

铈掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的制备及闪烁性能孙志成¹, 冯桂青¹, 王帅华^{1,2}, 丁雨瞳³, 吴少凡^{1,2}

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州, 350002; 2. 闽都创新实验室, 福州, 350108;

3. 中国电子科技集团公司第二十六研究所, 重庆 400060)

摘 要: 与传统闪烁陶瓷相比, 基于立方相 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有高密度、高光学透过率和良好的闪烁性能等特征, 本工作采用真空烧结法, 成功制备出系列 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷, 研究了掺杂离子及掺杂量对其晶体结构、光学透过率、荧光性能及闪烁性能的影响。结果表明, 所制备的透明陶瓷样品具有良好的光透过能力; 光谱表征发现, 20% Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有最佳的光致荧光和辐照发光强度, 其最强发射峰位于 630 nm。X 射线成像实验表明, $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的 X 射线成像分辨率可达 $11 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$, 具备对不同材质物体的成像应用潜力。在医学成像、工业探伤、高能物理等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 烧绿石; 缺陷萤石; 透明陶瓷; 闪烁性能; 空间分辨率

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0746-09

网络出版时间: 2024-02-20



透明陶瓷是近年来发展迅速的一类光功能材料, 由于其优异的光学性能、高硬度等优点, 使其在光学领域有不俗的应用潜力。近年来, 新型透明陶瓷材料的研究已成为科学家们不断追求和探索的目标。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 体系材料最早被发现于 20 世纪 60 年代, 已经被发现可用作热障涂层、发光粉末、快离子导体、光催化剂、固定化高活性放射性核素的基质等方面^[1-5], 从 2005 年起, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型透明陶瓷才开始受到人们关注, 作为理想的稀土掺杂基体材料^[6], 如 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LaY}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 等^[7-13]。西南科技大学曾建团队通过燃烧法制备粉体, 并采用真空钨丝炉烧结, 成功制备出高熵透明陶瓷 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[14], 其在可见光波段范围内陶瓷的透过率优于 50%, 全波段的最大透过率为 74% (@1730 nm)。四川大学卢铁城课题组制备出了多种稀土元素掺杂 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷, 如 $\text{Ln}:\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)^[15]、 $\text{Tb}:\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[16]、 $\text{Eu}:\text{Bi}:\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[17] 等。上海硅酸盐研

究所王士维等报道了 $\text{Eu}:\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ^[18], 并探究了 Eu^{3+} 在 $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{Hf}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷中的发光特性。从结构分析发现, 在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 立方晶系化合物中, 晶体结构会随着 r_A 和 r_B 的离子半径比(r_A/r_B)、温度和压力等因素变化而发生改变, 其中最常见的结构是烧绿石相和缺陷萤石相。一般来说, r_A/r_B 是决定该化合物晶体结构最重要的因素, 根据 Subramanian 等^[19]报道, 当 $r_A/r_B=1.46\sim 1.78$ 时, A 位和 B 位离子有序排布, 这种结构被称为有序的烧绿石结构; 当 $r_A/r_B<1.46$ 时, 阳离子会无序排布, 形成稳定的缺陷萤石结构; 当 $r_A/r_B>1.78$ 时, 形成单斜结构。由于 A 位和 B 位分别可以占据不同的化学元素, 导致该体系得到的化合物种类多达 150 种以上, 但是目前还没有 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系透明陶瓷在闪烁材料方面的相关报道。本工作利用在 A 位上引入稀土离子 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} , 成功制备出一系列 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.28$)透明陶瓷, 通过荧光光谱分析 Eu^{3+} 的发光特性, 探究了其 X 射线闪烁性能以及射线成像的应用潜力。

收稿日期: 2023-09-18。 修订日期: 2023-10-30。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075284); 福建省自然科学基金杰出青年项目(2023J06051); 中国科学院青年促进会(2019304); 中国科学院仪器研制项目(YJKYYQ20210039)。

第一作者: 孙志成(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王帅华(1987—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-09-18. Revised date: 2023-10-30.

First author: SUN Zhicheng (1998—), male, Master candidate.

E-mail: sunzhicheng@fjirsm.ac.cn

Correspondent author: WANG Shuaihua (1987—), male, Ph.D., Professor.

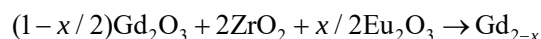
E-mail: shwang@fjirsm.ac.cn

1 实验

1.1 样品制备

采用传统的固相法制备陶瓷粉体, 过程如图 1 所示。按照化学计量比(Gd^{3+} 、 Eu^{3+}): $\text{Zr}^{4+}=1:1$ 准确称量高纯氧化钆、氧化铈和氧化锆(纯度 4N), 将原料装入氧化锆球磨罐中并加入氧化锆球、无水乙醇和聚乙二醇(PEG), 保证球料比为 27:1, 随后将混合物放入行星式球磨机球磨 72 h 后, 再用无水乙醇

洗涤后烘干, 放入箱式炉中 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 烧结预合成 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, 其反应方程如下:



重复上述步骤, 再次球磨、洗涤、烘干和过筛, 过筛后的粉体经过干压成型和冷等静压使陶瓷素胚成型, 在真空钨丝炉中以 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 烧结 10 h, 最后在箱式炉中 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 空气退火 6 h。最后, 再经过双面抛光至 1 mm 厚, 即为透明陶瓷样品。

