

文章编号: 1000-7032(2025)07-1182-27

X射线探测成像玻璃闪烁体研究进展

邓玉杰¹, 钱程昱², 张嘉恒², 王倩¹, 靳志文^{1*}

(1. 兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州理论物理中心, 甘肃省理论物理重点实验室, 量子理论及应用基础

教育部重点实验室, 甘肃省量子物理基础学科研究中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 材料与能源学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 玻璃闪烁体是一种高稳定探测材料, 不仅在医疗成像、安全检查等方面发挥着重要作用, 而且在一些极端恶劣的环境下(如深海、深地、深空和核反应堆)具有更好的适应性和探测效果。然而, 目前商用的GS系列玻璃闪烁体的发展与应用受限于较低的光产额和较窄的应用范围(中子领域), 无法满足X射线探测领域的应用需求。因此, 迫切需要开发具有高探测性能的X射线探测系列玻璃闪烁体, 以满足X射线等相关领域的探测需求。近年来, X射线玻璃闪烁体在材料研制、机理探索、应用扩展等方面都取得了显著进展。本文简要论述了X射线探测玻璃闪烁体的发展历程、材料分类、探测原理、探测参数和制备工艺, 并重点关注了稀土发光型和钙钛矿型玻璃闪烁体的设计思路、研究进展、探测性能和面临的问题。最后, 结合该领域的共性问题和发展现状, 展望了X射线探测玻璃闪烁体未来发展的方向和面临的挑战。

关键词: 玻璃闪烁体; X射线探测器; 稀土发光型; 钙钛矿型

中图分类号: TL816.1 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250013

CSTR: 32170.14.CJL.20250013

Research Progress of Glass Scintillators Based on X-ray Detection and Imaging

DENG Yujie¹, QIAN Chengyu², ZHANG Jiaheng², WANG Qian¹, JIN Zhiwen^{1*}

(1. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou Center for Theoretical Physics, Key Laboratory of Theoretical Physics of Gansu Province, Key Laboratory of Quantum Theory and Applications of MoE, and Gansu Provincial

Research Center for Basic Disciplines of Quantum Physics, Lanzhou 730000, China;

2. School of Materials and Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

* Corresponding Author, E-mail: jinzw@lzu.edu.cn

Abstract: Glass scintillators are highly stable detection materials that play a crucial role in medical imaging, security inspection, and various other applications. They also provide enhanced adaptability and detection performance in extreme environments, such as deep-sea, deep underground, deep space, and nuclear reactor. However, the development and application of commercially available GS series glass scintillators are hindered by their relatively low light yield and narrow application range (neutron field), which are insufficient to meet the demands of X-ray detection applications. Consequently, there is an urgent need to develop a series of glass scintillators with superior X-ray detection performance to satisfy the requirements in X-ray and related fields. In recent years, significant progress has been made in the development of X-ray-related glass scintillator materials, the exploration of their mechanisms, and the expansion of their applications. However, few studies have specifically focused on X-ray detection glass scintillators as a distinct topic, addressing their development and applications. This paper provides a brief overview of the historical development, material classification, detection principles, detection parameters, and fabrication processes

收稿日期: 2025-01-05; 修订日期: 2025-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(12374393); 中央高校基本科研业务费(lzujbky-2024-ey02); 甘肃省自然科学基金(23JRR1017)
Supported by National Natural Science Foundation of China(12374393); Fundamental Research Funds for the Central Universities (lzujbky-2024-ey02); Natural Science Foundation of Gansu Province(23JRR1017)

of X-ray detection glass scintillators. It particularly emphasizes the design concepts, research advancements, detection performance, and challenges associated with rare-earth-based and perovskite-type glass scintillators. Additionally, the paper explores future directions and challenges in X-ray detection glass scintillators, taking into account common issues and the current state of development in this field.

Key words: glass scintillators; X-ray detectors; rare-earth luminescent type; perovskite type

1 引 言

闪烁体是一种具有能量转换功能的辐射探测材料,可将入射的高能射线(X射线、 γ 射线)和粒子(α 粒子、 β 粒子、中子)的电离能转化为低能紫外/可见光,广泛应用于医疗、工业、国防、科学研究和宇宙探索等领域^[1-2]。其中X射线的波长(0.01~10 nm)介于紫外线和 γ 射线之间,应用最为广泛^[3]。而X射线探测所使用的闪烁体,最早可追溯到1895年德国物理学家伦琴所使用的铂氰化钡闪烁体材料^[4]。经过100多年的发展,闪烁体已经衍生出晶体闪烁体、液体闪烁体、塑料闪烁体、玻璃闪烁体等多个类型^[5]。其中玻璃闪烁体的研制开始于20世纪50年代,最早被应用于中子探测^[6]。后期研制X射线闪烁体的科学工作者们发现,玻璃闪烁体具有超乎寻常的稳定性、高透明度和易成型等特性^[7],同时玻璃闪烁体的制备简单、成本低廉,有较高的密度和机械强度^[8],特别适用于极端复杂环境下的大面积X射线探测场合。基于上述特性,未来玻璃闪烁体可替代其他类型闪烁体,更好地胜任工业探伤、高能物理研究、深地探井等极端复杂环境下的X射线探测需求^[9]。例如,美国潘特克斯军工厂使用24 cm×24 cm的大

面积Tb³⁺基玻璃闪烁体检查核武器部件中出现的异常情况^[10];2021年,中国科学院高能物理研究所钱森教授牵头组建了具有较大学术引领性的新型高密度闪烁玻璃研制合作组^[11],联合国内多家高校、科研机构及企业,成功开发出高密度、高探测性能的玻璃闪烁体材料体系,为中国环形正负电子对撞机(CEPC)的未来应用提供了关键材料支撑^[12]。针对X射线探测玻璃闪烁体光产额较低的问题,本文总结了该领域有关提升光产额的优秀工作,阐明其提升策略,希望为高光产额玻璃闪烁体的设计、研发、制备提供可行的思路和路径。

玻璃闪烁体发展至今,按发光中心可分为两类:离子发光型玻璃闪烁体和嵌入式自发光纳米晶型玻璃闪烁体^[13],如图1所示。离子发光型玻璃闪烁体分为稀土离子发光型玻璃闪烁体、过渡金属型玻璃闪烁体、ns²型玻璃闪烁体。其中,过渡金属型玻璃闪烁体和ns²型玻璃闪烁体,如Cu^{+ [14-16]}、Sn^{2+ [17-20]}、Mn^{2+ [21-22]}等,由于其低原子序数、低挥发温度和易氧化特性,表现出低的X射线吸收系数、低发光离子浓度和价态不纯等问题,导致其发光性能受限,发展较为滞后。但是,它们表现出的宽带发射和可调谐发光,吸引了不少研究者的关注。稀土离子发光型玻璃闪烁体简称RE,主

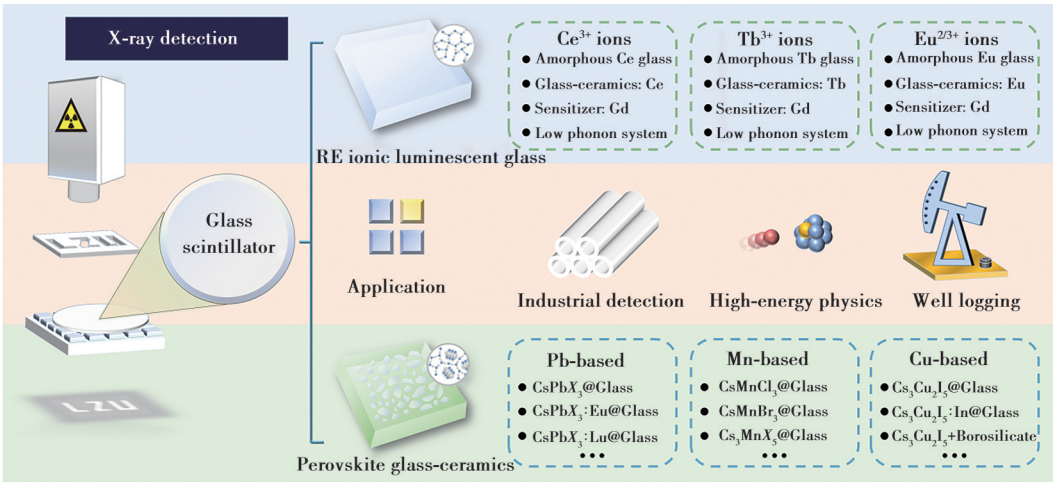


图1 稀土发光型和钙钛矿型玻璃闪烁体的材料类型及应用领域

Fig. 1 Material types and application fields of rare-earth luminescent and perovskite-type glass scintillators

要分为三类: Ce^{3+} 离子发光型、 Tb^{3+} 离子发光型和 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子发光型^[12]。 Ce^{3+} 离子发光型是最早被系统研究的玻璃闪烁体类型, 这主要得益于其发射光谱(350~425 nm)与早期光电倍增管(PMT)的敏感波段(近紫外/蓝光区)高度匹配, 同时其亚纳秒级衰减特性(10~100 ns)可满足快事件探测的时间分辨率需求, 从而推动了该体系的快速发展。随着硅光电倍增管(SiPM)^[23]、电荷耦合器件(CCD)、互补金属氧化物半导体(CMOS)的进一步发展^[24], 其响应波段已扩展至整个可见光范围, 这推动了 Tb^{3+} (绿光, 542 nm)^[10]、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ (橙红光, 614 nm/蓝绿光, 400~470 nm)^[25] 离子发光型玻璃闪烁体的发展。然而, 玻璃闪烁体固有的长程无序、短程有序结构特征导致其内部缺陷密度较高, 致使其光产额较低, 限制了应用发展的空间。因此, 如何降低缺陷对其性能的影响, 是制备高光产额玻璃闪烁体亟需攻克的研究课题之一。针对这一问题, 目前主要有三种策略: (1) 在非晶玻璃内部构建晶体环境^[26]; (2) 引入 Gd^{3+} 作为敏化剂^[27]; (3) 采用低声子玻璃体系(氟化物玻璃、碲酸盐玻璃等)^[28]。

嵌入式自发光纳米晶型玻璃闪烁体分为钙钛矿型玻璃闪烁体、硫化物型玻璃闪烁体、硒化物型玻璃闪烁体、碲化物型玻璃闪烁体、氧化物型玻璃闪烁体^[29]。近年来, 钙钛矿型玻璃闪烁体凭借其优异的光电性能^[30], 成为玻璃闪烁体中一颗璀璨的新星, 面临着其他类型玻璃闪烁体发展过程中存在的共性结晶问题, 其性能提升策略也相对类似。因此, 本文将重点讲述钙钛矿型玻璃闪烁体。钙钛矿是一类化学通式为 ABX_3 (A 是一价阳离子, B 是二价阳离子, C 是卤素阴离子) 的晶体材料, 具有优异的发光性能, 被广泛用于制备闪烁体^[31]。然而, 钙钛矿作为一种离子晶体, 其稳定性较差, 容易受到外界环境中的水、氧等因素的影响, 导致荧光猝灭^[32-33]。这极大地限制了钙钛矿闪烁体材料的实际应用。钙钛矿型玻璃闪烁体通过在高稳定相的玻璃基质中嵌入钙钛矿纳米晶粒, 有效地隔绝了外界环境对钙钛矿结构的侵蚀, 显著提高了材料的环境稳定性, 解决了钙钛矿晶体材料稳定性差的问题^[34]。钙钛矿型玻璃闪烁体是一种新型玻璃闪烁体, 主要分为三类: Pb 基钙钛矿型、 Mn 基钙钛矿型、 Cu 基钙钛矿型。 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体研发最早, 可追溯到 2016 年武汉理工大学刘超团队制备的第一块 CsPbBr_3 纳米晶玻璃^[35]。

发展至今已经开发出各种各样的 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶玻璃, 包括多卤素替换、稀土掺杂等^[36]。虽然 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体具有短的荧光衰减时间(几纳秒尺度), 但是 Pb 属于有毒重金属, 不利于绿色生产^[37-38]。由此开发了无毒/低毒 Mn 基钙钛矿型和 Cu 基钙钛矿型玻璃闪烁体, 进一步扩大了钙钛矿型玻璃闪烁体的材料体系。然而, 钙钛矿型玻璃闪烁体的发光性能高度依赖于纳米晶颗粒, 如何实现纳米晶的可控生长与均匀分布, 同时维持高透明度, 仍是该领域面临的核心挑战^[36]。目前主要通过以下两种策略优化: (1) 严格控制热处理温度和时间, 使晶粒成核和晶粒生长过程分开进行, 如高温迅速成核、低温缓慢生长或低温缓慢成核、高温迅速生长; (2) 引入成核剂(如 ZrO_2 等)提供成核位点, 降低成核势垒, 促进晶粒的成核和生长过程^[39]。

X 射线探测器的整体性能由闪烁体材料与后端光电传感器共同决定。近年来, 光电转换器(SiPM、PMT 等)和图像传感器(CCD、CMOS 等)在响应波段和检测灵敏度方面取得显著突破, 这降低了闪烁体材料发光性能的门槛要求。因此, 具有较低光产额的玻璃闪烁体迎来了发展新契机, 其发展潜力将进一步被激发。基于此, 本文总结了近几年稀土离子发光型玻璃闪烁体和钙钛矿型玻璃闪烁体的研究动态, 系统地论述了其辐射发光原理、性能参数、制备工艺, 并从如何提高光产额、减少衰减时间、增加成像分辨率 3 个方面, 对 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 、 Pb 基、 Mn 基、 Cu 基玻璃闪烁体材料展开了详细的介绍。最后, 总结了玻璃闪烁体未来的主要发展趋势, 并讨论其实际应用所面临的主要挑战。

2 玻璃闪烁体的探测机理及关键参数

玻璃闪烁体将入射的 X 射线高能光子转化为紫外/可见光低能光子, 并最终被 PMT、SiPM 或 CCD 等其他光电器件检测到, 将光信号转化为电信号, 而实现图像输出的过程, 如图 2(b) 所示^[3]。该过程最为核心的部分是 X 射线与闪烁体的作用过程, 如图 2(a) 所示。能量转化过程: X 射线与原子核外电子发生碰撞, 将能量转化给电子。能量运输过程: 电子作为能量载体, 将能量运输到发光中心。发射光子过程: 发光中心上的电子最终通

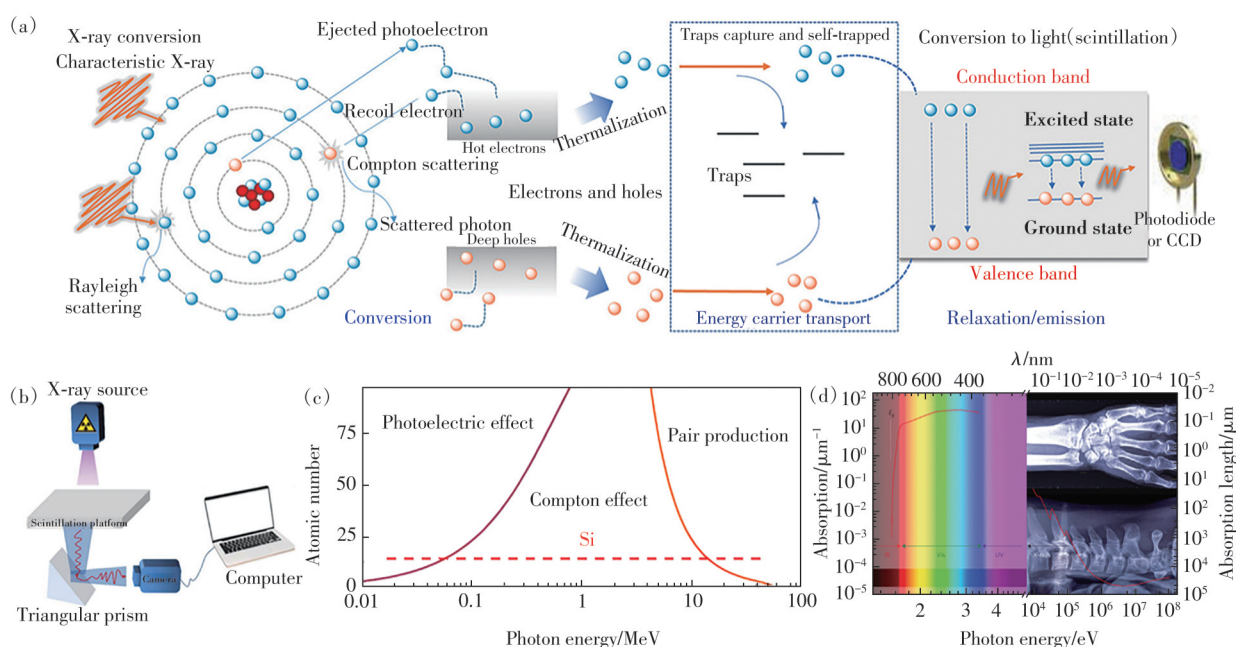


图2 玻璃闪烁体与X射线的作用机制、探测原理及影响因素:(a)光子相互作用的基本特征和电子空穴产生、运输和收集机制^[40];(b)玻璃闪烁体X射线探测器的探测示意图^[3];(c)三种作用模式的优势区间示意图^[41];(d)吸收系数和长度作为光子能量的函数,覆盖红外到X射线光谱区域^[42]

Fig. 2 Mechanisms of interaction between glass scintillators and X-rays, detection principles, and influencing factors. (a) Basic characteristics of photon interactions and the mechanisms of electron-hole pair generation, transport, and collection^[40]. (b) Schematic of X-ray detection using glass scintillator X-ray detectors^[3]. (c) Schematic of the advantageous regions for the three interaction modes^[41]. (d) Absorption coefficient and attenuation length as functions of photon energy, covering the infrared to X-ray spectral regions^[42]

过退激发过程,从激发态跃迁到基态发出低能光子^[40]。下面将详细介绍能量转化、能量运输、发射光子这三个过程,以及它们是如何影响闪烁体的光产额、衰减时间、空间分辨率三个关键性能参数的。

