

文章编号: 1000-7032(2025)06-0995-19

X射线成像用玻璃闪烁体制备与研究进展

肖 晓¹, 张丹丹¹, 夏梦玲¹, 钱 森², 任 晶³, 许银生^{1*}

(1. 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室(武汉理工大学), 湖北 武汉 430070;

2. 中国科学院高能物理研究所 实验物理中心, 北京 100049;

3. 哈尔滨工程大学 物理与光电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 闪烁体在高能物理精密探测、核物理研究、医学诊断、工业探伤以及国防安全监控等领域有着巨大的应用潜力。然而,传统的闪烁单晶材料制备工艺复杂、成本较高,且体积尺寸有限,难以实现大规模制备。近年来,玻璃闪烁体以其工艺的高度成熟、成本低廉、高效发光,以及出色的可塑性脱颖而出。本文详细阐述了玻璃闪烁体的发光机理,并列举了评估其闪烁性能的关键参数。根据其组分和结构特点主要分为氧化物玻璃闪烁体、卤化物玻璃闪烁体、微/纳米晶复合玻璃闪烁体。重点综述了X射线用玻璃闪烁体的最新研究成果与发展态势,并对高密度玻璃闪烁体进行了总结,最后对X射线用玻璃闪烁体的未来发展趋势进行了总结和展望。

关 键 词: 闪烁材料; 玻璃闪烁体; 辐射发光; X射线成像

中图分类号: O482.31; TL816+.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250015

CSTR: 32170.14.CJL.20250015

Preparation and Research Progress of Glass Scintillators for X-ray Imaging

XIAO Xiao¹, ZHANG Dandan¹, XIA Mengling¹, QIAN Sen², REN Jing³, XU Yinsheng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures (Wuhan University of Technology), Wuhan 430070, China;

2. Experimental Physics Center, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

* Corresponding Author, E-mail: xuyingsheng@whut.edu.cn

Abstract: Scintillators have numerous applications in the fields of precision detection of high-energy physics, nuclear physics research, medical diagnosis, industrial flaw detection, and national defense security monitoring. However, traditional single crystal scintillators are difficult to realize large-scale preparation due to their complex processes, high costs, and limited volume size. In recent years, glass scintillators have stood out due to their highly mature production processes, low costs, good efficient luminescence, and excellent plasticity. This paper elaborates on the luminescence mechanism of glass scintillators and enumerates key parameters for evaluating their scintillation performance. Based on their components and structural characteristics, glass scintillators are mainly classified into oxide glass scintillators, halide glass scintillators, and micro/nano-crystalline composite glass scintillators. This review focuses on the overview of the latest research results and development trend of glass scintillator for X-ray, and summarizes the high-density glass scintillator. Finally, the future development trend of glass scintillator for X-ray is summarized and outlooked.

Key words: scintillation materials; glass scintillators; radioluminescence; X-ray imaging

收稿日期: 2025-01-16; 修订日期: 2025-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(U2241236, U2330115, 62275206)

Supported by National Natural Science Foundation of China (U2241236, U2330115, 62275206)

1 引 言

闪烁体作为一种能将入射的高能射线(X射线、 γ 射线)或辐射粒子(热中子、 α 射线、 β 射线)转化为紫外或可见光的发光材料,通过与光电探测器(如各种光电二极管、光电倍增管、电荷元件等)耦合可实现对高能粒子和电离辐射的探测,在核物理、生物医学影像、工业无损探伤、地质勘探和国防安全等领域有着广泛的应用需求^[1-11]。X射线作为一种高能量的电磁波,具备超强的穿透性,基于这一特性,X射线成像技术在空间探测、工业探伤、安全检查和光动力治疗等多个领域得到了广泛应用。在这些应用中,闪烁体材料扮演着核心角色,闪烁体能够将高能X射线转化为低能可见光,从而实现X射线的间接探测。高能量分辨率、高光产额、优异的射线截止能力、稳定的物化性质、耐辐照是闪烁体材料应用于这些领域的必要条件。闪烁体材料分为无机和有机两大类,其中无机闪烁体又可分为单晶、多晶陶瓷、非晶玻璃三类^[12]。目前,常用的商用闪烁体多为单晶材料,如NaI:Tl晶体虽然具有高光产额和出色的热稳定性,但其吸收系数小,且在潮湿环境中缺乏稳定性。CsI:Tl晶体发出的绿光与光电倍增管的敏感带非常匹配,但其抗辐照性稳定性较差。Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)晶体因其强大的高原子序数X射线吸收能力而实现了商品化。然而,BGO材料的光产额低且衰减时间较长。此外,晶体的复杂制备过程、较长的生长周期和高成本限制了其大规模应用^[13-15];对于多晶陶瓷而言,由于烧结方法固有的缺点,它们往往存在透明度较低的问题,限制了其闪烁性能的进一步提升^[12]。

