

## Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>透明薄膜制备及其发光性能研究

吴霜<sup>1</sup>, 刘波<sup>1</sup>, 陈士伟<sup>1</sup>, 张娟楠<sup>1</sup>, 刘小林<sup>1</sup>, 顾壮<sup>1</sup>, 黄世明<sup>1</sup>, 倪晨<sup>1</sup>, 薛超凡<sup>2</sup>

(1. 同济大学 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

**摘要:** Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>薄膜具有高光产额、快衰减时间、高密度、高空间分辨率等优点, 有望成为 X 射线探测中的闪烁材料, 但制备高质量的薄膜面临挑战。本工作采用溶胶凝-胶法, 通过对制备过程中水硅比、烧结程序、胶黏剂和固含量等四个因素的系统研究与分析, 结果表明: 在空气湿度为 85%, 溶胶水硅比为 6.6 条件下, 适量添加 PEG400, 采用优化后最佳固含量, 从 450℃ 开始进行烧结程序后退火, 可制备出具有透明、平整、无裂痕的高质量 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>闪烁薄膜, 单次旋涂获得的膜厚达到 167 nm。实验表明含水量是引起薄膜发白的主要因素; 烧结程序决定了薄膜的有机物分解程度及结晶状况; 溶胶固含量及胶黏剂含量是调控薄膜厚度的重要方法。本工作为 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>闪烁薄膜的实际应用奠定了基础。

**关键词:** Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>薄膜; 水硅比; 烧结程序; 胶黏剂; 固含量; 发光性能

中图分类号: O482 文献标识码: A

## Preparation and Luminescence Properties of Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> Thin Film

WU Shuang<sup>1</sup>, LIU Bo<sup>1</sup>, CHEN Shi-Wei<sup>1</sup>, ZHANG Juan-Nan<sup>1</sup>, LIU Xiao-Lin<sup>1</sup>, GU Mu<sup>1</sup>, HUANG Shi-Ming<sup>1</sup>, NI Chen<sup>1</sup>, XUE Chao-Fan<sup>2</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

**Abstract:** Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> thin film is a promising material for X-ray detection due to its high light output, short decay time, high density, and high spatial resolution. In present work, Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> thin films were prepared by Sol-Gel method. The optimal experimental conditions were obtained concerning solid content, adhesive content, water content, and annealing progress. Under the conditions with air humidity of 85%, sol's H<sub>2</sub>O-Si ratio of 6.6, appropriate amount of PEG400, optimized solid content, and sintering starting from 450℃, the thin films are prepared crack-free with high transparency and excellent luminescent properties. The thickness of its single layer is 167 nm. It is found that water content is the major factor that causes film foggy, and sintering progress affects the reaction of organics and crystallization. Furthermore, solid content and the adhesive content are the two factors controlling the film thickness. The present study may promote the application of Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> thin films in detection systems.

**Key words:** Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> thin film; H<sub>2</sub>O-Si ratio; sintering process; adhesive; solid content; luminescence properties

Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> (LSO: Ce) 由于具有高光产额、快衰减、高密度和稳定的物理化学性质成为新型

闪烁体, 在核医学成像、高能物理实验中获得重要应用<sup>[1-3]</sup>。除了在核医学成像和核物理实验中 LSO: Ce

单晶的应用,  $\text{LSO:Ce}$  薄膜因具有高 X 射线阻止本领和高空间分辨率, 成为 X 射线探测领域重要的候选材料, 然而制备高质量的薄膜面临着诸多困难和挑战<sup>[4-8]</sup>。2003 年, Mansuy 等<sup>[5]</sup>首次采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{LSO:Ce}$  薄膜, 但制成的薄膜质量较差。随后, Lee 等<sup>[6]</sup>与 Pack 等<sup>[7]</sup>先后采用脉冲激光沉积法与反应溅射法成功制备出  $\text{LSO:Ce}$  薄膜, 但两种制备方法成本较高。2009 年, Martin 等<sup>[8]</sup>采用液相外延技术制备了  $\text{LSO:Ce}$  薄膜, 但此制备方法要求薄膜与衬底之间晶格匹配, 因此对衬底要求较高。

在众多薄膜制备方法中, 溶胶-凝胶法具有合成温度低、操作简单和制备时间短等优点。并且制备时各种材料以分子形式混合, 掺杂均匀, 掺杂浓度易于控制, 在制备稀土掺杂荧光薄膜具有优势<sup>[9-10]</sup>。上海大学施鹰课题组<sup>[11]</sup>采用溶胶-凝胶法, 通过四次旋涂制得厚度为 128 nm 的  $\text{LSO:Ce}$  透明薄膜。近年来, 本课题组<sup>[12-13]</sup>采用溶胶-凝胶法制得  $\text{LSO:Ce}$  闪烁薄膜, 但成功率不高, 制备过程会出现开裂、发白、重复性差等问题, 且对于制备参数对薄膜质量的影响研究不够全面系统。