2.1 X射线与玻璃闪烁体的作用过程

能量转化过程:当X射线照射到玻璃闪烁体上时,玻璃闪烁体中的原子核外电子会与X射线产生相互作用,即光电效应、康普顿散射和电子对效应三种作用模式。每种作用都会产生一个截面,三种截面加在一起是射线与闪烁体作用的总截面。这三种作用模式发生的概率由材料的原子序数(Z)和X射线光子能量共同决定,会直接影响玻璃闪烁体的探测性能和吸收效率。光电效应是将X射线光子(能量低于几百 keV)能量全部传递给原子的轨道电子(内部电子),并将电子撞击出来,成为高能自由电子。康普顿散射(几百 keV 到几 MeV)和电子对效应(能量大于 1.02 MeV)由于能量传递率较低,因此需要提高光电效应的占比以实现高效探测。然而,光电效应发生的概率

与光子能量呈三次方反比,与原子序数呈四次方正比,如图 2(c)~(d)所示。因此,在实际的探测过程中希望通过制备高原子序数的玻璃闪烁体用于探测低能的X射线光子,这有利于产生最大化的光电效应^[41]。

能量运输过程:X射线激发产生的高能电子通过电离作用产生大量低能自由电子,这些电子跃迁至导带(CB)并在价带(VB)形成空穴。在向发光中心迁移的过程中,自由电子易被缺陷态俘获,导致能量损失。因此,在低缺陷密度的玻璃闪烁体中,理论上电子运输比例会更大。基于此,在非晶玻璃中生长纳米晶相可有效地减少玻璃中的缺陷,从而提高载流子的能量运输效率。

发射光子过程:电子和空穴迁移至发光中心,并在其激发态和基态间形成电子-空穴对。随后,通过辐射复合,电子-空穴对释放出一个光子。稀土离子发光型玻璃闪烁体的衰减时间很大程度上取决于激发态和基态的原子轨道的角量子数(Δl):当角量子数相同时(即 $\Delta l=0$),电子跃迁是禁阻的,衰减时间较长(Tb^{3+} 、 Eu^{3+}),如 $d \leftrightarrow d$, $p \leftrightarrow$

$p, f \leftrightarrow f$; 而当角量子数 $\Delta l=1$ 时, 电子跃迁是允许的, 衰减时间较短 (Ce^{3+} 、 Eu^{2+}), 如 $s \leftrightarrow p, p \leftrightarrow d, d \leftrightarrow f$ 。另外, 钙钛矿型玻璃闪烁体的发光机制主要分为自由激子发光 (FE) 和自陷激子发光 (STE) 两种模式。其中自由激子发光具有较短的闪烁衰减时间, 如 Pb 基; 而自陷激子发光的闪烁衰减时间较长, 如 Cu 基。Mn 基钙钛矿型玻璃闪烁体则较为特殊, 其发光机制依赖于 Mn^{2+} 的 d-d 轨道跃迁, 属于禁阻跃迁, 因此具有较长的闪烁衰减时间。

了解 X 射线与玻璃闪烁体的作用关系, 可以更好地指导我们按实际应用领域的的需求去设计玻璃组分、结构和发光中心类型。

2.2 玻璃闪烁体的主要性能参数

随着玻璃闪烁体的发展, 不同应用领域对其探测性能提出了不同的要求。虽然不同应用场景下对玻璃闪烁体的性能要求具有不同的侧重, 但是总体上, 对于玻璃闪烁体的主要性能参数还是趋向于高光产额、快衰减时间、高空间分辨率^[3, 26, 40]。

2.2.1 光产额

光产额是闪烁体一个重要的性能参数, 高的光产额很大程度上决定了玻璃闪烁体的灵敏度和探测极限。它被定义为玻璃闪烁体每吸收 1 MeV X 射线能量所能发射出的光子数, 可由罗宾斯模型 (Robbins) 公式来表示玻璃闪烁体的光产额 Y_L :

$$Y_L = \frac{E_i}{\beta E_g} \times SQ, \quad (1)$$

其中, E_i 是 X 射线电离辐射沉积的能量; E_g 是玻璃闪烁体的材料带隙; S 是能量运输效应; Q 是发光中心的发光效率; β 是产生热化电子-空穴对所需的平均能量, 是一个常数, 与材料类型有关, 通常在 2~3 之间。其中 E_i 与 X 射线能量及材料的吸收系数相关, 即与能量转化过程相关。通常吸收截面 σ 与 X 射线电子能量 E 、原子序数 Z 可建立一个关系式:

$$\sigma \propto \frac{Z^4}{E^3}, \quad (2)$$

由公式 (2) 可知, σ 与 E 成三次方反比, 说明 X 射线光子能量越强, X 射线的穿透能力越强, 需要越厚的玻璃闪烁体才能够完全吸收。而 σ 与 Z 成四次方正比, 说明闪烁体中具有高原子序数的重原子更有利于吸收 X 射线能量。此外, 闪烁体中具有高原子序数的重原子越多, 材料的密度越大, 吸收全部 X 射线能量所需要的闪烁体越薄。而薄的

闪烁体在发光过程中具有更少的散射效应, 有利于光子的提取过程, 能够提高光产额和空间分辨率。结合分析可知, 玻璃闪烁体在实际应用过程中, 可根据 X 射线的能量选取合适厚度的材料, 保证全部的 X 射线光子能量被吸收掉^[42], 从而使公式 (1) 中的 E_i 最大化。同时, 保证最薄的闪烁体厚度, 以最大限度输出光子, 提高光产额。

能量运输效应 S 是 X 射线与物质作用的第二个阶段, 即能量运输过程。玻璃闪烁体中含有大量的缺陷, 这些缺陷有浅缺陷和深缺陷, 浅缺陷俘获电子后容易受到环境的热扰动, 会被再次激发至导带, 参与能量的运输, 对能量运输效应影响不大。但是, 深缺陷俘获电子之后很难再被环境热激发出来, 会降低载流子能量运输效率。所以对于玻璃闪烁体来说, 通常通过热处理生长微晶颗粒来减少深缺陷的产生, 进而在一定程度上提高光产额。此外, 通过选取合适的高溶解组分体系, 适当提高发光中心的浓度, 可减少热化载流子运输的距离, 以此提高 S 。

发光中心的发光效率 Q 是 X 射线与物质作用的第三个阶段, 即发射光子过程。实际上发射光子的几率并不是 100%, 可能产生自吸收和非辐射跃迁过程将能量耗散掉。自吸收效应与发光中心本身性质相关, 当发光中心的激发能量和发射能量接近或重叠时, 即小的斯托克斯位移, 会产生自吸收现象, 从而导致光产额较低。非辐射跃迁通常以热的形式释放能量, 与声子弛豫、缺陷中心和激子热稳定性等相关, 通常通过构建低声子环境、减少缺陷、提高激子热稳定性等策略来减少非辐射跃迁。因此, 构建大的斯托克斯位移和低声子环境等, 有助于减少自吸收和非辐射跃迁, 提高 Q , 从而提高光产额。同时, 具有窄带隙 E_g 的玻璃闪烁体能够实现更多光子的复合, 提高光产额。此外, 通过改善发光中心的晶体场环境对于提高玻璃闪烁体的光产额也至关重要。

2.2.2 衰减时间

衰减时间, 也称时间分辨率、衰减寿命, 常用 τ 表示, 定义为玻璃闪烁体的荧光强度或发光强度下降到最大值的 $1/e$ 时所需要的时间, 时间越短对 X 射线响应速度越快。具有快衰减时间的玻璃闪烁体没有“拖尾”现象, 不仅能进行静态成像, 也能动态成像。衰减时间主要取决于发光中心的本身发光性质: 稀土离子发光型玻璃闪烁体中宇称

允许的 d-f 跃迁离子和钙钛矿型玻璃闪烁体中的自由激子发光具有快的衰减时间,分别以 Ce^{3+} 和 CsPbX_3 为代表。此外,发光中心的衰减时间还受到玻璃内部的缺陷影响,会产生余辉现象^[43]。

2.2.3 空间分辨率

空间分辨率是衡量玻璃闪烁体 X 射线成像能力的关键指标,通常以线对每毫米为单位(lp/mm),即每毫米能够观察到的线对数量,1 mm 看到的线对数越多,其分辨率就越高。其定义是当调制传递函数(MTF)下降至 0.2 时所对应的空间频率,物理含义是图像对比度下降至 20% 时对应的空间分辨率。空间分辨率主要受玻璃闪烁体中光子的产生和传播两个过程共同影响。光子的产生:当发光中心在单位时间内向外发射更多数量的光子时,有利于更高的空间分辨率,可以通过增加光子通量密度和减少自吸收效应来实现,如提高玻璃的光产额和实现大的斯托克斯位移。光子的传播:当发射出来的光子在玻璃体中以直线传输时,有利于更高的空间分辨率,这需要通过减少玻璃中的散射和折射中心、提高玻璃的透明度来实现,如减少玻璃的厚度和提升玻璃的光学透过性(主要受气泡、条纹、纳米晶尺寸及折射率等影响)。总的来说,影响空间分辨率的因素众多,当玻璃闪烁体具有高光产额、高透光率、低折射率、高透明度和较薄厚度时,有利于更高的空间分辨率。

3 玻璃闪烁体的制备工艺

玻璃闪烁体的制备工艺通常采用熔融-淬火法、原位结晶法、嵌入晶粒法、有机包覆法、溶胶-凝胶法等。除了以上方法还有其他的一些制备方法,如气相沉积法、低温共烧结法、丝网印刷法、铸带法、火花等离子烧结法等^[44]。对于任何玻璃制备方法,首先需要对玻璃的组分进行设计,玻璃的原料一般由网络形成体(SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 TeO_2 、 GeO_2 、 As_2O_3 等)、网络修饰体(一般采用 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 BaO 、 SrO 等)和网络中间体(常见的有 ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 等)组成。此外,根据实际需求还会加入助熔剂、澄清剂、着色剂、还原剂等辅助原料^[45]。

玻璃组分设计在提高发光中心的辐射发光性能上也极其关键,玻璃基质的选取会影响其 X 射线探测性能。然而,玻璃基质的组分体系较为复杂,通常以组分中质量占比最多的网络形成体命

名,包括单一网络形成体体系和多网络形成体体系。单一网络形成体体系可分为硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、碲酸盐、锗酸盐等玻璃体系。多网络形成体体系中和了每种单一体系的不足之处,提高了其优势区间,可分为硅硼酸盐、硼磷酸盐、硼锗酸盐、硼碲酸盐、锗硼碲酸盐等玻璃体系。其中,硅酸盐(高熔点、高热膨胀系数)、硼酸盐(低熔点、低热膨胀系数)和硅硼酸盐(中熔点、中热膨胀系数)玻璃体系由于其较好的理化性质、优异的稳定性、对发光中心具有较高的溶解能力和低成本,发展较为迅速,是最为经典的玻璃体系,也是使用最多的玻璃体系。而磷酸盐、碲酸盐玻璃体系具有更低的熔融温度,但是磷酸盐的稳定性差;碲酸盐虽然具有更高的密度,但是其高昂的成本限制了其发展。锗酸盐玻璃体系虽然也具有高的密度,但是其熔融温度比较高,同时由于其原料稀缺,锗酸盐玻璃的制备成本更为高昂。此外,网络修饰体和网络中间体也是围绕着发光中心进行选取,一般选用低声子、高能量传递、易于分相和降低熔点温度的组分原料,并结合制备工艺实现高效的辐射发光。另外,为了进一步降低玻璃熔融温度和声子能量,提高玻璃的辐射发光性能,会使用氟化物替代组分中的氧化物,构成氟氧玻璃体系或氟化物玻璃体系。

3.1 熔融-淬火法^[28]

熔融淬火法制备玻璃闪烁体是目前最常用的方法之一。图 3(a)展示了其制备工艺流程,首先将设计合理的玻璃组分混合均匀,加入到坩埚中,在高温环境下发生一系列化学和物理变化,使玻璃解聚形成网络结构。这时的熔融玻璃液具有较高的流动性,可将其倒入到预热的模具中进行淬火处理(温度在玻璃化转变温度 T_g 以下),在玻璃还没完全冷却之前可进行压制、轧制、拉伸、铸造等塑形和成型操作。由于快冷的过程中会产生较大应力,需要将其迅速放入退火炉中退火。该种工艺条件成熟,简单易行,是最为常见的一种制备方法。其优势是制备出来的玻璃均匀性较好,呈现非晶玻璃状态,并且可以灵活控制玻璃形状,适合制备大尺寸的块状玻璃闪烁体。缺点是对于熔制温度较高的组分体系,刚玉坩埚或石英坩埚中的成分很容易进入玻璃液中污染玻璃,影响玻璃均匀性和发光性能。因此,通常需要采用昂贵的铂金或者铂铑合金坩埚熔制。

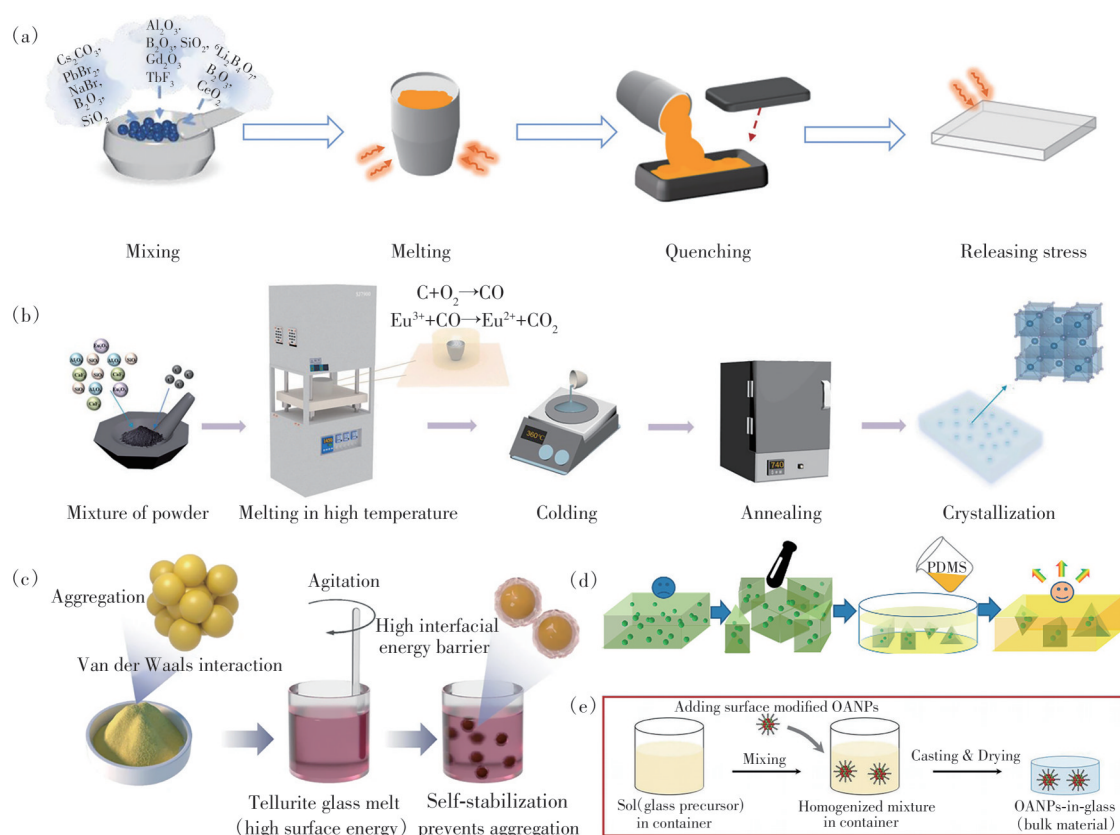


图3 玻璃闪烁体的制备工艺:(a)熔融-淬火法^[28];(b)原位结晶法^[46];(c)嵌入晶粒法^[47];(d)有机包覆法^[48];(e)溶胶-凝胶法^[49]
Fig. 3 Fabrication processes of glass scintillators. (a) Melting-quenching method^[28]. (b) *In situ* crystallization method^[46].
(c) Grain embedding method^[47]. (d) Organic coating method^[48]. (e) Sol-gel method^[49]

3.2 原位结晶法

原位结晶法^[46]是熔融-淬火法工艺的延续,主要是将退火后的玻璃进行热处理操作,如图3(b)所示。热处理温度一般在玻璃化转变温度 T_g 以上50~100℃,此时玻璃中的“解离态”的离子能够克服热力学势垒和动力学势垒成核/生长析出纳米晶。该种工艺可减少玻璃内部的缺陷以及提高玻璃的机械性能。此外,对于钙钛矿型玻璃闪烁体来说,必须要在玻璃中析出钙钛矿纳米晶才能进行辐射发光。该种工艺的优点是微晶化玻璃的制备时间较短,并极大地降低了缺陷带来的非辐射跃迁,大幅度提高了玻璃的发光性能。但是,这种工艺的缺点也十分明显,其复杂的热力学和动力学很难保证在玻璃中生长的纳米晶是均匀分布和均匀生长的,会导致较差的透明度和发光均匀性。

3.3 嵌入晶粒法

嵌入晶粒法^[47]通过组分设计使玻璃基质的熔融温度显著低于发光晶粒的熔点,从而避免了原位结晶法中复杂的热力学和动力学控制过程。如图3(c)所示,将尺寸均一的晶粒分散于低粘度、

高表面能的玻璃熔体中,经高速搅拌实现均匀分布后快速淬火,最终获得纳米晶复合玻璃。该工艺的优势在于可实现晶粒尺寸和空间分布的精确调控,但其局限性在于较低的制备温度和快速搅拌过程易引入气泡缺陷,导致光学均匀性下降。

3.4 有机包覆法和溶胶-凝胶法

有机包覆法^[48]和嵌入晶粒法类似,区别在于需要将制备得到的块状玻璃研磨成粉,然后将玻璃粉分散至有机溶剂中,经过固化成型得到闪烁体薄膜,如图3(d)所示。它的优点是柔性的有机基体可实现玻璃很难做到的柔性探测,拓宽了曲面空间下的探测应用。缺点是由于块状玻璃的粉末化增加了表面的缺陷,其制备的闪烁体薄膜发光性能会进一步降低;此外,有机物的稳定性不如玻璃,所以会降低闪烁体薄膜的热、水、辐照稳定性。

