

用于 X 射线成像的铽离子掺杂硅酸盐微晶玻璃

李 鑫¹, 张 健¹, 罗思媛¹, 肖建强¹, 张 胜¹, 吴军霄¹, 刘志超¹, 李保珠², 徐旭辉¹

(1.昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: X 射线成像在工业、医疗和科学研究中得到广泛应用。与直接式 X 射线探测相比, 间接式 X 射线探测是一种更便宜、更稳定的选择。但如今商用闪烁体大都存在制备成本高、稳定性差等问题, 因此寻找制备简单、低成本、高化学稳定性和环境友好的新型闪烁体材料是必要的。通过高温熔融法和热处理工艺, 成功地在硅酸盐玻璃基体内原位生长出 ZnGa_2O_4 纳米晶, 通过掺杂 Tb^{3+} 、调整退火温度, 使材料既具有高透明度又具有高闪烁性能(光产额优于商业闪烁体 BGO)。在 X 射线下表现出良好的成像性能, 实现了 16 lp/mm 的成像分辨率。同时还表现出长时间的环境稳定性和辐射发光稳定性。这些优异的性能使得 ZnGa_2O_4 : Tb^{3+} 闪烁体玻璃在玻璃闪烁体间接成像领域具有很大的应用潜力。

关键词: 微晶玻璃; X 射线成像; 透明闪烁体; 铽离子

中图分类号: TQ171.733 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2502-07

网络出版时间: 2024-04-30



X 射线成像技术已经在工业材料检测、医疗诊断和科学研究领域得到了广泛的利用^[1-4]。从理论上讲, X 射线探测器可分为直接型和间接型^[5], 其中, 后者具备更便宜、更稳定的商业优势。基于这些优良的特性, 间接式 X 射线探测器在近年来获得了更多的关注。作为间接探测的关键部件, 闪烁体可以将高能光子辐射转化为低能量的紫外线或可见光子^[6-7]。传统的闪烁体材料包括碘化钠闪烁晶体、碘化铯闪烁晶体, 及其他无机晶体^[8-9](如钨酸钼、锗酸铋等)。总的来说, 传统的闪烁体具有一些优点, 如高光产率、强 X 射线阻断能力和能量分辨率。然而, 这些材料的制备过程较为复杂且成本较高, 材料的吸湿性也对其工作环境和封装工艺提出了严格的要求; 此外, Tl 和 Cd 是有毒的^[10-11], 对自然环境不友好。因此, 寻找制备简单、低成本、高化学稳定性和环境稳定性的新型闪烁体是非常必要的。

当玻璃材料经过热处理时, 可以通过控制温度和

时间等参数, 使其形成具有纳米尺度的微晶结构^[12-13]。这些微晶的尺寸小于可见光的波长, 因此不会引起光散射现象, 从而提高了闪烁屏的透明性^[14-16]。与普通的均匀非晶态玻璃相比, 微晶玻璃具有更高的闪烁性能。微晶相的存在可以提供可以捕捉并激发入射的光子, 产生更强烈的荧光或闪烁效果。目前, 有研究团队在微晶玻璃中生长出 CsPbBr_3 、 ZnS 等量子点用于 X 射线高分辨成像^[17-21], 但其辐射发光(RL)强度大都容易在长时间辐照产生辐射损伤后大幅下降^[22-23], 需要重新热处理恢复其 RL 性能。稀土离子具有特殊的能级结构和发光特性, 在光激发下能够吸收能量并发出特定波长的光, 从而增强其闪烁性能和发光特性^[24-25], 且不易发生辐射损伤。当闪烁体玻璃受到外界激发光源的照射时, 稀土离子吸收这部分能量并转移到高能级状态, 然后通过辐射跃迁的方式释放能量^[26-28]。

本工作采用高温固相法以及热处理工艺, 在玻璃基体内原位生长出 ZnGa_2O_4 纳米晶, 并通过掺杂

收稿日期: 2023-11-17。 修订日期: 2023-12-01。

基金项目: 云南省科技厅面上项目(202301AT070149); 云南省科技厅昆明理工大学“双一流”创建联合专项面上项目(202201BE070001-029); 云南省科技重大专项(202202AG050016-4, 202202AG050004)。

第一作者: 李 鑫(1999), 女, 硕士研究生。

通信作者: 徐旭辉(1986), 男, 博士, 教授;

李保珠(1973), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-11-17. Revised date: 2023-12-01.

