

高能射线探测用高密度玻璃闪烁体研究进展

张 凤, 张润杰, 吕时超, 周时凤

(华南理工大学材料科学与工程学院发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 玻璃闪烁体作为探测高能射线常见的闪烁体材料之一, 在核医学成像、工业无损探伤、高能核物理、安全检查、环境监测等领域有着广泛应用。闪烁玻璃的密度越高, 对射线和粒子的吸收拦截能力越强, 有利于提高探测器的探测效率。本文从闪烁玻璃的闪烁机理和基质材料选择出发, 总结介绍了 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 等稀土离子掺杂的高密度闪烁玻璃的最新研究进展, 重点关注闪烁玻璃的密度、衰减时间、光输出和耐辐照等特性, 并对高密度闪烁玻璃的未来发展做出了展望。

关键词: 高密度; 玻璃; 闪烁体; 稀土离子; 辐射探测

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3856-12

网络出版时间: 2024-11-15



闪烁体是一类可以吸收高能射线(X 射线、 γ 射线)而后转换为紫外或可见光的能量转换材料^[1-3], 已广泛应用于核医学成像、工业无损探伤、高能核物理和安全检查等领域^[4-8]。闪烁体吸收能量后发出的紫外或可见光与各种光电倍增管、电荷耦合元件(CCD)和光电二极管通过耦合剂耦合, 然后将输出的电信号由末端电子设备解读并加以记录处理, 最终实现对各种电离辐射和高能粒子的探测、甄别以及定量分析^[9-12]。闪烁体的性能要求通常包括高光产额、高密度、快衰减、良好的能量分辨率、耐辐照、低成本。

光产额指每单位能量的入射辐射(通常是 γ 射线或 X 射线)所能产生的光子数量。提高光产额可以使探测器在相同辐射剂量下获得更强的信号, 从而提高探测效率和降低检测极限^[13]:

$$Q_{LY} = \frac{(M_A - M_B) \times 1000}{S \times \varepsilon_{PDE} \times (E_A - E_B)} \quad (1)$$

式中: Q_{LY} 为闪烁体的光产额(MeV^{-1}); M_A 和 M_B 为 γ 源能谱中全能峰对应的通道数; S 为硅光电倍增管(Si-PM)的单光电子通道数; ε_{PDE} 由闪烁体的发射光谱和 Si-PM 的光探测效率(PDE)决定; E_A 和 E_B 为 γ

源的能量值(MeV)。

对于高能电离辐射(如 X 射线或 γ 射线)的探测, 往往需要闪烁体具有较高的密度。研究表明^[14], 高能射线与闪烁体相互作用时, 其吸收正比于 $\rho Z_{\text{eff}}^{3-4}$ (ρ 为闪烁体的密度, Z_{eff} 为闪烁体的平均原子序数), 闪烁体的密度和平均原子序数越大, 射线能在更短的距离内将全部能量沉积在闪烁体内部, 不仅可以减少闪烁体的用量和设备体积, 节约成本, 还可以避免材料厚度增加对信号光的传播带来其它不利影响, 从而提高探测器的探测效率。

衰减时间指闪烁体在受到激发后, 其发光强度从最大值下降到初始值的 $1/e$ (e 为欧拉数)时所需的时间, 较短的衰减时间意味着闪烁体能够更快地响应激发信号, 减少能量堆积引起的信号堵塞, 从而保持良好的信噪比, 这对于提高探测器的时间分辨率和快速计数能力至关重要^[15]:

$$y = A_i \exp\left(-\frac{x - x_0}{\tau_i}\right) + y_0, \quad i=1, 2, 3, \dots, n \quad (2)$$

式中: A_i 为脉冲的振幅; x_0 为波形的峰值位置; τ_i 为分量的衰减时间(ns); y_0 为基线位置。

收稿日期: 2024-05-29。 修订日期: 2024-06-26。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(62125502)。

第一作者: 张 凤(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 周时凤(1981—), 男, 博士, 教授;

吕时超(1994—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2024-05-29. Revised date: 2024-06-26

First author: ZHANG Feng (1998—), female, Master candidate.

E-mail: zhangfeng-f@foxmail.com

Correspondent author: ZHOU Shifeng (1981—), male, Ph D., Professor;
LV Shichao (1994—), mail, Ph D., Research assistant professor.

E-mail: zhoushifeng@scut.edu.cn and lvshichao@scut.edu.cn

能量分辨率反映了闪烁体将吸收射线的能量通过激活电子辐射跃迁发出光子的本领, 以及区分不同能量粒子差异的能力。能量分辨率越高(百分比数值越小), 表示闪烁体及探测系统在区分不同能量辐射方面的能力越强:

$$E_R = \frac{x_{FWHM}}{E_{mean}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: E_R 为能量分辨率; x_{FWHM} 指在能谱中, 某个特定能量峰的半高全宽, 即从峰顶下降到峰值一半处的宽度; E_{mean} 为该能量峰的中心位置, 对应于被测量辐射的能量。

在闪烁体的这些基本性能要求中, 高密度和高光产额是闪烁体研究中最为注重的 2 个性能。目前, 市场上常见的闪烁体中, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (7.13 g/cm^3)、 Lu_2SiO_5 (7.40 g/cm^3)、 $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5$ (7.25 g/cm^3) 等晶体都具有较高的密度和光产额。然而, 闪烁晶体制备工艺复杂, 生长周期长且成本较高, 在大规模应用中受限。与闪烁晶体相比, 闪烁玻璃制备工艺简单、成本低, 在高掺杂、大尺寸制备和光纤化方面具有明显优势。在 20 世纪 90 年代, 随着大型强子对撞机和超级超导对撞机的建成与投入使用, 高密度的闪烁玻璃需求大增, 并且由于其成本优势得到研究者的广泛关注与研究。Vankirk 等^[16]率先系统研究了 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系的玻璃形成能力, 玻璃密度最高可以达到 8.138 g/cm^3 。王其良等^[17]在此基础上制备了 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系玻璃, 密度达到 8.464 g/cm^3 , 但是在这些体系中均未见有关玻璃光产额的报道。高密度闪烁玻璃的研究范围覆盖了卤化物基质、氧化物基质及卤氧化物基质等, 玻璃形成体包括硼酸盐、硅酸盐、硼硅酸盐、锗酸盐、硼锗酸盐、钨酸盐等, 为了提高玻璃密度, 研究人员对多种重密度氧化物都进行了尝试^[18], 但由于玻璃内部结构缺陷较多, 闪烁玻璃的光产额还有待提升, 如何制备出兼具高光产额和高密度的闪烁玻璃是相关科研人员正在攻关的课题。

本文从高密度玻璃闪烁体的发光机理和基质材料选择出发, 总结了不同稀土离子掺杂的高密度闪烁玻璃的最新研究进展, 介绍了高密度闪烁玻璃存在的难点和突破点, 并对高密度闪烁玻璃未来的发展前景做出了展望。

1 高密度玻璃闪烁体的发光机理

对于高能 X 射线和 γ 射线, 高密度玻璃闪烁体

与其相互作用时, 会历经 3 个阶段: 能量吸收转化阶段、载流子迁移传输阶段和电子-空穴复合发光阶段。在能量吸收转化阶段, 根据射线的能量不同, 闪烁玻璃中的发生效应也有所不同。当射线能量较低(通常在 0.2 keV 以下)时, 主要通过光电效应将部分能量直接转移给原子内部的电子, 使其从内层轨道跃迁至外层轨道, 形成电子-空穴对。随着射线能量增加至 $0.2\sim 8 \text{ MeV}$, 通过康普顿散射, 高能光子与物质中的电子发生非弹性碰撞, 转移部分能量给电子, 生成电子-空穴对。当射线能量进一步提高至超过 8 MeV 时, 光子可以在真空中或者物质中产生正负电子对。然后进入载流子迁移传输阶段, 这些玻璃内部产生的大量电子和空穴会逐渐迁移至发光中心。最后进入电子-空穴复合发光阶段, 这些载流子在迁移的过程被玻璃中的发光中心捕获后发生辐射跃迁, 释放出光子^[19-20]。闪烁玻璃发光机理如图 1 所示。

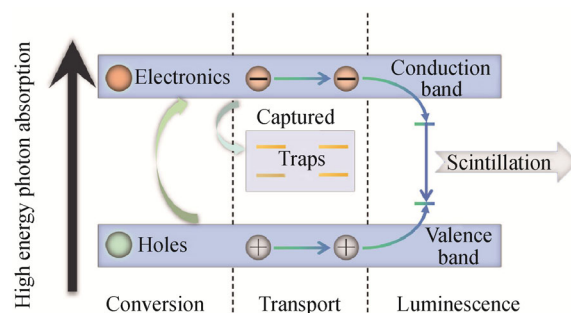


图 1 玻璃闪烁体发光机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the luminescence mechanism of glass scintillators

2 高密度玻璃闪烁体的制备方法

2.1 熔融淬火法

熔融淬火法是制备闪烁玻璃最为常用的方法。玻璃原料粉末使用电炉在铂金坩埚或刚玉坩埚中熔化, 然后将熔体倒在钢板上迅速冷却。熔融法制备玻璃周期短、操作简便, 制备出来的玻璃通常具有较高的透明度和良好的均匀性, 但是在高温下, 坩埚中的成分容易进入玻璃熔体中污染玻璃, 影响闪烁玻璃的纯度和发光性能。此外, 电炉的熔化温度通常被限制 $1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 因此也难以制备组分中含有大量高熔点化合物的闪烁玻璃^[21]。