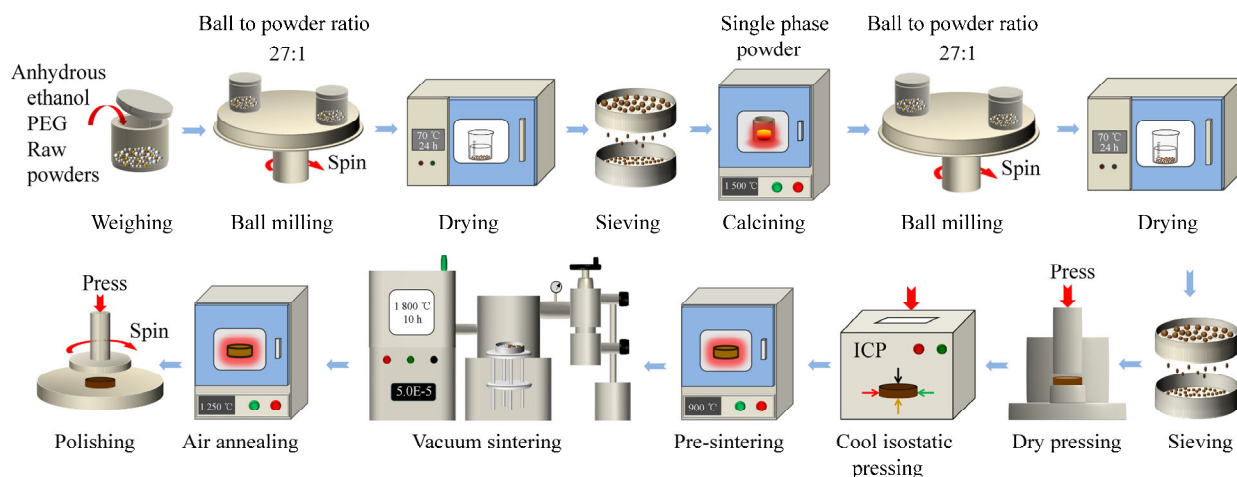


图 1 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷制备流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics

1.2 样品表征

陶瓷的物相结构采用日本理学公司生产的 MiniFlex 600 射线衍射仪进行测试, 测试条件: Cu 靶, 管电流 40 kA, 管电压 15 mA; 透过率光谱采用 Lambda 950 紫外-可见-近红外分光光度计测量, 测试范围: $300\sim2\ 500\ \text{nm}$, 步长 2 nm。采用场发射电子显微镜(FESEM, SU-4010, Hitachi, Japan)对陶瓷的微观结构进行了表征。在荧光光谱和 X 射线辐照发光光谱测试中, 需将陶瓷研磨成粉末方便与标准样品进行对比。用爱丁堡公司生产的 FLS1000 型时间分辨荧光光谱仪, 以 500 W 氙灯为激发源, 测试了陶瓷的荧光发射和激发光谱(FLS1000); 采用 MagPro X 射线源(W 阳极, 50 kV/100 μA)作为辐照发光光谱测量的激发源并进行 X 射线成像检测。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 2 为 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim0.28$) 透明陶瓷的晶胞结构图以及在真空钨丝炉中以 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 高温烧结 10 h 后的陶瓷样品 X 射线粉末衍射谱。由图 2a 可见, 由于 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶胞中 $r_A/r_B=1.46$, 则其结构为

缺陷萤石结构, 其中每个 Zr^{4+} 和 Gd^{3+} 随机分布在 Zr^{4+} 格点位置, 并且与周围 8 个 O 离子配位, 形成立方体; 位于 $(1/8, 1/8, 1/8)$ 格点的 O^{2-} 在真空环境下, 易产生氧空位缺陷($1/8\text{V}_\text{O}$)。图 2b 为不同掺杂量的 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的 X 射线粉末衍射图, 随着 Eu^{3+} 掺杂量增加, 位于 (111) 晶面的衍射峰逐渐向小角度偏移。根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知, Gd^{3+} 的离子半径为 0.093 8 nm, 而 Eu^{3+} 的离子半径为 0.094 7 nm, 当 Eu^{3+} 取代 Gd^{3+} 后, 导致晶胞的晶面间距 d 增大, 从而导致衍射角 θ 向小角度偏移, 表明 Eu^{3+} 成功进入固溶体内并取代 Gd^{3+} 位。图 2c 展示了 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶胞图(ICSD 18049), 由于 $1.46 < r_A/r_B < 1.78$, 则 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶胞归属于烧绿石结构(PDF 80-0469), 空间点群为 $\text{Fd-}3\text{m}$, 阳离子 Eu^{3+} 和 Zr^{4+} 有序分配在烧绿石结构中, Eu^{3+} 和 Zr^{4+} 与周围 8 个氧离子配位形成畸变立方体。图 2d 为 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的 X 射线粉末衍射谱, 对比发现, 当在 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中掺入 20% Eu^{3+} 时, $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶体结构开始出现烧绿石的超晶格衍射峰(331), 其晶体结构开始从缺陷萤石结构向烧绿石结构转变。

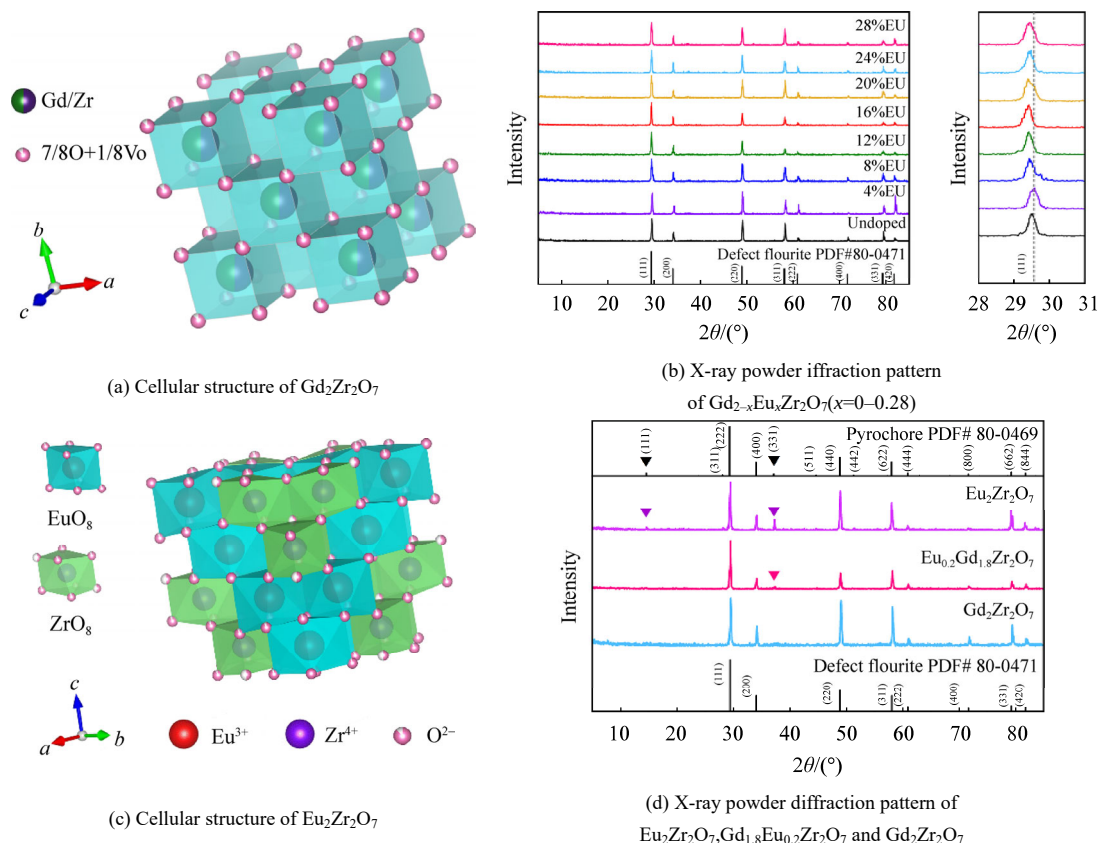


图2 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.28$) 晶胞图和 XRD 谱
Fig. 2 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.28$) cell structure and XRD patterns