近年来,玻璃闪烁体因其具有发光性能优异、抗辐照特性强、高密度等优势成为X射线成像用

闪烁体材料的研究热点之一。此外,玻璃闪烁体还具有制备简单、成分可调、均匀性好、形貌尺寸易调控、可加工成光纤或光纤板等优势,进一步拓展了其应用场景^[16]。本文从玻璃闪烁体的发光机理出发,分别介绍了氧化物、卤化物、微/纳米晶复合三类X射线成像用玻璃闪烁体的最新研究进展,总结分析了高密度玻璃闪烁体的性能优化与应用进展。最后,展望了X射线用玻璃闪烁体的未来发展趋势。

2 玻璃闪烁体的基本探测原理

闪烁体是一种能够在电离辐射作用下产生闪烁现象的材料。高能射线或粒子通过与闪烁体发生相互作用将能量传递给闪烁体材料,部分能量会被闪烁体材料吸收并在内部传递给发光中心,最终发出闪烁光。玻璃的闪烁机理与晶体有所不同,作为一种无定形材料,玻璃具有无规则的能带结构,其中存在大量的局域态。这些局域态分布在禁带中,形成所谓的“陷阱态”。当高能射线激发玻璃时,电子和空穴会被这些陷阱态捕获,导致发光过程更加复杂。一方面,陷阱态可以捕获激发态的载流子,延长发光寿命;另一方面,过多的深陷阱会引入非辐射复合通道,降低辐射跃迁概率。相比之下,晶体具有长程有序的晶格结构,其能带结构较为规则,禁带宽度通常为几电子伏特(eV)。在晶体中,价带和导带之间的禁带宽度相对固定,激发态的电子和空穴可以在能带之间有效跃迁,从而产生光子。载流子的迁移过程相对更加顺畅,不容易被陷阱捕获,其迁移效率更高,光产额也相对较高。因此,通过材料优化、工艺改进、结构设计等方法提高玻璃闪烁体的光产额,推动其在辐射探测领域的应用,成为了当前玻璃闪烁体主要研究课题。如图1所示为玻璃闪烁体发

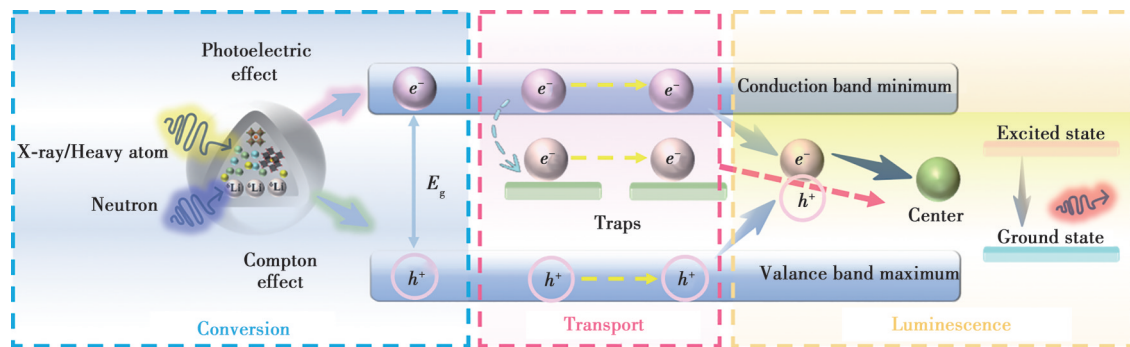


图1 玻璃闪烁体发光原理示意图

Fig. 1 Schematic of the luminescence mechanism of glass scintillator

光原理示意图,其工作过程可分为三步。

(1) 转化过程:高能X/γ射线、高能粒子α/β或者中子等辐照与闪烁体发生相互作用,将部分或全部能量沉积在材料之中,沉积的能量一般以价带和导带中大量产生并热化的电子和空穴的形式存在于材料之中^[12,17]。

X/γ射线这类高能光子通过次级效应与材料发生作用,涉及三个基本机制:光电吸收(低能级~几百keV)、康普顿散射(高于几百keV)和电子-正电子对的形成(1.02 MeV以上)。热电子和空穴的激增在下一步发生,涉及二次X射线、非辐射衰变(俄歇过程)以及非弹性电子/电子散射等过程。在该阶段,电子和空穴分别热化到导带的底部和价带的顶部。