2.2 浮区法

浮区法最初主要是用于单晶生长的方法, 但在

特殊的工艺设计下,浮区法也可以应用于玻璃合成领域。浮区法不需要传统的坩埚作为容器,避免了熔体与坩埚材料之间的化学反应和污染^[22]。此外,在装有氙灯的炉子的情况下,浮区法可以在更高的温度下熔化材料,最高可达 3 000 °C,因此该炉非常适用于对熔融温度要求较高的玻璃的研究。浮区法制备闪烁玻璃的流程一般为:原料粉末首先均匀混合,通过施加压力形成圆柱形棒,然后将得到的圆柱形棒在空气中烧制成陶瓷棒,接着将得到的陶瓷棒装入浮区炉中,陶瓷棒悬挂在椭球镜的中心进行下部熔化(图 2),最后将熔体滴在下面安装的黄铜板上冷却得到玻璃^[23–24]。

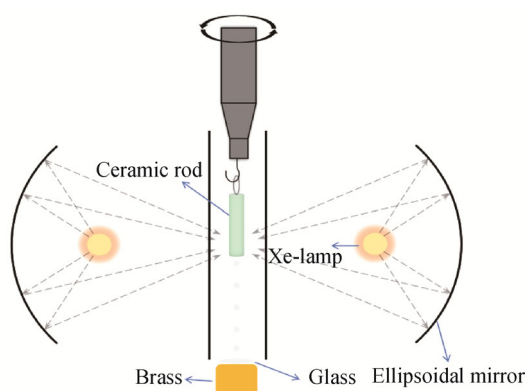


图 2 装有氙灯的浮区炉制备玻璃样品示意图^[24]

Fig. 2 Schematic drawing of the glass sample preparation using the FZ furnace equipped with Xe lamps^[24]

2.3 悬浮熔炼法

悬浮熔炼法是最新的一种快速升温、快速冷却的手段,主要用于制备高熔点玻璃。悬浮熔炼法是通过气流、声波、静电或磁场等手段克服原料本身重力影响,使其悬浮起来,然后通过激光器进行加热,熔体可以迅速冷却,进而形成无定形态。在所有悬浮方式中,气悬浮最为简单、方便,常见的气源有 O_2 、 N_2 、 Ar 等。图 3 为无容器激光悬浮炉的原理示意图,加热源为 CO_2 激光器,温度可瞬间达到 2 000 °C 以上, N_2 气流可使物料悬浮起来,同时进行快速冷却。由于熔制过程中不接触容器,避免了与容器接触可能引入的杂质和界面效应^[25–26],同时对于玻璃形成能力较弱的原料亦有可能成玻璃,加热过程还可通过红外摄像头对原料形态进行监控。此方法对于制备高熔点玻璃非常有优势,但可制备的样品尺寸受限,通常小于 3 mm。

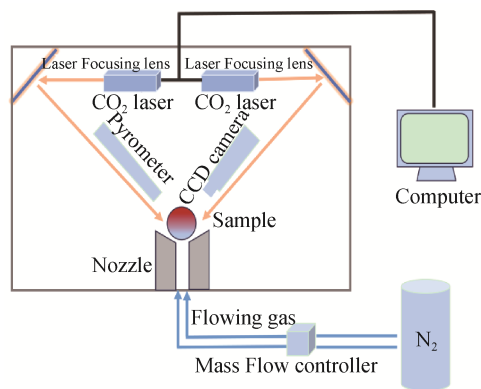


图 3 无容器激光悬浮炉原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the principle of containerless laser suspension furnace

3 高密度玻璃闪烁体研究现状

高密度的闪烁玻璃一般是通过引入具有高原子序数(Cs 、 Ba 、 Bi 、 Pb 、 La 、 Gd 和 Lu)的氧化物或卤化物来实现的,这些化合物与玻璃网络形成体(SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 WO_3 、 GeO_2 等)按照一定的摩尔比组合后可以获得高密度且光学透过性良好的闪烁玻璃材料。在高密度闪烁玻璃的研究中,发光中心的选择至关重要, Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 是最常用的掺杂离子,在吸收高能射线后能够高效地将能量转化为可见光,展现出良好的闪烁性能。除此之外, Dy^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 等稀土离子也有相关研究,它们各自具有独特的能级结构和发光特性。

3.1 Ce^{3+} 掺杂高密度玻璃闪烁体

Ce^{3+} 作为典型的稀土离子,是闪烁玻璃中应用最广泛的稀土掺杂离子之一,它的发光机制基于 $4f-5d$ 跃迁,衰减时间可以达到纳秒级别,有助于提高探测器的时间分辨率,避免探测信号之间发生干扰,是探测快速事件的理想选择^[27]。此外,随着北京环形正负电子对撞机中强子量能器设计方案中对高密度闪烁玻璃需求的提出^[28], Ce^{3+} 掺杂的高密度闪烁玻璃由于衰减时间短得到了进一步关注^[29]。

玻璃基质对 Ce^{3+} 的闪烁性能有着显著影响,一些重金属氧化物虽然可以显著提高玻璃的密度,但会抑制 Ce^{3+} 的发光。 $Jiang$ 等^[30]详细的研究了不同重元素化合物对 Ce^{3+} 掺杂闪烁玻璃性能的影响,结果表明, Ta_2O_5 、 Bi_2O_3 、 PbO 、 Yb_2O_3 、 Nb_2O_5 等氧化物对 Ce^{3+} 发光有强烈的猝灭作用; La_2O_3 、 BaO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 Gd_2O_3 、 HfO_2 、 SnO_2 等氧化物对闪烁性能有增强的效果,其制备的重金属氧化物

玻璃密度可达 5.5 g/cm^3 以上, 闪烁光输出约为 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{BGO})$ 晶体的 20%~30%。

Gd_2O_3 作为一种密度较高的稀土氧化物, 引入到玻璃组分中, 在提高玻璃密度的同时, 由于 Gd^{3+} 具有特定的能级结构, 其发射波长与 Ce^{3+} 的激发波长相匹配, 因此在两者共掺杂的体系中, 能够通过能量传递的过程将 Gd^{3+} 吸收的能量传递给 Ce^{3+} , 提高闪烁发光强度^[27, 31]。图 4 给出了 Gd^{3+} 和 Ce^{3+} 之间能量传递的示意图。许多研究者基于 Gd^{3+} 对 Ce^{3+} 发光的敏化机制制备出性能优异的高 Gd 含量闪烁玻璃。最经典的组分之一是欧洲 Novotny 等^[32-34]制备的 Ce 掺杂 $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃(DSB:Ce), 该组分已被白俄罗斯国家应用于石油勘探^[35], 他们通过在玻璃中引入 Gd 元素, 使得玻璃的密度从 3.8 g/cm^3 提升至 $4.7 \sim 5.4 \text{ g/cm}^3$, 光产额也提升到 2500 ph/MeV , 同时玻璃具有优异的耐辐照性能和制备大块玻璃样品以及拉制光纤的能力。Yang 等^[36]研究了 Ce^{3+} 活化的不同摩尔浓度重稀土金属氧化物 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 La_2O_3 的闪烁玻璃, 玻璃样品的密度在 $5.1 \sim 6.2 \text{ g/cm}^3$ 之间, 实验结果表明 Gd^{3+} 到 Ce^{3+} 的能量转移在玻璃的闪烁过程中发挥着重要作用, X 射线激发强度最高达到 BGO 的 87%, 衰减时间在 $30 \sim 40 \text{ ns}$ 之间。Tang 等^[15]制备了 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 玻璃, 密度约为 4.53 g/cm^3 。X 射线激发积分强度为 BGO 晶体的 25.5%, 能量分辨率约为 27%, 光产额大于 800 ph/MeV 。有研究人员制备了 Ce^{3+} 掺杂的高 Gd_2O_3 含量的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃, 玻璃的密度最高可达到 5 g/cm^3 , X 射线的积分强度可达到 BGO 晶体的 61%^[37-42]。

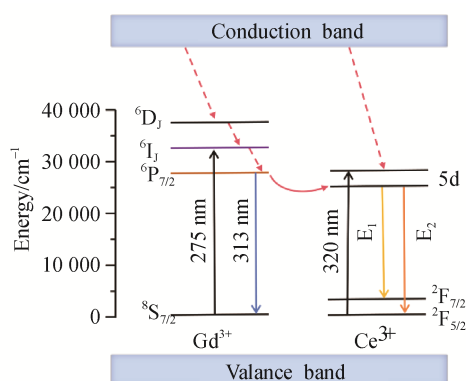


图 4 $\text{Gd}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ 能级跃迁图

Fig. 4 Energy level configuration and the electronic transition of $\text{Gd}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ co-doped material