为了研究 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的形貌和粒径, 采用扫描电子显微镜(SEM)对粉体进行了微观形貌表征, 如图 3a 和图 3b 所示, 并利用激光光散射纳米粒度分析仪测量粉体粒径大小, 结果如插图所示。粉体经过 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h 后, 微观形貌显示团聚严重, 粉体粒径差异较大, 粉体粒径多数集中在 750 nm , 这类粉体粒径大, 烧结活性低, 显然不利于透明陶瓷的烧结。经过 2 次球磨得到的粉末微观形态如图 3b 所示, 它们分散度良好且聚集度低, 粒径结果显示大多数粒径集中在 380 nm , 这说明 2 次

球磨工艺能有效减少粉体粒径。小粒径粉体可为透明陶瓷的烧结提供烧结驱动力, 从而促进陶瓷在烧结过程中的致密化。

对 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷微观形貌以及 Mapping 谱进行表征, 图 4a 为 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的 SEM 照片。由图 4a 可见, 经过真空 $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 10 h 后, 陶瓷晶粒大小均匀, 并无明显气孔, 图 4b~图 4f 分别是 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的 mapping 谱。由图 4b~图 4f 可以看出, Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Zr^{4+} 和 O^{2-} 元素在陶瓷表面分散均匀, 没有发生组分偏析和聚集。

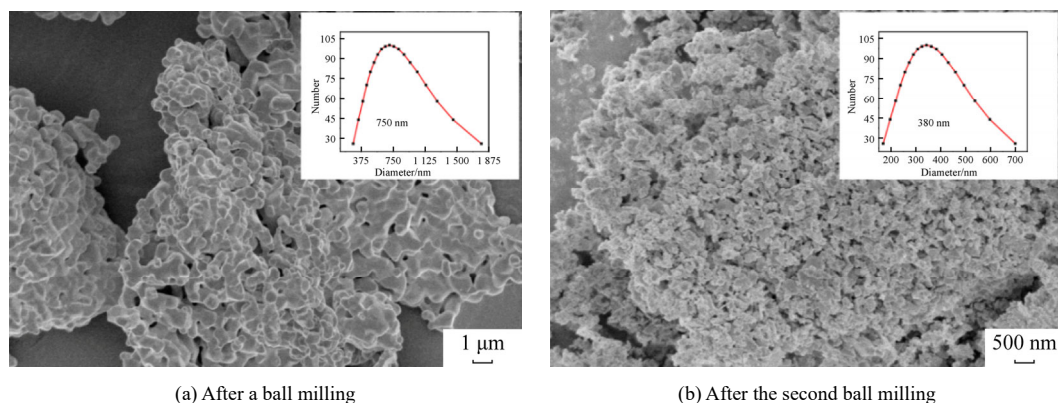


图3 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的扫描电子显微镜照片和粒径分布图
Fig. 3 SEM photograph and particle size distribution of $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ powder