溶胶-凝胶法^[49]是将含硅金属醇盐化合物分散在溶剂中,进行水解和缩合反应,形成溶胶,再经过凝胶化,然后在相对合适的温度下进行干燥和致密化烧结处理,得到玻璃,如图3(e)所示。该方法制备的玻璃闪烁体具有成型温度低、组

分易于控制、均匀性好等优点,也存在工艺周期长、机械性能差、密度较低的缺点。

4 稀土型玻璃闪烁体

4.1 Ce^{3+} 离子发光型

Ce^{3+} 属于电子允许的5d-4f跃迁,具有比 Tb^{3+} 和 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 更快的衰减时间(纳秒尺度),适合应用在快速事件的探测上^[50]。此外, Ce^{3+} 具有较强的宽带发射峰,根据晶体场环境的不同,一般

表现出可调谐蓝光(350~425 nm),如图4(a)中I~II所示^[51-52]。然而,高温下 Ce^{3+} 稳定性较差,易氧化成 Ce^{4+} 。这不仅会使玻璃发黄并降低其透光性,还会导致荧光猝灭,降低光产额。因此,如何在玻璃的制备过程中抑制 Ce^{3+} 的氧化,是发展 Ce^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体的关键。此外,如何选择合适的敏化剂、降低玻璃声子能量和调控微晶化结构是发展玻璃闪烁体需要共同奋进的方向。

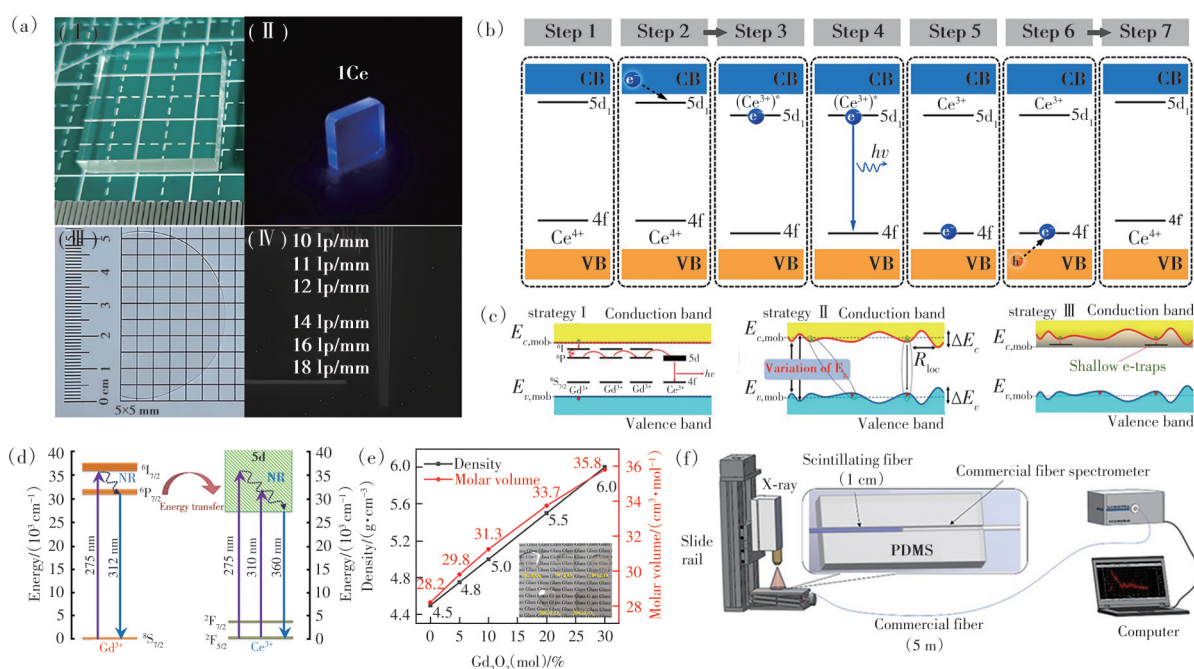


图4 Ce^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体:(a)非晶 Ce^{3+} 玻璃、发光和成像图片^[51-52,55];(b) Ce^{4+} 在辐射发光机制中的作用示意图^[55];(c)提高光产额的三种策略^[8];(d) Gd^{3+} 到 Ce^{3+} 能量传递过程能级图^[56];(e) Gd_2O_3 浓度与玻璃样品密度/摩尔体积的关系^[57];(f)闪烁光纤X射线响应测试实验装置示意图^[62]

Fig. 4 Ce^{3+} ion luminescent glass scintillators. (a) Amorphous Ce^{3+} glass, luminescence, and imaging images^[51-52,55]. (b) Schematic of the role of Ce^{4+} in the scintillation mechanism^[55]. (c) Three strategies for enhancing light yield^[8]. (d) Energy transfer process from Gd^{3+} to Ce^{3+} with energy level diagram^[56]. (e) Correlation between Gd_2O_3 concentration and the density/molar volume of glass samples^[57]. (f) Schematic diagram of scintillating fiber X-ray response test experimental setup^[62]

针对 Ce^{3+} 这类变价化合物,采用还原性气氛(如 CO 、 H_2)和还原剂(Al 、 C 、 Si_3N_4 、 BN 等)抑制其向非发光态 Ce^{4+} 转变,是构筑高光产额的 Ce^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体的关键策略。2024年,Wu等^[53]以 Si_3N_4 作为还原剂制备 Ce^{3+} 非晶硅铝酸盐玻璃闪烁体,摩尔分数1.1% Ce^{3+} 的非晶玻璃XEL积分强度达到最大,是BGO晶体的23.86%。2023年,Hua等^[54]以 Si_3N_4 作为还原剂制备 Ce^{3+} 非晶玻璃闪烁体,研究了不同浓度 B_2O_3 对于闪烁体玻璃的影响,发现随着 B_2O_3 含量的增加,激发光谱和发射光谱都产生了蓝移,透光率也逐渐增加,当 B_2O_3 含量达到15%时达到最佳,XEL积分强度是BGO

晶体的37.38%。2024年,Yang等^[51]在 N_2/H_2 还原气氛下制备了非晶硼硅酸盐玻璃闪烁体,玻璃的透过率超过80%,分辨率达到9 lp/mm,XEL积分强度是BGO晶体的52.5%,衰减时间是37.1 ns。2024年,Guo等^[55]通过在玻璃组分中加入适量C粉和氟化物,提供还原环境和低声子体系,制备出了一块直径5 cm的 Ce^{3+} 非晶硅铝酸盐玻璃,一定程度上实现了玻璃闪烁体大面积制备,如图4(a)中III~IV所示。同时,该玻璃具有90%的透光率、18 lp/mm的空间分辨率、48.4 ns的衰减时间,X射线激发发光(XEL)积分强度达到了 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)晶体的86%。另外,该工作发现,在玻璃的

烧制过程中无法避免地会产生 Ce^{4+} , 而少量的 Ce^{4+} 有利于其 XEL 积分强度的增加。具体机理过程如图 4(b) 所示, 在 X 射线照射下, 导带(CB)和价带(VB)中产生了许多自由载流子(电子-空穴对); Ce^{4+} 离子未填充的 5d 和 4f 态位于禁带中(步骤 1); Ce^{4+} 的 5d 轨道从导带中捕获一个电子(步骤 2); Ce^{4+} 受到激发变为 $(\text{Ce}^{3+})^*$ 能级结构改变(步骤 3); $(\text{Ce}^{3+})^*$ 的电子再发生辐射弛豫并发射光子(步骤 4); 电子从 5d 轨道跃迁到 4f 轨道, 变为 Ce^{3+} (步骤 5); 位于 Ce^{3+} 的 4f 轨道的电子从价带中捕获一个空穴(步骤 6), 最后又变回初始的 Ce^{4+} 能级结构(步骤 7)。

另外, 不少研究者发现 Gd 在玻璃中不仅能够充当敏化剂, 而且还可以增加玻璃的密度, 这有利于玻璃对 X 射线能量的吸收与利用, 是提升光产额的另一种策略。与此同时, 如果将含 Gd 化合物由 Gd_2O_3 替换成声子能量更低的 GdF_3 , 更有利于光产额的提升^[53]。2022 年, Kaewnuam 等^[56]研究表明, 在玻璃中加入 Gd^{3+} 有利于 X 射线能量从 Gd^{3+} 传递到 Ce^{3+} (图 4(d)), 同时他们发现, 在玻璃中加入 CeF_3 能提高玻璃的辐射硬度。同年, Galleani 等^[52]发现 Gd^{3+} 不仅可以提高 Ce^{3+} 的发光, 还能缩短衰减时间。2024 年, Wu 等^[53]通过在 Ce^{3+} 非晶硅铝酸盐玻璃闪烁体中加入 Gd_2O_3 , 玻璃密度达到 4.2 g/cm^3 , XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 23.86%。2024 年, Sui 等^[57]通过调控 Gd_2O_3 在玻璃组分中的含量, 实现了 6.0 g/cm^3 的高密度硼硅酸盐玻璃(图 4(e))。研究表明, 随着 Gd_2O_3 的含量增加, 玻璃的密度逐渐增高, 闪烁时间逐渐缩短, 但是玻璃的 XEL 积分强度会逐渐降低。2024 年, Payungkulanon 等^[58]研究表明, 随着玻璃中 CeF_3 浓度的增加, 玻璃样品的密度和折射率有增大的趋势。当 CeF_3 的浓度为摩尔分数 0.5% 时, XEL 积分强度达到最大值, 是 BGO 晶体的 61%。此外, 还有不少研究者研究了其他的金属离子对玻璃闪烁体产生的影响。2023 年, Duy 等^[59]研究了掺入不同碱金属对于玻璃闪烁体的影响, 发现 Rb^+ 、 Cs^+ 离子有利于提高材料的密度和 XEL 积分强度, 而 Li^+ 离子可提高玻璃的透光率和均匀性。2023 年, Boontueng 等^[60]研究了不同浓度的 ZnO 对其性能的影响, 不仅发现 ZnO 能够提高玻璃的密度和辐射屏蔽性能, 而且还发现 ZnO 可以改变玻璃中的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 的比例。

通过对非晶玻璃进行热处理操作, 实现了局部微晶化玻璃, 可有效降低结构缺陷密度并优化载流子输运路径, 这为提升玻璃闪烁体光产额提供了又一调控策略。2024 年, Wei 等^[61]通过铝粉还原、Gd 掺杂制备 $\text{Na}_5\text{Lu}_{9-x}\text{Gd}_x\text{F}_{32}:\text{Ce}^{3+}$ 低声子氟化物微晶玻璃闪烁体, XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 128%。2021 年, Sun 等^[62]通过构建低声子氟化物环境和 Gd^{3+} 掺杂能量传递中心, 制备 $\text{KLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Ce}$ 微晶硅酸盐玻璃闪烁体, XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 170%。此外, 该课题组还通过蒙特卡罗模型计算了 X 射线能量沉积厚度, 结果表明, 在低能光子(50 keV)辐照下, 玻璃的能量沉积厚度较薄, 而在高能光子(662 keV)辐照下, 玻璃的能量沉积厚度较厚^[63]。同时, 他们还将玻璃拉制成光纤, 实现了远程 X 射线剂量的测量(图 4(f))。2023 年, Luo 等^[8]提出并构建了 Gd^{3+} 能量传递中心、微晶处理减少热化长度、带隙工程吞噬浅陷阱 3 种策略(图 4(c)), 来提高玻璃的光产额。该课题组将上述策略结合起来, 制备出来的 $\text{K(Y, Gd)F}_4:\text{Ce}^{3+}$ 微晶硅酸盐玻璃闪烁体, XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 181%。2023 年, Li 等^[64]研究发现, 纳米晶玻璃的 XEL 积分强度比普通非晶玻璃明显提高 3 倍以上, 他们采用 Gd^{3+} 掺杂、加入氟化物、构建纳米晶的策略制备了 $\text{CsGd}_2\text{F}_7:\text{Ce}^{3+}$ 微晶硅酸盐玻璃闪烁体, XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 316%。

4.2 Tb^{3+} 离子发光型

Tb^{3+} 离子由于价态较为稳定, 高温制备过程并不需要提供还原气氛, 对工艺和设备要求较低。另外, Tb^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体由于内层 4f 电子会被外层电子屏蔽, 发光波长受配位场的影响较小, 一般绿光发射较为稳定($\approx 542 \text{ nm}$), 可以很好地与 SiPM 和 CCD 敏感波长相匹配^[65]。同时, Tb^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体还具有较高的光产额, 其研究最为广泛。但是, Tb^{3+} 发光能级属于禁戒跃迁中的 f-f 跃迁, 具有较长的衰减时间(毫秒尺度), 只适合慢速事件的探测, 一定程度上限制了其应用的发展。目前, 在需要高灵敏度的极端环境探测场景中, 高光产额仍然是推动该领域发展的关键。因此, 进一步提高 Tb^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体的光产额是十分必要的。

为提高 Tb^{3+} 玻璃闪烁体光产额, 国内外学者开展了大量工作。早在 1991 年, Placious 等^[66]首次

报道了一种新配方掺 Tb^{3+} 离子玻璃闪烁体,具有至少 20 lp/mm 的空间分辨率。对于非晶态玻璃,可通过提升玻璃密度改善其对射线的截止能力来提高光产额。但是,并不是所有高密度元素都会提高其光产额,重稀土氧化物 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 对辐射发光性能的提高具有促进作用,而 WO_3 、 PbO 和 Bi_2O_3 会导致发光猝灭,起到抑制作用。因此,选取合适的高密度元素是极其重要的^[67]。2008年,日本 Ohara 光学玻璃公司^[68]探究了 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) 3 种化合物对其 XEL 积分强度的影响,其中 Gd_2O_3 提升的 XEL 积分强度是其他两种材料的 2.5 倍,达到 BGO 晶体的 27%,密度也提升到了 6.6 g/cm^3 。此外,该公司发现使用低声子能量的 GdF_3 ,其 XEL 积分强度会得到进一步提升。2019年, Sun 等^[67]制备了密度为 7.15 g/cm^3 的锆硼磷酸盐玻璃,通过加入 GdF_3 和 Lu_2O_3 将 XEL 积分强度提高到 33.71%。

Tb^{3+} 在玻璃中的浓度也会影响其 XEL 积分强度的变化,对于不同玻璃体系,溶解 Tb^{3+} 的浓度不

同,发光猝灭浓度相差较远。科研工作者在选择合适的玻璃基体(高溶解度体系)和 Tb^{3+} 化合物种类(TbF_3)方面做出了不少优秀的工作。2024年, Khongchaiyaphum 等^[69]研究了 Tb_2O_3 浓度对非晶硼磷酸盐玻璃发光性能的影响,由于 Tb^{3+} 的浓度猝灭效应,摩尔分数 4% Tb_2O_3 的 XEL 积分强度达到最高,为 BGO 晶体的 52%。2022年, Huang 等^[70]探究发现,浓度为摩尔分数 10% TbF_3 的硼硅酸盐玻璃具有最高的 XEL 积分强度,为 BGO 晶体的 66.6%。2024年, Intachai 等^[71]研究发现,在含 Gd_2O_3 的硼硅酸盐玻璃中加入摩尔分数 3% Tb_2O_3 ,其 XEL 积分强度能够达到 BGO 晶体的 109% (图 5(b))。2025年, Wei 等^[72]探究发现,浓度为摩尔分数 3% Tb_4O_7 的氟氧化物玻璃具有高的透过率和最高的 XEL 积分强度,分别为 87.6% 和 BGO 晶体的 130%。2022年, Wang 等^[73]探究发现,在硅酸盐玻璃中加入摩尔分数 11% TbF_3 , XEL 积分强度达到最大,为 BGO 晶体的 149.9%。此外,该玻璃具有良好的热稳定性,在 573 K 时荧光强度仍保

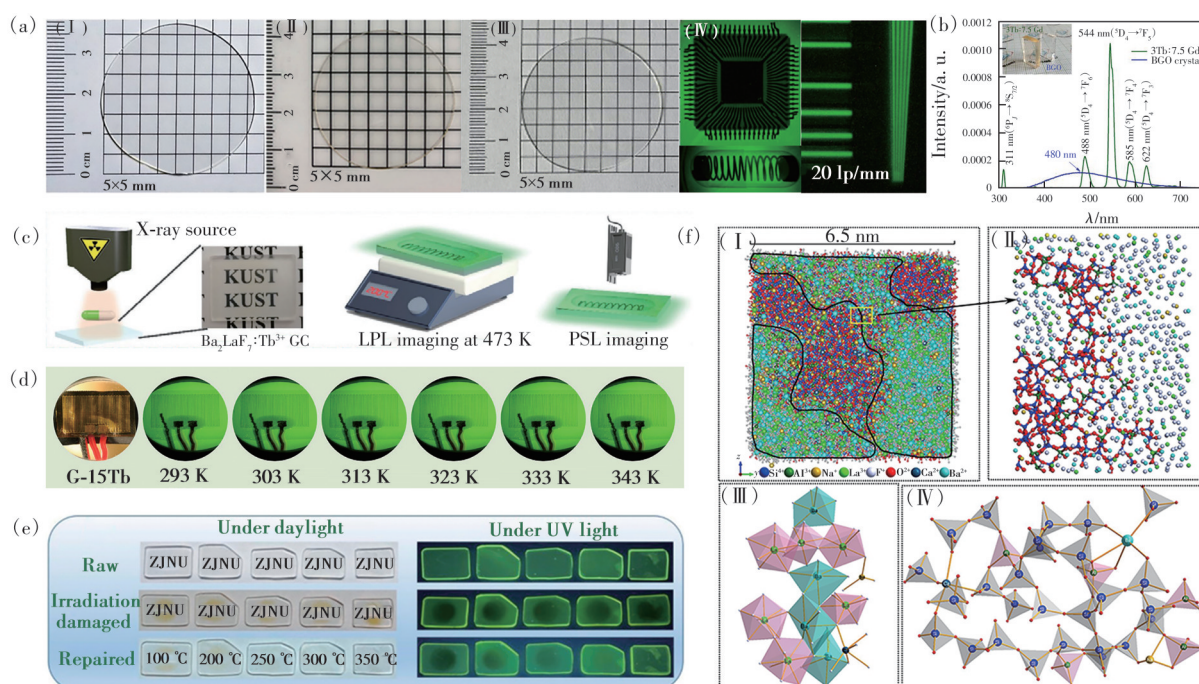


图5 Tb^{3+} 离子发光型玻璃闪烁体:(a)非晶 Tb^{3+} 玻璃的大面积及成像照片展示^[76-79];(b)非晶 Tb^{3+} 玻璃的 XEL 积分强度^[71];(c) $\text{Ba}_2\text{LaF}_7:\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃的长持续发光(LPL)和光激发发光(PSL)^[91];(d)非晶 Tb^{3+} 玻璃的高温成像^[76];(e) $\text{NaLu}_2\text{F}_7:\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃的辐照损伤-热修复过程^[87];(f) $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}:\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃的分子动力学模拟^[88]