重带电粒子和低能电子主要通过电离转移能量产生电子和空穴。高能电子通过产生轫致辐射来传递能量,进而形成电子对。不带电的中子与材料的相互作用以中子和材料的靶核相互作用的方式为主,一般通过材料中的物质和中子发生相互作用(核反应、核反冲和核裂变等)产生可被探测的次级粒子。

(2) 传输过程:热化产生的二次电子和空穴会被输运到材料中的发光中心,并将发光中心的电子从基态能级泵浦到激发态能级;若闪烁材料中存在陷阱态,则闪烁过程的效率会降低。迁移的电荷载流子可能会被闪烁体材料中的离子空位和晶界等缺陷捕获,或者被自我捕获在晶格中,从而导致非辐射损耗和辐射复合延迟的现象发生,因此需要通过合理优化设计闪烁材料的晶体生长过程或表面形态来抑制这些缺陷^[18]。

(3) 发光过程:玻璃闪烁体的发光机制主要涉及电子-空穴复合以及高能次级电子与发光中心的相互作用,这两种过程均会发射光子。电子和空穴在迁移过程中被发光中心捕获,随后通过辐射跃迁释放能量,产生闪烁光。发光中心的特性(如能级结构、缺陷类型及局域环境等)直接决定了闪烁光的发射波长、荧光寿命及余辉等光学性能。此外,发光效率与次级电子到达发光中心的概率密切相关,若次级电子能够高效地被发光中心捕获并参与辐射复合过程,则材料的发光效率将显著提高。因此,优化发光中心的分布、浓度及其局域环境是提升玻璃闪烁体性能的关键因素之一^[18]。

3 X射线成像玻璃闪烁体关键性能参数

3.1 发光性能

(1) 光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY):定义为闪烁体材料在光激发下将吸收的光子转化为发射光子的效率。根据发光过程的不同,发光量子效率可以分为内量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)和外量子效率(External quantum efficiency, EQE)。IQE是指闪烁体内部吸收的光子转化为光致发光光子的效率,即闪烁体内部产生的光子数与吸收的光子数之比;EQE是指闪烁体最终输出的光子数与入射的激发光子数之比,它考虑了光子在闪烁体表面的反射、在非活性层中的吸收等损失。

(2) 光产额(Light yield, LY):定义为闪烁体在受到电离辐射(如γ射线、X射线或粒子)激发后,发射光子的数量。光产额通常以每单位能量沉积产生的光子数来表示,单位为ph/MeV。根据罗宾斯模型,光产额 N_{ph} 可定量表示为:

$$N_{ph} = \frac{E}{\beta E_g} SQ, \quad (1)$$

其中, E 是电离辐射沉积能量, β 是常数参数, E_g 是带隙宽度, S 是从宿主到发射中心的能量迁移效率, Q 是量子产率。在该公式中, βE_g 是产生单个电子-空穴对所需的能量,在辐射探测器物理学中称为 ε 值。对于玻璃闪烁体而言,其光产额的高低直接决定了其在射线探测、成像等领域的应用效果。高光产额的玻璃闪烁体能够更有效地将射线能量转换为可见光,从而提高探测灵敏度和成像质量。

(3) 光谱特性:包括发光光谱的峰值波长、半高宽等。这些参数决定了闪烁体与光电探测器的匹配程度,进而影响成像系统的整体性能。如在实际应用中,闪烁体的发射波长必须与光电探测器敏感波段相匹配,以实现高效的光信号转换。

3.2 空间分辨率

(1) 成像分辨率:通常以线对每毫米(lp/mm)来表示。高成像分辨率意味着闪烁体能够清晰地分辨出微小的细节和结构。

(2) 闪烁光的散射:闪烁光的散射会降低成像的清晰度。因此,限制闪烁光的散射是提高空间分辨率的有效策略。

(3) 衰减长度:定义为闪烁光在闪烁体内传播

时,衰减到初始时的 $1/e$ 所走过的距离,可分为本征衰减长度和技术衰减长度。本征衰减长度是由闪烁体内部光学性能决定的,主要取决于闪烁体的成分;技术衰减长度与闪烁体的形状、表面反射情况等外部技术条件有关。