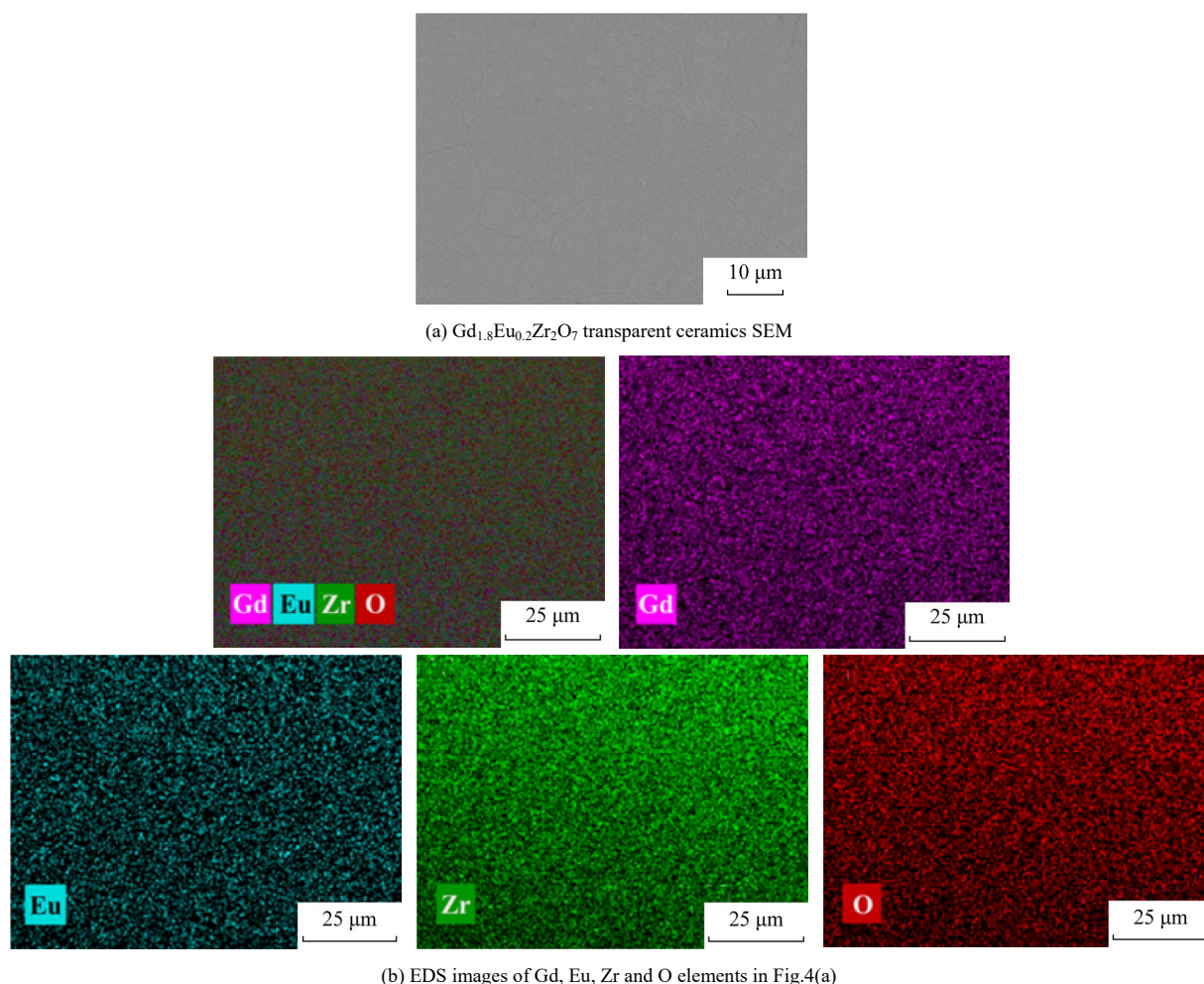


图 4 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷 SEM 以及 EDS 能谱
Fig. 4 SEM photograph of $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics and EDS images

2.2 光学透过率

对退火前后透明陶瓷进行透过率测试, 测试结果如图 5 所示。由图 5a 可见, 当 Eu^{3+} 掺杂含量从 0% 增至 28%, 其光学透过率值从 76% 降低至 65% (@1 500 nm), 透过率曲线中出现 4 个吸收峰 394、466、526 nm 和 2 017 nm, 其中 394、466 nm 和 526 nm 处的吸收峰分别是 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 能级内跃迁 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 、和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 导致的, 位于 2 017 nm 处的吸收峰归属于 Eu^{3+} 从 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 能级跃迁导致的, 并且该吸收峰强度随着 Eu^{3+} 含量增加而变大。图 5 插图为退火后的陶瓷实物图。由图 5 插图可以看出, $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 600~1 500 nm 范围内有良好的透光率。未退火的 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim0.28$) 透明陶瓷的透过率图如图 5b 所示。随着 Eu^{3+} 掺杂含量的增加, 光学透过率值从 71.5% 降低至 43% (@1 500 nm), 同时陶瓷颜色逐渐加深, 如图 5b 插图所示, 表明未退火的陶瓷内部氧空位缺陷逐渐增多, 导致陶瓷透过率降低, 除此之外, 透射

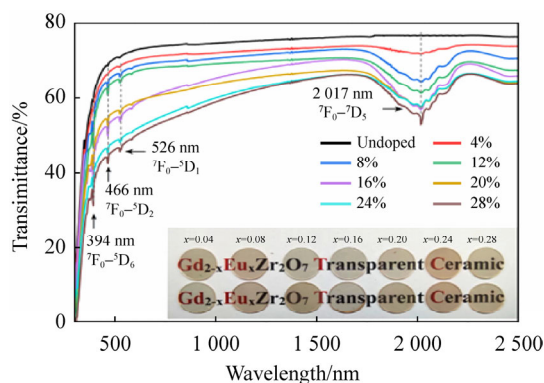
率曲线的紫外截止边发生红移, 表明未退火陶瓷的带隙, 因陶瓷内部氧空位和色心等缺陷的存在而变窄。

表 1 为退火前后 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim0.28$) 陶瓷样品密度。由表 1 可见, 随着 Eu^{3+} 掺杂量增加, 样品密度逐渐降低, 这是由于相对分子质量小的 Eu 元素取代相对分子质量较大的 Gd 元素导致的; 此外, 透明陶瓷烧结是素胚内部气孔排除, 陶瓷致密化的过程, 致密化不完全也会导致陶瓷密度降低, 进而影响透明陶瓷光学质量。

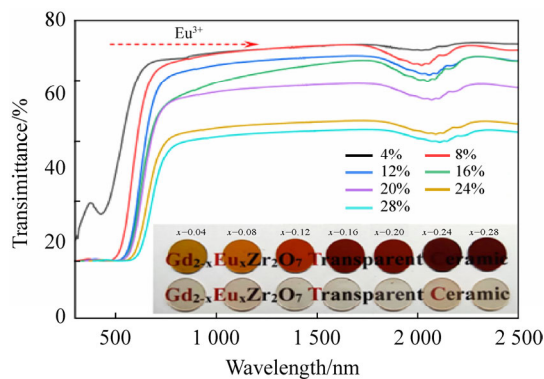
2.3 荧光光谱表征

图 6 为 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim0.28$) 陶瓷样品的荧光光谱。由图 6a 可见, 通过室温下 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.04\sim0.28$) 荧光表征发现, 在 230~500 nm 之间出现了 6 个明显的激发峰。其中, 267 nm 处的宽激发峰归属于 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的电荷转移带。此外, 在 362、382、393、414 nm 和 465 nm 处的 5 个激发峰分别对应 Eu^{3+} 内 $4f-4f$ 能级跃迁 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 、 ${}^5\text{G}_1$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3$

和 $^5D_2$ ，在这 6 个激发峰中，267 nm 处的宽激发峰的强度最高，当 Eu^{3+} 掺杂量从 4% 增加到 20% 时，所有的激发峰强度也随之增强， Eu^{3+} 掺杂量为 20% 时，激发峰强度达到最高，进一步增加 Eu^{3+} 掺杂量，激发峰强度开始降低。



(a) Annealed ceramic samples



(b) Ceramic samples before annealing

图 5 不同浓度的 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷的透过率图 (厚度 1 mm)

Fig. 5 Transmittance spectrum of Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics with different concentrations (Thickness 1 mm)

表 1 退火前后 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷样品密度

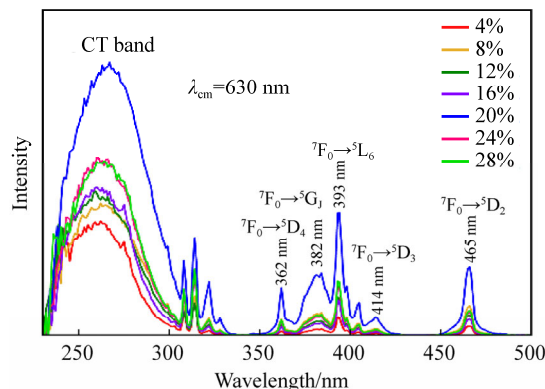
Table 1 Density of $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic samples before and after annealing