在溶胶-凝胶法中, 溶胶内各组分含量与烧结时溶胶各组分的反应情况直接影响薄膜质量。水硅比直接影响着薄膜的透明度; 胶黏剂与固含量直接影响薄膜的厚度与平整度; 烧结时的退火温度直接影响溶胶内各组分反应速率及反应程度, 从而影响薄膜发光性能。在前期工作基础上, 本工作采用溶胶-凝胶法, 通过对水硅比、烧结程序、胶黏剂和固含量的研究, 成功制备出高质量单层  $\text{LSO:Ce}$  薄膜, 并对薄膜发光性能进行表征, 确定了最佳工艺。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

将一定量的  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于 2-甲基乙醇 (99.99%, AR) 中, 室温超声、搅拌至其完全溶解, 呈透明状, 再依次加入一定摩尔比例的正硅酸四乙酯、去离子水和 PEG400, 每次加入前确保溶液完全稳定透明。在室温下搅拌混合溶液 30~60 min, 搅拌完成后在 130℃ 下油浴 2~3 h, 室温下静置陈化 3 d 即可得到稳定的溶胶。表 1 给出了制备  $\text{LSO:Ce}$  薄膜的溶胶基础配比。

陈化 3 d 后, 用滴管将溶胶平铺于擦洗干净的石英基片上, 采用旋涂机先后用 800 r/min (20 s) 和 1800 r/min (30 s) 旋转基片, 使溶胶在基片上形成湿膜, 再用烤胶机在 130℃ 下热处理 5 min 左右后迅速放入 450℃ 的马弗炉在空气气氛中进行烧结: 先在 450℃ 下保温 30 min, 后以 2℃/min 升至 1200℃ 保温 200 min, 最后自然降至室温, 即可得到  $\text{LSO:Ce}$  闪烁薄膜。

### 1.2 表征方法

采用自行搭建的荧光光谱仪表征样品的光致发光光谱, 激发光源为紫外 LED, 其中心波长为 365 nm。采用上海复享仪器公司 PG-2000-Pro 型面阵背照式光纤光谱仪进行光谱测量, 其响应波段为 190~1100 nm。采用菲利普公司的 XL-30 型扫描电子显微镜和 ND-MDT 公司的 NTEGRA Prima 原子力显微镜观察薄膜样品的形貌与厚度。使用日立公司生产的 U-3900H 紫外可见分光光度计测试薄膜法线方向的透射谱, 测试的光谱范围为 200~800 nm, 扫描速度为 300 nm/min。所有表征均在室温下进行。

### 1.3 厚度与折射率拟合方法

利用薄膜干涉原理, 通过对  $\text{LSO:Ce}$  薄膜的透射谱拟合来确定薄膜的厚度与折射率, 拟合软件是 Film Wizard<sup>[14]</sup>。具体步骤如下: 首先将  $\text{LSO:Ce}$  薄膜的透射谱导入 Film Wizard 软件中, 选定薄膜结构, 并对薄膜的折射率和厚度设定范围。设定完成后选择软件中的 Global modified LM (Levenberg-Marquit) 方法对透射谱进行拟合, 最终获得折射率与厚度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水硅比分析

配置溶胶时加入的去离子水用于与正硅酸四乙酯发生水解反应, 因此去离子水与正硅酸四乙酯的掺入比例直接影响溶胶的形成。当加入的去离子水过少时, 正硅酸四乙酯水解反应不完全, 溶胶在基片上无法旋涂成膜; 随着去离子水添加量的增加, 溶胶的粒径逐渐增大, 正硅酸四乙酯的水解程度增大, 溶胶颗粒形成线性交联的三维无规则网络结构, 溶胶内不产生沉淀<sup>[15]</sup>。但当去离子水添加量过多时, 烧结薄膜呈现明显的边缘效应或薄膜整体发白, 透明度降低。本研究通过多次实验总结出在不同的湿度条件下, 去离子水的最佳添加量详见表 2, 为了更

表 1 制备  $\text{LSO:Ce}$  薄膜的溶胶基础配比  
Table 1 Basic composition of sol for preparing  $\text{LSO:Ce}$  thin film