卤化物玻璃与氧化物玻璃相比具有更低的声子

能量(通常低于 600 cm^{-1}), 且紫外和可见光区域的透过率高, 曾一度受到国内外研究者的青睐。早在 20 世纪 90 年代, Ce^{3+} 掺杂的高密度纯卤化物玻璃被接连报道^[43-46], 这些玻璃密度最大可以达到 6.9 g/cm^3 , 但都几乎不表现闪烁特性, 且纯卤化物玻璃由于机械强度差、成本高、富有毒性, 限制了其应用^[47]。在氧化物玻璃中引入部分卤化物, 不仅可以显著降低玻璃的熔融温度, 而且能优化激活剂离子的能级分布, 降低非辐射跃迁几率, 进而改善其发光效率、能量分辨率和光产额等光学性能^[43]。Struebing 等^[48]研制了一种透明的 $\text{SiO}_2\text{-LiF-GdBr}_3\text{-CeBr}_3$ 富钎卤氧化物玻璃闪烁体, 在 662 keV 的 γ 射线能量分辨率为 14%, 高 Gd 含量使闪烁体密度达到 4.4 g/cm^3 。掺入溴化物提高了玻璃的均匀性, 玻璃的光产额达到 3200 MeV^{-1} 。Chewpraditkul 等^[49]合成了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 组成的 Ce^{3+} 掺杂玻璃, Gd_2O_3 含量为 15% 的玻璃密度为 4.24 g/cm^3 , 在 662 keV 的 γ 射线能量下获得了 2050 MeV^{-1} 的高光产率和 15.8% 的能量分辨率。此后, 他们基于该体系玻璃进行了进一步研究^[50], 玻璃密度最高可到 4.83 g/cm^3 , 在 662 keV 的 γ 射线的光产额为 1590 MeV^{-1} , 图 5 为其相关的性能表征。

目前 Ce^{3+} 掺杂高密度闪烁玻璃的难点主要是玻璃的高温熔制过程中, 掺杂的激活剂离子容易被氧化, 从而对其发光性能造成不利影响。玻璃中 Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} 后, Ce^{3+} 有效掺杂含量降低。 Ce^{4+} 的特征吸收峰从紫外延伸到可见光区域, 高浓度的 Ce^{4+} 甚至会导致玻璃带有黄色甚至棕黑色, 对 Ce^{3+} 的发光产生强烈吸收, 从而对玻璃的发光产生淬灭。因此, Ce^{3+} 掺杂玻璃的制备通常需要还原气氛的条件, 使 Ce^{4+} 还原成 Ce^{3+} , 提高闪烁玻璃发光性能。研究者通过 C 粉产生 CO 形成还原气氛对 Ce 还原^[37, 51]。除此之外, 直接向玻璃原料中加入还原剂(如 Si_3N_4 、 SiC 、 AlN 、 Al 粉等)也是抑制 Ce^{3+} 被氧化的有效途径。Sun 等^[52]基于 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 玻璃体系, 通过 AlN 部分取代 Al_2O_3 , 在空气中使用高温熔融淬火法制备出了透明无色 Ce^{3+} 活化铝硼硅酸盐玻璃, 玻璃密度为 4.5 g/cm^3 , 与未掺杂 AlN 的玻璃相比, 优化后的 Ce^{3+} 活化硼硅铝闪烁玻璃的光致发光强度和辐射发光强度分别提高了 24.4 倍和 6.76 倍, 此外该课题组还研究了 Al^{3+} 对空气中制备 Ce^{3+} 活化硼硅酸盐闪烁玻璃光学性质的调节作用^[53], 以 3% (摩尔分数) 的 Si_3N_4 作为还原剂, 用 Al_2O_3 取代 BaO , 发现 Ce^{3+} 的还原效果和 X 射线激发强度随

着 Al_2O_3 含量的增加而提高, 玻璃密度在 4.7 g/cm^3 左右。Gokce 等^[54]采用不同浓度的 C、 Sb_2O_3 和 Si_3N_4 3 种还原剂对 B_2O_3 – GeO_2 – Gd_2O_3 – CeO_2 玻璃中 CeO_2 的还原性能进行了对比研究, 发现 0.166% Sb_2O_3 、0.500% Si_3N_4 、5.000%(摩尔分数)的 C 掺杂的玻璃样品发射强度分别提高了 3.2、4.1 和 4.2 倍。

一些新型的玻璃熔制方法被应用于高密度闪烁玻璃的制备中, Shiratori 等^[55]采用浮区法制备了 Lu_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 玻璃, 密度最高可达 5.69 g/cm^3 , 在 662 keV 的 γ 射线激发下光产额最高为 325 MeV^{-1} 。Zhou 等^[56]通过悬浮熔炼法制备了 Ce^{3+} 掺杂的 Lu_2O_3 – SiO_2 二元体系闪烁玻璃, 密度高达 5.82 g/cm^3 。表 1 为汇总的部分 Ce^{3+} 掺杂高密度玻璃闪烁体的密度值、衰减时间和相对 BGO 晶体的 X 射线发光强度性能。

3.2 Tb^{3+} 掺杂高密度玻璃闪烁体

Tb^{3+} 的主发射峰位于 544 nm 附近, 这个波长对应着可见光的绿光区范围, 能够与 CCD 的敏感波长 (520~580 nm) 完美匹配, Tb^{3+} 掺杂的高密度闪烁玻璃

通常比 Ce^{3+} 有更高的稳态发射强度, 但 Tb^{3+} 发光的衰减时间较长, 一般在毫秒级别, 适用于对时间分辨率要求不苛刻的场景领域中^[66], 如高能射线的远程监控、射线转换屏等领域。

研究者对于 Tb^{3+} 离子掺杂的高密度闪烁玻璃的研究主要集中在通过寻找良好的敏化剂来改善光产额上。Kobayashi 等^[67]制备了组分为 SiO_2 – B_2O_3 – P_2O_5 – Ga_2O_3 – Ln_2O_3 – Tb_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 的闪烁玻璃, 其中含 Gd_2O_3 或 Lu_2O_3 的玻璃的密度超过 6.0 g/cm^3 , Gd^{3+} 到 Tb^{3+} 存在能量转移, 含 Gd 的玻璃的光产率最大可以达到含 Y 或 Lu 玻璃的 2.5 倍, 此外还通过用 GdF_3 取代了部分重金属氧化物, 发现氟化物较低的声子能量可以有效提高玻璃的发光效率。Wu 等^[68]制备了 Ce/Tb 共掺 SiO_2 – AlF_3 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 系列玻璃, 密度最高可达 4.85 g/cm^3 , 通过对能量传递机理的研究, 证明了 Gd^{3+} 或 Ce^{3+} 可以将能量传递给 Tb^{3+} 。Sun 等^[69–74]和 Han 等^[75]制备了一系列 Tb^{3+} 掺杂的高密度闪烁玻璃, 这些玻璃密度由 5.0 g/cm^3 逐渐增大, 最高可以到达 7.15 g/cm^3 , X 射

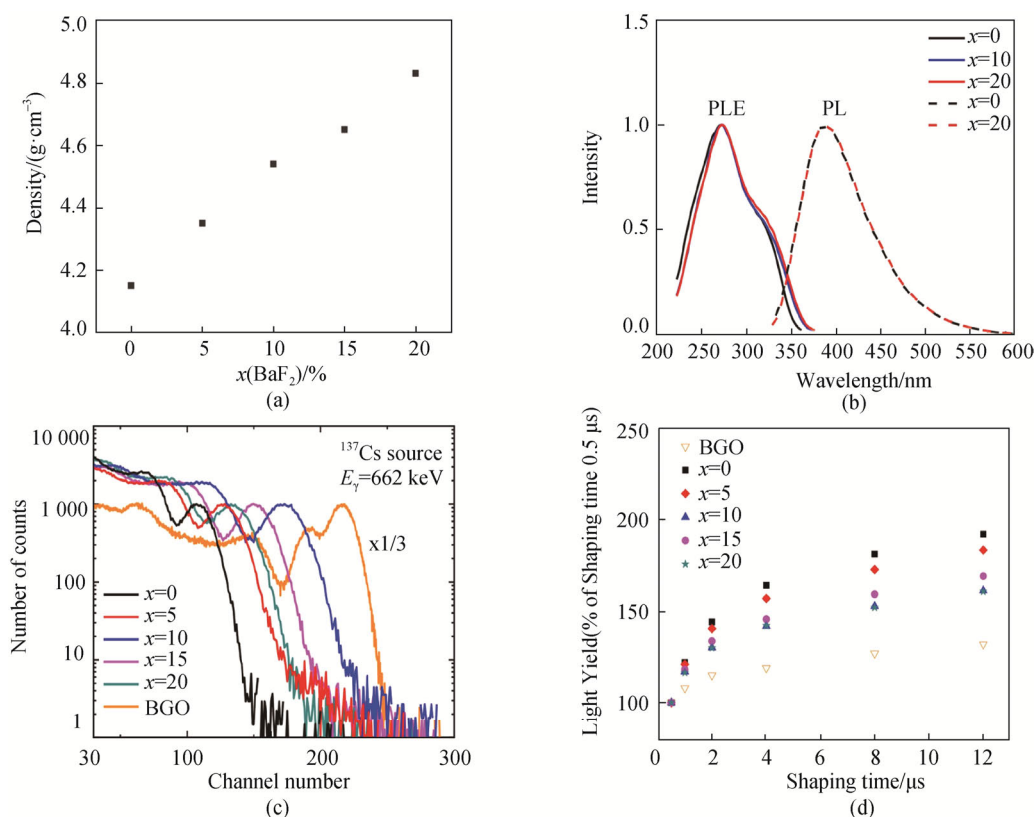


图 5 Ce^{3+} 掺杂的 SiO_2 – BaF_2 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 高密度闪烁玻璃相关性能^[50]。(a) 玻璃样品的密度与 BaF_2 含量的函数关系; (b) 样品的激发光谱和发射光谱; (c) 玻璃样品和 BGO 晶体在 662 keV 的 γ 射线下的脉冲高度谱; (d) 玻璃样品和 BGO 晶体的 γ 光产额在 $0.5 \mu\text{s}$ 归一化下对放大器整形时间的依赖性

Fig. 5 The properties of Ce^{3+} doped SiO_2 – BaF_2 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 scintillating glasses^[50]. (a) Density of the glass samples as a function of $\text{BaF}_2(x)$ content. (b) PLE and PL spectra of the selected glass samples. (c) Pulse height spectra of 662 keV γ rays measured for glass samples and BGO crystal. (d) LY_γ dependence on amplifier shaping time normalized at $0.5 \mu\text{s}$ for the glass samples and BGO crystal.