$x/\%$	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	
	Annealed	Unannealed
0	6.8884	6.8884
4	6.8131	6.6541
8	6.7554	6.4812
12	6.6595	6.3459
16	6.5641	6.1841
20	6.5167	6.0124
24	6.4536	5.8013
28	6.39332	5.7512

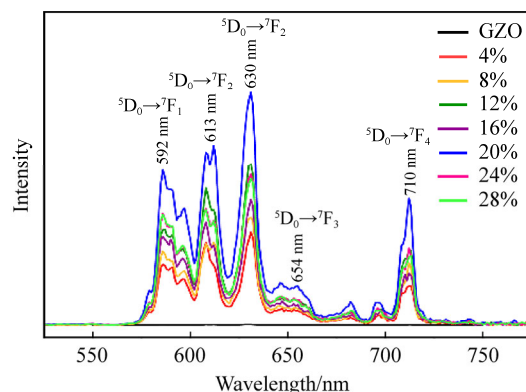
x —Mole fraction of Eu.

图 6b 采用 267 nm 作为激发波长，测得 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim0.28$) 的发射光谱，典型的 Eu^{3+}

发射光谱集中在 592、613、630、654 nm 和 710 nm。其中，在 613 nm 和 630 nm 处， Eu^{3+} 的电偶极跃迁 (EDT) $^5D_0\rightarrow^7F_2$ 属于最强烈的峰，该峰对 Eu^{3+} 周围局部环境的对称性高度敏感。位于 592 nm 附近的发射峰归属于 Eu^{3+} 的磁偶极跃迁 (MDT) $^5D_0\rightarrow^7F_1$ 。位于 654 nm 和 710 nm 出的发射峰归属于 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow^7F_3$ 和 $^5D_0\rightarrow^7F_4$ 能级跃迁^[20]。其中， Eu^{3+} 最佳掺杂量为 20% 时，发射峰强度最大。当掺杂量高于 20% 时，由于浓度猝灭效应导致荧光发射强度降低。



(a) Excitation spectra



(b) Emission spectra

CT is charge transfer.

图 6 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.04\sim0.28$) 透明陶瓷荧光光谱

Fig. 6 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.04\sim0.28$) fluorescence spectra of transparent ceramics

图 7 为 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷在 267 nm 紫外光激发下 630 nm 处的荧光寿命衰减时间。

该衰减曲线通过二阶指数方程拟合后符合双指数衰减，拟合公式如下：

$$I_t = I_0 + A \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

其中： I_0 为强度； I_0 为常数； A 和 B 为发射衰减时间的相对强度； τ_1 、 τ_2 为指数分量的恒定发光衰减时间。计算出的荧光衰减寿命中，快衰减时间为

1.039 ms, 慢衰减时间为 2.034 ms, 慢衰减时间和快衰减时间与其他 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系统的报道值非常接近^[21]。根据这些数据, 平均寿命 τ_{avg} 可按以下公式计算:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A\tau_1^2 + B\tau_2^2}{A\tau_1 + B\tau_2} \quad (2)$$

计算结果显示 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷平均寿命 τ_{avg} 为 1.981 5 ms。

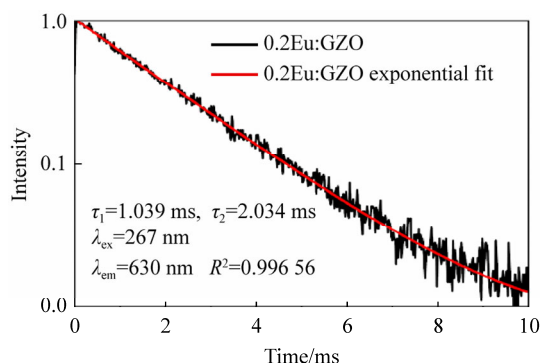


图 7 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷荧光寿命衰减曲线

Fig. 7 Fluorescence lifetime decay curve of $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics

2.4 闪烁性能分析

在剂量率为 $42.29 \text{ mGy} \cdot \text{s}^{-1}$ X 射线辐照下, 测试了 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末的 X 射线辐照发光光谱, 结果如图 8a 所示。由图 8a 可见, 在 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 之间出现 4 个主要发射峰, 分别为 $588 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 、 610 nm 和 $630 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ 以及 $710 \text{ nm} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)$, 随着 Eu^{3+} 掺杂量增加, 透明陶瓷的辐射发光强度逐渐增强, 当掺杂量为 20% 时, X 射线辐照发光强度最高。在 630 nm 处的辐射发光强度值为 1.1×10^4 , 进一步提高 Eu^{3+} 掺杂量, 透明陶瓷的辐射发光强度开始有所降低。图 8b 为 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末在 50 kV 和 20 、 40 、 60 、 80 、 $100 \mu\text{A}$ 的管电流辐照下的辐射发光谱(RL)。由图 8b 可见, 随着管电流的增加, 材料的辐射发光图谱呈线性增长。对 630 nm 处的辐射发光强度值进行的线性拟合, 得到 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末 X 射线响应灵敏度图, 如图 8c 所示, 并与商用 BGO 晶体对比, $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末 X 射线响应灵敏度略低于商用 BGO 晶体。为了进一步表征 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末的 X 射线探测极限, 在低于 $500 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1}$