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2/\text{mL}$	$\text{H}_2\text{O-Si}$ ratio	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	PEG400/mL	Lu/Ce
10	6.6	2.3451	0.45	0.997/0.003

表 2 不同环境湿度与水硅比条件下制备的薄膜情况  
Table 2 Situation of thin films prepared at environment of different humidity and H<sub>2</sub>O-Si ratio

Humidity	H <sub>2</sub> O-Si ratio	Situation
85%	15.0	Foggy
85%	10.0	Foggy
85%	6.6	Transparent
70%	15.0	Foggy
70%	10.0	Transparent
70%	6.6	Transparent
65%	15.0	Transparent
65%	10.0	Unable to form film
65%	6.6	Unable to form film

直观地表现结果, 将去离子水的含量转化为水硅比进行分析, 即溶胶中去离子水与正硅酸四乙酯摩尔比。表 2 中同时列出在不同湿度与水硅比条件下的薄膜最终形貌特征。

另外, 当环境湿度太大时, 薄膜表面易形成圆形空隙缺陷; 当环境湿度太小时, 溶胶快速挥发使膜内应力变大, 致使薄膜开裂。因此对湿度与水硅比两者含量关系探索时, 仅考虑空气湿度在 65%~80%范围的情况。从表 2 可以看出随着环境湿度发生变化, 调整溶胶中去离子水添加量才能保证薄膜的质量。图 1 为在空气湿度为 85%溶胶中水硅比分别为 10 与 6.6 的条件下所制备的薄膜实物照片, 从图中清晰可见当水硅比过高时薄膜发白、边缘效应明显, 且透过率降低。

2.2 烧结程序

为了使薄膜中有机物完全分解, 薄膜在烧结过程中需要在一定温度下进行退火处理。烧结前薄膜在 130℃进行了几分钟固化, 如果烧结程序从室温开始, 薄膜经历从高温到低温再到高温的过程, 薄膜内部由于温差产生的应力将会导致表面产生裂痕。图 2 为采用 CDR-4P 型差动热分析仪对添加聚

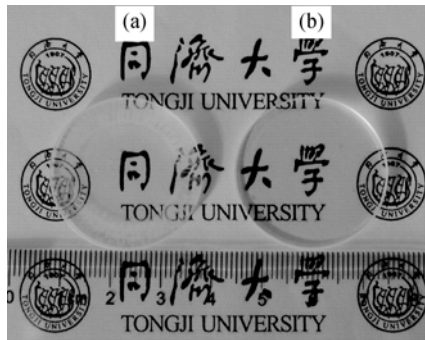


图 1 空气湿度为 85%, 溶胶中水硅比分别为 10(a)与 6.6(b)条件下所制备的 LSO: Ce 薄膜照片  
Fig. 1 Pictures of LSO: Ce thin films prepared by sol with H<sub>2</sub>O-Si ratios of 10 (a) and 6.6 (b) at humidity of 85%

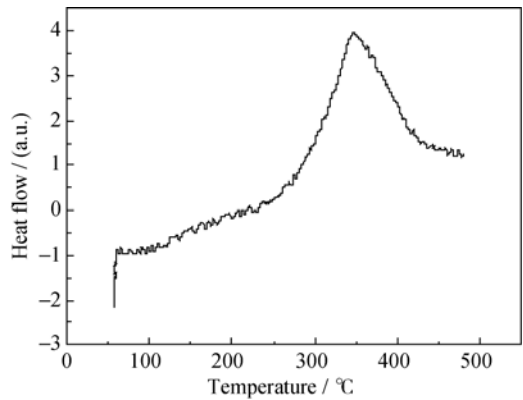


图 2 添加 PEG 时干凝胶 DSC 曲线  
Fig. 2 DSC curve of xerogel added with PEG

乙二醇(PEG)的干凝胶进行差式热分析后得到的 DSC 图谱, 发现有机物在 320~480℃之间强烈分解, 同时为了缩短制备周期, 最终将薄膜的中间退火温度定在 450℃。薄膜从烤胶机上取下后, 直接快速放进 450℃的马弗炉中进行中间温度退火, 最终烧结的薄膜表面平整、无裂痕。

图 3(a)为从室温开始进行烧结程序制备的薄膜样品的光学显微照片, 清晰可见表面的裂痕; 图 3(b)为从 450℃开始进行烧结程序制备的薄膜样品光学显微照片, 从图中未见明显开裂, 也未见结晶现象。图 3(c)为上述两种样品的光致发光光谱(激发波长为 365 nm), 由图中可以看出, 当薄膜从室温开始进行烧结时, 薄膜发生开裂, 发光性能也会受到影响; 而从 450℃开始进行烧结时, 薄膜内有机物分解完全, 发光性能好。