线积分强度最大可以达到商用 BGO 晶体的 41.38%，在此基础上，他们研究了 Dy^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺的硅酸盐玻璃的发光性能，研究得出 Dy^{3+} 以非辐射共振传递的形式把能量有效的传递给 Tb^{3+} ， Tb^{3+} 发光的性能得到明显提高。此外，文献[76–77]报道了 Sb^{3+} 、 La^{3+} 和 Bi^{3+} 等离子对 Tb^{3+} 发光也有一定的促进作用。

Tb^{3+} 也存在被氧化成 Tb^{4+} 从而导致玻璃发光效

率下降的问题，Wen 等^[78]将 Al 粉作为还原剂引入到硼锗酸盐玻璃中，玻璃的内量子效率从 18.8% 提高到 56.3%。与 BGO 闪烁晶体相比，玻璃的 X 射线激发发光综合强度从 29.8% 提高到 46.6%，密度约为 5.52 g/cm^3 。表 2 汇总了部分 Tb^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的密度值、衰减时间和相对 BGO 晶体的 X 射线发光强度性能。

表 1 Ce^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的密度值、衰减时间和相对 BGO 晶体的 X 射线发光强度性能

Table 1 Density, decay time and X-ray excited luminescence intensity(XEL) of Ce^{3+} doped scintillating glass

Glass composition (mole fraction)	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Decay time/ns	XEL(of BGO)/%	Referencces
20% SiO_2 –28% B_2O_3 –15% BaF_2 –20% Lu_2O_3 –15% Gd_2O_3 –2% CeF_3	6.20	33.70	86	[36]
SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 – GdF_3 – CeO_2	5.83		58.32	[57]
GeO_2 – Gd_2O_3 – BaO – Ce_2O_3	5.75	70–90	23.0	[58]
30% Lu_2O_3 –20% Al_2O_3 –50% SiO_2 –1% CeO_2	5.69	39.30		[55]
25% B_2O_3 –40% GeO_2 –34% Gd_2O_3 –1% CeO_2	5.64	23.34		[59]
B_2O_3 – SiO_2 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 – Ce_2O_3	5.51		25.0	[60]
B_2O_3 – SiO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 – BaO – Ce_2O_3	5.41	60–70	13.0	[61]
SiO_2 – B_2O_3 – Gd_2O_3 – BaO – Ce_2O_3	5.40	60–80	13.0	[62]
30% B_2O_3 –5% SiO_2 –20% SiC –10% Al_2O_3 –34% Gd_2O_3 –1% CeF_3	4.97	28.66	14.0	[63]
SiO_2 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 – Lu_2O_3 – CeO_2	4.90	45.70	19.0	[39]
SiO_2 – Al_2O_3 – BaF_2 – Gd_2O_3 – CeO_2	4.89	25.00	32.0	[49]
30% B_2O_3 –40% GeO_2 –29.5% Gd_2O_3 –0.5% CeO_2	4.82	20.40		[54]
SiO_2 – B_2O_3 – Al_2O_3 – Gd_2O_3 – CeO_2	4.70	28.30	30.0	[51]
30% B_2O_3 –22% SiO_2 –10% Al_2O_3 –34% Gd_2O_3 –1% CeF_3 –3% Si_3N_4	4.65	32.40	17.2	[53]
30% B_2O_3 –25% SiO_2 –15% Al_2O_3 –29% Gd_2O_3 –1% Ce_2O_3	4.53		25.5	[15]
30% B_2O_3 –25% SiO_2 –10.5% Al_2O_3 –4.5% Al_2N_2 –29% Gd_2O_3 –1% CeO_2	4.52	40.90	17.60	[52]
33.4% SiO_2 –33.3% LiF –29.3% GdBr_3 –4.0% CeBr_3	4.42	230		[48]
25% Gd_2O_3 –64.9% B_2O_3 –10% AlF_3 –0.1% CeF_3	4.30	24.52	5.22	[64]
20% Gd_2O_3 –20% Al_2O_3 –60% SiO_2 –1.1% CeO_2	4.20		23.86	[65]
25% Gd_2O_3 –10% CaO –10% SiO_2 –53% B_2O_3 –2% CeF_3	4.15			[38]

表 2 部分 Tb^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的密度值、衰减时间和相对 BGO 晶体的 X 射线发光强度性能

Table 2 Density, decay time and XEL of Tb^{3+} doped scintillating glass

Glass composition (mole fraction)	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Decay time/ms	XEL(of BGO)/%	Ref.
15% B_2O_3 –20% GeO_2 –10% TeO_2 –15% GdF_3 –33% Lu_2O_3 –7% Tb_2O_3	7.15	1.776	33.71	[73]
25% B_2O_3 –20% GeO_2 –6% BaF_2 –9% GdF_3 –10% Gd_2O_3 –24% Lu_2O_3 –6% Tb_2O_3	6.61	29.53	26.9	[71]
15% SiO_2 –25% B_2O_3 –5% P_2O_5 –15% Ga_2O_3 –38% Lu_2O_3 –2% Tb_2O_3	6.56		11	[67]
25% B_2O_3 –20% GeO_2 –10% Gd_2O_3 –9% GdF_3 –6% BaF_2 –27% Lu_2O_3 –3% Tb_2O_3	6.5	1.70		[72]
64% TeO_2 –20% WO_3 –12% Lu_2O_3 –4% Tb_2O_3	6.49	0.551		[74]
20% B_2O_3 –40% GeO_2 –20% Lu_2O_3 –5% La_2O_3 –14% BaF_2 –1% TbF_3	6.086	1.869		[79]
15% SiO_2 –25% B_2O_3 –5% P_2O_5 –15% Ga_2O_3 –38% Gd_2O_3 –2% Tb_2O_3	5.96		27	[67]
25% B_2O_3 –40% GeO_2 –28% Gd_2O_3 –7% Tb_2O_3	5.7	1.76	30.2	[70]
25% B_2O_3 –40% GeO_2 –25% Gd_2O_3 –6% La_2O_3 –4% Tb_4O_7 –0.1%Al	5.52	1.86	46.6	[78]
50% GeO_2 –25% B_2O_3 –23% Gd_2O_3 –2% Tb_2O_3	5.18			[80]
B_2O_3 – GeO_2 – TeO_2 – Gd_2O_3 – GdF_3 –13% Lu_2O_3 –7% Tb_4O_7	5.1		41.38	[75]
B_2O_3 – GeO_2 – TeO_2 – Gd_2O_3 – GdF_3 –15% Lu_2O_3 –4% Tb_4O_7 –1% Dy_2O_3	5.1		38.73	[75]
28.87% B_2O_3 –8.25% GeO_2 –45.27% TeO_2 –10% Gd_2O_3 –7.5% Tb_2O_3	5.05	1.328	9.10	[81]
40% B_2O_3 –30% GeO_2 –29% Gd_2O_3 –1% Tb_4O_7	5.05			[69]
50% GeO_2 –25% B_2O_3 –21% La_2O_3 –4% Tb_2O_3	4.81			[80]
15% SiO_2 –25% B_2O_3 –5% P_2O_5 –15% Ga_2O_3 –38% Y_2O_3 –2% Tb_2O_3	4.52		12	[67]

3.3 Eu^{3+} 掺杂高密度玻璃闪烁体

Eu^{3+} 的主发光峰位于 615 nm 附近, 对应着可见光的红光区域, 与商用硅光电二极管灵敏度匹配性好。 Eu^{3+} 因其超敏感线状发射($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0, 1, 2, 3, 4}$)被认为是 X 射线探测材料中一种有效激活剂, 但是由于其衰减时间在毫秒级别, 通常应用于慢性事件的探测^[82]。实现高效能量传递和寻找高密度新体系是 Eu^{3+} 掺杂高密度玻璃闪烁体的重要研究内容。

离子间的能量传递同样是研究 Eu^{3+} 掺杂的高密度闪烁玻璃重要的切入点。Fu 等^[83]研究了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--AlF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Y, La, Gd, Lu}$) 闪烁玻璃, 研究发现, 由于 $\text{Gd}^{3+}\text{--Eu}^{3+}$ 之间存在能量传递, 含 Gd 的玻璃发光强度最强, 且此时玻璃的密度达到 6.1 g/cm^3 。Wantana 等^[84]制备了掺杂不同浓度 Eu^{3+} 的 $\text{WO}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 含有 WO_3 的玻璃表现出超过 6.0 g/cm^3 的高密度, 在紫外、可见光和 X 射线等不同类型的激发下, Eu^{3+} 在 613 nm 附近产生强烈的红橙色发射光。 $\text{Gd}^{3+}\text{--Eu}^{3+}$ 能量转移对于 275 nm 激发下的强红橙色发射具有重要作用。Sun 等^[85]合成了组分为 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--GdF}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ 闪烁玻璃, 密度为 6.4 g/cm^3 , 成功地实现了 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的 100% 能量传递。Sun 等^[86]还在 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--GdF}_3\text{--BaF}_2\text{--Lu}_2\text{O}_3$ 玻璃中引入 Tb^{3+} , 发现 Tb^{3+} 的引入显著提高了玻璃在 X 射线激发下的发光性能, 这也是因为 Tb^{3+} 有效地敏化了 Eu^{3+} 的发射强度, 并且从 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量转移效率随着 Eu^{3+} 浓度的增加而增加。