First author: LI Xin (1999-), female, Master candidate.

E-mail: lx254946@163.com

Correspondent author: XU Xuhui (1986-), male, Ph.D., Professor.

LI Baozhu (1973-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xuxuh07@126.com; libaozhu916@tom.com

Tb^{3+} , 使其在 X 射线下表现出优异的闪烁体性能。通过调整退火温度改善纳米晶生长尺寸, 优化微晶玻璃透明度; 改善 Tb^{3+} 掺杂浓度, 使其高透明度和高闪烁性能兼具。制备的 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ 闪烁体玻璃可以实现 16 lp/mm 的成像空间分辨率, 并表现出优于商业闪烁体 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{BGO})$ 的较高光产额。由于玻璃网络结构的保护, 闪烁体表现出长时间的环境稳定性, 以及长时间的辐射发光稳定性, 在玻璃闪烁体间接成像领域具有优异的性能。

1 实验

1.1 样品制备

以 $52\text{SiO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}22\text{ZnO-}16\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}x\%\text{Tb}_4\text{O}_7$ (摩尔分数) 为组成制备 ZnGa_2O_4 微晶玻璃。药品称量后, 使用玛瑙研钵研磨 15 min。原料充分混合后, 将粉末转移到 30 mL 氧化铝坩埚中, 在 1600 °C 熔化 60 min, 将熔体倒在预热至 350 °C 的铜板上, 压制成型, 待自然冷却后形成前驱体玻璃。将前驱体玻璃在 600 °C 热处理 4 h, 释放内应力。随后将样品分别在 700、750、800、850、900 °C 热处理 6 h, 形成不同结晶程度的微晶玻璃(GC)。最后, 这些 GC 样品经过抛光或磨成粉末, 以待进一步表征。

1.2 相结构和光致发光性能

样品的相结构采用 X 射线衍射(XRD)分析、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)分析确定。其中 XRD 使用的设备是 D8ADVANCE/Germany Bruker X-ray diffractometer, 以 $\text{Cu-K}\alpha(\lambda=0.154\ 05\ \text{nm})$ 为辐射波长对玻璃内部结晶进行物相分析。TEM 和高分辨率场透射电镜(HRTEM)的设备型号为 JEOL F200, 在 200 kV 对玻璃内纳米晶的分布情况、粒径组成等微观信息进行分析。SEM 的设备型号为 TM3000, 对玻璃颗粒中元素分布进行分析。光致发光性能采用 HITACHI F-7000 荧光分光光度计以 150 W Xe 灯为激励源对样品的激发光谱、光致发光光谱进行分析。透过光谱 TU1810 由紫外/可见分光光度计确定

1.3 X 射线成像

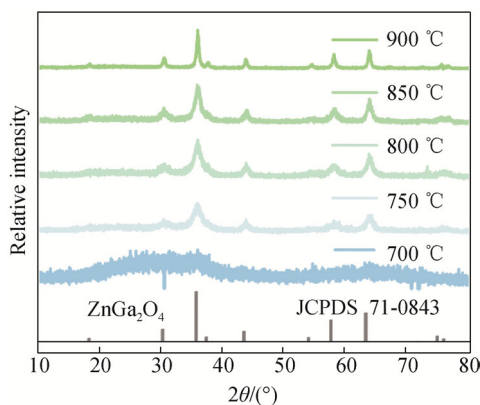
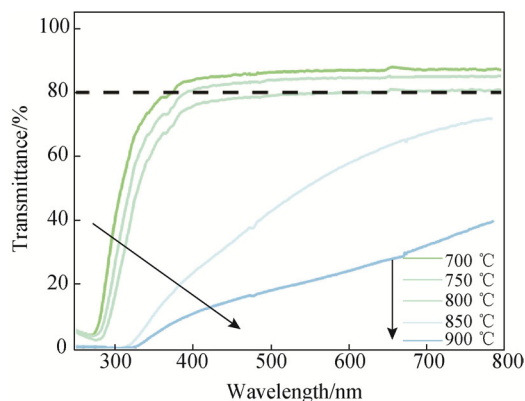
为了评估闪烁玻璃在 X 射线下的发光以及成像性能, 采用了 $\text{Cu-K}\alpha(\lambda=0.154\ 05\ \text{nm})$ 为辐射源的小型化 X 射线管(Ampetek)进行 X 射线成像, 其中铜靶的最大输出功率为 1 200 W, 通过调节电压(10~50 kV)和电流(5~40 mA)改变输出剂量率。进行 X 射线成像拍摄时保持管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 拍摄相机为尼康 D500。样品在 X 射线下的辐