图 4 为从室温开始和从 450℃进行烧结程序制备薄膜样品的 XRD 图谱, 图中左侧一个宽峰来自于基底 SiO<sub>2</sub>。采用 jade 软件进行计算发现, 从室温开始进行烧结的开裂样品平均晶粒为 25.6 nm 左右, 从 450℃开始进行烧结的不开裂样品平均晶粒为 37.6 nm。由此可见, 当薄膜发生开裂时, 对结晶性能也产生了影响。

2.3 胶黏剂分析

增加膜层的厚度对辐射探测具有重要意义, 也是影响薄膜发光性能的关键因素, 但是制备多层薄膜时, 在制备的间隙容易出现开裂的问题, 因此对单层膜厚度的调制至关重要。提高单层膜厚度的两个方法是优化胶黏剂和优化固含量。

PEG 不仅是一种常用的胶黏剂, 也是一种应用广泛的表面活性剂。它可溶于水 and 有机溶剂, 其分子式中存在-OH 的基团能够与金属离子发生反应从而吸附在颗粒的表面。随着 PEG 的加入, 溶胶的粘度也得到相应的提高, 增加了薄膜的厚度; 另外,

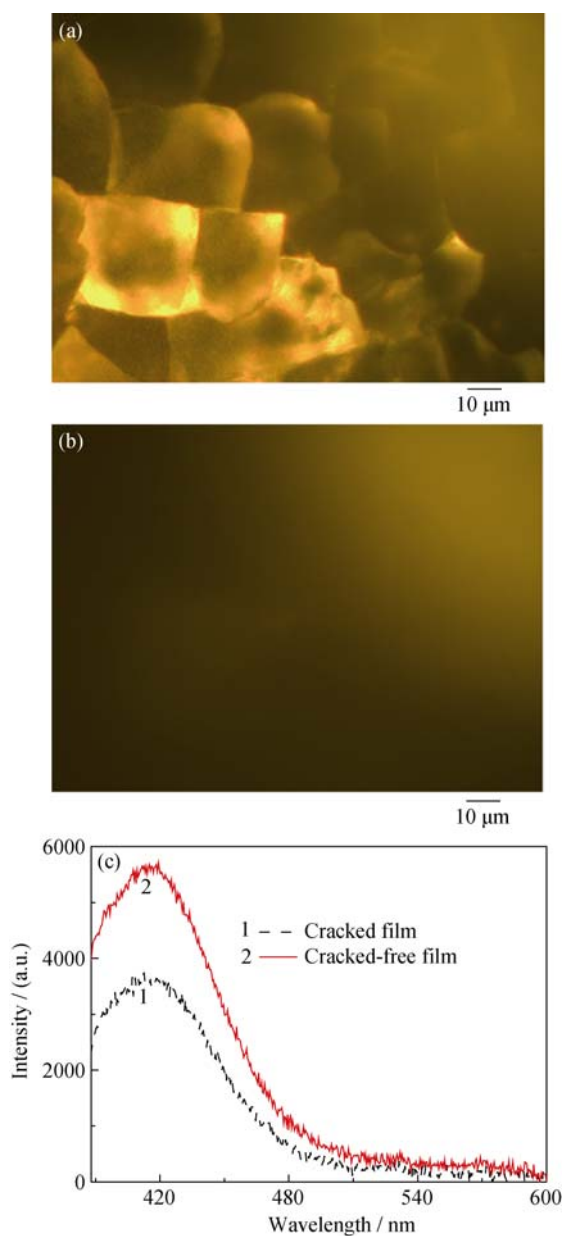


图3 (a)从室温开始与(b)从 450°C 开始进行烧结程序制备的  $\text{LSO: Ce}$  薄膜的光学显微照片及其(c)光致发光光谱图  
Fig. 3 Microscope images of  $\text{LSO: Ce}$  thin films with sintering process starting from (a) room temperature and (b) 450°C, and (c) their corresponding emission spectra

在溶胶陈化之前, 溶胶内的颗粒由于布朗运动会发生团簇现象。随着溶胶的陈化, 颗粒的形状将变大, 从而影响薄膜平整性与透明度。在前驱体溶液中加入 PEG 可以起到包裹颗粒的作用, 从而限制颗粒长大<sup>[16-17]</sup>。

