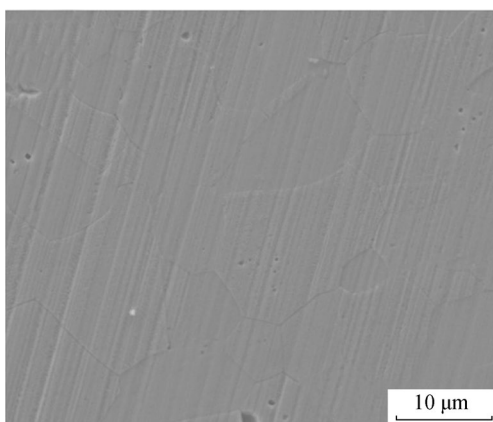


(d) Partial enlarged view of Fig. 5(b)

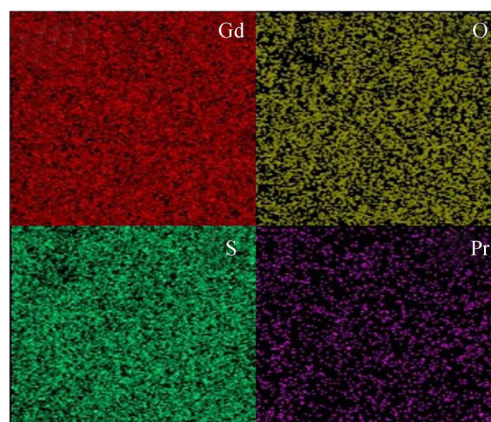
PL is photoluminescence; XEL is X-ray excited luminescence.

图 5 亚微米级 Gd₂O₃ 为原料制备的不同含量 Pr³⁺ 掺杂的 Gd₂O₂S:Pr 陶瓷的光谱

Fig. 5 Spectra of Gd₂O₂S:Pr ceramics produced by different contents of Pr³⁺



(a) FE-SEM images of the Gd₂O₂S:Pr ceramics scintillator



(b) EDS spectra of Gd₂O₂S:Pr ceramics scintillator

图 6 亚微米级 Gd₂O₃ 制备 Gd₂O₂S:Pr 陶瓷 SEM 照片和对应的 EDS 元素分布图

Fig. 6 FE-SEM image and EDS element distribution diagram of the Gd₂O₂S:Pr ceramics scintillator

实现其高的透过率存在较大挑战。本工作制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 陶瓷外观如图 7 插图所示, 其下方文字清晰可见, 表明我们制备的陶瓷具有较高的透过率。此外, 图 7 也显示, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 陶瓷在 513 nm 处(Pr^{3+} 最强特征发射)的直线透射率为 31%, 与目前商用 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 闪烁陶瓷处于同一水平^[23]

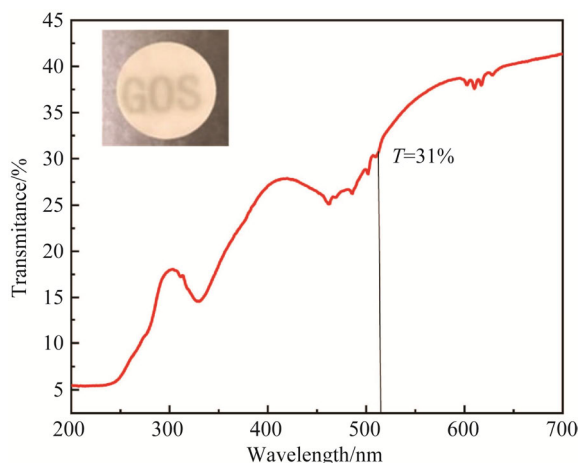


图 7 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 陶瓷透过率图与实物图

Fig. 7 Transmittance of the $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ ceramic scintillator

3 结论

本工作利用热水浴还原法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 陶瓷前驱体, 并结合弱还原气氛下预烧结与热等静压后处理, 制备了不同 Pr^{3+} 掺杂量的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 闪烁陶瓷。探究了具有不同微观结构 Gd_2O_3 原料对合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 粉末与陶瓷的形貌和光学性能影响。

不同粒度 Gd_2O_3 会造成所制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 粉末的粒度大小及形貌有所差异, 并且以亚微米级 Gd_2O_3 为原料制备得到的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 粉末和陶瓷具有更佳的光学性能;

激活离子的掺杂量对陶瓷的光学性能也有显著影响, 当 Pr^{3+} 掺杂量为 0.2% 时, 通过热水浴还原法制备前驱体粉末, 经过预烧结结合 HIP 后处理所制备的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ 闪烁陶瓷相对密度达到 99.6%, 可获得较高的荧光强度与 X 射线激发发光强度及透过率, 透过率在 513 nm 处达到 31%。

参考文献:

- [1] WISNIEWSKI D J, BOATNER L A, NEAL J S, et al. Development of novel polycrystalline ceramic scintillators[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2008, 55(3): 1501–1508.
- [2] HU C, ZHANG L Y, ZHU R Y, et al. Ultrafast inorganic scintillator-based front imager for Gigahertz Hard X-ray imaging[J].

- Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip, 2019, 940: 223–229.
- [3] RAJAKRISHNA K, DHANASEKARAN A, YUVARAJ N, et al. Thermal neutron sensitive inorganic compound loaded thin-film composite plastic scintillators[J]. Appl Radiat Isot, 2022, 181: 110115.
- [4] QIU X T, LUO Z H, ZHANG J Y, et al. Mechanical properties and machinability of GYGAG:Ce ceramic scintillators[J]. Ceram Int, 2020, 46(4): 4550–4555.
- [5] ZHOU J E, AN K, HE P, et al. Solution-processed lead-free perovskite nanocrystal scintillators for high-resolution X-ray CT imaging[J]. Adv Opt Mater, 2021, 9(11): 2002144.
- [6] YOSHIKAWA Y, KATO T, NAKAUCHI D, et al. Scintillation property of undoped NaI transparent ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2022, 61(10): 102001.
- [7] NAKAMURA R, YAMADA N. Effect of Ce on radiation damage of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ ceramics scintillator[J]. J Ceram Soc Japan, 1997, 105(1226): 847–850.
- [8] BUGBY S L, JAMBI L K, LEES J E. A comparison of CsI:Tl and GOS in a scintillator-CCD detector for nuclear medicine imaging[J]. J Inst, 2016, 11(9): P09009.
- [9] WIECZOREK H, KHANIN V, RONDA C, et al. Band gap variation and trap distribution in transparent garnet scintillator ceramics[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2020, 67(8): 1934–1945.
- [10] LEONARD R L, BERKOWITZ D T, THOMAS A, et al. Scintillating glass-ceramic substrates for indirect flat panel detectors in digital radiography[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(12): 6893–6900.
- [11] GRODZICKA-KOBYLKA M, MOSZYŃSKI M, SZCZĘŚNIAK T. Silicon photomultipliers in gamma spectroscopy with scintillators[J]. Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip, 2019, 926: 129–147.
- [12] YOSHIDA M, NAKAGAWA M, FUJII H, et al. Application of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ceramic scintillator for X-ray solid state detector in X-ray CT[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27(8A): L1572.
- [13] 连景宝, 刘凡, 张静, 等. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的合成与发光性能研究[J]. 中国材料进展, 2016, 35(5): 391–395.
LIAN Jingbao, LIU Fan, ZHANG Jing, et al. Mater China, 2016, 35(5): 391–395.
- [14] 魏国良, 尹邦跃, 屈哲昊, 等. X 射线荧光粉 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$, Ce 的固相合成及发光性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(1): 1082–1087.
WEI Guoliang, YIN Bangyue, QU Zhehao, et al. J Funct Mater, 2020, 51(1): 1082–1087.
- [15] WANG X J, MENG Q H, LI M T, et al. A low temperature approach for photo/cathodoluminescent $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ (GOS: Tb) nanophosphors[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(6): 3296–3306.
- [16] LI J A, DING J Y, HUANG X Y. Rare earth doped $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ scintillation ceramics[J]. J Inorg Mater, 2021: 544.
- [17] LEPPERT J. Method for producing rare earth oxysulfide powder, US6296824 [P/OL]. 2001–10–02.
- [18] WU J L, DING J Y, HUANG X Y, et al. Fabrication of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ scintillation ceramics using water-bath method: The influence of initial reaction temperature[J]. Opt Mater, 2023, 136: 113469.
- [19] LIU Q, PAN H M, CHEN X P, et al. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ scintillation ceramics fabricated from high sinterability nanopowders via hydrogen reduction[J]. Opt Mater, 2019, 94: 299–304.
- [20] LIU Q, WU F, CHEN X P, et al. Fabrication of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ scintillation ceramics from water-bath synthesized nanopowders[J]. Opt Mater,

- 2020, 104: 109946.
- [21] LI F, JIN M H, LI Z W, et al. Vertically aligned $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{:Ln}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{:Ln}$ luminescent films with super-hydrophobicity via a novel precursor route ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Eu , Tb)[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 609: 155323.
- [22] LUO Z Q, LI F, ZHU Q, et al. Sulfidization-free synthesis of well dispersed $(\text{Gd}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ nanopowders and the effect of La^{3+} on structure and luminescence[J]. *J Mater Res Technol*, 2022, 18: 4216–4227.
- [23] 锦虹晶体材料[OL]. [2023-07-01]. <http://www.kinheng-crystal.cn/products-2/gosj-t-z-l-l-y-h-g-j-t-z-l-gostj-t-gospj-t.html>.