射发光光谱采用荧光分光光度计(海洋光学, QE Pro)测量。

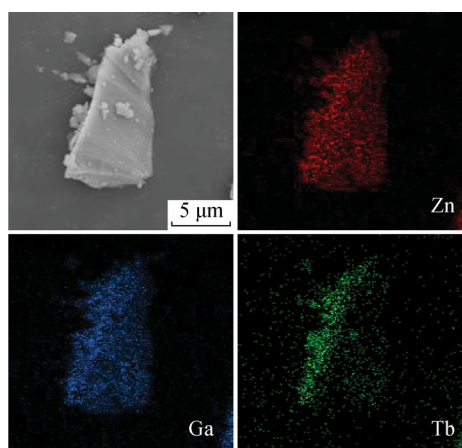
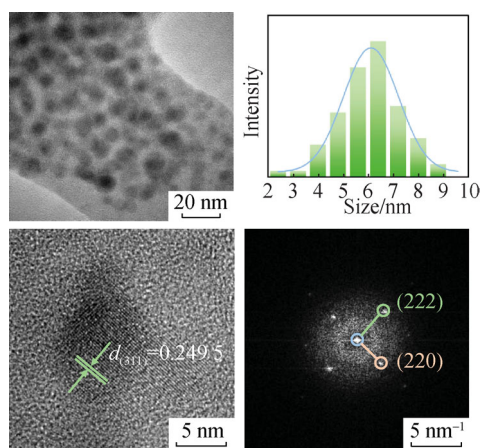
2 结果与讨论

图 1a 为前驱体玻璃在不同的热处理温度后表现出不同的 XRD 谱。由图 1a 可见, 700 °C 热处理后样品的 XRD 谱中没有观察到衍射峰, 只表现出非晶峰, 表明此时样品仍然为非晶相, 没有纳米晶原位生长。随着热处理温度逐渐升高, XRD 谱上出现明显衍射峰并于标准 PDF 卡片(JCPDS 71-0843)相吻合, 表明玻璃中 ZnGa_2O_4 纳米晶析出。随着温度的升高衍射峰逐渐明显半峰宽减小, 表明热处理温度的升高玻璃中纳米晶结晶性越好、纳米晶尺寸越大。图 1b 为不同热处理温度下的样品透过光谱。由图 1b 可见, 热处理温度在 700~800 °C 时样品在 400~800 nm 范围内表现出 >80% 的透过率; 热处理温度大于 850 °C 后, 样品透过率降低。根据 Rayleigh 散射理论, 当玻璃中 ZnGa_2O_4 的尺寸较小且均匀时, 纳米晶和玻璃基体的不同折射率引起的散射非常小。随着热处理温度的增加, 玻璃基体内部析出的 ZnGa_2O_4 纳米晶的尺寸增大, 导致散射增加, 透明度降低, 与图 1a 中的结论一致。结合玻璃中 ZnGa_2O_4 的结晶性能以及透过率, 选择 800 °C 为最佳热处理温度。图 1c 为 800 °C 热处理后的玻璃样品的 SEM 照片。由图 1c 可见, 由元素映射图中可以看出, Zn、Ga、Tb 元素均匀分布在玻璃中。图 1d 为样品的 TEM 照片。由图 1d 可见, 800 °C 热处理后玻璃基体内析出的 ZnGa_2O_4 纳米晶尺寸分布均匀, 尺寸分布在 2.5~9.0 nm 之间并符合高斯分布规律。另外, HRTEM 照片则显示出 ZnGa_2O_4 纳米颗粒的晶格条纹, 可以确定晶面间距为 0.249 5 nm, 与 ZnGa_2O_4 的(311)晶面匹配。Fourier 变换也证明了 ZnGa_2O_4 纳米晶的形成。