Fig. 5 Tb^{3+} ion luminescent glass scintillators. (a) Photographs of large-area and imaging displays of amorphous Tb^{3+} glass^[76-79]. (b) XEL integral intensity of amorphous Tb^{3+} glass^[71]. (c) The long persistent luminescence (LPL) and photostimulated luminescence (PSL) of $\text{Ba}_2\text{LaF}_7:\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics^[91]. (d) High-temperature imaging of amorphous Tb^{3+} glass^[76]. (e) Radiation damage-thermal repair process of $\text{NaLu}_2\text{F}_7:\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics^[87]. (f) Molecular dynamics simulation of $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}:\text{Tb}^{3+}$ glass-ceramics^[88]

持初始状态的 96%。2023 年,Zhang 等^[65]进一步将非晶 Tb^{3+} 玻璃的 XEL 积分强度提升到 171%。2022 年,Meejitpaisan 等^[74]探究发现,在含有氟化物的磷酸盐玻璃中加入摩尔分数 6.5% Tb_2O_3 ,XEL 积分强度达到最大,为 BGO 晶体的 210%。2024 年,Li 等^[75]通过提高氟氧玻璃的有效原子序数和优化 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值,使其 XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 219%。

另外,不少研究工作者也在推动着非晶 Tb^{3+} 玻璃闪烁体大面积应用。2024 年,Yuan 等^[76]在含摩尔分数 17% GdF_3 的硼硅酸盐玻璃中加入摩尔分数 15% TbF_3 ,制备了尺寸为 $\Phi 37 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的亚圆形非晶 Tb^{3+} 玻璃闪烁体(图 5(a)-I),具有高透明度(89%)、高 XEL 积分强度(BGO 晶体的 147%)、高空间分辨率(20 lp/mm)。此外,他们还发现该玻璃具有高的热稳定性,573 K 时的光致发光积分强度为初始值的 96.7%,在高达 343 K 的工作温度下还能清晰成像,表明了其在恶劣环境下进行高分辨率 X 射线探测成像的巨大潜力(图 5(d))。2023 年,Huang 等^[77]制备了尺寸为 $\Phi 35 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的亚圆形非晶 Tb^{3+} 硼硅酸盐玻璃闪烁体(图 5(a)-II),具有高的透明度(87%)、高 XEL 积分强度(BGO 晶体的 217%)、高空间分辨率(20 lp/mm)。2024 年,Li 等^[78]在氟氧铝硅酸盐玻璃加入摩尔分数 7% TbF_3 ,制备了 $\Phi 38 \text{ mm} \times 32 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的亚圆形非晶 Tb^{3+} 玻璃闪烁体,XEL 积分强度进一步提升到 224%,空间分辨率达到 20 lp/mm,能够清晰地对芯片、装有弹簧的胶囊成像(图 5(a)-IV)。2023 年,Li 等^[79]进一步将非晶 Tb^{3+} 玻璃的尺寸提高到 $\Phi 42 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ (图 5(a)-III),XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 250%。

近年来,通过热处理工艺将玻璃闪烁体转化为微晶玻璃已成为提升发光强度的有效策略。微晶玻璃通过精确控制玻璃基质中的晶体成核与生长过程,可形成尺寸为几纳米至几十纳米的微晶相。其中,高电负性氟化物因其易分相特性,在玻璃中更易形成纳米晶,因而受到广泛关注。其优异的晶体场环境与低声子能量特性显著提高了 Tb^{3+} 掺杂玻璃闪烁体的光产额。而 Gd 基材料具有密度大、原子序数大、易被稀土离子取代等优点,并且 Gd^{3+} 的半满 4f 电子壳层结构使其能够向 Tb^{3+} 实现高效能量传递,因此 Gd^{3+} 与 Tb^{3+} 共掺杂的玻璃闪烁体具有更优异的辐射发光性能。

2014 年,Lee 等^[80]首次报道了一种用于 X 射线探测成像应用的微晶玻璃闪烁体,成功地在硅铝酸盐玻璃基体中生长了 $\text{GdF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶。2016 年,Cao 等^[81]在硅酸盐玻璃中实现了低声子能量的 $\text{BaLuF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶沉积,XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 26%。2024 年,Galleani 等^[82]在磷酸盐玻璃构建易分相的氟化物和 Gd^{3+} 能量传递中心,研究发现相比非晶 Tb^{3+} 玻璃, $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}:\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃具有更好的发光性能,XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 36%。2018 年,Zhao 等^[83]通过热处理在锆酸盐玻璃中生长了 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶,XEL 积分强度提升到了 50%。2018 年,Cao 等^[84]在硅酸盐玻璃中生长 $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶,进一步将 XEL 积分强度提升到了 64%。2018 年,Chen 等^[85]探究发现,非晶 Tb^{3+} 玻璃结晶后,其 XEL 积分强度从 64% 提升到 130%,进一步验证了氟化物纳米晶有助于改善载流子的运输效率,大幅度提升玻璃的发光性能。2019 年,Zheng 等^[86]在硼铝酸盐玻璃中制备了较高结晶体积比(23.3%)的 $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶,将 XEL 积分强度提升到 BGO 晶体的 140%。2024 年,Dai 等^[87]制备了具有高透光率(90%)、高空间分辨率(20 lp/mm)、高 XEL 积分强度(BGO 的 151%)、大面积(20 cm^2)的 $\text{NaLu}_2\text{F}_7:\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃,进一步表明了其应用潜力。图 5(e)中展示了不同温度下,玻璃的辐照损伤修复能力,发现在 350°C 下修复了茶色损伤,证明该玻璃具有在极端恶劣环境应用的潜力。2021 年,Chen 等^[88]采用分子动力学模拟指导实验(图 5(f)),成功揭示了 $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}:\text{Tb}^{3+}$ 微晶氟铝硅酸盐玻璃的相分离过程,XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 192%。2020 年,Teng 等^[89]通过掺杂 Gd^{3+} 制备了 $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^{3+}$ 微晶硅酸盐玻璃,XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 194%。2025 年,Wang 等^[90]采用相分离辅助结晶法制备了 $\text{KTb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{F}_{10}$ 微晶硅酸盐玻璃,XEL 积分强度达到了 BGO 晶体的 540%,并在 500°C 高温下实现了高稳定探测成像,进一步扩展了玻璃闪烁体在极端环境下的高性能探测应用。此外,2022 年,Tang 等^[91]报道了 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7:\text{Tb}^{3+}$ 微晶玻璃在 X 射线延迟成像领域的应用,深陷阱使得闪烁玻璃具有良好的光储存能力,实现热扰动下捕获的载流子可控释放,在十天后仍能达到 20 lp/mm 的空间分辨率,图 5(c)为其延时成像原理示意图。

4.3 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子发光型

$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 玻璃的衰减寿命不如 Ce^{3+} 快,光产额不如 Tb^{3+} 高,整体性能处于 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间,且由于其在玻璃烧制过程中会产生变价,比较难以控制,所以它的发展较为滞后。 Eu 元素在玻璃中一般有 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两个价态, Eu^{2+} 属于d-f跃迁,一般发射蓝绿光(400~470 nm),衰减寿命较短(微秒尺度); Eu^{3+} 属于f-f跃迁^[92-93],一般发射橙红光(614 nm),衰减寿命较长(毫秒级别),适合应用在慢速事件的X射线探测中^[94]。

4.3.1 Eu^{3+} 玻璃闪烁体

由于 Eu^{3+} 比较稳定,价格便宜,易于制备,所以先对 Eu^{3+} 玻璃进行讨论。通过加入含钐的化合物来提升玻璃闪烁体的发光性能已成为一个共识。因为高原子序数的Gd不仅能提高玻璃的密

度,还能实现高效的能量传递,成为掺杂稀土元素的理想选择,特别是低声子能量的 GdF_3 。2013年,Sun等^[95]在含有25% Gd_2O_3 的硼酸盐玻璃中掺入 Eu_2O_3 ,详细研究了 Eu^{3+} 在玻璃中的配位环境,比如共价程度、对称信息、键长。研究表明,当掺入4% Eu_2O_3 时, $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 能量传递效率最高;当掺入6% Eu_2O_3 时,具有最高的XEL积分强度。2023年,Khrongchaiyaphum等^[96]通过在摩尔分数2% Eu^{3+} 发光的硼酸盐玻璃中掺入摩尔分数4% Gd_2O_3 ,在 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 电荷转移、 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 能量转移和 Eu^{3+} 4f-4f跃迁共同作用下(图6(a)),XEL积分强度达到了BGO晶体的30%(图6(a)~(b))。2024年,Meejitpaisan等^[97]通过在硼酸盐玻璃中加入氟化物将玻璃的声子能量降低到1 326 cm^{-1} ,当 Eu_2O_3 的含量达到2%时,XEL积分强度达到

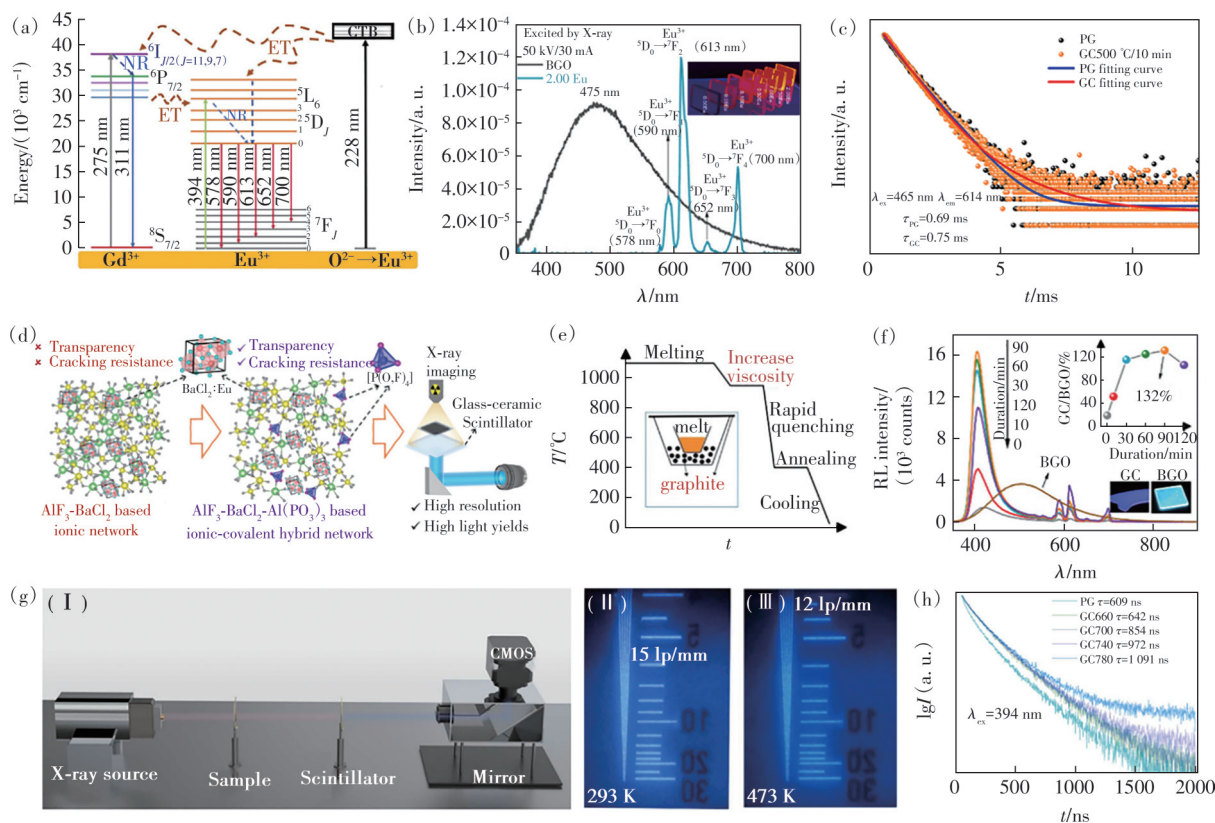


图6 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子发光型玻璃闪烁体:非晶 Eu^{3+} 玻璃的(a) Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 离子能级图和(b)X射线激发发光光谱^[96]; (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ 微晶玻璃的衰减时间^[94]; $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 微晶玻璃的(d)杂化网络设计优点、(e)石墨还原法工艺流程、(f)不同热处理时间下的XEL积分强度^[98]; $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 微晶玻璃的(g)X射线成像系统、不同工作温度下的空间分辨率成像、(h)衰减时间^[46]。

Fig. 6 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ion luminescent glass scintillators. (a) Energy level diagrams of Gd^{3+} and Eu^{3+} ions in amorphous Eu^{3+} glass. (b) X-ray excited luminescence spectra of Eu^{3+} glass^[96]. (c) Decay time of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ microcrystalline glass^[94]. (d) Advantages of hybrid network design for $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ microcrystalline glass. (e) Process flow of graphite reduction method for $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ glass. (f) XEL integral intensity under different heat treatment time for $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ microcrystalline glass^[98]. (g) X-ray imaging system and spatial resolution imaging at different working temperatures for $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ microcrystalline glass. (h) Decay time of $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ microcrystalline glass^[46].

BGO 晶体的 39%。2024 年, Luo 等^[94]制备了 70% 高结晶度 $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ 微晶碲酸盐玻璃, XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 20.2%, 衰减时间为 0.75 ms(图 6(c))。

4.3.2 Eu^{2+} 玻璃闪烁体

Eu^{2+} 价格昂贵, 在自然界较不稳定, 极易氧化成 Eu^{3+} , 但是 Eu^{2+} 相较于 Eu^{3+} , 具有更短的衰减时间(μs), 且发光峰位处于光电倍增管的敏感波段, 从而受到广泛关注。高温环境下合成 Eu^{2+} 玻璃是较为困难的事情, 目前主要通过两种策略: (1) 采用还原剂将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} ; (2) 通入保护气氛防止 Eu^{2+} 被氧化成 Eu^{3+} 。此外, 微晶化制备、低声子氟化物调控策略也在提高玻璃的光产额方面发挥了积极的作用。2023 年, Liu 等^[98]使用碳还原法制备具有 37% 高结晶度和低声子能量($\approx 200\text{ cm}^{-1}$)的 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 微晶氟化物玻璃, 空间分辨率达到 20 lp/mm, XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 132%, 如图 6(d)~(f) 所示。2023 年, Wang 等^[46]通过碳还原法制备掺杂 1% Eu_2O_3 的 $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 微晶硅铝酸盐玻璃, 平均尺寸为 3.5 nm 的 $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 纳米晶均匀分散在玻璃中, 表现出 84.2% 的透过率。该玻璃在 X 射线激发下发射 470 nm 的亮蓝光, XEL 积分强度是 BGO 晶体的 200%, 衰减时间为 972 ns(图 6(h))。此外, 图 6(g) 展示了该玻璃超强的热稳定性, 实现了 473 K 的高温成像, 此时分辨率仍能达到 12 lp/mm。除了碳还原以外, Al 粉、 Si_3N_4 和 BN 也可充当还原剂^[99]。

除单元素稀土发光中心的玻璃闪烁体外, 2 种或 3 种元素共混的发光中心也被开发出来, 被称为共掺杂玻璃闪烁体。该种玻璃闪烁体融合了每种发光离子的优势, 试图满足更为复杂环境下的探测需求。2009 年, Zu 等^[100]证明了在 Tb^{3+} 发光玻璃中掺入 Ce^{3+} 有利于提高抗辐射能力。2018 年, Fu 等^[101]探究 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂玻璃发现, 在还原气氛下制备的玻璃具有更高的发光性能。2022 年, Wu 等^[102]制备了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂玻璃, 分辨率能达到 10 lp/mm, XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 67%, 衰减时间为 2.13 ms。2023 年, Sun 等^[103]制备了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂玻璃, 分辨率能达到 16 lp/mm, XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 84.1%, 衰减时间 2.367 ms。此外, 稀土离子发光型玻璃闪烁体探索不止于此, 对于其他稀土玻璃的应用潜力也值得期待, 如 Sm^{3+} ^[104-105]、 Dy^{3+} ^[106-107]、 Pr^{3+} ^[108-109]、 Er^{3+} ^[110] 等。

5 钙钛矿型玻璃闪烁体

5.1 Pb 基钙钛矿型

CsPbX_3 卤化物钙钛矿玻璃闪烁体是一种高性能的新型 X 射线闪烁体, 由超稳定的玻璃网络结构包覆, 能够避免环境中的水、氧、热对钙钛矿结构造成破坏, 解决了钙钛矿在空气环境下不稳定的问题^[111]。此外, CsPbX_3 微晶玻璃闪烁体具有高吸收截面的 Pb 元素及超快的闪烁时间, 是实现超灵敏实时 X 射线探测成像的理想材料。然而, CsPbX_3 微晶玻璃闪烁体和稀土离子发光型玻璃闪烁体不同, 必须要在玻璃中形成 CsPbX_3 纳米晶发光中心才能辐射发光^[112]。但是, 要实现高质量、均匀的 X 射线探测成像, 需要在玻璃中生长尺寸合适、分布均匀的纳米晶, 这是发展该玻璃闪烁体的瓶颈问题。此外, CsPbX_3 的斯托克斯位移较小, 具有自吸收效应, 不利于高光产额的辐射发光。因此, 如何合理控制 CsPbX_3 纳米晶发光中心之间的间距和玻璃的厚度, 减少自吸收效应, 是发展该玻璃闪烁体的第二个瓶颈问题。