碲酸盐玻璃具有有效原子序数、高活性离子溶解能力、高密度和化学稳定性好等优点, 并且其声子能量($700\sim 800\text{ cm}^{-1}$)低于传统的氧化物玻璃, 有

利于抑制非辐射衰变过程, 是高密度闪烁玻璃的潜在基质。近年来, Eu^{3+} 掺杂的碲酸盐玻璃被陆续报道。Zhao 等^[82]制备了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{TeO--ZnO--Lu}_2\text{O}_3$ 闪烁玻璃, 玻璃的密度在 $5.89\sim 6.05\text{ g/cm}^3$ 之间, 在 393 nm 紫外光和 X 射线激发下表现出强烈的红色发射, 其中 Eu_2O_3 的最佳掺杂浓度为 6% (摩尔分数, 下同), 玻璃的最大积分强度约为 BGO 晶体的 6%。Deng 等^[87]制备了 Eu^{3+} 掺杂的组分为 $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3$ 的玻璃, 由于 Eu^{3+} 掺杂的碲酸盐玻璃中富含 WO_3 和 Lu_2O_3 , 玻璃密度高达 6.52 g/cm^3 , 寿命约为 0.725 ms, 在 X 射线照射下产生 613 nm 的红光, 可作为新型光学玻璃的潜在闪烁应用。表 3 为汇总的部分 Eu^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的密度值、衰减时间和相对 BGO 晶体的 X 射线发光强度性能。

3.4 其它稀土离子掺杂的高密度闪烁玻璃

除上述几种体系外, 研究人员还对 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Er^{3+} 等几种离子掺杂的闪烁玻璃开展了研究。 Pr^{3+} 的荧光寿命在微秒水平, 这是闪烁体对快速事件检测的响应时间的上限。 Pr^{3+} 作为一种变价离子, 可以吸收电离辐射产生电子和空穴, 减少玻璃中色心的产生, 从而提高玻璃的辐射抗性。Chen 等^[93]制备了 Pr^{3+} 掺杂的高密度铬酸盐玻璃, 高含量的 Lu_2O_3 和 Gd_2O_3 使得玻璃密度超过 6 g/cm^3 。通过引入 BaF_2 代替 B_2O_3 , 可以使闪烁玻璃具有较低的声子能量(810 cm^{-1}), 该玻璃在 X 射线激发下表现出蓝光和绿光发射, 在 X 射线照射 2 h 的过程中表现出良好的抗辐射性能, 蓝色荧光寿命在 $9.15\sim 12.59\text{ }\mu\text{s}$ 之间, 在快速事件的 X 射线探测领域是一种潜在的闪烁材料。

表 3 Eu^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的密度值、衰减时间和相对 BGO 晶体的 X 射线发光强度性能

Table 3 Density, decay time and XEL of Eu^{3+} doped scintillating glass

Glass composition(mole fraction)	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Decay time /ms	XEL(of BGO)/%	Reference
35% $\text{GeO}_2\text{--}15\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}10\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}18\%\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}22\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}4\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.6	1.430		[88]
64% $\text{TeO}_2\text{--}20\%\text{WO}_3\text{--}6\%\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}10\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.35	0.725		[87]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--}37\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}12\%\text{GdF}_3\text{--}3\%\text{BaF}_2\text{--}3\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.26	1.580		[89]
35% $\text{SiO}_2\text{--}15\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}30\%\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{AlF}_3\text{--}0.2\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.1	1.5		[83]
42.5% $\text{WO}_3\text{--}27.5\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}29\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}1\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	6.08	0.927	8.87	[84]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--BaF}_2\text{--}10\%\text{LaF}_3\text{--}27\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}10\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.94	1.482	4	[90]
70% $\text{TeO--}20\%\text{ZnO--}2\%\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}8\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.89	1.03	6	[82]
30% $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}40\%\text{GeO}_2\text{--}29\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}1\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.43			[69]
35% $\text{SiO}_2\text{--}15\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}30\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{AlF}_3\text{--}0.2\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	5.3	1.5	10	[83]
35% $\text{SiO}_2\text{--}15\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}30\%\text{La}_2\text{O}_3\text{--}20\%\text{AlF}_3\text{--}0.2\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	4.7	1.5		[83]
25% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}68\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}7\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	4.37	1.662	18	[91]
10% $\text{CaO--}25\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}10\%\text{SiO}_2\text{--}54.7\%\text{B}_2\text{O}_3\text{--}0.3\%\text{Eu}_2\text{O}_3$	4.09	1.731	13	[92]

Dy^{3+} 具有一系列丰富的能级结构, 发射波长通常位于蓝光至红光范围内, 其 4f 电子层的电子跃迁, 导致其在吸收和发射光谱上有独特的特性。Mugoni 等^[94]制备了 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃, 玻璃密度最大为 6.67 g/cm^3 。

Sm^{3+} 在 600 nm 左右具有橙色发射, 衰变时间为毫秒^[95-96], 这种发光特性不仅适用于灯、LED、激光器件, 甚至还适用于辐射成像系统中使用的集成模式闪烁探测器。Wantana 等^[97]制备了 $\text{Sm:WGB} (\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3)$ 玻璃, 密度高达 6.18 g/cm^3 , 玻璃在吸收紫外、可见和近红外区均有发光, 光致发

光衰减时间为毫秒级, 接近于辐射致发光的慢衰减时间分量。

Er^{3+} 的 4f-4f 跃迁使其在约 552 nm 处的发射光具有微秒级的衰减时间, 在不需要极高时间分辨率的 X 射线 CT(计算机断层扫描)集成型探测器中具有潜在的应用价值。Liu 等^[98]制备了 Er^{3+} 掺杂 $\text{GeO}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 高密度锆酸盐玻璃, 密度在 $5.90\sim 6.07 \text{ g/cm}^3$ 之间, 在 378 nm 和 X 射线的激发下, Er^{3+} 在 552 nm 附近观察到强烈的绿光发射, 寿命在 $20.88\sim 96.47 \mu\text{s}$ 范围内。表 4 列举了部分稀土离子掺杂的玻璃闪烁体的密度值、衰减时间性能。

表 4 Pr^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的密度值、衰减时间性能。
Table 4 Density and decay time of Pr^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} and Er^{3+} doped scintillating glass

Glass composition (mole fraction)	Doped ion	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Decay time/ μs	Reference
20%BaO-40%Bi ₂ O ₃ -40%B ₂ O ₃ -Dy ₂ O ₃	Dy ³⁺	6.67		[94]
42.5%WO ₃ -27.5%Gd ₂ O ₃ -29%B ₂ O ₃ -1%Sm ₂ O ₃	Sm ³⁺	6.18	414	[97]
50%GeO ₂ -10%BaO-10%Al ₂ O ₃ -15%Lu ₂ O ₃ -11%La ₂ O ₃ -4%Er ₂ O ₃	Er ³⁺	6.07	20.88	[98]
50%GeO ₂ -14%BaF ₂ -18%Lu ₂ O ₃ -8%Gd ₂ O ₃ -5%BaO-5%Ga ₂ O ₃ -0.5%Pr ₆ O ₁₁	Pr ³⁺	6.06	9.15	[93]

以上的研究表明, 目前高密度闪烁玻璃的研究主要集在 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 3 种发光中心掺杂离子, 对于 Ce^{3+} 掺杂的高密度闪烁玻璃, 密度超过 5 g/cm^3 并不常见, 而对于 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 等掺杂离子, 玻璃的密度可以轻松达到 6 g/cm^3 。这是由于一些玻璃组分会对 Ce^{3+} 发光产生不利影响, 甚至发生猝灭, 因此 Ce^{3+} 对玻璃组分选择非常苛刻。除此之外, Ce^{3+} 掺杂的闪烁玻璃还需在还原气氛下熔制, 提升其闪烁发光性能。 Gd^{3+} 由于其能级结构特性, 对 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 都有能量传递, 且 Gd_2O_3 密度较高, 引入到玻璃组分中, 在提高玻璃密度的同时, 可作为高密度玻璃组分引入, 提高闪烁发光强度。目前对高密度闪烁玻璃性能的优化主要集中在玻璃基质优化、离子敏化、氧化还原、氟化物取代等方式。

4 总结与展望

对于高能 X 射线和 γ 射线, 穿透力强, 长时间接触会对人体造成不可逆的伤害, 因此对其进行探测极为重要。高密度玻璃闪烁体由于组分连续可调、制备工艺简单、成本低、可大尺寸制备等优势, 近年来受到研究者的广泛关注。然而, 闪烁玻璃依旧很难兼具高密度与高光产额, 原因主要是在高密度闪烁玻璃中, 重金属离子的引入虽然提高了玻璃的密度, 但可能导致非辐射跃迁通道增加, 阻碍了能量从基质到发光中心的传递。同时密度的提高会使光的吸收和散射增加, 减少了到达发光中心的有效