图 2a~图 2b 为在 900 °C 热处理 6 h 不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下微晶玻璃的 XRD 谱和透过光谱。由图 2a 可见, 在不同浓度的稀土离子掺杂下, XRD 谱中没有出现非 ZnGa_2O_4 的杂峰, 没有表现出明显的峰偏移, 证明 Tb^{3+} 的掺杂不会对 ZnGa_2O_4 纳米晶的生长产生影响。由图 2b 可见, Tb^{3+} 的掺入也不会对透过率造成影响, 样品在不同 Tb^{3+} 浓度的掺杂下仍能保持 80% 以上的透过率。图 2c~图 2d 为不同 Tb^{3+} 掺杂浓度样品的光致发光光谱(PL)和光致激发光谱(PLE)。由图 2c 可见, 样品的 PL 都表现出 Tb^{3+} 的特征跃迁, 确定最优的 Tb^{3+} 掺杂浓度为 1.5%。

(a) XRD patterns and standard PDF card of ZnGa_2O_4 at different annealing temperatures

(b) Transmission spectra at different annealing temperatures

(c) SEM image and mapping images of Zn, Ga, and Tb elements in ZnGa_2O_4 glass ceramics(d) TEM image, particle size distribution, HRTEM image, and corresponding Fourier transform images of ZnGa_2O_4 glass-ceramics图 1 不同退火温度下 ZnGa_2O_4 微晶玻璃的 XRD 谱、透过光谱、SEM 和 TEM 照片Fig. 1 XRD patterns, transmission spectra, SEM and TEM images of ZnGa_2O_4 glass ceramics at different annealing temperatures

由图 2d 可见, 通过监测 Tb^{3+} 在 543 nm 处的 $^5\text{D}_4$ – $^7\text{F}_5$ 发射, 观察到了以 273、311、351 nm 和 376 nm 为中心的一系列特征激发峰, 并将其分别归属于 Tb^{3+} 从 $^7\text{F}_6$ 基态到 $^5\text{F}_4$ 、 $^5\text{H}_7$ 、 $^5\text{L}_9$ 、和 $^5\text{D}_3$ 激发态的跃迁。在 376 nm ($^7\text{F}_6$ – $^5\text{D}_3$) 的激发下, 样品中 Tb^{3+} 的发射光谱由 6 个主要发射带组成, 蓝色发射带 413 nm 和 438 nm 分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ – $^7\text{F}_J$ ($J=5$ 和 4) 跃迁, 以 487 nm (蓝色)、543 nm (绿色)、584 nm (黄色) 和 620 nm (红色) 为中心的峰分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ – $^7\text{F}_J$ ($J=6$ 、5、4 和 3) 跃迁。

图 3a 为不同 Tb^{3+} 浓度样品 RL 强度的对比。由图 3a 可见, X 射线下的 Tb^{3+} 最优掺杂浓度依然为 1.5%。图 3b 为 ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃和 BGO 的 X 射线光子能量范围 (0~200 keV) 的吸收光谱。由图 3b 可见, ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃在 0~50 keV 范围内表现出较高的吸收系数, 优于商用 BGO 的吸收系数。图 3c 为以能量为 8 keV 的软 X 射线作为激发源的 ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃和 BGO

的光谱对比。由图 3c 可见, ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃表现出与 PL 一致的光谱特征, 表明其来源于相同的辐射跃迁, 同时计算得到 ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃的光产额为 13 000 photons/MeV, 明显优于商用 BGO。图 3d 为 ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃的剂量率依赖性响应曲线。由图 3d 可见, 其对 X 射线剂量率呈现线性响应关系。图 3e 为样品在 X 射线下的发光机理。由图 3e 可见, X 射线光子被宿主中的重元素如 Tb^{3+} 和 Ga 吸收, 这促进了更有效的光电电离的发生; 在能 X 射线光子的作用下样品中高能电子喷出, 随后产生次级高能电子, 这些次级高能电子在经历热化以后产生大量的电子空穴, 这些电子空穴在材料内部发生迁移并在发光中心复合释放能量。 ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃在 X 射线辐照下表现出长时间的稳定性, 在 8 mGy/s 的剂量下每次辐照 10 min, 在经历 100 次循环后会产生色心造成 RL 强度降低为原来的 80% 左右 (见图 3f)。