钙钛矿型玻璃闪烁体发光依赖于 ABX_3 的晶格结构, 其中 CsPbX_3 是一类特殊的直接带隙半导体, 由于其快衰减时间、高原子吸收系数和可调谐发光等特性, 在高性能的快速成像方向表现出较大的潜在应用价值。2020 年, Wang 等^[113]通过热处理方法在硼酸盐玻璃基体中原位析出 $\text{CsPb}(\text{Cl}, \text{Br})_3$ 纳米晶, 并首次将其用于 X 射线探测。但是, 当时制备的 Pb 基纳米晶玻璃闪烁体发光性能较弱, XEL 积分强度仅为 BGO 晶体的 1/18。这可能是由于 Pb 基纳米晶具有较强的自吸收导致的。2021 年, Tong 等^[114]在 CsPbBr_3 纳米晶中掺杂 Eu^{3+} , 使其 XEL 强度提高到了 CsPbBr_3 纳米晶玻璃的一倍, 其 X 射线成像表现出更好的清晰度。这是因为少量的 Eu^{3+} 优化了 CsPbBr_3 纳米晶的分布和尺寸大小, 有效地减少了散射和自吸收效应、使其玻璃的光学和探测性能得以提高。2021 年, Xu 等^[115]进一步将嵌入在硼硅酸盐玻璃中的 CsPbBr_3 纳米晶的 XEL 积分强度提升到 BGO 晶体的 50%, 同时衰减时间做到了 BGO 晶体的 1/20 (15.2 ns), 但是其成本却比 BGO 晶体少得多。另外, 该工作还验证了玻璃闪烁体超强的水(水中两周)、热(250 $^{\circ}\text{C}$)稳定性, 拓宽了其在极端环境下的应用前景。2021 年, Ma 等^[116]通过在 CsPbBr_3 硼硅酸盐玻璃中掺入 1.5% Eu^{3+} , 减少了玻

璃的光散射,将光产额提高到 10 100 photons/MeV;此外,其分辨率达到了 15 lp/mm,并实现了 2.89 ns 极低的衰减时间,同时展现了超快响应时间的动态成像(图 7(a)~(d))。该工作进一步挖掘出

Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体的应用价值,各方面性能开始追赶商用闪烁体,如光产额大于商用 BGO 晶体的 8 800 photons/MeV、分辨率大于商用 CsI:Tl 晶体的 10 lp/mm。

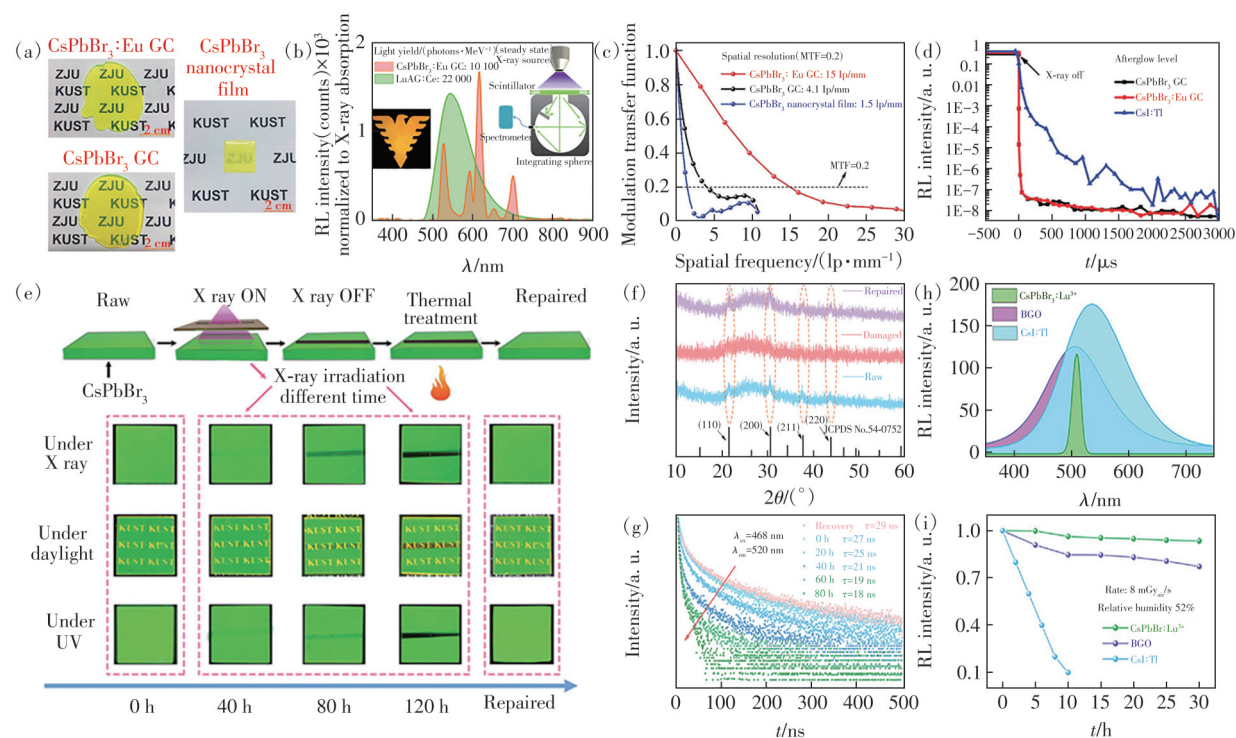


图 7 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体:CsPbBr₃:Eu³⁺微晶玻璃闪烁体的(a)展示照片(与CsPbBr₃玻璃和CsPbBr₃纳米晶薄膜的对比照片)、(b)光产额、(c)调制传递函数、(d)衰减时间^[116];CsPbBr₃:Lu³⁺微晶玻璃闪烁体的(e)辐照损伤与修复过程示意图、(f)XRD图谱、(g)荧光寿命、(h)光产额、(i)辐照稳定性(与BGO、CsI:Tl晶体闪烁体对比)^[117]

Fig. 7 Pb-based perovskite-type glass scintillators. (a) Photographs of CsPbBr₃:Eu³⁺ microcrystalline glass scintillator (compared with CsPbBr₃ glass and CsPbBr₃ nanocrystal films). (b) Light yield of CsPbBr₃:Eu³⁺ microcrystalline glass scintillator. (c) Modulation transfer function of CsPbBr₃:Eu³⁺ microcrystalline glass scintillator. (d) Decay time of CsPbBr₃:Eu³⁺ microcrystalline glass scintillator^[116]. (e) Schematic of radiation damage and repair process for CsPbBr₃:Lu³⁺ microcrystalline glass scintillator. (f) XRD spectrum of CsPbBr₃:Lu³⁺ microcrystalline glass scintillator. (g) Fluorescence lifetime of CsPbBr₃:Lu³⁺ microcrystalline glass scintillator. (h) Light yield of CsPbBr₃:Lu³⁺ microcrystalline glass scintillator. (i) Radiation stability of CsPbBr₃:Lu³⁺ microcrystalline glass scintillator (compared with BGO and CsI:Tl crystal scintillators)^[117]

CsPbBr₃是一种键能不强的离子晶体,虽然外面有密实的玻璃网络结构所保护,但是在大量剂的X射线照射下其较不稳定的晶体结构会分解。不少科研人员也注意到该问题,并提出了可行的解决方案。2021年,Zhang等^[117]发现,硼硅酸盐玻璃牢靠的玻璃网络结构会将CsPbBr₃:Lu³⁺纳米晶局域在玻璃框架之内,同时,辐射损伤后的解离原子也将全部局域在网络结构中,当提供一定的热量后,有利于解离原子的重新结晶生长。这种辐照损伤-再修复过程展示了CsPbBr₃:Lu³⁺微晶玻璃闪烁体的回收价值和经济价值。图7(e)展示了

该玻璃在8 mGy_{air}/s X射线照射1~120 h,并经过热处理后成功修复的过程照片。图7(f)展示了该玻璃未损伤、损伤后、修复后的XRD,证明了X射线辐照破坏了玻璃内部的晶格结构,并且经过热修复后的玻璃中重新生长出了钙钛矿晶粒。图7(g)展示了该玻璃在X射线下经过不同时间辐照损伤后的荧光寿命,随着X射线照射时间延长,荧光寿命明显缩短,这是因为晶格破坏导致的结构缺陷所引起的非辐射弛豫,同时经过热修复后荧光寿命恢复到未损伤前,证明其晶格得到修复。图7(g)~(i)展示了该玻璃与商用BGO、CsI:Tl晶

体的光产额和抗辐射能力,虽然其光产额较低,但是该玻璃展现出了比商用闪烁体晶体更好的抗辐射能力。

另外, Gd^{3+} 的能量传递效应、结晶控制工程、光纤化探测技术等策略、方法、技术也应用在 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体当中,试图挖掘出更大的应用价值。2024 年, Niu 等^[118]通过在 $CsPbBr_3$ 硼硅酸盐玻璃闪烁体中加入 Gd^{3+} 提高辐射发光性能, 分辨率达到了 12.7 lp/mm, XEL 积分强度达到 BGO 晶体的 9%, 衰减时间 44 ns。2024 年, Liu 等^[119]通过表面电偶极矩工程在玻璃中定点结晶, 分辨率达到了 17.5 lp/mm。2024 年, Huang 等^[120]将 $CsPbBr_3$ 硼硅酸盐玻璃拉制成闪烁玻璃纤维, 并制备了一个 5×5 的光纤阵列板, 利用玻璃纤维的导光特性实现了远程像素化 X 射线成像。

5.2 Mn 基钙钛矿型

大部分无机玻璃组分需要在 1 000 °C 以上才能被融化, 而钙钛矿材料属于离子晶体, 一般熔点较低, 在高温熔融的过程中部分钙钛矿原料会以蒸汽形式挥发到空气中。而 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体含有重金属 Pb, 在生产过程中不可避免地会污染空气环境, 经过生态系统循环, 最终会危害人的身体健康。此外, $CsPbX_3$ 热稳定性较差, 在高温下会产生严重的热猝灭问题, 不利于高温下的探测成像。而且, $CsPbX_3$ 的斯托克斯位移小, 具有强的自吸收效应, 光产额较低。上述问题限制了 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体的进一步应用。因此, 迫切需要开发一款具有优异的热稳定性和高探测性能的无铅玻璃闪烁体。

Mn 基钙钛矿型玻璃闪烁体中含有的 Mn 元素是一种低毒元素, 可以一定程度上改善 Pb 基钙钛矿型玻璃闪烁体生产过程中的毒性问题。此外, Mn 基钙钛矿型玻璃闪烁体还具备大的发光带宽、大的斯托克斯位移, 以及更高的光产额。同时, Mn 基钙钛矿发光属于 d-d 跃迁发光, 虽然衰减时间较长 ($\mu s \sim ms$), 但是具有较强的热稳定性发光, 可以很好地胜任高温下的探测成像需求。2022 年, Li 等^[121]首次在硼铝酸盐玻璃中合成了全无机无铅卤化铯锰纳米晶体。图 8(a) 展示了 $CsMnCl_3$ 、 $CsMnBr_3$ 、 Cs_3MnI_5 三种结构, 并将这三种结构成功嵌入至玻璃中(图 8(b))。图 8(c) 展示了 Cs_3MnI_5 微晶玻璃闪烁体的 540 nm (锰卤四面体) 和 650 nm (锰卤八面体) 的衰减时间分别

为 11.4 μs 和 92.6 μs 。图 8(d) 展示的是 $CsMnBr_3$ 、 Cs_3MnBr_5 、 $CsPbBr_3$ 、 $CsMnCl_3$ 微晶玻璃闪烁体的光产额, 分别为 5 800, 1 900, 340, 13 400 photons/MeV。此外, 还测试了 $CsMnCl_3$ 微晶玻璃闪烁体的稳定性和空间分辨率, 结果表明其热、水稳定性良好, 空间分辨率达到 4 lp/mm。2023 年, Le 等^[122]首次在硼硅酸盐玻璃中合成了 $[MnBr_4]BrCs_3$ 无铅反钙钛矿结构纳米晶。图 8(e) 展示了其晶体结构特性, 是由 $[MnBr_4]^-$ 四面体填充在 $BrCs_6$ 八面体骨架中组成 Cs_3MnBr_5 晶体。Mn 是一种过渡金属, 最外层的轨道受配体影响较强, 通过图 8(f) 中的 Tanabe-Sugano 图可以看到 Mn 离子在晶体场较弱的四面体中发绿光, 而在晶体场较强的八面体中发红光。这种独特的双发射中心可以通过调控热处理的时间来实现可调谐发光, 从图 8(g) 中可以看出, 随着退火时间的延长, 四面体发光中心逐渐占主导地位, 辐射发光由浅黄色逐渐变成黄绿色。该玻璃闪烁体具有 5 200 photons/MeV 的光产额、19.1 lp/mm 的空间分辨率(图 8(h)), 并实现了高质量的动态 X 射线成像(图 8(i))。此外, 该玻璃还具有较高的热稳定性, 图 8(j) 展示了该玻璃一直加热到 121.6 °C 下还具有较好的成像能力。

5.3 Cu 基钙钛矿型

Cu 基钙钛矿型玻璃闪烁体含有无毒的 Cu 元素, 更大程度上保护了人们的安全以及环境不被污染。Cu 基钙钛矿源于自陷激子发光(STE), 这种发射模式不仅具有大的发光带宽, 而且还具有较大的斯托克斯位移, 有利于提高其光产额^[123]。但是, 由于其较慢的衰减时间(微秒尺度), 一般应用于慢速事件的 X 射线探测上。然而, Cu 基钙钛矿的发光主要依赖于 Cu^+ , 而 Cu^+ 极其不稳定, 特别是在高温环境中。因此, 如何保护 Cu^+ 不被氧化是发展该玻璃的瓶颈问题。

Cu 基钙钛矿型玻璃闪烁体发展较晚, 2023 年, Huang 等^[124]为解决玻璃熔融过程中 CuI 易氧化的问题, 在玻璃组分中加入 SnO 做为还原剂, 成功防止了 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} , 并首次在硼硅酸盐玻璃中生长了 $Cs_3Cu_2I_5$ 纳米晶。图 9(a) 展示了 $Cs_3Cu_2I_5$ 纳米晶在二维玻璃网络的结构示意图。图 9(b) 展示了 $Cs_3Cu_2I_5$ 玻璃闪烁体的发光机理, 由于钙钛矿的软晶格特性和电子-声子耦合作用, 自由激子(FE)会形成自陷激子(STE), 然后激子复合产生

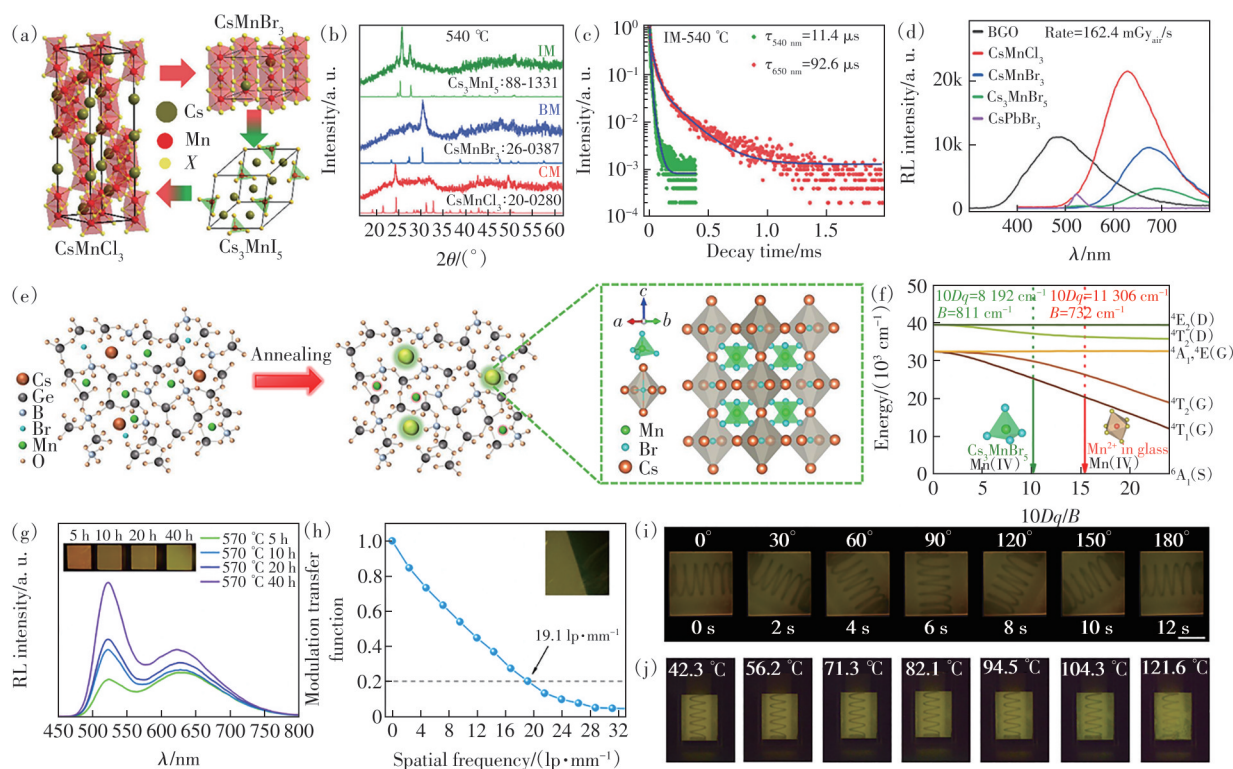


图8 Mn基钙钛矿型玻璃闪烁体:CsMnCl₃、CsMnBr₃和Cs₃MnI₅的(a)晶体结构示意图、(b)XRD图谱;(c)Cs₃MnI₅微晶玻璃闪烁体在540 nm和650 nm下的衰减曲线;(d)光产额对比图^[121];Cs₃MnBr₅无铅反钙钛矿玻璃闪烁体的(e)玻璃网络结构示意图、(f)Mn²⁺离子的3d⁵电子构型Tanabe-Sugano图、(g)在不同热处理温度下的辐射发光光谱、(h)调制传递函数、(i)动态成像、(j)高温成像^[122]