(4)辐射长度:定义速度接近光速的电子在物质中以韧致辐射方式损失能量时,其能量减少到初始值的 $1/e$ 所需的平均距离。辐射长度的大小主要取决于玻璃闪烁体的成分,尤其是其原子序数和密度。较低的辐射长度有助于提高闪烁体对高能粒子的探测效率,但同时也可能导致能量分辨率降低。因此,在设计玻璃闪烁体时,需要在辐射长度和能量分辨率之间进行权衡。

3.3 时间分辨率

闪烁衰减时间:定义为闪烁体在受到 X 射线激发后,其发光强度衰减到初始强度 $1/e$ 所需的时间。衰减时间短的闪烁体材料可以减少能量积累引起的信号沉积,避免相邻两个事件图像的重叠。对于大多数三价镧系激活剂的宇称/自旋禁阻跃迁,衰变时间通常为几十微秒(μs)到几十毫秒(ms)^[19]。

3.4 稳定性与耐久性

(1)抗辐射损伤能力:长时间或高强度的 X 射线、 γ 射线、中子等辐照可能会导致闪烁体性能下降。因此,抗辐射损伤能力是评估闪烁体稳定性的重要指标。

(2)物理化学稳定性:玻璃闪烁体应具有良好的耐酸碱、耐高低温等性能,以确保在复杂环境下仍能表现出优异的性能。

3.5 其他性能参数

(1)透明度:高透明度可减少辐射探测过程中的光散射和光串扰,确保更多的光子能够穿透材料并被探测器捕获,从而提高探测效率。

(2)密度:高密度玻璃闪烁体具有更高的射线吸收能力,可以有效地防止高能射线直接穿透材料而未被吸收。

(3)折射率:折射率影响闪烁光在闪烁体中的传播路径和出光效率。通过优化折射率,可以进一步提高成像质量。

(4)厚度:较厚的闪烁体可以提高探测效率和光输出,但可能降低空间分辨率、时间分辨率,并增加自吸收效应。

4 X 射线成像用玻璃闪烁体研究进展

玻璃闪烁体一般由惰性玻璃基体和发光中心两部分组成,常用的发光中心主要有稀土离子、纳米晶和放射性同位素。掺杂稀土离子(如 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 等)作为发光中心,优化玻璃闪烁体闪烁性能^[12],在 X 射线成像领域被广泛研究。 Ce^{3+} 发光机制基于 $4f-5d$ 跃迁,衰减时间可达纳秒(ns)级别,是探测快速事件的理想选择; Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁属于宇称禁戒跃迁,其激发态能级的寿命较长,适合用于慢过程探测和静态 X 射线成像。此外,一些过渡金属离子也可作为发光中心,但其发光性能通常不如稀土离子稳定。闪烁体材料的物理化学性质在很大程度上取决于玻璃基体,光学性质则主要取决于发光中心。通常,材料的物理化学性能容易受到材料中发光中心周围局部结构的控制。同样地,由于轨道受其周围晶体场、对称性、阴离子极化率、共价和周围表面配体的影响,因此激发和发射波长也可以通过改变玻璃基体的化学组成和结构来调制^[17,20]。接下来,本文将玻璃闪烁体分为氧化物玻璃闪烁体、卤化物玻璃闪烁体、微/纳米晶复合闪烁体来深入探讨三种类型 X 射线用玻璃闪烁体的最新研究成果与发展态势。

4.1 氧化物玻璃闪烁体

根据玻璃基质的不同,氧化物玻璃闪烁体可分为硅酸盐、硼酸盐、铝酸盐、锆酸盐、铈酸盐、磷酸盐玻璃闪烁体等。当前制备玻璃闪烁体的主要方法是高温熔融淬冷法,图 2 为玻璃闪烁体的制备流程图。首先合理设计选择玻璃组成,将原材料按比例混合并研磨均匀,将混合后的原料在高温下熔化形成玻璃熔体;然后将熔体迅速倒入预热的石墨加热板上进行淬冷,形成固体玻璃,淬冷后的玻璃需要在低于玻璃化转变温度的温度下进行退火处理,以释放内应力并稳定玻璃结构;最后将退火完成后的玻璃进行切割抛光处理成一定尺寸后得到玻璃闪烁体。表 1 总结了近年来稀土离子掺杂氧化物玻璃闪烁体的性能。

硅酸盐玻璃是以二氧化硅(SiO_2)为主要成分,并与碱性氧化物结合而成的一系列复杂化合物。硅酸盐玻璃的主体结构为 $[SiO_4]$ 四面体,具有成玻性强、化学稳定性好、易于加工等优势。早在 1972 年, Richard 等研制了掺杂 Tb^{3+} 的硅酸盐玻璃闪烁体,发现碱(土)金属能提高 X 射线吸收和可