图 4a 为尼康数码相机和 TDF-3000 焦衍射仪 X 射线源组成的 X 射线成像系统示意图, 使用全反射镜避免 X 射线对数码相机造成损伤。图 4b 为电路板内部结构的 X 射线成像照片, 可以清晰地展示出其内部结构, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: 1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃具有优异的 X 射线成像性能。图 4c 为 X 射线标准线对卡的 X 射线成像照片, 由局部放大图中每刻度下的可分辨线对来评估闪烁体的成像分辨率。图 4d 为不同线对下 X 射线成像照片调制后灰度值不同线对图形的强度变化, 表明闪烁体的成像分辨率可以达到 16 lp/mm。图 4e 为根据斜边法计算出 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: 1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃的成像分辨率, 为 18.54 lp/mm。由图 3f 可见, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: 1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃会由于色心的产生造成 RL 强度的

下降, 大量研究表明这种辐射损伤可以通过热处理恢复; 同样地, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: 1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 闪烁体在 400 °C 热处理 2 h 后, RL 性能可以恢复到初始值。图 4f 为通过 20 次的辐射损伤后热处理的循环实验 RL 强度变化图。由图 4f 可见, 辐射损伤具有可恢复性, 与此同时降低了闪烁体的使用成本。图 4g 为 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: 1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃浸泡在水中不同时间的 RL 强度变化图。由图 4g 可见, 玻璃闪烁体具有单晶闪烁体所不具备的耐候性, 得益于非晶玻璃基质的保护, 将 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: 1.5\%\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃完全浸没在超纯水中, 每 5 d 取出进行 1 次 RL 强度的测试, 样品在持续浸泡 50 d 时仍可保持发光强度稳定性, 证实该样品在实际应用的优异前景。