Fig. 8 Mn-based perovskite-type glass scintillators. (a) Schematic of the crystal structures of CsMnCl₃, CsMnBr₃, and Cs₃MnI₅. (b) XRD spectra of CsMnCl₃, CsMnBr₃, and Cs₃MnI₅. (c) Decay curves of Cs₃MnI₅ microcrystalline glass scintillator at 540 nm and 650 nm. (d) Comparison of light yields^[121]. (e) Schematic of the glass network structure of lead-free anti-perovskite Cs₃MnI₅ glass scintillator. (f) 3d⁵ electronic configuration Tanabe-Sugano diagram of Mn²⁺ ions in Cs₃MnBr₅ glass scintillator. (g) Radiation emission spectra at different heat treatment temperatures for Cs₃MnBr₅ glass scintillator. (h) Modulation transfer function of Cs₃MnBr₅ glass scintillator. (i) Dynamic imaging with Cs₃MnBr₅ glass scintillator. (j) High-temperature imaging with Cs₃MnBr₅ glass scintillator^[122]

辐射光子。通过图9(c)可以看出,这种自陷激子发光会形成大的斯托克斯位移(约140 nm)和半峰全宽(约80 nm)。此外,该玻璃发射446 nm的蓝光,具有46 μs的衰减时间、9 lp/mm的空间分辨率,同时还具有较好的稳定性,在水、热、紫外光条件下暴露30 d,荧光强度基本保持不变。2024年,Wang等^[125]通过火花等离子烧结法(SPS)制备了Cs₃Cu₂I₅硼硅酸盐玻璃闪烁体。该方法是一种快速低温烧结工艺,通过将Cs₃Cu₂I₅粉末与硼硅酸盐玻璃放在石墨模具中,在598 K、18.7 MPa下烧结3 min得到,如图9(d)所示。这种方法制备的玻璃闪烁体具有加热速度快、烧结温度低、整体生产时间短等优点,确保了Cs₃Cu₂I₅粉末在整个制造过程中不受到更多的潜在损伤。该方法有效地防止了Cu⁺的氧化,使该玻璃Cs₃Cu₂I₅微晶玻璃闪烁体具有7 lp/mm

的分辨率,755 ns的衰减时间。图9(e)显示外层玻璃网络很好地保护了易受空气、热、极性溶剂影响的Cs₃Cu₂I₅离子晶体,提高了其稳定性。

表1~4为本文相关玻璃闪烁体的参数汇总。各研究者共同推动了玻璃闪烁体的进一步发展,辐射发光性能相较于商用BGO晶体得以不断提升。然而,通过各种策略提升玻璃闪烁体的性能表现并不具有规律性,这主要是由于制备工艺和测试方法的差异所致。在玻璃的制备阶段,玻璃组分、熔融温度、熔融时间、后处理工艺等诸多因素均会对玻璃的网络结构产生一定影响,这些因素或多或少都会影响玻璃闪烁体的探测性能。此外,光产额、衰减时间和空间分辨率等关键性能参数的测试并没有规范的标准,研究者通常基于实验室现有条件进行测试,导致所得参数性能并不

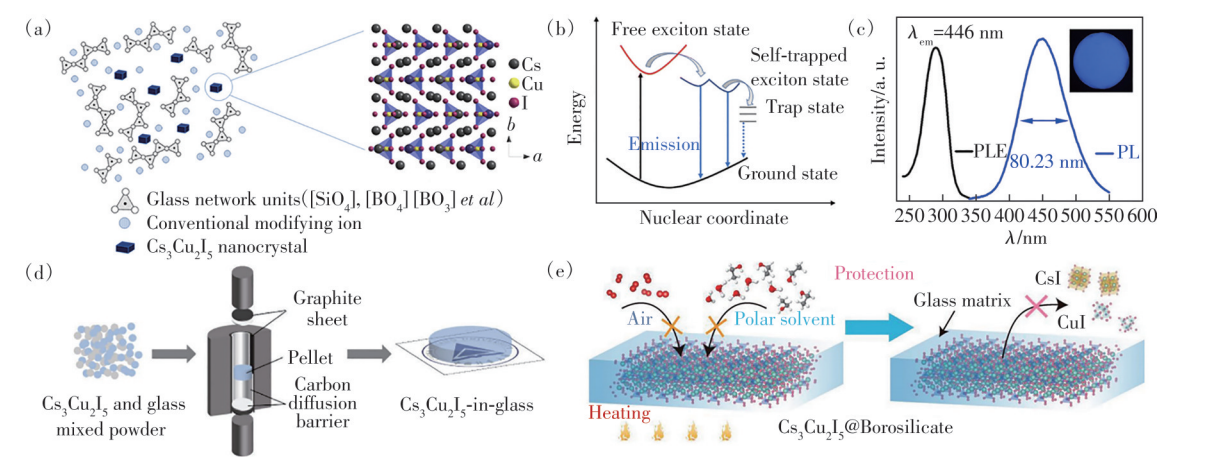


图 9 Cu 基钙钛矿型玻璃闪烁体: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶玻璃闪烁体的 (a) 二维玻璃网络和晶体结构示意图、(b) STE 发光机理图、(c) PLE 和 PL 光谱^[124]; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶玻璃闪烁体的 (d) 合成示意图、(e) 玻璃基保护原理图^[125]

Fig. 9 Cu-based perovskite-type glass scintillators. (a) Schematic of the two-dimensional glass network and crystal structure of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ microcrystalline glass scintillator. (b) STE luminescence mechanism diagram for $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ microcrystalline glass scintillator. (c) PLE and PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ microcrystalline glass scintillator^[124]. (d) Synthesis schematic of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ microcrystalline glass scintillator. (e) Glass-based protection mechanism diagram for $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ microcrystalline glass scintillator^[125]

表 1 已报道的掺 Ce^{3+} 离子闪烁玻璃性能

Tab. 1 Performance of reported Ce^{3+} activated glass scintillators

Glass composition (mol)/%	Melting temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Luminous center	Decay time/ns	Spatial resolution/ ($\text{lp} \cdot \text{mm}^{-1}$)	XEL integral intensity/ (%BGO)	Ref.
$56\text{P}_2\text{O}_5\text{-}8\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{CeBr}_3\text{-}30\text{CsCl}$	1 200	Ce^{3+} (345 nm)	33. 8/2 830	—	3	[59]
$70(\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GdF}_3)\text{-}30\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}1\text{CeF}_3$	1 200	Ce^{3+} (370 nm)	6/1 690	—	22	[57]
$20\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{SiO}_2\text{-}1. 1\text{Ce}^{3+}$	1 450	Ce^{3+} (425 nm)	346. 3/ 1 740. 1	—	24	[53]
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-CsPO}_3\text{-}0. 5\text{CsCl}\text{-}0. 5\text{CeCl}_3$	1 100	Ce^{3+} (350 nm)	35	—	26	[126]
$17\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}17\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}51\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1. 1\text{Ce}_2\text{O}_3$	1 400	Ce^{3+} (425 nm)	48. 33	—	37	[54]
$27. 5\text{GdF}_3\text{-}72. 2\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0. 3\text{CeF}_3$	1 400	Ce^{3+} (376 nm)	1. 17/19. 29	—	46	[127]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-GdF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CeF}_3$	1 150	Ce^{3+} (420 nm)	37. 1	9	52	[51]
$20\text{Li}_2\text{O}\text{-}5\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{ZrO}_2\text{-}72. 5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}0. 5\text{CeF}_3$	1 400	Ce^{3+} (334 nm)	25. 93/ 79. 37	10	61	[58]
$55\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{SrF}_2\text{-}10\text{NaF}\text{-}0. 8\text{CeF}_3\text{-}0. 9\text{C}$	1 500	Ce^{3+} (370 nm)	41. 6	18	86	[55]
$45\text{SiO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CaCO}_3\text{-}6\text{NaF}\text{-}5\text{LuF}_3\text{-}3\text{GdF}_3\text{-}1\text{CeF}_3\text{-}2\text{Al}$	1 400	$\text{Na}_5\text{Lu}_6\text{Gd}_3\text{F}_{32}:\text{Ce}^{3+}$ (383 nm)	52. 7	14	128	[61]
$70\text{SiO}_2\text{-}15\text{KF}\text{-}5\text{LaF}_3\text{-}10\text{GdF}_3\text{-}0. 5\text{CeF}_3$	1 570	$\text{K}(\text{La}, \text{Gd})\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ (380 nm)	53. 6	—	170	[128]
$55\text{SiO}_2\text{-}20\text{KF}\text{-}10\text{YF}_3\text{-}10\text{GdF}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}1\text{CeF}_3\text{-}0. 31\text{Si}_3\text{N}_4$	1 570	$\text{K}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ (370 nm)	75/743	7. 9	181	[8]
$60\text{SiO}_2\text{-}20\text{CsF}\text{-}10\text{YF}_3\text{-}10\text{GdF}_3\text{-}0. 3\text{CeF}_3$	1 570	$\text{CsGd}_3\text{F}_7:\text{Ce}^{3+}$ (380 nm)	204/1 583	8. 8	316	[64]

具备实际的可比性,这也是影响其性能不具有规律性的另一个原因。因此,未来的研究不仅需要深入揭示玻璃闪烁体的结构与性能之间的构效关系,还应建立一套适用于大多数课题组的标准化测试方法,这对推动玻璃闪烁体的快速发展和实际应用具有明确的指导意义。

目前,闪烁体性能测试尚未形成全面统一的标准化体系,亟需业界共同努力建立标准化测试

方案。光产额、衰减时间、空间分辨率主流测试方法面临的主要问题在于激发源和光电探测器的种类不统一^[129]。在光产额的测试方案中,有使用放射性核素充当放射源的,也有使用 X 射线源的。对于前者,不同实验室所使用的放射性核素也不同,如常用的 ^{137}Cs 和 ^{22}Na 等核素;后者也面临着 X 射线源所使用的靶材不同所带来的影响,如 Ag 和 W 等靶材。因此,固定放射源的种类和类型将有

表 2 已报道的掺 Tb³⁺离子闪烁玻璃性能

Tab. 2 Performance of reported Tb³⁺ activated glass scintillators

Glass composition (mol)/%	Melting temperature/°C	Luminous center	Decay time/ms	Spatial resolution/ (lp·mm ⁻¹)	XEL integral intensity/ (%BGO)	Ref.
15B ₂ O ₃ -20GeO ₂ -10TeO ₂ -15GdF ₃ -33Lu ₂ O ₃ -7Tb ₂ O ₃	1 500	Tb ³⁺ (542 nm)	1. 78	—	34	[67]
10Na ₂ O-4Gd ₂ O ₃ -30BaO-5B ₂ O ₃ -47P ₂ O ₅ -4Tb ₂ O ₃	1 200	Tb ³⁺ (545 nm)	2. 66	10	52	[69]
13Al ₂ O ₃ -21B ₂ O ₃ -35. 4SiO ₂ -20. 6Gd ₂ O ₃ -20TbF ₃	1 400	Tb ³⁺ (542 nm)	2. 25	—	67	[70]
3Tb ₂ O ₃ -40Na ₂ O-7. 5Gd ₂ O ₃ 5SiO ₂ -44. 5B ₂ O ₃	1 400	Tb ³⁺ (544 nm)	1. 88	6	109	[71]
50SiO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10CaF ₂ - 17Na ₂ CO ₃ -10YF ₃ -3Tb ₄ O ₇	1 500	Tb ³⁺ (542 nm)	2. 24	18	130	[72]
19. 2H ₃ BO ₃ -28. 8SiO ₂ -4. 8Al ₂ O ₃ - 48BaCO ₃ -17GdF ₃ -15TbF ₃	1 450	Tb ³⁺ (544 nm)	2. 69	20	147	[76]
73. 2SiO ₂ -15. 3Na ₂ CO ₃ -6MgO-2ZnO- 3. 5CaCO ₃ -11TbF ₃	1 520	Tb ³⁺ (541 nm)	—	—	150	[73]
64SiO ₂ -1B ₂ O ₃ -6SrO-12SrF ₂ -12Al ₂ O ₃ - 3Lu ₂ O ₃ -2Tb ₄ O ₇	1 500	Tb ³⁺ (542 nm)	2. 36	—	171	[65]
53. 5P ₂ O ₅ -7Gd ₂ O ₃ -25NaF-8AlF ₃ -6. 5Tb ₂ O ₃	1 200	Tb ³⁺ (543 nm)	0. 23	—	210	[74]
13Al ₂ O ₃ -11B ₂ O ₃ -46SiO ₂ -20Na ₂ O-10BaO-6TbF ₃	1 400	Tb ³⁺ (542 nm)	3. 07	20+	217	[77]
55SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -5B ₂ O ₃ -10BaCO ₃ -6MgF ₂ -6NaF- 2Na ₂ CO ₃ -2TbF ₃	1 520	Tb ³⁺ (542 nm)	3. 49	20	219	[75]
55SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -10NaF-8TbF ₃	1 500	Tb ³⁺ (542 nm)	2. 35	20	224	[78]
56SiO ₂ -12B ₂ O ₃ -18Na ₂ CO ₃ - 8BaF ₂ -1GdF ₃ -5TbF ₃	1 350	Tb ³⁺ (542 nm)	3. 31	20	250	[79]
45SiO ₂ -10K ₂ CO ₃ -15Al ₂ O ₃ -4CaCO ₃ - 18BaF ₂ -7LuF ₃ -1TbF ₃	1 400	BaLuF ₅ : Tb ³⁺ (543 nm)	4. 02	—	26	[81]
50NaPO ₃ -20BaF ₂ -10CaF ₂ -20GdF ₃ -1TbCl ₃	340	Na ₅ Gd ₉ F ₃₂ : Tb ³⁺ (541 nm)	3. 80	—	36	[82]
50GeO ₂ -15Al ₂ O ₃ -5CaF ₂ -10LiF-10TbF ₃	1 450	CaF ₂ :Tb ³⁺ (545 nm)	2. 36	—	50	[83]
45SiO ₂ -10K ₂ O-15Al ₂ O ₃ -4CaO-18NaF- 8LuF ₃ -4TbF ₃	1 400	Lu ₆ O ₅ F ₈ : Tb ³⁺ (544 nm)	3. 44	—	64	[84]
40SiO ₂ -15Na ₂ CO ₃ -20Al ₂ O ₃ -15NaF-10GdF ₃ -4TbF ₃	1 480	Na ₅ Gd ₉ F ₃₂ : Tb ³⁺ (542 nm)	2. 96	—	130	[85]
17SiO ₂ -11H ₃ BO ₃ -10Al ₂ O ₃ -6Cs ₂ CO ₃ - 32BaF ₂ -17GdF ₃ -7TbF ₃	1 450	BaGdF ₅ : Tb ³⁺ (542 nm)	3. 07	—	140	[86]
50SiO ₂ -10Na ₂ CO ₃ -15Al ₂ O ₃ -3CaCO ₃ -15NaF- 4. 2LuF ₃ -2. 8TbF ₃	1 500	NaLu ₂ F ₇ : Tb ³⁺ (542 nm)	2. 72	20	151	[87]
42SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -22BaF ₂ -9NaF-3CaF ₂ -3Gd ₂ O ₃ - 9GdF ₃ -7TbF ₃	1 400	Ba _{0. 84} Gd _{0. 16} F _{2. 16} : Tb ³⁺ (542 nm)	3. 40	—	192	[88]
70SiO ₂ -7Al ₂ O ₃ -16SrF ₂ -7GdF ₃ -4TbF ₃	1 550	Sr ₂ GdF ₇ : Tb ³⁺ (542 nm)	3. 05	—	194	[89]
50SiO ₂ -10TbF ₃ -15GdF ₃ -25KF	1 550	KTb _{3-x} Gd _x F ₁₀ (542 nm)	2. 93	28. 7	540	[90]

助于降低光产额的测试误差。另外,后者所使用的测试方法需要与已标定光产额的晶体闪烁体进行积分强度对比,这需要考虑材料老化导致的测试光产额偏高的问题,因此会造成更大的测试误差。此外,测试使用的光电探测器种类也不同,如 SiPM 和 PMT 等,即使使用同一类光电探测器,也需要考虑不同型号的光电探测器灵敏度和最佳响应波长不统一的问题,因此统一光电探测器的种类和型号也十分必要。衰减时间测试同样面临激

发源不统一的问题,既有放射性核素,也有 X 射线源和紫外发光二极管,其测试结果差距更大。空间分辨率测试中,X 射线源的能量、剂量以及被探测物体与源之间的距离也存在差异,其测试结果也存在较大误差。尽管每种测试方案各有利弊,且系统误差难以完全消除,但制定一套适用于大多数实验室、经济且易操作的标准化测试方案,可最大程度上消除测试方案所带来的误差,这有利于整个领域的发展和进步。

表 3 已报道的掺 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子闪烁玻璃性能

Tab. 3 Performance of reported $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ activated glass scintillators

Glass composition (mol)/%	Melting temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Luminous center	Decay time/ μs	Spatial resolution/ (lp $\cdot\text{mm}^{-1}$)	XEL integral intensity/ (%BGO)	Ref.
$25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{GeO}_2\text{-}4\text{La}_2\text{O}_3\text{-}6\text{Eu}_2\text{O}_3$	1 450	Eu^{3+} (616 nm)	1 460	—	—	[95]
$10\text{Na}_2\text{O-}4\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}30\text{BaO-}5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49\text{P}_2\text{O}_5\text{-}2\text{Eu}_2\text{O}_3$	1 200	Eu^{3+} (613 nm)	2 373	—	30	[96]
$46\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{TeO}_2\text{-}34\text{NaF-}30\text{AlF}_3\text{-}2.0\text{Eu}_2\text{O}_3$	1 150	Eu^{3+} (614 nm)	2 500	—	39	[97]
$80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}5\text{Eu}_2\text{O}_3$	850	$\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ (614 nm)	750	—	20. 2	[94]
$39\text{AlF}_3\text{-}36(\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YF}_3)\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}5\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}15\text{BaCl}_2\text{-}1\text{EuF}_3$	1 100	$\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ (400 nm)	0. 54	20	132	[98]
$45\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CaF}_2\text{-}10\text{CaO-}5\text{LiF-}10\text{C-}1\text{Eu}_2\text{O}_3$	1 450	$\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ (470 nm)	0. 97	15	200	[46]