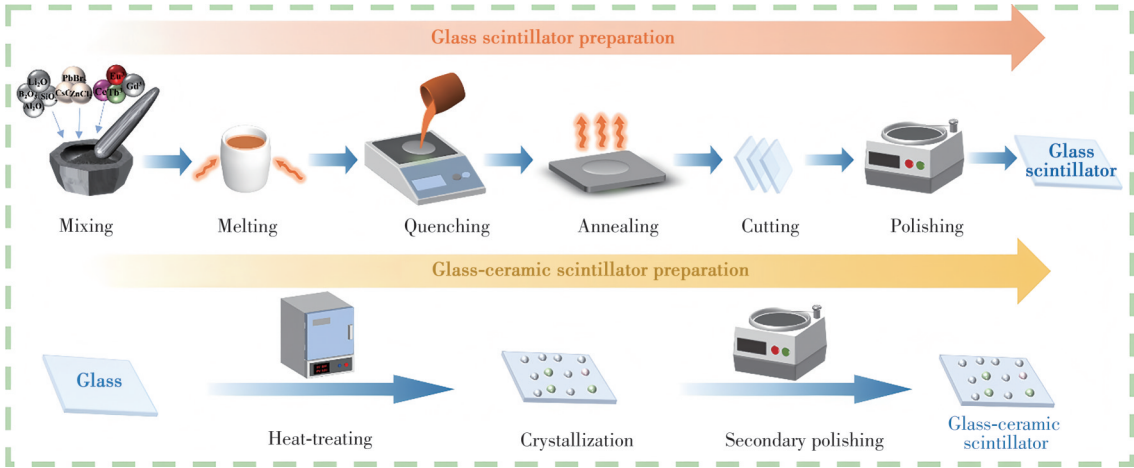


图 2 玻璃闪烁体制备流程简图

Fig. 2 Flowchart of glass scintillator preparation process

表 1 稀土离子掺杂氧化物及卤氧化物玻璃闪烁体的性能

Tab. 1 Properties of rare earth ion-doped oxide and halide oxide glass scintillators

Composition	Density/ (g·cm ⁻³)	PL decay time/ns	XEL/ (%BGO)	Light yield/ (ph·MeV ⁻¹)	Spatial resolution/ (lp·mm ⁻¹)	Ref.
Al(PO ₃) ₃ -1.5CsPO ₃ -0.3CeBr ₃	—	32.5	—	2 500	—	[21]
60SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -20Gd ₂ O ₃ -1.1CeO ₂	4.2	63.44	—	1 206	—	[22]
6Al ₂ O ₃ -8SrO-15Cs ₂ O-41P ₂ O ₅ :Ce ³⁺	3.3	34.2	—	3 200	—	[23]
33.4SiO ₂ -33.3LiF-2GdBr ₃ -1.3CeBr ₃	4.77	—	—	3 460	—	[24]
70(SiO ₂ -B ₂ O ₃ -GdF ₃)-30Gd ₂ O ₃ -CeF ₃	6	—	—	1 052	—	[25]
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -BaF ₂ -Gd ₂ O ₃ -CeO ₂	4.24	—	—	2 050	—	[26]
33.4SiO ₂ -33.3LiF-15Al ₂ O ₃ -2GdBr ₃ -1.3CeBr ₃	2.72	—	—	4 317	—	[24]
45(Gd ₂ O ₃ ,2GdF ₃)-Al ₂ O ₃ -22B ₂ O ₃ -17SiO ₂ -Si ₃ N ₄ -CeO ₂	5.978	23.5	—	1 279	—	[27]
33.4SiO ₂ -33.3LiF-2GdBr ₃ -1.3CeBr ₃	4.77	—	—	3 460	—	[24]
10Na ₂ O-4Gd ₂ O ₃ -30BaO-5B ₂ O ₃ -47P ₂ O ₅ -4Tb ₂ O ₃	—	2.658×10 ⁶	52	—	10	[28]
55SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15BaF ₂ -10NaF-8TbF ₃	3.47	2.35×10 ⁶	224	—	20	[29]
Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O-BaO-TbF ₃	3.07	3.03×10 ⁶	217	—	20	[30]
80TeO ₂ -5Al ₂ O ₃ -10BaO-5Eu ₂ O ₃	—	9.4×10 ⁵	—	—	—	[31]
10WO ₃ -5Al ₂ O ₃ -80TeO ₂ -5Eu ₂ O ₃	—	8.9×10 ⁵	1.5	—	—	[32]