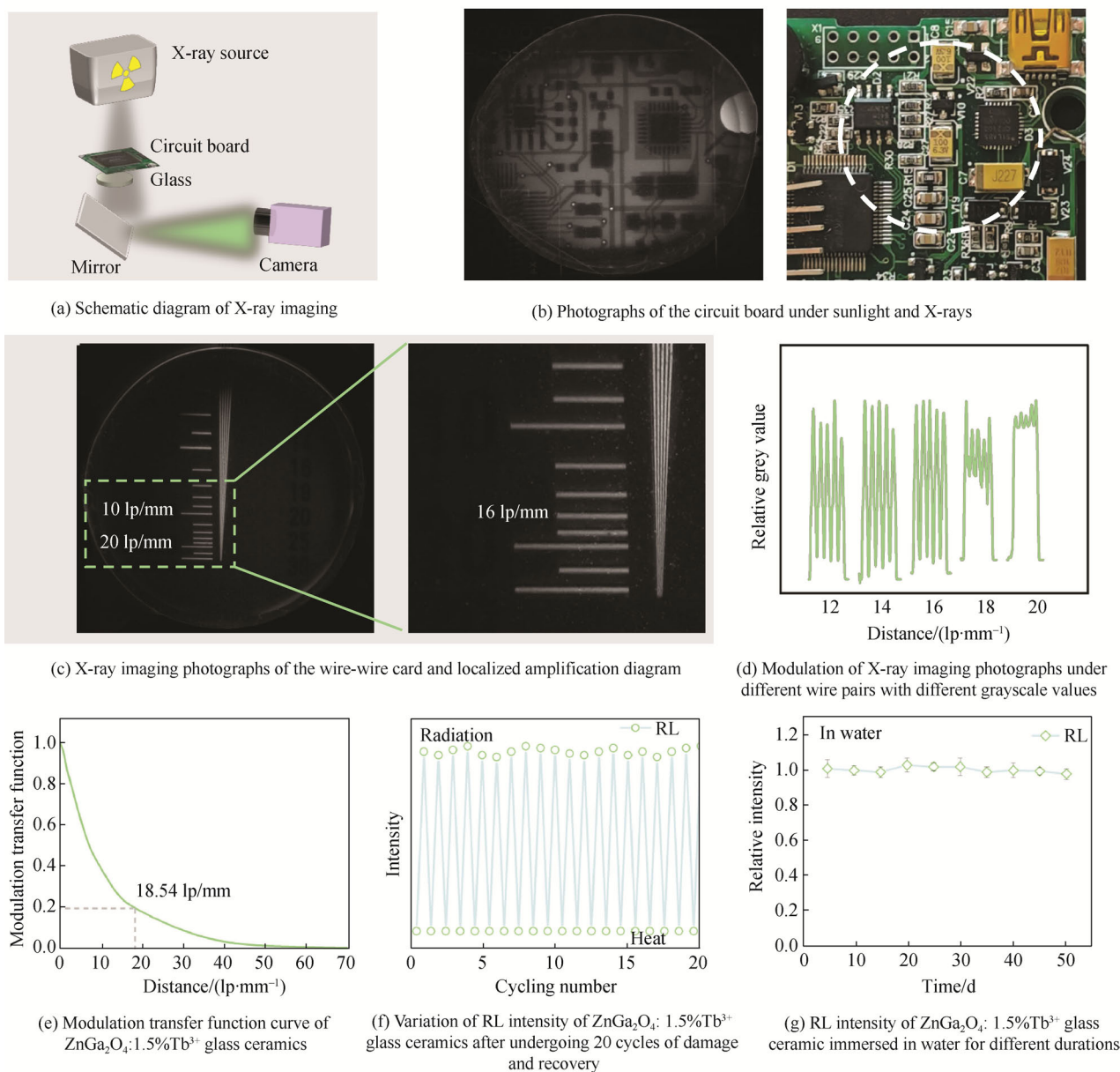


图 4 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃的 X 射线成像性能

Fig. 4 X-ray imaging properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ glass ceramics

3 结论

1) ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 微晶玻璃在紫外以及 X 射线辐照下都表现出 Tb^{3+} 的特征发射, 具有 80% 以上的较高透过率, 有利于实现较高分辨率的 X 射线成像(16 lp/mm)。

2) 其在高能射线长时间(1 000 h)的辐照之下 RL 强度仅下降 20%, 且高剂量 X 射线产生的辐射损伤可以通过简单的低温热处理恢复, 降低了闪烁体的使用成本, 符合长期使用的需求。