表 4 已报道钙钛矿型玻璃闪烁体的性能

Tab. 4 Performance of reported perovskite-type glass scintillators

Glass composition (mol)/%	Melting temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Luminous center	Decay time	Spatial resolution/ (lp $\cdot\text{mm}^{-1}$)	Light yield/ (photons $\cdot$ MeV^{-1})	Ref.
$50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{CaO-}5\text{K}_2\text{O-}10\text{ZnO-}5\text{Cs}_2\text{O-}10(\text{PbBr}_2/\text{PbCl}_2)\text{-}10(\text{NaCl}/\text{NaBr})$	1 000	$\text{CsPb}(\text{Br}, \text{Cl})_3$ (425~530 nm)	40. 8 ns	—	460	[113]
$75(\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-} \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO})\text{-}25(\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-PbBr}_2\text{-NaBr})\text{-}0.6\text{Eu}_2\text{O}_3$	1 250	$\text{CsPbBr}_3:$ Eu^{3+} (525 nm)	49. 17 ns	—	—	[114]
$40\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}9\text{ZnO-}6\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-}5\text{PbBr}_2\text{-}2\text{NaBr}$	1 150	CsPbBr_3 (520 nm)	15. 2 ns	—	4 100	[115]
$35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{SiO}_2\text{-}12\text{ZnO-}9\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-}6\text{PbBr}_2\text{-}3\text{NaBr-}1.5\text{Eu}_2\text{O}_3$	1 200	$\text{CsPbBr}_3:$ Eu^{3+} (530 nm)	6. 78 ns	15	10 100	[116]
$35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{SiO}_2\text{-}12\text{ZnO-}9\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-}6\text{PbBr}_2\text{-}3\text{NaBr-}1.5\text{Lu}_2\text{O}_3$	1 200	$\text{CsPbBr}_3:$ Lu^{3+} (520 nm)	27 ns	16. 8	—	[117]
$40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}19\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{CaO-}5\text{Cs}_2\text{O-}15\text{NaCl-}10\text{MnCl}_2\text{-}1\text{SnO}$	1 300	CsMnCl_3 (540/650 nm)	370. 3 μs	4	13 400	[121]
$37\text{GeO}_2\text{-}31\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{CaO-}2\text{ZnO-}3\text{MnO-}6\text{Cs}_2\text{O-}18\text{NaBr}$	1 100	Cs_3MnBr_5 (523/650 nm)	366. 2/ 3 850 μs	19. 1	5 200	[122]
$29\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO-}1\text{CaO-}1\text{MgO-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Cs}_2\text{O-}2\text{CuI-}12\text{NaI-}3.89\times10^{-4}\text{SnO}$	1 250	$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (446 nm)	47 μs	9	—	[124]

6 总结与展望

总的来说,近些年来玻璃闪烁体在探索新材料(如钙钛矿型玻璃闪烁体)、揭示新机制(如辐射损伤热修复过程)以及拓展新应用(如光纤远程实时探测、延迟成像)等方面取得了重大进展。玻璃闪烁体具有优异的稳定性、低廉的成本、高的透光性、大的组分容忍度以及灵活的大面积制备工艺等优点,极有可能实现大规模工业生产(如商用 ^6Li 玻璃已实现)。特别是在材料损耗率较高的深海、深地、深空和核反应堆等极端复杂环境下,玻璃闪烁体具有更好的适应性和探测效果。

当前,随着不同应用场景下的探测要求不断提高,对玻璃闪烁体材料也提出了更高的要求。除了具备高光产额外,玻璃闪烁体还需要具备高

空间分辨率、快衰减时间、高密度和高耐辐照等性能要求,从而实现较高的综合性能。然而,玻璃闪烁体由于其固有的非晶特性,内部含有大量由坏键构成的缺陷,这些缺陷会俘获载流子,极大地限制其探测性能。因此,如何克服缺陷是研究玻璃闪烁体的长期课题。目前,主要通过提高吸收效率、减少缺陷对载流子运输的影响以及提高发光复合概率这三种策略来应对。

提高吸收效率:通过加入高原子序数(如 Bi、Pb、Ba 等)元素,可以提高玻璃的密度,从而增加 X 射线能量的吸收和光电效应。然而,增加玻璃的密度会降低透过率并引起吸收边红移,加剧了自吸收效应,这不利于光产额的提升。因此,需要权衡高密度和自吸收效应之间的关系,找到一个合适的平衡值,以实现 X 射线能量利用最大化。

减少缺陷对载流子运输的影响:目前主要采用两种策略,即微晶化玻璃和加入敏化剂(如Gd等)。微晶化玻璃通过在非晶玻璃中嵌入微晶相,微晶相越多,玻璃的缺陷越少,载流子运输越高效。一般通过加入晶核剂或选择易分相的玻璃体系,来尽可能实现高结晶率的微晶玻璃。然而,微晶的大小和分布会影响玻璃的光学透过性,从而影响光产额。因此,需要在玻璃中找寻合适的晶相形态分布,以实现运输效率和光学透过性的双重最大化。在玻璃组分中添加敏化剂 Gd^{3+} 是提高玻璃光产额的常用方法之一,因为它不仅可以提高玻璃的密度,增加X射线的吸收,还可以在玻璃中搭建能量快速传递通道,提高载流子能量利用率。

提高发光复合概率:非辐射跃迁和辐射跃迁是两种相互竞争的复合模式,其中非辐射跃迁不利于发光过程,而辐射跃迁有利于发光中心发射光子。因此,为了提高辐射发光复合概率,不少科研工作者发现合适的组分(低熔点、低声子能、高溶解度、窄带隙)、适当提高发光中心的浓度以及改善发光中心的晶体场环境对于提高玻璃闪烁体的光产额至关重要。但是,玻璃的结构至今还是材料科学中的一个未解之谜,极大地困扰了人们构建玻璃组分与其性能之间的关系。人们通常通过试错法获得组分与性能之间的经验关系,用于指导高性能玻璃闪烁体的组分调控。然而,对于不同体系的玻璃形成体,所得到的经验关系并不完全相同。但是,总体趋势是选择低熔点、低声子能、高溶解度和窄带隙的组分体系。降低玻璃组分的熔点可以减少发光成分的挥发、氧化以及坩埚中杂质的引入。低声子能的玻璃体系(如氟化物玻璃)可以减少电子-声子耦合引起的热弛豫。具有窄禁带宽度的玻璃体系也有利于进一步提高光产额。此外,大多数玻璃体系对发光物质的溶解度有限,容易导致浓度猝灭。因此,提高玻璃中发光物质的浓度并控制发光中心之间的距离,可以避免因耦合效应引起的能量耗散,从而抑制发光猝灭,这也有利于玻璃光产额的提升。另外,通过调节发光中心的晶体场环境、通过玻璃碱度设计进行电荷补偿以及构建核壳结构纳米晶体,也是抑制非辐射过程的有效途径。

不少研究者发现,玻璃闪烁体在X射线照射下容易在缺陷空位处俘获电子,产生色心,从而

导致辐照着色现象,使玻璃的透光性显著下降。此外,色心还会导致荧光猝灭,使发光强度显著降低,严重影响玻璃闪烁体的光产额和探测稳定性。因此,提高材料的耐辐照特性也需要进一步研究。

玻璃闪烁体灵活的制备工艺虽然具有生产大面积闪烁玻璃面板的优势,但这种大面积不仅体现在面积上,还体现在探测性能的均匀性上。然而,目前实验室制备的玻璃闪烁体在光学均匀性(如气泡、条纹等)和探测发光均匀性方面,难以满足大面积探测成像的要求。多数大面积玻璃闪烁体会产生散射和局部光强不均一(过高或过低)的现象,从而导致大面积探测成像不清晰、不均匀等问题。此外,为满足国家绿色发展的需求,在大规模和大面积玻璃生产过程中,需要尽量避免Pb等有毒物质的加入,可选取Mn、Tb等无毒/低毒材料体系。因此,如何通过调控工艺和组分来实现大面积、均匀、无毒玻璃闪烁体的制备,是推动其大面积应用的关键。

另外,玻璃闪烁体的光纤化面板成像作为一种远程实时探测的新技术,近期也得到了广泛的研究和关注。闪烁光纤基于包层和纤芯间的全反射机制,可实现全反射约束光路、降低光传输过程中的损耗与串扰。此外,闪烁光纤由于其长度(厚度)带来的优势,可以实现高性能低密度的玻璃光纤对高能射线的吸收,这弥补了传统玻璃闪烁体在高压X射线($> 100\text{ keV}$)探测成像方面无法同时满足高分辨率和高探测效率的瓶颈问题。而且如果将多根光纤组装成光纤面板,可构建独立导光单元的二维阵列结构,并实现高分辨率、高对比度探测成像。同时,玻璃光纤具有较好的柔韧性,也可弥补传统玻璃闪烁体很难应对窄小、曲面等复杂几何空间下的探测成像需求。虽然闪烁玻璃光纤具有如此多的优点,但是该技术的规模化应用仍面临制备工艺与材料体系的双重挑战,特别是实现光纤面板的制备。因此,闪烁玻璃光纤的研究开发和实际应用还有很长的路要走,其潜力挖掘需要学术界和产业界的协同努力。

此外,目前缺乏光产额、空间分辨率、衰减时间和最低探测极限等探测参数的标准化测试方案,导致不同测试方法对同一材料的测试结果差异显著。这使得新研制的玻璃闪烁体在进行参数

性能对比时存在较大误差,难以准确评估其实际应用价值。另外,玻璃闪烁体作为X射线探测器的光学部件,要实现最终应用,需将其集成到X射线探测器中。然而,目前鲜有研究将玻璃闪烁体与后置读出系统进行耦合,以制备最终的探测器件。因此,建立标准化测试方法和实现玻璃闪烁

体与电路系统的集成,同时开发高性能玻璃闪烁体,是推动其商业化应用的关键。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250013>

参 考 文 献:

- [1] 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.
LÜ S C, ZHOU S F, TANG J Z, *et al.* Research progress in development of glass scintillator [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2019, 48(11): 1148011. (in Chinese)
- [2] XU Y L, YING A, PENG J L, *et al.* Hybrid perovskite X-ray detectors with enhanced radioluminescence *via* thermally activated delayed fluorescence [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(2): 724-732.
- [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] SHI S H, YAO H H, CHEN D X, *et al.* CsPbX₃ based X-ray detectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(19): 2300795.
- [5] WANG Y M, LI M, CHAI Z F, *et al.* Perovskite scintillators for improved X-ray detection and imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(38): e202304638.
- [6] 汲长松. 玻璃闪烁体 [J]. 核技术, 1984, 7(5): 1-6.
JI C S. Glass scintillator [J]. *Nucl. Tech.*, 1984, 7(5): 1-6. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] LUO C X, JING Y, HUA Z H, *et al.* Band gap and defect engineering enhanced scintillation from Ce³⁺-doped nanoglass containing mixed-type fluoride nanocrystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(39): 46226-46235.
- [9] WANG T, HU S, JI T, *et al.* High-temperature X-ray imaging with transparent ceramics scintillators [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(7): 2300892.
- [10] 焦晓静,韩锋,苏党帅. 用于核武器部件检查的新型X射线三维成像系统 [J]. 核电子学与探测技术, 2010, 30(11): 1418-1422, 1426.
JIAO X J, HAN F, SU D S. A new computed tomography X-ray system to image nuclear weapon components [J]. *Nucl. Electron. Detect. Technol.*, 2010, 30(11): 1418-1422, 1426. (in Chinese)
- [11] 殷生华,胡鹏,蔡华,等. 高密度高载钆闪烁玻璃的闪烁性能和中子探测性能研究 [J]. 核电子学与探测技术, 2024, 44(6): 1034-1042.
YIN S H, HU P, CAI H, *et al.* Study of scintillation and neutron detection performance of highly Gd-loaded and high-density glass scintillator [J]. *Nucl. Electron. Detect. Technol.*, 2024, 44(6): 1034-1042. (in Chinese)
- [12] 华哲浩,隋泽莹,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 Z H, SUI Z X, QIAN S, *et al.* Research progress in development of Ce³⁺-doped scintillation glass [J]. *Opto-Electron. Eng.*, 2023, 50(5): 220247. (in Chinese)
- [13] 孙博超,隋泽莹,王慈,等. 纳米晶复合玻璃闪烁体: 机遇与挑战 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 1143-1159.
SUN B C, SUI Z X, WANG C, *et al.* Nano-glass composite scintillators: opportunities and challenges [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(4): 1143-1159. (in Chinese)
- [14] WANG L, LU F M, LI X M, *et al.* A novel scintillating material based on Cu⁺ doped borate glass [J]. *J. Lumin.*, 2023, 257: 119751.
- [15] WEN Z X, XU S J, LI L J, *et al.* Design and elaboration of highly resolved and efficient Cu⁺-doped oxyfluoride glass scintillators for X-ray image based on response surface methodology [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 120086.
- [16] HE G L, LI L J, CHEN J Y, *et al.* An efficient Cu⁺ doped Gd-based fluoroaluminosilicate scintillator glass for X-ray

- detectors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(3): 1325-1331.
- [17] 魏荣妃,汪丽,陆福民,等. Sn^{2+} 掺杂透明硼硅酸盐玻璃的闪烁特性[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(15): 1516010.
- WEI R F, WANG L, LU F M, *et al.* Scintillating performance of Sn^{2+} -doped transparent borosilicate glass [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2022, 59(15): 1516010. (in Chinese)
- [18] TAKEBUCHI Y, SHIRATORI D, KATO T, *et al.* Synthesis of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass as a new glass scintillator [J]. *Sens. Mater.*, 2023, 35(2): 507-512.
- [19] LI X M, ZHAI P F, LIU X Y, *et al.* Tunable luminescent properties and structure of Sn^{2+} -doped boroaluminate glasses [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(11): 20654-20663.
- [20] LI X M, LIU X Y, ZHAI P F, *et al.* Tunable broadband luminescence of the novel Sn^{2+} doped oxyfluoride glass and glass-ceramics for W-LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 157: 116146.
- [21] TIAN R, ZHANG Y M, WU L Y, *et al.* Mn^{2+} activated boroaluminosilicate glass-ceramics with $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ nanocrystals for tunable emission [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(24): 53685-53692.
- [22] CHEN S Y Z, GONG Y J, HUANG W J, *et al.* Intense broadband radioluminescence from an Mn^{2+} -doped aluminoborate glass scintillator [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(28): 10382-10388.
- [23] YANAGIDA T, KATO T, NAKAUCHI D, *et al.* Fundamental aspects, recent progress and future prospects of inorganic scintillators [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2023, 62(1): 010508.
- [24] HOU B, CHEN Q S, YI L Y, *et al.* Materials innovation and electrical engineering in X-ray detection [J]. *Nat. Rev. Electr. Eng.*, 2024, 1(10): 639-655.
- [25] JOHNSON J A, SCHWEIZER S, HENKE B, *et al.* Eu-activated fluorochlorozirconate glass-ceramic scintillators [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(3): 034701.
- [26] 杜观昕. 铽/铈掺杂硅酸盐微晶玻璃闪烁体的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- DU G X. *Fabrication and Properties of Terbium/Cerium Doped Silicate Glass-Ceramics Scintillator* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2023. (in Chinese)
- [27] BUENO C, BUCHANAN R, BERGER H. Luminescent glass design for high-energy real-time radiography [C]. *34th Annual International Technical Symposium on Optical and Optoelectronic Applied Science and Engineering, San Diego, USA*, 1990: 79-91.
- [28] LIU J Q, ZHAO X D, XU Y S, *et al.* All-inorganic glass scintillators: scintillation mechanism, materials, and applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(7): 2300795.
- [29] XUE J P, WANG X F, JEONG J H, *et al.* Fabrication, photoluminescence and applications of quantum dots embedded glass ceramics [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 383: 123082.
- [30] 蔡凯, 靳志文. 基于二维钙钛矿($\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 的光电探测器[J]. 无机材料学报, 2023, 38(9): 1069-1075.
- CAI K, JIN Z W. Photodetector based on two-dimensional perovskite ($\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2023, 38(9): 1069-1075. (in Chinese)
- [31] LIU R K, LI F, ZENG F, *et al.* Halide perovskite X-ray detectors: fundamentals, progress, and outlook [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2024, 11(2): 021327.
- [32] 许周速, 夏家志, 刘小峰, 等. CsPbX_3 钙钛矿量子点玻璃的光学性能调控及应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(15): 1516013.
- XU Z S, XIA J Z, LIU X F, *et al.* Research progress in modulation of optical properties and applications of CsPbX_3 perovskite quantum dot doped glasses [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2022, 59(15): 1516013. (in Chinese)
- [33] GUO H, ZHU Y Z, ZHAO Q X, *et al.* $\text{CsPbBr}_3@ \text{PbBrOH}$ 3D/1D molecular matrix for a high-performance scintillator [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(5): 2004-2012.
- [34] 曹恩豪, 周大成, 刘营, 等. CsPbX_3 量子点微晶玻璃的光学性能研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(4): 1132-1142.
- CAO E H, ZHOU D C, LIU Y, *et al.* Optical properties of CsPbX_3 quantum dots embedded glass-ceramics [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(4): 1132-1142. (in Chinese)
- [35] AI B, LIU C, WANG J, *et al.* Precipitation and optical properties of CsPbBr_3 quantum dots in phosphate glasses [J]. *J.*