Preparation and Performance of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ Scintillation Ceramics by Hot Water-Bath Reduction

DU Yongxiao^{1,2}, LUO Zhaohua², SUN Jiinghan^{1,2}, ZHUANG Yijun², LIU Yongfu², SUN Peng², JIANG Jun²

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Introduction Gadolinium oxysulfide ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, GOS) scintillation ceramics as luminescent materials are widely used in nuclear medical imaging and security inspections due to their high light output, low afterglow, and strong X-ray stopping capability. However, the synthesis process of GOS powder is intricately complex, having some challenges for achieving accurate component ratios and controlling the second-phase impurities, thus leading to difficulties in producing high-quality GOS scintillation ceramics. In this paper, GOS precursor powders were firstly synthesized by a hot water bath reduction method with sub-micron and nano-scale gadolinium oxide (Gd_2O_3) as raw materials, and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ scintillation ceramics were subsequently prepared by a two-step sintering method (*i.e.*, atmospheric pressure pre-sintering and HIP post-treatment). In addition, the microstructure and optical properties of the powder and ceramics were also characterized.

Methods $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ phosphors were synthesized by a hot water bath reduction method. Gd_2O_3 (99.999%, Ganzhou Berier New Materials Co., Ltd., China), Pr_6O_{11} (99.995%, Ganzhou Berier New Materials Co., Ltd., China), and concentrated H_2SO_4 (AR, Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd., China) were used as high-quality raw materials. Gd_2O_3 and Pr_6O_{11} were firstly weighed according to $(\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ ($x=0.001\text{--}0.010$), and then mixed with a diluted sulfuric acid solution at a molar ratio of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ of 1:1. The suspension was stirred and uniformed by a magnetic stirrer. Also, the suspension was heated in a hot water bath at $90\text{ }^\circ\text{C}$ for 150 min. After the reaction was completed, the suspension was cooled to room temperature, and then the suspension was filtered, washed/dried, ground and sieved. Finally, the ground powders were calcined in a tube furnace. The resulting mixture was subsequently calcined in a tube furnace under a 20% hydrogen-nitrogen mixture reduction atmosphere at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h to yield the gadolinium oxide sulfide powders.

The $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ powders obtained were formed in a 15 mm cylindrical mold under uniaxial dry pressing at 10 MPa and then treated by cold isostatic pressing (CIP) at 200 MPa. Subsequently, the green bodies were pre-sintered in a flowing hydrogen-nitrogen atmosphere at $1350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, and HIP post-treatment was performed in argon at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ and 180 MPa for 2 h. The sintered ceramics were polished and annealed for coming characterizations.

Results and discussion The microstructure of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ powders prepared with submicron-sized particles of Gd_2O_3 and nano-sized particles of Gd_2O_3 was examined, respectively. The results reveal differences in particle size and morphology between the two powders. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ powder derived from submicron-sized Gd_2O_3 powder has irregular columnar particles and sheet-like structures, whereas that prepared with nano-sized Gd_2O_3 powder is coralloid particles. The fluorescence emission spectrum of the ceramics is consistent with that of the powders although the excitation peak partially obscures by the absorption peak. High-temperature sintering gradually eliminates the differences in particle size and leads to the formation of dense sintered bodies in the ceramics. Consequently, the discrepancy in fluorescence intensity caused by differences in particle size is reduced. Specifically, ceramics prepared with Gd_2O_3 nano-powder display a low fluorescence intensity, while those produced with Gd_2O_3 submicron-sized powder exhibits a high fluorescence intensity. To further investigate the factors influencing the optical properties of the ceramics, the doping concentration of Pr^{3+} was explored. Fluorescence and XEL spectroscopy tests were conducted on $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{xPr}$ ($x=0.1\%$, 0.2% , 0.4% , 0.6% , 0.8% , and 1.0%) ceramics prepared using Gd_2O_3 submicron-sized powder with different Pr^{3+} doping concentrations. The experimental results reveal that the fluorescence and XEL spectral intensities reach their maximum values when the Pr^{3+} doping concentration is 0.2% . The SEM images demonstrate that the ceramics prepared using

submicron-sized Gd_2O_3 powder have a dense structure with well-defined grain boundaries and uniform grain sizes. The EDS element distribution results confirm the effective doping of Pr element into the host lattice. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ ceramic prepared exhibits a high transmittance.

Conclusions The utilization of Gd_2O_3 submicron-sized powder resulted in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ powder and the scintillation ceramics displayed a higher fluorescence intensity, compared to that synthesized with Gd_2O_3 nano-sized powder. Furthermore, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ scintillation ceramics pre-sintered in a weak reducing atmosphere and subsequently sintered in a hot isostatic pressing exhibited improved density and optical properties. The maximum fluorescence intensity of the scintillation ceramics was achieved at a Pr^{3+} doping concentration x of 0.2%. In addition, the scintillation ceramics achieved a transmittance of 31% at a wavelength of 513 nm. This study developed a simple and cost-effective ceramic preparation process without any byproduct pollution, thereby offering a promising potential for large-scale production of high-performance $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ scintillation ceramics.

Keywords scintillation ceramics; gadolinium oxysulfide; gadolinium oxide; microstructure; optical performance