3) ZnGa_2O_4 : 1.5% Tb^{3+} 可以提供高质量、高效率、高精度的成像结果, 在医学影像学以及无损检测领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] JANA A, CHO S, PATIL S A, et al. Perovskite: Scintillators, direct detectors, and X-ray imagers[J]. *Mater Today*, 2022, 55: 110–136.
- [2] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, et al. Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 739–768.
- [3] ZHOU C, HAN M Y, XIAO Y R, et al. Lead-free perovskites and derivatives enable direct and scintillation-type X-ray detection[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2023, 156: 100756.
- [4] CHEN W Q, WANG T, WANG T C, et al. Customizable scintillator of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: 2% In^{3+} @Paper for large-area X-ray imaging[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(34): 2304957.
- [5] WU H D, GE Y S, NIU G D, et al. Metal halide perovskites for X-ray detection and imaging[J]. *Matter*, 2021, 4(1): 144–163.
- [6] LU L, SUN M Z, LU Q Y, et al. High energy X-ray radiation sensitive scintillating materials for medical imaging, cancer diagnosis and therapy[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105437.
- [7] YANAGIDA T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors[J]. *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci*, 2018, 94(2): 75–97.
- [8] VANĚČEK V, DĚČKÁ K, MIHÓKOVÁ E, et al. Advanced halide scintillators: From the bulk to nano[J]. *Adv Photon Res*, 2022, 3(8): 2200011.
- [9] KIM C, LEE W, MELIS A, et al. A review of inorganic scintillation crystals for extreme environments[J]. *Crystals*, 2021, 11(6): 669.
- [10] HE P, WEI B, ZHOU M, et al. Photonic material selection of scintillation crystals using Monte Carlo method for X-ray detection in industrial computed tomography[J]. *J Sens*, 2014, 2014: 984716.
- [11] OUYANG X, LIN R C, DING Y, et al. Efficient sky-blue radioluminescence of microcrystalline $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ based large-scale eco-friendly composite scintillators for high-sensitive ionizing radiation detection[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(12): 4739–4745.
- [12] ZHENG Q Y, LI Y, WU W J, et al. Effect of sintering temperature on luminescence properties of borosilicate matrix blue-green emitting color conversion glass ceramics[J]. *Chin Phys B*, 2019, 28(10): 108102.
- [13] LEE H, CHUNG W J, BIN IM W. Pr^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramic as a white LED color converter wide color gamut[J]. *J Lumin*, 2021, 236: 118064.
- [14] MIAO X W, BAI Z T, HUO X T, et al. Controllable preparation of CaF_2 transparent glass ceramics: Dependence of the light transmittance mechanism on the glass crystallization behaviour[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(7): 8510–8517.
- [15] JIANG Y G, FAN J T, JIANG B X, et al. Er^{3+} -doped transparent glass ceramics containing micron-sized SrF_2 crystals for 2.7 μm emissions[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 29873.
- [16] MIAO X W, HUO X T, LIU L, et al. Crystallisation kinetics and structural stability of transparent CaF_2 glass ceramics: Dependence of light transmittance on the amount of CaF_2 added[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 15314–15324.
- [17] LI K, ZHANG W C, NIU L Y, et al. Lead-free cesium manganese halide nanocrystals embedded glasses for X-ray imaging[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(4): e2204843.
- [18] 彭庆朋, 季涛, 王玮, 等: ZnS 量子点微晶玻璃用于 X 射线高分辨率成像[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50: 2934–2940.
- [18] PENG Q P, JI T, WANG W, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50: 2934–2940.
- [19] FANG Z H, TANG H T, YANG Z, et al. Transparent medium embedded with CdS quantum dots for X-ray imaging[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(24): 2101607.
- [20] ZHANG H, YANG Z, ZHOU M, et al. Reproducible X-ray imaging with a perovskite nanocrystal scintillator embedded in a transparent amorphous network structure[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(40): 2102529.
- [21] LIU Q H, RAN P, CHEN W L, et al. Bright transparent scintillators with high fraction BaCl_2 : Eu^{2+} nanocrystals precipitation: An ionic-covalent hybrid network strategy toward superior X-ray imaging glass-ceramics[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(34): e2304889.
- [22] MA W B, JIANG T M, YANG Z, et al. Highly resolved and robust dynamic X-ray imaging using perovskite glass-ceramic scintillator with reduced light scattering[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(15): 2003728.
- [23] TANG H T, LIU S B, FANG Z H, et al. High-resolution X-ray time-lapse imaging from fluoride nanocrystals embedded in glass matrix[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(12): 2102836.
- [24] GUPTA I, SINGH S, BHAGWAN S, et al. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(14): 19282–19303.
- [25] GUPTA S K, SUDARSHAN K, KADAM R M. Optical nanomaterials with focus on rare earth doped oxide: A Review[J]. *Mater Today Commun*, 2021, 27: 102277.
- [26] MA J J, ZHU W J, LEI L, et al. Highly efficient NaGdF_4 : Ce/Tb nanoscintillator with reduced afterglow and light scattering for high-resolution X-ray imaging[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(37): 44596–44603.
- [27] YANG Z T, HU J Q, VAN DER HEGGEN D, et al. Realizing simultaneous X-ray imaging and dosimetry using phosphor-based detectors with high memory stability and convenient readout process[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(31): 2201684.
- [28] HUANG X, HE J, JIANG Y G, et al. Ultrafast GGAG: Ce X-ray scintillation ceramics with Ca^{2+} and Mg^{2+} co-dopants[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(16): 23571–23577.

Terbium Ion Doped Silicate Glass-Ceramics for X-ray Imaging

LI Xin¹, ZHANG Jian¹, LUO Siyuan¹, XIAO Jianqiang¹, ZHANG Sheng¹, WU Junxiao¹, LIU Zhichao¹, LI Baozhu², XU Xuhui¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Land Resources Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Extended Abstract

Introduction X-ray detectors could be divided into direct and indirect types, the latter has cheaper and more stable properties. As the key component of indirect detection, scintillators could convert high-energy photons into low-energy ultraviolet or visible photons. However, the preparation process of traditional scintillation single crystals is relatively complex and costly, and the hygroscopicity of materials also puts strict requirements on their working environment and packaging technology. Moreover, the Tl and Cd are toxic and not environmentally friendly. Therefore, it is very necessary to find new scintillators with simple preparation, low-cost, chemically stable, and environmentally stable properties. The glass-ceramics combines the excellent optical properties of nanocrystals with the high stability and transparency of inorganic glass. High-quality and large-area glass-ceramics could also be easily obtained. Rare earth ions have special energy level structures and luminescence characteristics. Under optical excitation, they can absorb energy and emit light of specific wavelengths, thereby enhancing their scintillation performance and luminescence characteristics, and are resistibility to radiation damage. When the scintillation glass is irradiated by external excitation light sources, the rare earth ions absorb the energy and transfer to high energy level state, and then release energy through radiation transitions. In this paper, rare earth ions are doped into glass-ceramics to introduce efficient luminescent centers. The luminescence performance of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$ glass-ceramics under X-ray irradiation and its indirect imaging ability are studied.