- Am. Ceram. Soc.*, 2016, 99(9): 2875-2877.
- [36] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.
- LIN J D, WANG Z B, ZHANG R D, *et al.* Research progresses in preparation and applications of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1331-1344. (in Chinese)
- [37] XIA M L, LUO J J, CHEN C, *et al.* Semiconductor quantum dots-embedded inorganic glasses: fabrication, luminescent properties, and potential applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(21): 1900851.
- [38] YANG F, WANG A C, YUE S, *et al.* Lead-free perovskites: growth, properties, and applications [J]. *Sci. China Mater.*, 2021, 64(12): 2889-2914.
- [39] PATRA P, ANNAPURNA K. Transparent tellurite glass-ceramics for photonics applications: a comprehensive review on crystalline phases and crystallization mechanisms [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2022, 125: 100890.
- [40] WU Y, FENG J S, YANG Z, *et al.* Halide perovskite: a promising candidate for next-generation X-ray detectors [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(1): 2205536.
- [41] BERGER M J. XCOM Photon Cross Sections Database [EB/OL]. 2025-01-05. <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>.
- [42] YAKUNIN S, SYTNYK M, KRIEGNER D, *et al.* Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites [J]. *Nat. Photonics*, 2015, 9(7): 444-449.
- [43] 章皓. 高性能 CsPbBr₃ 钙钛矿闪烁体材料的制备及其性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- ZHANG H. *Preparation and Properties of High Performance CsPbBr₃ Perovskite Scintillator Materials* [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021. (in Chinese)
- [44] LIN H, HU T, CHENG Y, *et al.* Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications-a review [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2018, 12(6): 1700344.
- [45] 汪鹏程. 稀土/过渡金属离子掺杂 SrO-MgO-B₂O₃ 玻璃的发光特性及能量传递研究 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2023.
- WANG P C. *Study on the Luminescence Properties and Energy Transfer of Rare Earth/Transition Metal Ions Doped SrO-MgO-B₂O₃ Glasses* [D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2023. (in Chinese)
- [46] WANG W, WANG T, TANG H T, *et al.* High temperature and water stable CaF₂:Eu²⁺ glass ceramic for high resolution X-ray detection [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2023, 956: 170361.
- [47] SUN Y S, WANG Y Z, CHEN W B, *et al.* Rapid synthesis of phosphor-glass composites in seconds based on particle self-stabilization [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 1033.
- [48] LIN J D, LU Y X, LI X Y, *et al.* Perovskite quantum dots glasses based backlit displays [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(2): 519-528.
- [49] WEI Y L, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, ZHAO J B. Recent advances in hybrid optical materials: integrating nanoparticles within a glass matrix [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(21): 1900702.
- [50] ZANELLA G, ZANNONI R, DALL'IGNA R, *et al.* A new cerium scintillating glass for X-ray detection [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 1994, 345(1): 198-201.
- [51] YANG D, GE K, BAN H Y, *et al.* High transparency Ce³⁺-doped oxyfluoride glass scintillator for X-ray imaging and γ -ray detection [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(22): 47253-47258.
- [52] GALLEANI G, LODI T A, MASTELARO V R, *et al.* Photoluminescence and X-ray induced scintillation in Gd³⁺-modified fluorophosphate glasses doped with Ce³⁺ [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 133: 112934.
- [53] SUI Z, FAN C L, ZHENG X X, *et al.* Balancing high density and scintillation light yield in Ce³⁺-doped gadolinium borosilicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(21): 42625-42631.
- [54] HUA Z H, TANG G, ZHENG L R, *et al.* Effect of B₂O₃ on luminescence and scintillation properties of Ce³⁺-doped gadolinium aluminium-silicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(11): 18844-18851.
- [55] GUO J J, LI L J, CHEN J Y, *et al.* Ce³⁺-doped oxyfluoride glass scintillator: optimized radioluminescence and application in X-ray imaging [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2024, 980: 173670.
- [56] KAEWNUAM E, WANTANA N, RUANGTAWEEP Y, *et al.* The influence of CeF₃ on radiation hardness and luminescence

- properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass scintillator [J]. *Sci. Rep.*, 2022, 12(1): 11059.
- [57] 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.
- [58] PAYUNGKULANAN K, TUNGJAI M, CHANTHIMA N, *et al.* Luminescence properties of cerium-doped $\text{Li}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses for scintillator application [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, 224: 112023.
- [59] QUANG NDUY, NTARISA A V, SAHA S, *et al.* Effects of alkali ions on luminescence and scintillation performance of Ce^{3+} doped phosphate glasses for radiation detection [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(17): 28711-28719.
- [60] BOONTUENG P, RITJOHO N, LAOJAMNONGWONG N, *et al.* Detecting and shielding properties of Ce^{3+} -doped zinc-gadolinium-fluoroborate glasses for X-ray and proton radiation [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 142: 114075.
- [61] WEI R F, DAI P C, TIAN X L, *et al.* Excellent irradiation stability of Ce^{3+} -doped $\text{Na}_5\text{Lu}_{9-x}\text{Gd}_x\text{F}_{32}$ glass-ceramics scintillator for X-ray imaging [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2024, 44(4): 2418-2426.
- [62] SUN B C, XIE Y Q, ZHAO Y L, *et al.* A highly robust Ce^{3+} -doped and Gd^{3+} -mixed KLaF_4 nano-glass composite scintillator [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(48): 17504-17510.
- [63] FAN C L, LI W H, NAN J L, *et al.* Experimental and theoretical study of defect-driven scintillation from $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanoporphor-embedded transparent glass-ceramics [J]. *Phys. Rev. B*, 2023, 108(15): 155414.
- [64] LI W H, SUI Z, FAN C L, *et al.* Intense radioluminescence from transparent $\text{CsGd}_2\text{F}_7\text{:Ce}^{3+}$ nano-glass scintillator [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2023, 43(14): 6331-6336.
- [65] ZHANG Q, ZHANG S S, ZHENG R L, *et al.* High-efficiency narrow-band green-emitting Tb-doped fluorosilicate glass for X-ray detectors [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2023, 608: 122236.
- [66] PLACIOUS R C, POLANSKY D, BERGER H, *et al.* High-density glass scintillator for real-time X-ray inspection [J]. *Mater. Eval.*, 1991, 49(11): 1419-1421.
- [67] 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.
- [68] FU J, KOBAYASHI M, PARKER J M. Terbium-activated heavy scintillating glasses [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(1): 99-104.
- [69] KHRONGCHAIYAPHUM F, WANTANA N, KAEWNUAM E, *et al.* Novel Tb^{3+} doped borophosphate glass scintillator for X-ray imaging [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, 223: 111851.
- [70] HUANG W J, WEN Z X, LI L J, *et al.* Photoluminescence and X-ray excited scintillating properties of Tb^{3+} -doped borosilicate aluminate glass scintillators [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(12): 17178-17184.
- [71] INTACHAI N, KOTHAN S, WANTANA N, *et al.* Tb^{3+} doped silicoborate glass scintillator for high resolution synchrotron X-rays imaging application [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, 224: 112062.
- [72] WEI L, LI L J, WU Y Y, *et al.* Luminescent and scintillating properties of Tb^{3+} -doped fluoroxide glasses [J]. *J. Lumin.*, 2025, 278: 121006.
- [73] WANG L, LU F M, WEI R F, *et al.* Superior scintillation property of Tb^{3+} -doped sodium silicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(15): 21945-21950.
- [74] MEEJITPAISAN P, DODDOJI R, KIM H J, *et al.* X-ray induced optical luminescence and energy transfer mechanism from Gd^{3+} to Tb^{3+} ions in fluorophosphate scintillating glasses for X-ray detecting material [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2022, 199: 110360.
- [75] LI L J, WEI R F, WANG L, *et al.* Enhanced scintillating performance in Tb^{3+} doped oxyfluoride glass for high-resolution X-ray imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(24): 53342-53350.
- [76] YUAN Y Y, YU R N, DAI W H, *et al.* Tb-doped borosilicate glass scintillators with high thermal stability for high-resolution X-ray imaging [J]. *Vacuum*, 2024, 230: 113677.
- [77] HUANG W J, CHEN J Y, LI Y, *et al.* Tb^{3+} -doped borosilicate glass scintillators for high-resolution X-ray imaging [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2023, 21(7): 071601.
- [78] LI L J, CHEN J Y, WEN Z X, *et al.* X-ray imaging scintillator: Tb^{3+} -doped oxyfluoride aluminosilicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(1): 757-763.
- [79] LI L J, CHEN J Y, PENG X S, *et al.* High-resolution Tb^{3+} -doped Gd-based oxyfluoride glass scintillators for X-ray imaging

- [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(34): 11664-11670.
- [80] LEE G, SAVAGE N, WAGNER B, *et al.* Synthesis and luminescence properties of transparent nanocrystalline $\text{GdF}_3\text{:Tb}$ glass-ceramic scintillator [J]. *J. Lumin.*, 2014, 147: 363-366.
- [81] CAO J K, CHEN W P, CHEN L P, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{BaLuF}_5\text{:Tb}^{3+}$ oxyfluoride glass ceramics as nanocomposite scintillator for X-ray imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(15): 17834-17838.
- [82] GALLEANI G, LODI T A, CONNER R L, *et al.* Photoluminescence and X-ray induced scintillation in $\text{Gd}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ co-doped fluoride-phosphate glasses, and derived glass-ceramics containing NaGdF_4 nanocrystals [J]. *Opt. Mater. X*, 2024, 21: 100288.
- [83] 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.
- [84] CAO J K, CHEN W P, XU D K, *et al.* Transparent glass ceramics containing $\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8\text{:Tb}^{3+}$ nano-crystals: enhanced photoluminescence and X-ray excited luminescence [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(4): 1585-1591.
- [85] CHEN W P, CAO J K, HU F F, *et al.* Highly efficient $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}\text{:Tb}^{3+}$ glass ceramic as nanocomposite scintillator for X-ray imaging [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(1): 41-49.
- [86] ZHENG Z G, TONG Y, WEI R F, *et al.* Tb^{3+} -doped transparent BaGdF_5 glass-ceramics scintillator for X-ray detector [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(4): 2548-2554.
- [87] DAI W H, ZHANG Q, ASHRAF G A, *et al.* Novel transparent $\text{NaLu}_2\text{F}_7\text{:Tb}^{3+}$ glass-ceramics scintillator for highly resolved X-ray imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(12): 21878-21888.
- [88] CHEN S Y Z, ZHANG W N, TENG L M, *et al.* Design, simulation, elaboration and luminescence of Tb^{3+} -doped $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ fluoroaluminosilicate scintillating glass ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, 41(13): 6722-6728.
- [89] TENG L M, ZHANG W N, CHEN W P, *et al.* Highly efficient luminescence in bulk transparent $\text{Sr}_2\text{GdF}_7\text{:Tb}^{3+}$ glass ceramic for potential X-ray detection [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(8): 10718-10722.
- [90] WANG S K, YANG J D, LIU C, *et al.* $\text{KTb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{F}_{10}$ nano-glass composite scintillator with excellent thermal stability and record X-ray imaging resolution [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(7): 2401611.
- [91] 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.
- [92] YANG F, YUAN Y, SIJBESMA R P, *et al.* Sensitized mechanoluminescence design toward mechanically induced intense red emission from transparent polymer films [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(3): 905-912.
- [93] SMIRNOV V A, PHILIPPOVA O E, SUKHADOLSKI G A, *et al.* Multiplets in polymer gels. rare earth metal Ions luminescence study [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(4): 1162-1167.
- [94] LUO X, HONG Z, LI D C, *et al.* Preparation and scintillation properties of Eu^{3+} -doped high crystallinity tellurite glass ceramics [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 157: 116406.
- [95] SUN X Y, JIANG D G, CHEN S W, *et al.* Eu^{3+} -activated borogermanate scintillating glass with a high Gd_2O_3 content [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96(5): 1483-1489.
- [96] KHRONGCHAIYAPHUM F, WANTANA N, KANSIRIN S, *et al.* Eu^{3+} doped $\text{Na}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses for X-ray scintillator application [J]. *Optik*, 2023, 292: 171355.
- [97] MEEJITPAISAN P, DODDOJI R, KOTHAN S, *et al.* Photo and X-ray induced luminescences of Eu^{3+} -doped sodium aluminoboro-tellurite oxyfluoride scintillating glass for X-ray detecting material [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, 224: 111954.
- [98] LIU Q H, RAN P, CHEN W L, *et al.* Bright transparent scintillators with high fraction $\text{BaCl}_2\text{:Eu}^{2+}$ nanocrystals precipitation: an ionic-covalent hybrid network strategy toward superior X-ray imaging glass-ceramics [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(34): 2304889.
- [99] 崔久治, 孙心媛, 陈润川, 等. Si_3N_4 和 BN 对钨掺杂硼硅酸盐玻璃发光性能的影响 [J]. *中国陶瓷*, 2024, 60(7): 7-12.
- CUI J Z, SUN X Y, CHEN R C, *et al.* Effect of Si_3N_4 and BN on the luminescent properties of europium-doped borosilicate glass [J]. *China Ceram.*, 2024, 60(7): 7-12. (in Chinese)
- [100] ZU C K, CHEN J, ZHAO H F, *et al.* Effect of cerium on luminescence and irradiation resistance of Tb^{3+} doped silicate

- glasses [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2009, 479(1-2): 294-298.
- [101] FU Z Y, XU P B, YANG Y S, *et al.* Study on luminescent properties of Ce^{3+} sensitized Tb^{3+} doped gadolinium borosilicate scintillating glass [J]. *J. Lumin.*, 2018, 196: 368-372.
- [102] 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.
- [103] SUN Z C, HUANG X X, YANG J H, *et al.* Preparation and scintillation properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -co-doped oxyfluoride glass for high-resolution X-ray imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(10): 15500-15506.
- [104] SUPAWAT B, TUNGJAI M, WANTANA N, *et al.* Application of Sm^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass for development of X-ray imaging scintillator [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, 224: 112049.
- [105] 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. Alloy. Compd.*, 2020, 849: 156574.
- [106] WANTANA N, KAEWNUAM E, TARIWONG Y, *et al.* $\text{Na}_2\text{O-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass scintillator doped with Dy^{3+} : X-rays and proton responses [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2022, 62(1): 010602.
- [107] CHO J Y, LEE D H, JEONG D W, *et al.* Luminescence properties of Dy^{3+} doped germanosilicate glass scintillator using proton beam [J]. *J. Korean Phys. Soc.*, 2023, 83(3): 168-171.
- [108] 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.
- [109] WANG S K, HUA C S, WANG L, *et al.* Double gain of efficient UV-C phosphor and fast scintillator based on Pr^{3+} -doped KY_3F_{10} nano-glass composites [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(7): 2302086.
- [110] 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.
- [111] NIU L Y, SHI H Z, YE Y, *et al.* Optimized tellurite glasses containing CsPbBr_3 -quantum dots for white-light emitting diodes [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 581: 121429.
- [112] NIU L Y, WANG S K, SUI Z, *et al.* Highly stable CsPbBr_3 perovskite quantum dot-doped tellurite glass nanocomposite scintillator [J]. *Opt. Lett.*, 2021, 46(14): 3448-3451.
- [113] WANG C Y, LIN H, ZHANG Z J, *et al.* X-ray excited $\text{CsPb}(\text{Cl}, \text{Br})_3$ perovskite quantum dots-glass composite with long-lifetime [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(5): 2234-2238.
- [114] TONG Y, WANG Q, YANG H, *et al.* Enhanced multimodal luminescence and ultrahigh stability Eu^{3+} -doped CsPbBr_3 glasses for X-ray detection and imaging [J]. *Photonics Res.*, 2021, 9(12): 2369-2380.
- [115] XU Y S, ZHAO X D, XIA M L, *et al.* Perovskite nanocrystal doped all-inorganic glass for X-ray scintillators [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(16): 5452-5459.
- [116] 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.
- [117] 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.
- [118] NIU L Y, WANG L, LI W C, *et al.* Enhanced luminescence and high stability in Gd^{3+} -doped CsPbBr_3 perovskite quantum dots glasses for X-ray detection [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(1): 1303-1308.
- [119] LIU X Q, XU Y S, ZHANG X H, *et al.* Surface electric dipole moment engineering of all-inorganic transparent solid matrix for information encryption and X-ray imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(13): 2418032.
- [120] HUANG X J, LE Y K, ZHANG H, *et al.* Scintillating glass fiber arrays enable remote radiation detection and pixelated imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(6): 2405499.
- [121] 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): 2204843.
- [122] LE Y K, HUANG X J, ZHANG H, *et al.* Transparent glassy composites incorporating lead-free anti-perovskite halide nanocrystals enable tunable emission and ultrastable X-ray imaging [J]. *Adv. Photonics*, 2023, 5(4): 046002.
- [123] LI D Y, TAN Q W, REN M P, *et al.* Near-unity broadband luminescent cuprous halide nanoclusters as highly efficient X-ray scintillators [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(12): 4764-4772.
- [124] HUANG L J, YE H T, XIANG W D, *et al.* *In situ* precipitation of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals in inorganic glass with long-term

- water stability for X-ray imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(25): 8524-8532.
- [125] WANG P Y, MENG M M, NIE M, *et al.* Fabrication of highly stable $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -in-glass composite for X-ray imaging by SPS technique [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(21): 2400813.
- [126] KAGAMI K, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, *et al.* Photoluminescence and scintillation properties of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - CeCl_3 - CsCl - CsPO_3 glass scintillators [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, 31(6): 4488-4493.
- [127] WANTANA N, RUANGTAWEER P, KAEWNUAM E, *et al.* Strong emission from Ce^{3+} doped gadolinium oxyfluoroborate scintillation glasses matrix [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2021, 185: 109497.
- [128] BAO Z, HSIU C Y, FANG M H, *et al.* Formation and near-infrared emission of CsPbI_3 nanoparticles embedded in Cs_4PbI_6 crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(29): 34742-34751.
- [129] 尹士玉, 郭浩, 颜敏, 等. 无机闪烁体性能测试方案研究 [J]. *光电工程*, 2021, 48(6): 210038.
- YIN S Y, GUO H, YAN M, *et al.* Study on performance test plan of inorganic scintillator [J]. *Opto-Electron. Eng.*, 2021, 48(6): 210038. (in Chinese)



邓玉杰(2000-),男,湖南永州人,博士研究生,2022年于西北师范大学获得学士学位,主要从事金属卤化物型玻璃闪烁体的大面积制备及极端场景下的应用扩展研究。

E-mail: dengyj2024@lzu.edu.cn



靳志文(1990-),男,山西朔州人,博士,教授,博士生导师,2016年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事新型辐射探测材料与成像技术研究。

E-mail: jinzw@lzu.edu.cn