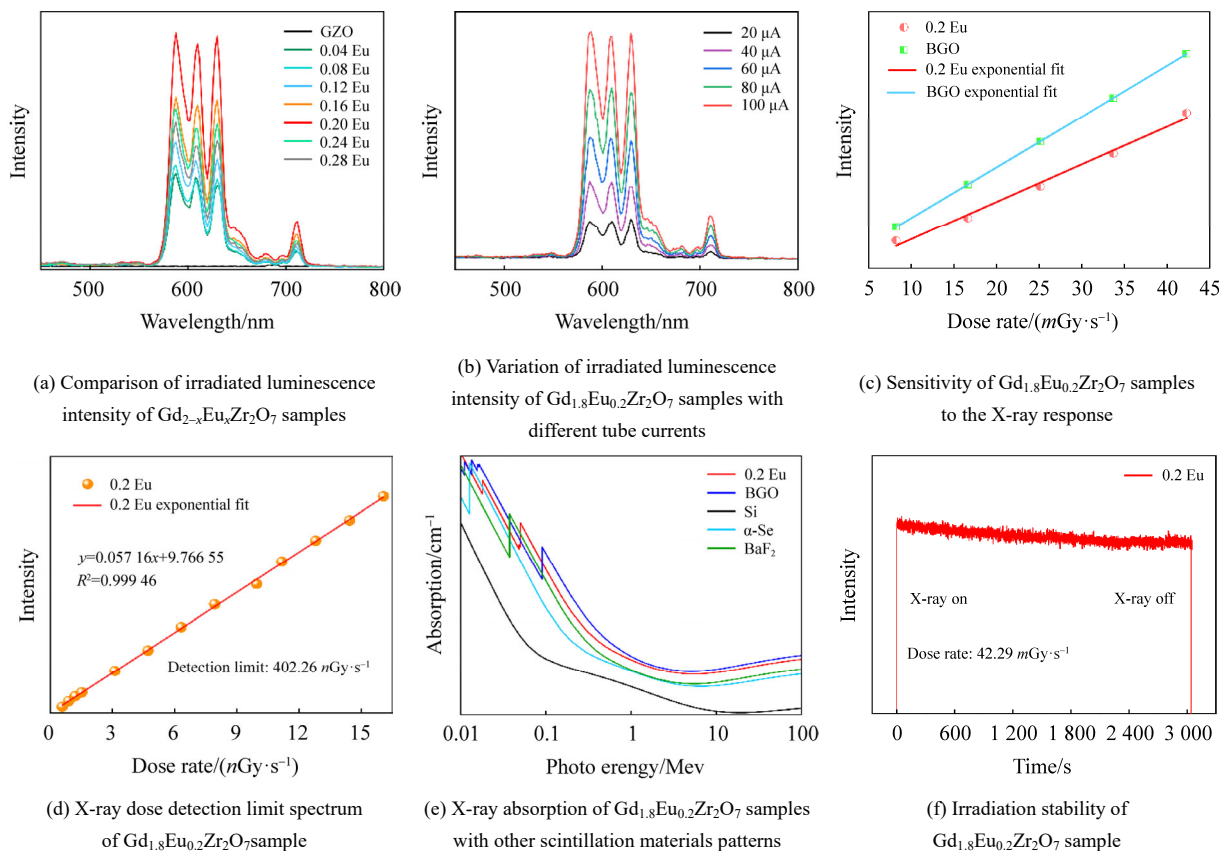


图 8 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品闪烁性能测试图谱

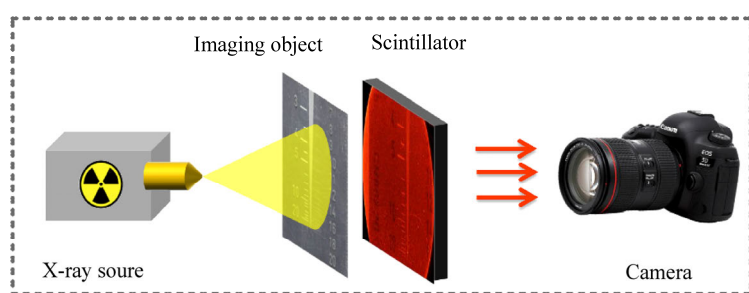
Fig. 8 Scintillation performance test of $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ sample

的 X 射线剂量率下, 测试了材料的探测极限, 如图 8d 所示, 材料的 X 射线发光强度与剂量率具有良好的线性关系, 拟合后方程为 $y=0.05716x+9.76655$, 通过 X 射线响应信号在信噪比(SNR)为 3:1 时^[22], 材料对 X 射线下的探测极限值为 $402.26 \text{ nGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 。材料对 X 射线的有效吸收和截止能力是衡量闪烁材料的 1 个重要性能指标。在这里对比了 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 BGO、 BaF_2 、Si、 $\alpha\text{-Se}$ 5 种闪烁材料的 X 射线的有效吸收和截止能力, 如图 8e 所示, 在 X 射线辐照条件下该材料具有与 BGO 闪烁晶体材料相当的吸收系数, 表明其具有较好的 X 射线截止能力。为了验证材料在 X 射线辐照下的稳定性, 监测了 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末在 $42.29 \text{ mGy}\cdot\text{s}^{-1}$ 剂量率的 X 射线辐照 3 200 s 后的辐射发光强度变化情况, 如图 8f 所示,

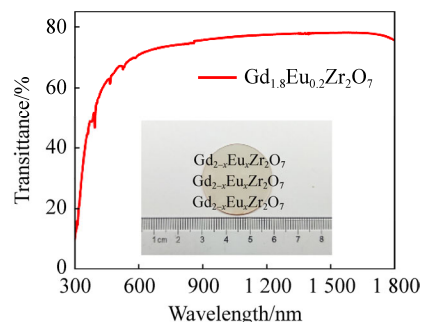
其强度值下降了约 7%, 表明材料具有较好抗辐照损伤能力。

2.5 X 射线成像应用探索

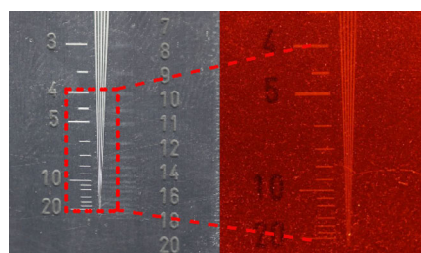
为了验证闪烁透明陶瓷的应用潜力, 自搭建的 X 射线成像测试平台, 该成像系统主要包括 1 台配备微距镜头的佳能 5D4 相机、成像物体支撑架、X 射线源(MAGPRO)等设备组成, 示意图如图 9a 所示, 成像物体和闪烁体样品被放置在 X 射线源和相机之间的一条直线上, 其中, X 射线源距离成像物体 11.5 cm (X 射线功率 50 kV, $100 \mu\text{A}$; 剂量率为 $6317 \mu\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$)。在成像实验中, 闪烁透明陶瓷首先将高能 X 射线光子转换为可见光光子, 然后使用相机拍摄图像, 最后通过计算机采录图像。采用直径为 40 mm 的模具作为素胚的成型模具, 经过真空烧



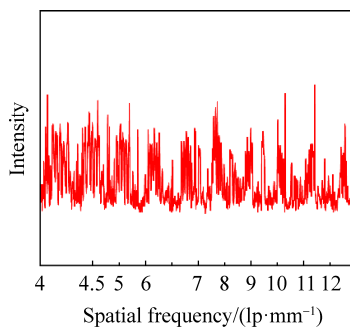
(a) Schematic diagram of the imaging device