不同聚合度的 PEG 对溶胶的影响及薄膜的质量影响不尽相同。虽然 PEG 的加入能够改善薄膜平整性及透明度, 但盲目地加大剂量或选择聚合度过高的 PEG 反而会降低薄膜的透明度, 并伴随着表面开裂的现象。Yu 等<sup>[18]</sup>通过在铅钛酸铅(PZT)薄膜的

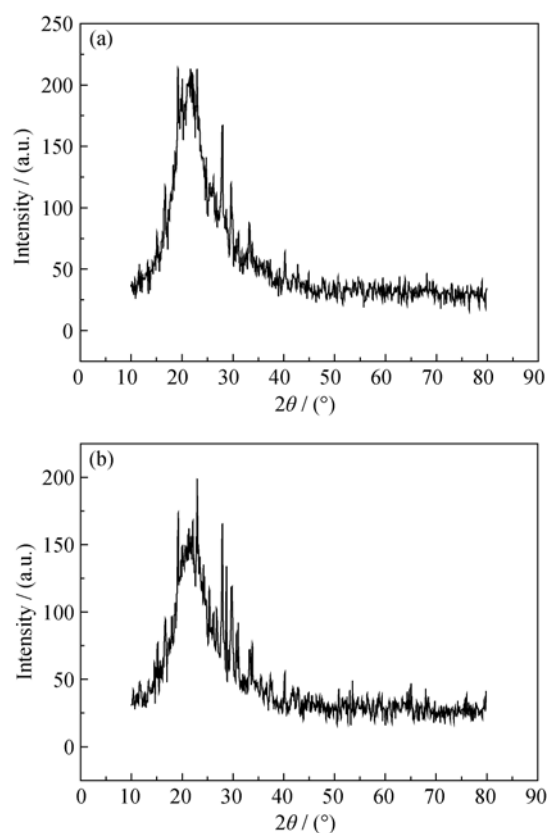


图4 (a)从室温开始与(b)从 450°C 开始进行烧结程序制备的  $\text{LSO: Ce}$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of  $\text{LSO: Ce}$  thin films sintered at temperature starting from room temperature (a) and 450°C (b)

前驱体溶液中添加不同聚合度的 PEG 对薄膜的厚度、结晶化、内部结构变化和杨氏模量等因素进行了分析, 发现: 随着 PEG 聚合度的增加, 薄膜的厚度呈近线性增长, 结晶化加快, 结晶化温度降低, 但同时杨氏模量降低, 薄膜表面抗形变能力减弱, 导致薄膜开裂。

通过大量实验摸索, 最终将 PEG400 定为表面改性剂, 并将物质的量配比定为  $\text{PEG400: Lu}=1.3: 5$ 。使用 PEG400 作为胶黏剂时, 在保证高平整度与透明度的同时, 薄膜不开裂、厚度最大化。图 5 为添加适量 PEG400 溶胶所制备的单层  $\text{LSO: Ce}$  薄膜透射谱, 表明在 400~800 nm 之间透明度高达 86.5%,  $\text{LSO: Ce}$  的透射谱在 200~300 nm 波段透射率降低, 这是由于薄膜在该波段产生吸收造成的。使用 Film Wizard 软件对该透射谱进行厚度与折射率拟合, 得到的薄膜物理厚度为 161.8 nm, 415 nm 处的折射率为 1.68。

图 6 为优化配比的溶胶所制备的单层薄膜扫描电镜照片, 可见薄膜表面平整, 无明显缺陷, 薄膜厚度为 167 nm, 与拟合计算所得厚度基本吻合。

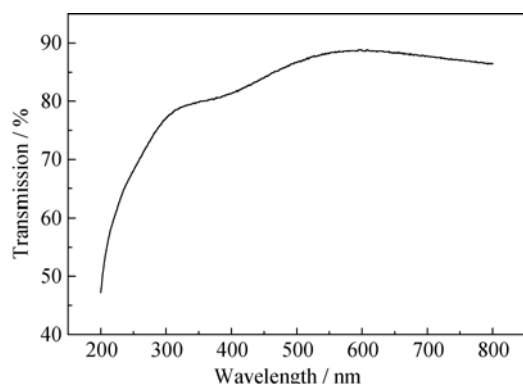


图 5 添加适量 PEG400 溶胶所制备的单层 LSO: Ce 薄膜透射谱

Fig. 5 Transmission spectrum of single LSO: Ce thin film prepared by the added sol with appropriate amount of PEG400