见荧光输出^[33]。1995 年,Zanella 等报道了一种 Tb³⁺ 掺杂的富锂硅酸盐玻璃,其组分为 58SiO₂-6MgO-18Al₂O₃-14Li₂O-4Tb₂O₃(质量分数),并成功用于中子探测领域^[34]。近年来,研究者们通过掺杂硅酸盐玻璃获得了一系列高透过率、发光性能优异的闪烁玻璃。如 Wang 等制备了 73.2SiO₂-15.3Na₂O-6MgO-2ZnO-3.5CaO-11TbF₃(G11Tb450,摩尔分数)玻璃闪烁体,其 X 射线激发发光(X-ray excited luminescence, XEL)强度为商用 BGO 晶体的 149.9%,IQE 可达到 97.8%;温度上升到 573 K,样品的 XEL 强度仍稳定保持在 96%,表现出良好的热稳定性(图 3(a)~(c))^[35]。Zhang 等进一步用氟(F)元素代替部分氧(O)元素来保持声子能量和机械化学稳定性之间的平衡,制备了一

系列高效窄带发光的 Tb³⁺ 掺杂氟硅酸盐玻璃基体的玻璃闪烁体(64SiO₂-1B₂O₃-6SrO-12SrF₂-12Al₂O₃-3Lu₂O₃-xTb₄O₇),其中掺杂 Tb³⁺ 摩尔分数为 2% 的闪烁体 PLQY 达到 83%,综合 XEL 强度为 BGO 的 171%^[36]。对于掺杂 Ce³⁺ 的 BaO-Gd₂O₃-SiO₂(Ba-Gd-Si),该体系的光产额可达 2 500 ph/MeV,与已知单晶材料 Bi₄Si₃O₁₂ 的光产额相当^[37]。研究发现,玻璃中钆(Gd)含量的增加有望加速能量转移的过程。基于此,Amelina 等通过调控 Ba-Gd-Si 玻璃组分制备了新型 Ce³⁺ 掺杂 Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 闪烁玻璃,组成为 2.267SiO₂-0.078Si₃N₄-0.6Al₂O₃-0.065AlF₃-(Gd_{1-x}Ce_x)₂O₃,该玻璃的光产额达到 2 000 ph/MeV,平均衰减时间为 60 ns,纳秒级的衰减时间可减少 X 射线成像应用中能量积累引起的

信号沉积^[38]。

由于硅酸盐玻璃体系的熔融温度相对较高,不利于规模化生产应用^[39-41]。研究发现,在硅酸盐体系中添加氧化硼(B_2O_3)能够有效降低熔融温度。以 B_2O_3 和 SiO_2 为网络形成的硼硅酸盐玻璃(BS系列)具有高透明度、低热膨胀系数、高稀土离子溶解度以及耐辐照性好等优势^[42-45]。此外, B_2O_3 可与一些不能和 SiO_2 形成玻璃的氧化物、氟化物等形成玻璃,因此硼硅酸盐玻璃有着极其广

阔的应用前景。Huang等设计了一系列 Tb^{3+} 掺杂硼硅酸盐玻璃(BSG): $13Al_2O_3-11B_2O_3-46SiO_2-20Na_2O-10BaO-xTbF_3$ (命名为G- xTb , $x=3, 4, 5, 6, 7$, 摩尔分数),通过引入重元素钡(Ba)提高材料的抗辐射性和对X射线的吸收能力。该闪烁玻璃最佳G-6Tb样品空间分辨率高达20 lp/mm, PLQY为60.7%,并且具有高XEL强度(BGO的217%,图3(d))。图3(e)为该样品XEL相对积分强度,也与X射线剂量率呈良好的线性关系^[30]。