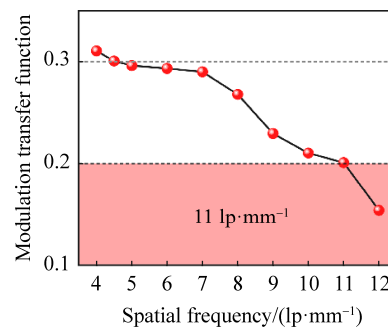
(b) Transmittance mapping of $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramic samples



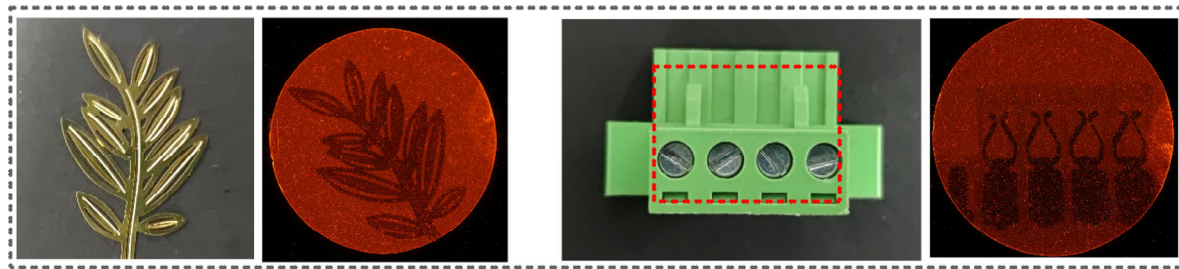
(c) Standard 20 line-to-card and X-ray imaging magnification



(d) Grey scale function of the line-to-card imaging image



(e) Modulation transfer function of the wire-to-card imaging image



(f) X-ray imaging image of the metal labels and data cable adapters

图 9 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷样品 X 射线成像测试结果
Fig. 9 X-ray imaging test of $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic sample

结制备出直径为 30 mm, 厚度为 1 mm 的透明陶瓷样品如图 9b 所示。

为了评估 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷样品的 X 射线空间分辨能力, 对厚度为 0.03 mm 铅当量的标准 20 线对卡, 进行了 X 射线成像测试。图 9c 为标准 20 线对卡在自然光下的照片以及样品在 X 射线辐照下的标准线对卡的放大成像图。为了进一步确定材料的空间分辨能力, 将上述标准卡的 X 射线成像图转换位灰度图像, 通过读取灰度图像中每条线对的条纹亮度, 得到条纹亮度提取图, 如图 9d 所示。最后, 计算波峰波谷均值得到调制传递函数(MTF):

$$\text{MTF} = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) \quad (3)$$

其中: $I_{\max}$ 为灰度图像中每条线对的最大强度; $I_{\min}$ 为最小强度。如图 9e 所示, 当空间分辨率为 $\text{MTF}=0.2$ 时^[23], 该值被定义为极限空间分辨率, $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷样品的极限空间分辨率为 $11 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。此外, 对金属叶子书签以及数据线转接头进行 X 射线成像, 如图 9f 所示。图 9f 中可以清晰观察到金属书签的“茎”和“叶”, 并且能成像出塑料数据线转接头内部的金属结构, 这表明所制备的 $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷具有射线成像应用潜力。

3 结论

利用真空烧结法成功制备一系列 Eu^{3+} 掺杂透明陶瓷, 通过对 Eu^{3+} 掺杂量的调控, 发现 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体结构从缺陷萤石结构逐渐向烧绿石结构转变。在 630 nm 处, $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷样品表现出最佳的荧光发射和 X 射线辐照发光强度, 并且该材料具有 $11 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 极限空间分辨率, 能够清晰分辨金属和塑料材质, 证实了 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 系列闪烁透明陶瓷射线成像的应用潜力。

参考文献:

- [1] CLARKE D R, PHILLIPOT S R. Thermal barrier coating materials[J]. Mater Today, 2005, 8(6): 22–29.
- [2] ZHANG A Y, LÜ M K, YANG Z S, et al. Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE = La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization[J]. Solid State Sci, 2008, 10(1): 74–81.
- [3] KIM N, GREY C P. ^{17}O MAS NMR study of the oxygen local environments in the anionic conductors $\text{Y}_2(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)_2\text{O}_7$ (B, B' = Sn, Ti, Zr)[J]. J Solid State Chem, 2003, 175(1): 110–115.
- [4] UNO M, KOSUGA A, OKUI M, et al. Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Ce, Nd and Sm)[J]. J Alloys Compd, 2006, 420(1/2): 291–297.
- [5] YOKOI H, ARITA Y, MATSUI T, et al. EXAFS study of $(\text{La}_{1-x}\text{Mx})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (MNd and Ce)[J]. J Nucl Mater, 1996, 238(2/3): 163–168.
- [6] WANG Z J, ZHOU G H, JIANG D Y, et al. Recent development of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ system transparent ceramics[J]. J Adv Ceram, 2018, 7(4): 289–306.
- [7] JI Y M, JIANG D Y, FEN T, et al. Fabrication of transparent $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics from combustion synthesized powders[J]. Mater Res Bull, 2005, 40(3): 553–559.
- [8] ZHOU G H, WANG Z J, ZHOU B Z, et al. Fabrication of transparent $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics via vacuum sintering[J]. Opt Mater, 2013, 35(4): 774–777.
- [9] HAN W, TANG Z, MA N N, et al. Optimization of ball-to-powder weight ratio toward to highly transparent $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ ceramics processing by solid reactive sintering[J]. J Alloys Compd, 2019, 771: 944–950.
- [10] ZOU X Q, ZHOU G H, YI H L, et al. Fabrication of transparent $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics from combustion-synthesized powders[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(4): 1002–1004.
- [11] GAN L, PARK Y J, ZHU L L, et al. Fabrication of transparent $\text{LaY}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic by reactive hot-pressing sintering from commercial raw powders[J]. Mater Lett, 2017, 189: 256–258.
- [12] AN L Q, ITO A, GOTO T. Effects of sintering and annealing temperature on fabrication of transparent $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(11): 3851–3855.
- [13] WANG Z J, WANG X J, ZHOU G H, et al. Highly transparent yttrium titanate ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) ceramics from co-precipitated powders[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(10): 3229–3234.
- [14] ZENG J J, ZHANG K B, CHEN D M, et al. Preparation of $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ high-entropy transparent ceramics by vacuum sintering[J]. J Inorg Mater, 2021, 36(4): 418.
- [15] LU K L, LIU Z X, WANG Y B, et al. Optical transmission and transition properties of lanthanide doped highly transparent $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2022, 905: 164133.
- [16] LU K L, YE Y C, HAN W H, et al. Defect regulation of terbium-doped $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramic for wide-range multimode tunable light-shielding windows[J]. 2022, 13(34): 8097–8103.
- [17] TANG Z, QI J Q, HUANG Z Y, et al. Novel multicolor-tunable $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ co-doped $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics as potential white-light-emitting materials[J]. Ceram Int, 2022, 48(3): 4216–4222.
- [18] WANG Z J, ZHOU G H, ZHANG J, et al. Luminescence properties of Eu^{3+} -doped Lanthanum gadolinium hafnates transparent ceramics[J]. Opt Mater, 2017, 71: 5–8.
- [19] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO G V. Oxide pyrochlores—A review[J]. Prog Solid State Chem, 1983, 15(2): 55–143.
- [20] YANG Y, SHI Y L, DUAN J J, et al. Photoluminescence enhancement of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} red phosphor sensitized by co-doped Al^{3+} ions[J]. Ceram Int, 2021, 47(9): 13071–13077.
- [21] GUPTA S K, GHOSH P S, REGHUKUMAR C, et al. Experimental and theoretical approach to account for green luminescence from $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: Exploring the site occupancy and origin of host-dopant energy transfer in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} [J]. RSC Adv, 2016, 6(50): 44908–44920.
- [22] ZHANG H N, DUN G H, FENG Q X, et al. Encapsulated X-ray detector enabled by all-inorganic lead-free perovskite film with high sensitivity and low detection limit[J]. IEEE Trans Electron Devices, 2020, 67(8): 3191–3198.
- [23] BRÜLLMANN D D, D'HOEDT B. The modulation transfer function and signal-to-noise ratio of different digital filters: A technical approach[J]. Dentomaxillofac Radiol, 2011, 40(4): 222–229.