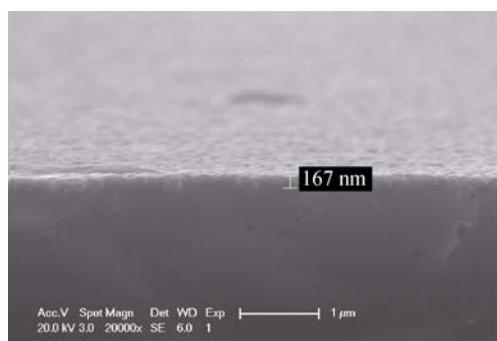


图 6 优化配比的溶胶所制备的 LSO: Ce 薄膜 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of single LSO: Ce thin film prepared by the sol with optimized proportion

## 2.4 固含量分析

提高固含量, 薄膜的厚度也将相应增加, 但固含量太高的薄膜在烧结时容易出现开裂的现象, 这是由于固含量过高的薄膜在致密化过程中应力过大, 导致膜层在烧结时出现裂痕<sup>[19]</sup>; 并且溶胶内固含量太高, 旋涂时不易附着于基片上。因此要得到高质量的单层膜厚最大的薄膜需对溶胶固含量进行优化。

图 7 (a) 为按表 1 配比并将乙二醇甲醚含量减少为 9 mL 的溶胶所制备的单层 LSO: Ce 薄膜实物照片, (b) 为按表 1 配比的溶胶所制备的单层 LSO: Ce 薄膜实物照片, (c) 为按表 1 配比并将乙二醇甲醚增加为 11 mL 的溶胶所制备的单层 LSO: Ce 薄膜实物照片。从图 7 可以看出, 减少 10% 固含量溶胶所制得的薄膜透明度低, 表面平整性差, 薄膜的质量降低; 而表 1 所列固含量与提高固含量的溶胶所制得薄膜透明度高, 平整性好。

图 8 为上述三种样品所对应的光致发光光谱(激发波长为 365 nm), 可见当固含量过高时, 薄膜开裂, 发光性能受到影响; 相反当固含量过低时, 薄膜的

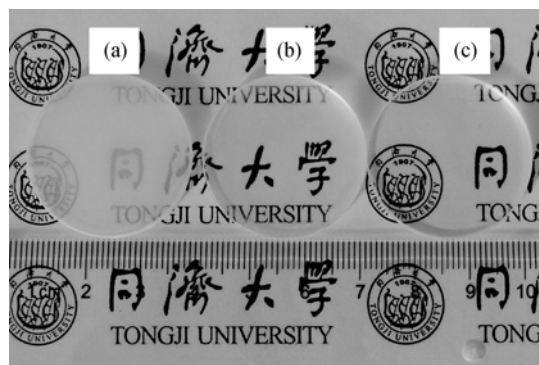


图 7 不同固含量的溶胶所制备的 LSO: Ce 薄膜实物图片

Fig. 7 Pictures of LSO: Ce thin films with different solid contents (a) but with 9 mL  $C_3H_7O_2$ , (b) according to Table 1 and (c) but with 11 mL  $C_3H_7O_2$

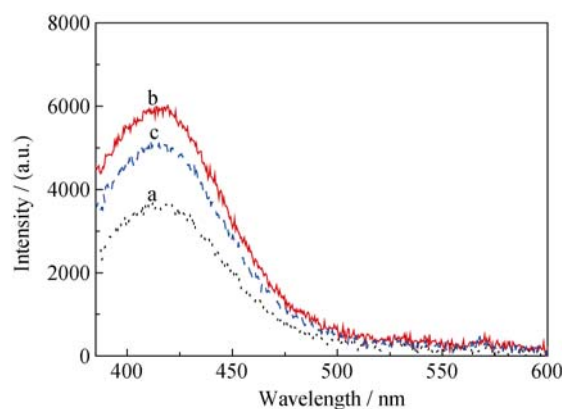


图 8 不同固含量溶胶所制备的薄膜发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of LSO: Ce thin films with different solid contents

Proportioning in Table 1 but 9 mL  $C_3H_7O_2$  (a), proportioning in Table 1 (b) and proportioning in Table 1 but 11 mL  $C_3H_7O_2$  (c)

光致发光强度也随之降低, 这是由于厚度变薄所导致。因此将表 1 中所列各组分配比定为最优化配比。

图 9 为按表 1 配比或将乙二醇甲醚减少到 9 mL 所制备的薄膜的原子力显微镜(AFM)图片, 从图中可以看出, 较高固含量溶胶制备的薄膜结晶颗粒较大, 这是由于固含量较高将导致溶胶粘稠度增加, 在衬底上成长较快, 所得结晶颗粒较大。