激发光量。此外, 高密度基质可能导致稀土离子周围的局部环境变得复杂, 影响其能级结构。

为了制备出既能满足高密度要求又具有高光产额的闪烁玻璃, 可以从以下几个方面入手: 1) 采用 H_2 、 CO 等还原气氛或加入还原剂, 可以在熔融过程中有效控制发光离子(Ce^{3+} 、 Tb^{3+})的价态, 避免高价态离子的形成; 2) 使用氟化物代替部分氧化物, 不仅能够降低材料的熔点, 还能通过改变玻璃的带隙结构, 提高光输出; 3) 利用离子间的能量传递可以有效提升玻璃的光产额; 4) 使用高纯度原料并优化熔制、退火等工艺步骤, 可以减少玻璃中的杂质和缺陷, 提高基质的透明度和均匀性, 从而减少非辐射跃迁, 增强发光性能; 5) 通过控制冷却速率或后续的热处理, 诱导玻璃形成微晶结构, 可以优化能量传递路径, 减少散射损耗, 进一步提高发光效率。

通过不断优化玻璃组分与制备工艺, 以兼顾实现闪烁玻璃的高密度、高光产、低成本是未来研究重点。随着大科学装置、医学成像、环境监测、核工业等领域的发展, 稀土离子掺杂的高密度闪烁玻璃由于其优异性能必定会得到更多关注。

参考文献:

- [1] 李鑫, 张健, 罗思媛, 等. 用于 X 射线成像的铽离子掺杂硅酸盐微晶玻璃[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(8): 2502-2508.
LI Xin, ZHANG Jian, LUO Siyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(8): 2502-2508.
- [2] YANAGIDA T. Inorganic scintillating materials and scintillation

- detectors[J]. *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci*, 2018, 94(2): 75–97.
- [3] 朱丹阳, 蔡金伶, BEITLEROVA Alena, 等. Ce 掺杂浓度对 Ce,Ca:Lu₃Al₅O₁₂ 陶瓷闪烁性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(3): 755–764.
- ZHU Danyang, CAI Jinling, BEITLEROVA Alena, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(3): 755–764.
- [4] FUJITA T, KATAOKA J, KISHIMOTO A, et al. Development of prototype PET scanner using dual-sided readout DOI-PET modules[J]. *J Inst*, 2014, 9(12): P12015.
- [5] GLODO J, WANG Y M, SHAWGO R, et al. New developments in scintillators for security applications[C]//24th international conference on the application of accelerators in research and industry (CAARI). Fort Worth, TX. 2016: 285–290.
- [6] IDOETA R, HERRANZ M, ALEGRÍA N, et al. Possibilities of the use of CeBr₃ scintillation detectors for the measurement of the content of radionuclides in samples for environmental monitoring[J]. *Appl Radiat Isot*, 2021, 176: 109881.
- [7] LIN Z Y, LV S C, YANG Z M, et al. Structured scintillators for efficient radiation detection[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(2): e2102439.
- [8] 孙志成, 冯桂青, 王帅华, 等. 钨掺杂 Gd₂Zr₂O₇ 透明陶瓷的制备及闪烁性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(3): 746–754.
- SUN Zhicheng, FENG Guiqing, WANG Shuaihua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(3): 746–754.
- [9] 杜永笑, 罗朝华, 孙靖涵, 等. 热水浴还原法制备 Gd₂O₃:Pr 闪烁陶瓷及性能优化[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(3): 812–819.
- DU Yongxiao, LUO Chaohua, SUN Jinghan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(3): 812–819.
- [10] MCGREGOR D S. Materials for gamma-ray spectrometers: Inorganic scintillators[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2018, 48: 245–277.
- [11] MOSZYŃSKI M. Inorganic scintillation detectors in γ -ray spectrometry[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 2003, 505(1–2): 101–110.
- [12] 陈宇洋, 毕愿, 朱丹阳, 等. 不同掺杂量 Eu_xLu_{1.4-x}Gd_{0.6}O₃ 透明陶瓷的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(3): 828–835.
- CHEN Yuyang, BI Yuan, ZHU Danyang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(3): 828–835.
- [13] HU P, WANG Y, DU D, et al. GSHCAL at future e⁺e⁻Higgs factories[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A-Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2024, doi: 1059:168944.
- [14] 吕时超, 周时凤, 唐俊州, 等. 玻璃闪烁体的研究进展[J]. *光子学报*, 2019, 48(11): 1148011.
- LV Shichao, ZHOU Shifeng, TANG Junzhou, et al. *Acta Photon Sin*, 2019, 48(11): 1148011.
- [15] TANG G, HUA Z H, QIAN S, et al. Optical and scintillation properties of aluminoborosilicate glass[J]. *Opt Mater*, 2022, 130: 112585.
- [16] VAN KIRK S E, MARTIN S W. Preparation and characterization of high-density PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(4): 1028–1031.
- [17] 王其良, 唐膺, 丁子上. PbO-Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系重金属氧化物玻璃的结构与光学性[J]. *无机材料学报*, 1996, 11(2): 219–224.
- WANG Qiliang, TANG Ying, DING Zishang. *J Inorg Mater*, 1996, 11(2): 219–224.
- [18] 陈国荣, 杜永娟. 新型高密度闪烁玻璃研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2000, (5): 48–51.
- CHEN Guorong, DU Yongjuan. *Bull Chin Ceramic Soc (in Chinese)*, 2000, (5): 48–51.
- [19] HE M, ZHANG Z H, CHEN X L, et al. Luminescence mechanism study of a potential scintillation crystal YBa₃B₉O₁₈ [J]. *Int J Mod Phys B*, 2011, 25(12): 1637–1644.
- [20] 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.
- [21] YANAGIDA T. Study of rare-earth-doped scintillators[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(11): 1987–1992.
- [22] TATSUMISAGO M, MINAMI T, TANAKA M. Rapid quenching technique using thermal-image furnace for glass preparation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(7): 97–98.
- [23] NAKAUCHI D, OKADA G, KAWAGUCHI N, et al. Scintillation properties of RE₂Hf₂O₇ (RE = La, Gd, Lu) single crystals prepared by xenon arc floating zone furnace[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57(10): 100307.
- [24] SHIRATORI D, NAKAUCHI D, FUKUSHIMA H, et al. Photoluminescence and scintillation properties of Ce-doped Barium silicate glasses synthesized by the FZ method[J]. *Opt Mater*, 2020, 105: 109895.
- [25] SHEA J J. Smithells metal reference book, 8th ed [J]. *IEEE Electr Insul Mag*, 2005, 21(2): 56.
- [26] BENMORE C J, WEBER J K R. Aerodynamic levitation, supercooled liquids and glass formation[J]. *Adv Phys X*, 2017, 2(3): 717–736.
- [27] ZAMAN F, ROOH G, SRISITTIPOKAKUN N, et al. Scintillation and luminescence characteristics of Ce³⁺-doped in Li₂O-Gd₂O₃-BaO-B₂O₃ scintillating glasses[J]. *Radiat Phys Chem*, 2017, 130: 158–163.
- [28] LI L, SHAN Q, JIA W, et al. Optimization of the CEPC-AHCAL scintillator detector cells[J]. *J Inst*, 2021, 16(3): P03001.
- [29] 华哲浩, 隋泽萱, 钱森, 等. Ce³⁺掺杂闪烁玻璃的研究进展[J]. *光电工程*, 2023, 50(5): 220247.
- HUA Zhehao, SUI Zexuan, QIAN Sen, et al. *Opto Electron Eng*, 2023, 50(5): 220247.
- [30] 姜淳. 高发射截面掺镱激光玻璃和高密度掺铈玻璃闪烁体的研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 1999.
- JIANG Chun. Study on high emission cross-section Yb-doped laser glass and high density Ce-doped glass scintillator[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 1999.
- [31] SUN X Y, GAO P, WU S, et al. Luminescent properties and energy transfer of Ce³⁺-activated Li₂O-B₂O₃-Gd₂O₃ scintillating glasses under VUV-UV and X-ray excitation[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2015, 350: 36–40.
- [32] NOVOTNY R W, BRINKMANN K T, BORISEVICH A, et al. Study of the new glass and glass ceramic stoichiometric and Gd³⁺-loaded BaO*2SiO₂ (DSB:Ce) scintillation material for future calorimetry[C]//17th international conference on calorimetry in particle physics (CALOR). Daegu, SOUTH KOREA. 2016: 012034.
- [33] NOVOTNY R W, BRINKMANN K T, DORMENEV V, et al. Performance of DSB—a new glass and glass ceramic as scintillation material for future calorimetry[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2019, 1162: 012023.
- [34] NOVOTNY R W, BRINKMANN K T, BORISEVICH A, et al. Study of the new glass and glass ceramic stoichiometric and Gd³⁺-loaded BaO*2SiO₂(DSB: Ce) scintillation material for future calorimetry[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2017, 928: 012034.
- [35] AUFRAY E, AKCHURIN N, BENAGLIA A, et al. DSB: Ce³⁺scintillation glass for future[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2015, 587: 012062.