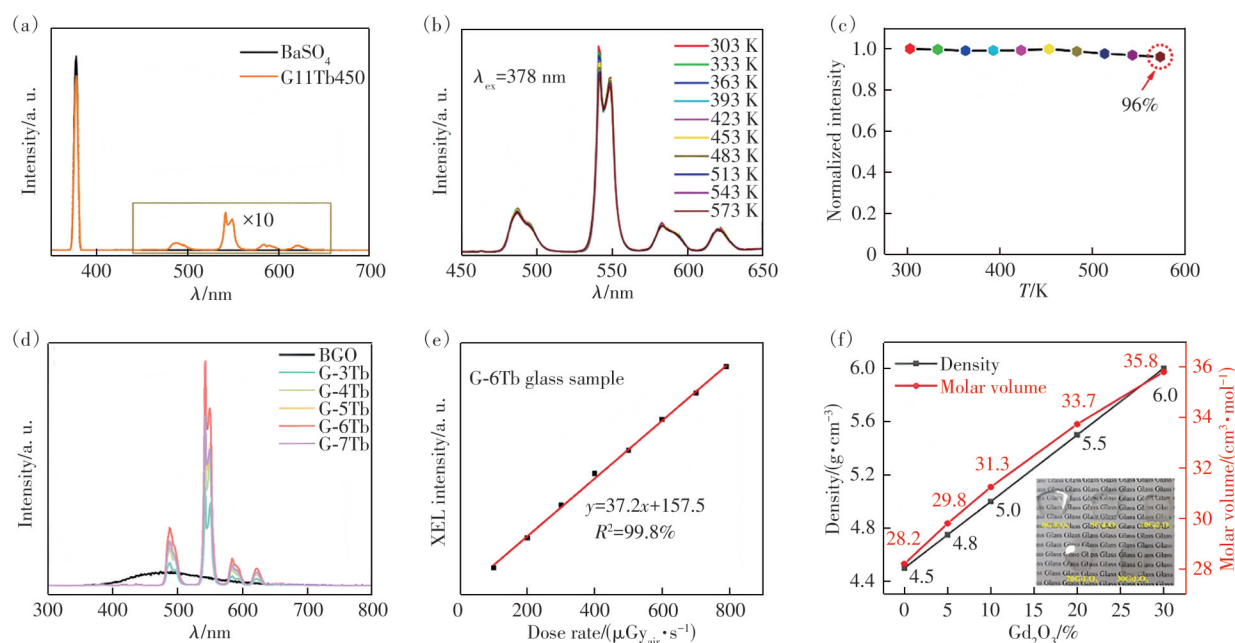


图3 (a)G11Tb450在378 nm激发下的IQE图;(b)G11Tb450样品在不同温度下(303~573 K)的发射光谱;(c)G11Tb450样品在不同温度(303~573 K)下的发射强度^[35];(d)BGO晶体和G- xTb 样品的XEL光谱;(e)XEL强度与X射线剂量率的关系^[30];(f) Gd_2O_3 浓度与玻璃样品密度/摩尔体积的关系,插图为玻璃样品的照片^[25]

Fig. 3 (a) IQE spectra of G11Tb450 under 378 nm excitation. (b) Emission spectra of G11Tb450 sample at different temperatures (303~573 K). (c) Relationship between emission intensity and different temperatures (303~573 K). (d) XEL spectra of BGO crystal and G- xTb specimens. (e) Relationship between XEL intensity and X-ray dose rate. (f) The relationship between the Gd_2O_3 concentration and the density/molar volume of the glass samples. Inset is the photograph of the glass samples

此外,高能物理实验通常要求闪烁体材料具有高密度和耐辐照能力,以增加电离辐射的吸收截面,衰减电离辐射^[46-47]。2024年,哈尔滨工程大学任晶等制备了一系列高浓度 Gd_2O_3 掺杂 Ce^{3+} 硼硅酸盐玻璃,如图3(f)所示,玻璃密度与 Gd_2O_3 量呈正相关。研究发现, Gd 质量分数为72.5%的闪烁体表现出 $6.0 g/cm^3$ 的高密度和1 051 ph/MeV的光产率(在 ^{137}Cs 源的 γ 射线照射下),超过了已报道的高密度玻璃的记录,且玻璃无色透明,表现出良好热稳定性和耐辐射性^[25]。

硼酸盐玻璃通常是以 B_2O_3 为网络形成体的

玻璃,具有熔点低、透明度高、适合各种元素掺入且对稀土离子溶解能力强等特点。通过在玻璃中添加 Gd_2O_3 能够降低硼酸盐玻璃的声子能量^[48],且 Gd 的加入增加了玻璃的密度和有效原子序数,可以促进玻璃与入射辐射之间的相互作用^[49]。Wantana等制备了一系列密度高于 $6 g/cm^3$ 的 $WO_3-Gd_2O_3-B_2O_3(Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+}, Dy^{3+})$ 玻璃闪烁体^[48-53]。2022年,Kaewnuam等合成了一系列 $27.5Gd_2O_3-(72.5-x)B_2O_3-xCeF_3$ (G-B, 摩尔分数)玻璃闪烁体,掺杂 CeF_3 摩尔分数为0.3%的G-B玻璃发射强度最高,且衰减时间为纳秒级别。此