## 2.5 发光性能分析

图 10 为优化制备工艺所制备的 LSO: Ce 薄膜紫外激发发射光谱图, 从图中可以看出, LSO: Ce 的发光峰是一个位于 385~500 nm 之间的宽峰(由于 385 nm 前的谱形被激发光源所掩盖, 因此发射光谱只能从 385 nm 处开始观察), 中心峰位在 415 nm 左右,  $Lu_2SiO_5$  是一个良好的基质材料不产生发光, 该宽带发光来源于  $Ce^{3+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁。 $5d \rightarrow 4f$  跃迁产生的光谱受晶场耦合影响十分强烈, 因此该跃迁的光谱为带状, 谱峰半宽度可达  $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。该跃



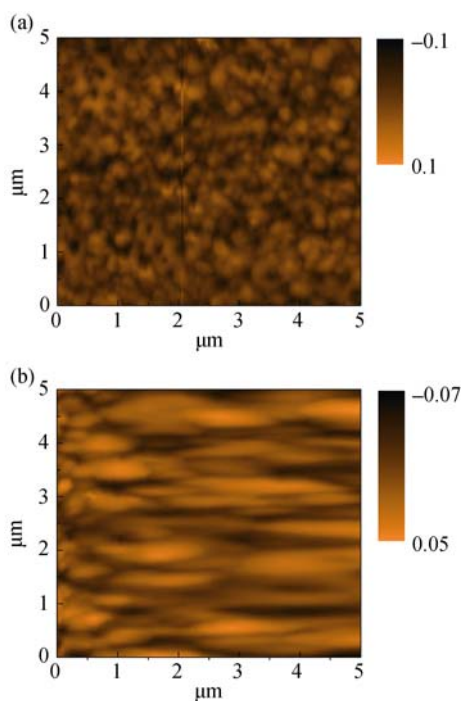


图9 不同固含量的溶胶所制备的薄膜 AFM 图片

Fig. 9 AFM images of LSO: Ce thin films with different solid contents

According to Table 1 only (a) and with 9 mL  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  (b)

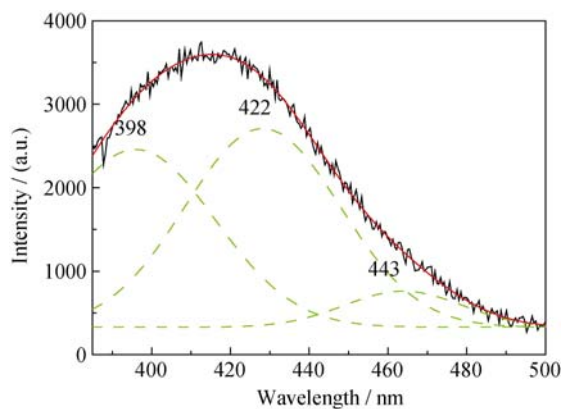


图10  $\text{LSO: Ce}$  薄膜发射光谱及高斯拟合后的图谱

Fig. 10 Emission spectrum of LSO: Ce thin film and its fitting result

迁属于宇称选择定则允许的电偶极子跃迁, 跃迁几率大, 发光效率高, 荧光寿命短。对宽峰进行高斯拟合, 将薄膜紫外激发发射光谱中的主发射峰分解为三个分立峰, 峰值分别位于 398、422、443 nm。其中 398 与 422 nm 发射峰由  $\text{Ce}^{3+}$  格位的  $5d$  能级到  $^2\text{F}_{5/2}$  和  $^2\text{F}_{7/2}$  能级跃迁产生, 能量差大约为  $1900 \text{ cm}^{-1}$ ; 443 nm 发射峰则是属于  $\text{Ce}^{3+}$  格位的发射, 且强度较弱, 与文献[20]报道相符。理论上,  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂浓度增大到某一值, 再提高浓度时, 发光将发生猝灭导致发光强度变弱, 参考本组前期的研究结果, 本研究采用的掺杂浓度为  $0.3\%$  [21]。

研究表明, 如果需要在薄膜厚度上进行调控, 只需对溶胶中固含量及胶黏剂含量进行对应的增加或减少即可, 因为这两个因素是控制薄膜厚度的最直接同时也是最主要因素。

### 3 结论

针对  $\text{LSO: Ce}$  薄膜制备工艺中的水硅比、固含量、胶黏剂含量及烧结程序等四个关键因素进行了系统的分析与探索, 发现在空气湿度为 85%, 溶胶水硅比为 6.6 条件下, 适量添加 PEG400, 采用优化后最佳固含量, 从  $450^\circ\text{C}$  开始进行烧结程序后退火, 成功制备出无裂痕、透明度高、发光性能优异的  $\text{LSO: Ce}$  薄膜, 单次旋涂即可获得厚度为 167 nm 的膜层。研究工作解决了  $\text{LSO: Ce}$  薄膜制备过程中容易出现开裂、发白等问题, 提高了薄膜制备的成功率, 为高质量可应用性  $\text{LSO: Ce}$  闪烁薄膜的制备奠定了基础。