Preparation and Scintillation Properties of Europium-Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Transparent Ceramics

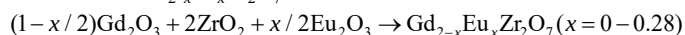
SUN Zhicheng¹, FENG Guiqing¹, WANG Shuaihua^{1,2}, DING Yuchong³, WU Shaofan^{1,2}

(1. Fujian Institute of Materials and Structures, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China; 3. No.26 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Extended Abstract

Introduction This paper prepared a series of Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics by a vacuum sintering method, and characterized the density and optical transmittance of cubic phase $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. The effects of doping ions and their concentration on the crystal structure, optical transmittance, fluorescence performance, and scintillation performance were investigated. The results show that the prepared transparent ceramic samples have a good optical transmittance. The spectral characterization reveals that 20% Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ has optimum fluorescence and irradiated luminescence intensity, and the most intense emission peak is located at 630 nm. The X-ray imaging shows that $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics have an X-ray imaging resolution of up to $11 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$, having a potential for the imaging applications.

Methods High purity gadolinium oxide, europium oxide and zirconia (purity 4N) as raw materials were mixed according to a stoichiometric ratio ($\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$): Zr^{4+} of 1:1. The mixed raw materials were ground in anhydrous ethanol and polyethylene glycol (PEG) in a planetary mill with zirconia grinding chamber and balls at a ball:material mass ratio of 27:1 for 72 h. Afterwards, the ground mixture slurry was washed with anhydrous ethanol after drying. $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ could be obtained via sintering in a box furnace at 1400°C according to the reaction: $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$



The ceramic blank was formed via dry pressing and cold isostatic pressing, sintered in a vacuum tungsten furnace at 1800°C for 10 h, and then annealed in a box furnace in air at 1250°C for 6 h. Finally, a transparent ceramic with 1 mm thickness was obtained after double-sided polishing.

Results and discussion A ceramic powder prepared by ball grinding was sintered in a vacuum tungsten wire furnace to prepare transparent ceramics with a high light transmission rate. The XRD results show that when 20% Eu^{3+} is added to $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, the crystal structure of $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ appears some superlattice diffraction peaks (331) of pyrochlore. The crystal structure changes from defective fluorite to pyrochlore. The optical transmittance spectra indicate that the optical transmittance decreases from 76% to 65% (@1500 nm) when the doping content of Eu^{3+} increases from 0 to 28%. There exist 6 distinct excitation peaks between 230 nm and 500 nm. A wide excitation peak at 267 nm is attributed to the charge transfer band of $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$. In addition, five excitation peaks at 362, 382, 393, 414 nm and 465 nm correspond to 4f–4f energy level transitions $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_J$, $^5\text{L}_6$, 5D_3 and $^5\text{D}_2$ in Eu^{3+} , respectively. Among six excitation peaks, a wide excitation peak at 267 nm has the most intense intensity. All the excitation peak intensities increase when Eu^{3+} concentration increases from 4% to 20%. When Eu^{3+} doping amount is 20%, the maximum excitation peak intensity appears. The further characterization of the scintillation properties of ceramic samples indicates that the X-ray irradiation intensity is a maximum value when the doping amount is 20%. At 630 nm, the radiation luminescence intensity value is 1.1×10^4 , and the material has an X-ray absorption capacity equivalent to that of BGO crystals, and also has a good anti-radiation damage ability. Finally, X-ray imaging tests on $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic samples of different materials show that the $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic sample can clearly distinguish metal and plastic materials, and has a limit spatial resolution of $11 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$, indicating that the modified material is a potential X-ray detection material.

Conclusions A series of Eu^{3+} doped transparent ceramics were prepared by a vacuum sintering method. The crystal structure of $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ was gradually changed from defective fluorite to pyrochlore via adjusting the doping amount of Eu^{3+} . At 630 nm, the $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramic sample showed the optimum fluorescence emission and X-ray irradiation intensity, and the material had a limit spatial resolution of $11 \text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$, which could clearly distinguish metal and plastic materials, confirming an application potential of the $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ series of scintillating transparent ceramics X-ray imaging.

Keywords pyrochlore; defective fluorite; transparent ceramics; scintillation properties; spatial resolution