- [36] WANG Q, YANG B, ZHANG Y P, et al. High light yield Ce^{3+} -doped dense scintillating glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 581: 801–804.
- [37] LIU L W, ZHOU Q L, SHAO C Y, et al. Scintillation properties of Ce^{3+} doped $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ glass[J]. *Acta Phys Sin*, 2015, 64(16): 167802.
- [38] RAJARAMAKRISHNA R, KAEWJAENG S, KAEWKHAO J, et al. Investigation of XANES study and energy transport phenomenon of Gd^{3+} to Ce^{3+} in $\text{CaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Opt Mater*, 2020, 102: 109826.
- [39] LIU L W, SHAO C Y, ZHANG Y, et al. Scintillation properties and X-ray irradiation hardness of Ce^{3+} -doped Gd_2O_3 -based scintillation glass[J]. *J Lumin*, 2016, 176: 1–5.
- [40] LERTLOYpanyachai P, PATTANABOONMEE N, CHEWPRADITKUL W, et al. Luminescence and scintillation response of Ce^{3+} -doped oxide glasses with high Gd_2O_3 content[J]. *Key Eng Mater*, 2016, 675–676: 434–437.
- [41] BOSZE E J, HIRATA G A, SHEA-ROHWER L E, et al. Improving the efficiency of a blue-emitting phosphor by an energy transfer from Gd^{3+} to Ce^{3+} [J]. *J Lumin*, 2003, 104(1–2): 47–54.
- [42] YAO Y X, LIU L W, ZHANG Y, et al. Optical properties of Ce^{3+} doped fluorophosphates scintillation glasses[J]. *Opt Mater*, 2016, 51: 94–97.
- [43] DAFINEI I, AUFRAY E, LECOQ P, et al. Heavy fluoride glasses as an alternative to crystals in high energy physics calorimetry[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1994, 348(1): 217–221.
- [44] ZOU W C, MARTIN S W, SCHWELLENBACH D, et al. New high-density fluoride glasses doped with CeF_3 [J]. *J Non Cryst Solids*, 1995, 184: 84–92.
- [45] AUFRAY E, BOUTTET D, DAFINEI I, et al. Cerium doped heavy metal fluoride glasses, a possible alternative for electromagnetic calorimetry[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 1996, 380(3): 524–536.
- [46] SHAUKAT S F, MCKINLAY K J, FLOWER P S, et al. Optical and physical characteristics of HBLAN fluoride glasses containing cerium[J]. *J Non Cryst Solids*, 1999, 244(2–3): 197–204.
- [47] ITO G, KIMURA H, SHIRATORI D, et al. Optical and scintillation properties of Ce-doped $20\text{CsCl--}20\text{BaCl}_2\text{--}60\text{ZnCl}_2$ glasses[J]. *Optik*, 2021, 226: 165825.
- [48] STRUEBING C, BECKERT M B, NADLER J H, et al. Optimization of a gadolinium-rich oxyhalide glass scintillator for gamma ray spectroscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(3): 1116–1121.
- [49] CHEWPRADITKUL W, PATTANABOONMEE N, YAWAI N, et al. Luminescence and scintillation properties of Ce^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaF}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Opt Mater*, 2019, 98: 109468.
- [50] LERTLOYpanyachai P, CHEWPRADITKUL W, PATTANABOONMEE N, et al. Luminescence and light yield of Ce^{3+} -doped $(60-x)\text{SiO}_2\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Gd}_2\text{O}_3$ scintillation glasses: The effect of BaF_2 admixture[J]. *Optik*, 2023, 289: 171272.
- [51] CHEWPRADITKUL W, HE X, CHEN D, et al. Luminescence and scintillation of Ce^{3+} -doped oxide glass with high Gd_2O_3 concentration[J]. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208(12): 2830–2832.
- [52] SUN X Y, LIU X J, XIAO Z H, et al. Enhancement of emission intensity in Ce^{3+} -activated aluminoborosilicate scintillating glass synthesized in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(2): 768–772.
- [53] SUN X Y, XIAO Z H, WU Y T, et al. Role of Al^{3+} on tuning optical properties of Ce^{3+} -activated borosilicate scintillating glasses prepared in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4480–4485.
- [54] GÖKÇE M, BURGAZ G, GÖKÇE A G. Cerium doped glasses containing reducing agent for enhanced luminescence[J]. *J Lumin*, 2020, 222: 117175.
- [55] SHIRATORI D, NAKAUCHI D, KATO T, et al. Radiation-induced scintillation properties of Ce-doped lutetium aluminosilicate glasses doped with cerium prepared by using a xenon image furnace[J]. *J Non Cryst Solids*, 2023, 607: 122227.
- [56] 史振国. 高密度和快衰减多组分闪烁玻璃及光纤的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- SHI Zhenguo. Study on multi-component scintillation glass and optical fiber with high density and fast attenuation (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [57] LI W C, CHEN D P, HU L L, et al. Scintillation and photoluminescence performance of Ce^{3+} -doped high gadolinium oxyfluoride glass for circular electron-positron collider (CEPC)[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(11): 19814–19821.
- [58] JIANG C, ZENG Q J, GAN F X. Scintillation properties of cerium-doped germanate glass[C]//Conference on hard X-ray, gamma-ray, and neutron detector physics. SAN DIEGO, CA. 2000: 309–315.
- [59] SUN X Y, YE Z P, WU Y T, et al. A simple and highly efficient method for synthesis of Ce^{3+} -activated borogermanate scintillating glasses in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3388–3391.
- [60] JIANG C, ZHANG J Z, GAN F X. Scintillating luminescence of cerium-doped dense oxide glass[C]//Conference on hard X-ray, gamma-ray, and neutron detector physics. DENVER, CO. 1999: 462–469.
- [61] JIANG C, ZENG Q J, GAN F X. New scintillator: Cerium-doped dense oxide glass[C]//7th photonics for space environments conference (PSE VII). SAN DIEGO, CA. 2000: 329–335.
- [62] JIANG C, DENG P Z, ZHANG J Z, et al. Radioluminescence of Ce^{3+} -doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ glass[J]. *Phys Lett A*, 2004, 323(3–4): 323–328.
- [63] SUN X Y, XIAO Z H, WU Y T, et al. Fast Ce^{3+} -activated borosilicate glass scintillators prepared in air atmosphere[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(3): 3401–3404.
- [64] BOONTUENG P, RITJOHO N, WANTANA N, et al. Fast scintillating Ce^{3+} doped gadolinium aluminum fluoroborate glass for calorimetry in proton CT prototype: A preliminary work[J]. *Radiat Meas*, 2023, 163: 106937.
- [65] WU T, HUA Z H, TANG G, et al. Enhanced photoluminescence quantum yield of Ce^{3+} -doped aluminum–silicate glasses for scintillation application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(1): 476–487.
- [66] ZHAO J T, HUANG L H, ZHAO S L, et al. Enhanced luminescence in Tb^{3+} -doped germanate glass ceramic scintillators containing CaF_2 nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 1720–1725.
- [67] FU J, KOBAYASHI M, PARKER J M. Terbium-activated heavy scintillating glasses[J]. *J Lumin*, 2008, 128(1): 99–104.
- [68] WU Y H, CHEN D Y, LI Y, et al. Scintillation properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Co-doped oxyfluoride aluminosilicate glass for exploration of X-ray imaging[J]. *J Lumin*, 2022, 245: 118762.
- [69] SUN X Y, JIANG D G, WANG W F, et al. Luminescence properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ scintillating glass doped with rare-earth and transition-metal ions[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 2013, 716: 90–95.
- [70] SUN X Y, YU X G, WANG W F, et al. Luminescent properties of Tb^{3+} -activated $\text{B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ scintillating glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2013, 379: 127–130.
- [71] SUN X Y, YANG Q M, GAO P, et al. Luminescence, energy transfer properties of Tb/Gd^{3+} -coactivated oxyfluoride borogermanate