### 参考文献:

- [1] MELCHER C L. Scintillation crystals for PET. *The Journal of Nuclear Medicine*, 2000, **41**(6): 1051–1055.
- [2] MELCHER C L, SCHWEITZER J S. A promising new scintillator: cerium-doped lutetium oxyorthosilicate. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 1992, **314**(1): 212–213.
- [3] MELCHER C L, SCHWEITZER J S. Lutetium Orthosilicate Single Crystal Scintillator Detector. U.S. Patents, 1990, 4958080.
- [4] REN G H, QIN L S, LU S, *et al.* Scintillation characteristics of lutetium oxyorthosilicate ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}$ ) crystals doped with cerium ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2004, **531**(3): 560–565.
- [5] MANSUY C, MAHIOU R, NEDELEC J M, *et al.* A new Sol–Gel route to  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) scintillator: powders and thin films. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(17): 3242–3244.
- [6] LEE J K, MUENCHHAUSEN R E, LEE J S, *et al.* Fe-based bulk glassy alloy composite containing *in situ* formed  $\alpha\text{-(Fe, Co)}$  and  $(\text{Fe, Co})_{23}\text{B}_6$  micro-crystalline grains. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(10): 101915.
- [7] PACK P D, PEAK J D, MELCHER C L, *et al.* Scanning electron and cathode luminescence imaging of thin film scintillating materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(24): 244102.
- [8] MARTIN T, DOUSSIDARD P, COUCHAUD M, *et al.* LSO-based single crystal film scintillator for synchrotron-based hard X-Ray micro-imaging. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, **56**(3): 1412–1418.
- [9] NEDELEC J, COURTHEOUX L, JALLOT E, *et al.* Materials doping through Sol–Gel chemistry: a little something can make a big difference. *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 2008, **46**(3): 259–271.

- [10] XU D, SONG Q, ZHANG K, *et al.* NiO-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin film by Sol-Gel method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(10)**: 1–5.
- [11] SHEN S Q, XUN Z B, MA Q. Sol-Gel Synthesis and luminescence properties of Ce: LSO polycrystalline films. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32(9)**: 880–884.
- [12] JIA L C, GU M, LIU X L, *et al.* Preparation and luminescent properties of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ : Ce transparent thin film. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38(10)**: 1882–1885.
- [13] FAN Y Y, LIU X L, GU M, *et al.* Modification and luminescence properties of transparent  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Ce}^{3+}$  thin-film phosphors. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31(2)**: 344–348.
- [14] WANG Y, GU D H, GAN F X, Subphthalocyanine film studied with spectroscopic ellipsometry. *Optics Communications*, 2000, **183**: 445–450.
- [15] YU X B, WU H. Studied on the hydrolysis and polycondensation process of TEOS. *Journal of Inorganic Materials*, 1996, **11(4)**: 703–707.
- [16] TANG J M, ZHU C S, XIA H P, *et al.* Effect of PEG on partial distribution and pore structure in silica Sol and Gel. *Chinese J. Mater. Res.*, 1998, **12(1)**: 70–82.
- [17] SUN J H, GONG Y J, FAN W H, *et al.* Thermal physical chemical characteristics of  $\text{SiO}_2$ -PEG xerogels. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 1999, **15(6)**: 517–521.
- [18] YU S H, YAO K, SANTIRANJAN S, *et al.* Effects of poly (ethylene glycol) additive molecular weight on the microstructure and properties of Sol-Gel-derived lead zirconate titanate thin films. *J. Mater. Res.*, 2003, **18(3)**: 737–741.
- [19] CHEN X T, GU L X. Structural evolution of Sol–Gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209(8)**: 3991–3998.
- [20] SHI C S, LIU B, ZHANG G B, *et al.* Temperature dependence of luminescence from scintillator LSO: Ce under VUV excitation. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2005, **144–147**: 905–908.
- [21] CHEN S W, LIU X L, WU F, *et al.* Enhanced luminescence induced by change of cerium oxidation states in Li-doped  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Ce}^{3+}$  phosphors. *Materials Letters*, 2013, **100**: 282–284.