Methods To prepare ZnGa_2O_4 glass-ceramics composing of $52\text{SiO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}22\text{ZnO-}16\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}x\%\text{Tb}_2\text{O}_3$ (mole fraction), the raw materials were weighed and ground in an agate mortar for 15 min. After uniformly mixing, the powder was transferred to a 30 ml alumina crucible and melted at 1600 °C for 60 min. The sample was poured onto a preheated copper plate at 350 °C, pressed into shape, and cooling naturally to form the precursor glass. The precursor glass was treated by heating at 600 °C for 4 h to release internal stresses. Subsequently, the samples were heat treated at 700, 750, 800, 850, 900 °C for 6 h to form glass-ceramics (GC) with different degrees of crystallinity. Finally, these GC samples were polished or ground into powder for further characterization.

The phase of the samples was determined by X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, and scanning electron microscopy. The photoluminescence properties were analyzed by using the excitation spectrum and photoluminescence spectrum of the Hitachi F-7000 fluorescence spectrophotometer with a 150 W Xe lamp as the excitation source. The transmission spectra were determined by using a TU1810 UV/visible spectrophotometer. A miniaturized X-ray tube with Cu-K_α ($\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$) radiation source was used for X-ray imaging, maintaining a tube voltage and current of 40 kV and 30 mA, respectively, with a Nikon D500 camera for imaging capture. The radiation luminescence spectra of the samples under X-ray irradiation were measured using a fluorescence spectrophotometer (Ocean Optics, QE Pro).

Results and discussion For the precursor glass treated at the temperature ranging from 700 °C to 800 °C, the samples exhibit a transmittance of over 80% in the wavelength range of 400 nm to 800 nm. However, when the heating temperature exceeds 850 °C, the transmittance of the samples gradually decreases attributing to the increase of the size of ZnGa_2O_4 nanocrystals precipitated within the glass matrix, resulting in an increase in Rayleigh scattering and the decrease in transparency. Under different doping concentrations of rare earth ion, there is no impurity observed in the XRD diffraction patterns. Additionally, the samples maintain a transmittance of over 80% under different concentrations of Tb^{3+} doping. Based on the intensity of photoluminescence spectra, the optimal Tb^{3+} doping concentration is determined to be 1.5%.

The $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}1.5\%\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics exhibits a high absorption coefficient in the range of 0 to 50 keV, with a radiation luminescence yield of 13 000 photons/MeV, which is superior to that of commercial BGO in both absorption coefficient and radiation luminescence yield. Additionally, it exhibits a linear response relationship with X-ray dose rates and demonstrates long-term stability under X-ray irradiation. Indirect X-ray imaging by using this material could clearly visualize the internal structure of printed circuit boards with an imaging resolution of 16 lp/mm. Furthermore, the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}1.5\%\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics could restore its radiation luminescence performance to its initial state via thermal treatment.

Conclusions $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}1.5\%\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics exhibits characteristic emissions of Tb^{3+} under both UV and X-ray irradiation, with a high transmittance of over 80%, which is beneficial for achieving high-resolution X-ray imaging (16 lp/mm). Additionally, under high-energy radiation exposure for a long duration (1 000 h), the RL intensity of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}1.5\%\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics only decreases by 20%, and the radiation damage caused by high-dose X-ray can be restored through simple low-temperature thermal treatment, which reduce the cost of scintillators and meet the long-term lifetime. This study demonstrates that $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:}1.5\%\text{Tb}^{3+}$ could provide high-quality, efficient, and precise imaging results, and making it promising for applications in medical imaging and non-destructive testing.

Keywords glass-ceramics; X-ray imaging; transparent scintillators; terbium ion