- scintillating glasses[J]. *J Lumin*, 2015, 165: 40–45.
- [72] SUN X Y, YU X G, JIANG D G, et al. Spectroscopic and energy transfer properties of Dy^{3+} -doped, $\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -codoped dense oxyfluoride borogermanate scintillating glasses[J]. *J Appl Phys*, 2016, 119(23): 233103.
- [73] SUN X Y, WEN Z X, LIU X J, et al. Superdense Tb^{3+} -activated borogermanate-tellurite scintillating glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 896–900.
- [74] SUN X Y, ZHOU M J, DENG C B, et al. Glass forming regions and concentration-dependent luminescence properties of Tb^{3+} -activated tellurium-lutetium-tungsten glasses[J]. *J Rare Earths*, 2021, 39(2): 146–150.
- [75] HAN T T, SUN X Y, YU J T, et al. Optical properties of Dy_2O_3 , Tb_4O_7 singly doped, $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Tb}_4\text{O}_7$ codoped borogermanate-tellurite glasses for radiation application[J]. *J Lumin*, 2022, 244: 118737.
- [76] 李宝祥, 王庆元, 路冰宇. 硼酸盐玻璃中 $\text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 对 Tb^{3+} 发光性质的影响 [J]. *中国稀土学报*, 1991, (1): 44–46.
LI Baoxiang, WANG Qingyuan, LU Bingyu. *J Rare Earths (in Chinese)*, 1991, (1): 44–46.
- [77] 张君诚, 顾牡, 黄世明, 等. Sb^{3+} 对 Tb^{3+} 激活硅酸盐玻璃发光性能的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(4): 755–759.
ZHANG Juncheng, GU Mu, HUANG Shiming, et al. *Spectrosc Spectr Anal*, 2008, 28(4): 755–759.
- [78] WEN Z X, LI L J, HUANG W J, et al. Effect of Al powder on Tb^{3+} -doped borogermanate glass for X-ray detection[J]. *J Lumin*, 2022, 250: 119095.
- [79] QIAN S, HUANG L H, ZHAO S L, et al. Luminescent properties of Tb^{3+} doped high density borogermanate scintillating glasses[J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(8): 787–790.
- [80] STRUEBING C, LEE G, WAGNER B, et al. Synthesis and luminescence properties of Tb doped LaBGeO_5 and GdBGeO_5 glass scintillators[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 686: 9–14.
- [81] HAN T T, SUN X Y, LAI X Q, et al. Role of Gd_2O_3 on tailoring structural and optical properties of Tb^{3+} -activated borogermanate-tellurite glasses[J]. *Radiat Phys Chem*, 2021, 189: 109734.
- [82] ZHAO J T, HUANG L H, LIANG T Y, et al. Luminescent properties of Eu^{3+} doped heavy tellurite scintillating glasses[J]. *J Lumin*, 2019, 205: 342–345.
- [83] FU J, KOBAYASHI M, SUGIMOTO S, et al. Eu^{3+} -activated heavy scintillating glasses[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43(6): 1502–1508.
- [84] WANTANA N, KAEWNUAM E, RUANGTAWEEP Y, et al. High density tungsten gadolinium borate glasses doped with Eu^{3+} ion for photonic and scintillator applications[J]. *Radiat Phys Chem*, 2020, 172: 108868.
- [85] 孙心瓊, 邓昌滨, 温玉峰, 等. Eu^{3+} 激活氟氧硼酸锆酸盐闪烁玻璃的发光性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(4): 371–378.
SUN Xinyuan, DENG Changbin, WEN Yufeng, et al. *Chin J Lumin*, 2020, 41(4): 371–378.
- [86] SUN X Y, YE Z P, ZHANG Z J, et al. Energy transfer study on dense $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -coactivated oxyfluoride borogermanate scintillating glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(3): 781–787.
- [87] DENG C B, ZHANG M, LAN T, et al. Spectroscopic investigation on Eu^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{--Lu}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ optical glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 554: 120565.
- [88] WANG X X, HUANG L H, ZHAO S L, et al. Eu^{3+} doped heavy germanate scintillating glasses[J]. *J Lumin*, 2018, 196: 256–258.
- [89] SUN X Y, YANG Q M, XIE P, et al. Effects of substitution of BaF_2 for GdF_3 on optical properties of dense oxyfluoride borogermanate scintillating glasses[J]. *J Rare Earths*, 2015, 33(8): 800–804.
- [90] SUN X Y, ZHANG X, CHEN H H, et al. Investigation on the luminescent properties of Eu^{3+} -activated dense oxyfluoride borogermanate scintillating glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2014, 404: 162–166.
- [91] DAMDEE B, KIRDSIRI K, KIM H J, et al. Physical and photoluminescence investigations of Eu^{3+} doped gadolinium borate scintillating glass[J]. *Radiat Phys Chem*, 2022, 200: 110386.
- [92] WANTANA N, KAEWNUAM E, DAMDEE B, et al. Energy transfer based emission analysis of Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses for laser and X-rays detection material applications[J]. *J Lumin*, 2018, 194: 75–81.
- [93] CHEN X Y, HUANG L H, LI B, et al. Luminescence properties of Pr^{3+} doped high density germanate scintillating glasses for fast-event X-ray detection[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 1148–1153.
- [94] MUGONI C, GATTO C, PLA-DALMAU A, et al. Structure and luminescence properties of Dy_2O_3 doped bismuth-borate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2017, 471: 295–300.
- [95] KLIMESZ B, LISIECKI R, RYBA-ROMANOWSKI W. Sm^{3+} -doped oxyfluorotellurite glasses-spectroscopic, luminescence and temperature sensor properties[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 788: 658–665.
- [96] HERRMANN A, FRIEDRICH D, ZSCHECKEL T, et al. Luminescence properties of Sm^{3+} doped alkali/earth alkali orthoborates of the type XZBO_3 with $\text{X} = \text{Li, Na, Cs}$ and $\text{Z} = \text{Ca, Sr, Ba}$ [J]. *J Lumin*, 2019, 214: 116550.
- [97] WANTANA N, KAEWNUAM E, KIM H J, et al. X-ray/proton and photoluminescence behaviors of Sm^{3+} doped high-density tungsten gadolinium borate scintillating glass[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 849: 156574.
- [98] LIU H, ZHAO J T, HUANG L H, et al. Luminescence properties of Er^{3+} doped high density germanate glass scintillators for X-ray computed tomography (CT)[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(5): 8535–8538.

Research Progress on High Density Glass Scintillators for High-Energy Radiation Detection

ZHANG Feng, ZHANG Runjie, LV Shichao, ZHOU Shifeng

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Extend Abstract

Introduction Glass scintillators are commonly utilized for the detection of high-energy rays in various applications such as nuclear medicine imaging, industrial non-destructive testing, high-energy nuclear physics, safety inspection, and environmental monitoring.

The scintillation glass with a high density is critical for improving the absorption and interception capabilities of rays and particles, thereby favoring the enhancement of the detector efficiency. This review represented recent development on high-density scintillation glass doped with rare-earth ions like Ce^{3+} , Tb^{3+} , and Eu^{3+} . The critical parameters such as density, decay time, light output, and radiation resistance affecting the performance of the scintillation glass were discussed.

Overall, the research delves into the scintillation mechanism of scintillation glass and presents an overview of the preparation process for high-density variants. The research progress on rare-earth ion-doped high-density scintillation glasses containing Ce^{3+} , Tb^{3+} , and Eu^{3+} ions was summarized, highlighting characteristics like density, light yield efficiency (LY), and decay time (τ). Some factors affecting these properties (*i.e.*, substrate selection, energy transfer among ions, and reduction atmosphere) were also discussed.

Ce^{3+} -doped glass exhibits a nanosecond-level decay time. At the present, the density of Ce^{3+} doped scintillation glass can reach up to 6 g/cm^3 , but the light yield of this component is significantly low. The luminescence efficiency of the glass can be improved *via* introducing Gd_2O_3 , which enhances the energy transfer between Gd^{3+} and Ce^{3+} , while increasing the glass density. Also, incorporating fluoride into the oxide glass can lower the phonon energy, decrease the chances of non-radiative transition, and enhance the light yield. Ce^{3+} is prone to oxidation to non-luminescent Ce^{4+} during high-temperature melting. This oxidation process can be effectively controlled by using a reducing atmosphere (CO , H_2) or adding reducing agents such as Si_3N_4 , SiC , AlN , *etc.*

The density of Tb^{3+} -doped scintillation glass can reach 7.15 g/cm^3 , with a decay time in the millisecond range. Enhancing the luminescence efficiency of Tb^{3+} is achievable through the energy transfer between Gd^{3+} - Tb^{3+} , Ce^{3+} - Tb^{3+} , Dy^{3+} - Tb^{3+} , while the introduction of fluoride and reducing agents can effectively boost the light yield. Eu^{3+} -doped scintillation glass can achieve a density of 6.60 g/cm^3 , and the addition of Gd^{3+} and Tb^{3+} can effectively enhance the emission intensity of Eu^{3+} ions.

High density scintillating glasses doped with other rare-earth ions, such as Pr^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , and Er^{3+} , can achieve a high density and exhibit distinct scintillation properties because of their unique energy level structures. However, the light yield of these glasses is too low to be used in practical applications.

Summary and Prospects A high-density and high-yield scintillation glass is needed. Despite the efforts of scientific research personnel, producing flashing glass with both a high density and a high yield remains a challenge. The main reason is that in high-density glass, although the introduction of heavy metal ions increases the density of the glass, it may lead to an increase in non-radiative transition channels, hindering the transfer of energy from the substrate to the luminescent center. Also, an increase in density can enhance the absorption and scattering of light, thereby reducing the effective amount of excitation light reaching the luminescent center. In addition, high density glass matrix may cause the local environment around rare-earth ions to become complex, affecting their energy level structure. To prepare scintillation glass that can meet both high-density and high light yield, several aspects can be considered. Firstly, the use of a reducing atmosphere such as H_2 or CO and the addition of reducing agents like carbon powder can effectively control the valence of luminescent ions (*i.e.*, Ce^{3+} , Tb^{3+}) during the melting process, preventing the formation of high valence ions. Using fluoride instead of partial oxides can reduce the melting point of the material and improve the light output *via* altering the band gap structure of the glass. The smaller volume of fluoride ions simultaneously contributes to the increased density of the glass. The utilization of energy transfer between ions can significantly enhance the light yield of glass. Some impurities and defects in glass can be minimized *via* utilizing high-purity raw materials and optimizing process steps such as melting and annealing. This can enhance the transparency and uniformity of the matrix, leading to a reduction in non-radiative transitions and an improvement in luminescence performance. It is possible to induce the formation of microcrystalline structures in glass *via* controlling the cooling rate or subsequent heat treatment. This optimization can enhance the energy transfer path, minimize scattering losses, and ultimately improve the luminescence efficiency.

Keywords high density; glass; scintillator; rare earth ions; radiation detection.