外,该研究发现该闪烁体辐射损伤指标如辐射诱导吸收系数、色差、极化率和折射率的变化随 CeF_3 掺杂量的增加而减小,这些结果也证实了 CeF_3 可提高玻璃的抗辐射能力^[54]。

硼酸盐玻璃熔点低,导致其热稳定性与化学稳定性不佳。对此,可通过玻璃体系中引入合适的氧化物(如 Al_2O_3)以降低玻璃的结晶倾向,同时优化玻璃的性能。2023年,Gong等制备了 $35.4\text{SiO}_2-21\text{B}_2\text{O}_3-13\text{Al}_2\text{O}_3-(30.6-x)\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$ (摩尔分数)一系列样品,所有样品均表现出良好的光学透射率和良好的IQE,并显现出优异的抗辐照性和14 lp/mm的良好空间分辨率^[55]。针对硼酸盐玻璃的机械强度较低、易产生划痕且易碎性较强等问题,Luewarasirikul等通过加入一定量的Na、Ba和Gd优化玻璃结构,制备了 $7.5\text{Gd}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-25\text{Na}_2\text{O}-(57.5-x)\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Sm}_2\text{O}_3$ 一系列玻璃样品,其机械耐久性、防潮性和化学稳定性均得到显著提高, Sm^{3+} 摩尔分数为0.5%的玻璃样品XEL可达BGO晶体的24.11%^[56]。此外,结合了硼酸盐和磷酸盐玻璃优点的硼磷酸盐玻璃也得到了广泛关注。2024年,Khrongchaiyaphum等探索了 $10\text{Na}_2\text{O}-4\text{Gd}_2\text{O}_3-30\text{BaO}-5\text{B}_2\text{O}_3-(51-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Tb}_2\text{O}_3$ 玻璃闪烁体的物理、光学、发光和辐射探测性能,发现随着 Tb_2O_3 浓度的增加,闪烁体密度、折射率随之增加,同时也缩短了 Tb^{3+} 离子间距离。其中,摩尔分数为4%的 Tb_2O_3 掺杂玻璃的XEL强度为商用BGO晶体的52%^[28]。

除上述几种氧化物玻璃闪烁体外,碲酸盐玻璃闪烁体具有较低的声子能量,对非辐射衰减损失的抑制使得其发射强度较高。由于相对较高的原子序数,该类材料还表现出较高的辐射探测效率^[57-59]。特别是 Eu^{3+} 掺杂的碲酸盐玻璃,如 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ 玻璃、 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ 玻璃、 $\text{WO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ 玻璃等已经被研究用于辐射测量^[31-32,60]。其中, $5\text{Eu}_2\text{O}_3-5\text{SrO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-85\text{TeO}_2$ (摩尔分数)玻璃表现出良好的闪烁性能,PLQY达到82%^[60]。此外,镓酸盐、锆酸盐玻璃具有物理化学强度高、声子能量适中等特点,也被认为是一种良好的基体材料。2023年,Huang等制备了一系列掺杂 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 的透明镓锆酸盐玻璃闪烁体 $20\text{ZnO}-10\text{Ga}_2\text{O}_3-64\text{GeO}_2-4\text{K}_2\text{O}-2\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{TbF}_3/\text{EuF}_3$ (命名为G- $x\text{Tb}/\text{G}-x\text{Eu}$,摩尔分数),G-4Tb样品XEL强度达到BGO的73.1%,高功率X射线对其造成的辐射损伤可

通过热处理修复;G-8Eu样品XEL强度为BGO的26.5%,表现出良好的稳定性。这一研究证明,G- $x\text{Tb}$ 和G- $x\text{Eu}$ 样品可作为静态X射线探测的候选材料之一^[61]。

氧化物玻璃闪烁体因其耐辐射性强、制备工艺简单、可制成大体积、物理化学稳定性好以及密度易调控等优点,在X射线成像领域得到了广泛研究。氧化物玻璃闪烁体通常以稀土氧化物、硅酸盐、硼酸盐等为基础,形成复杂的网络结构,这些氧化物通过共价键或离子键连接,构成短程有序、长程无序的玻璃态结构。以硅酸盐为主的体系具有稳定的网络结构,可提供更加稳定的发光环境,但存在熔制温度高、稀土溶解度低等问题;硼酸盐玻璃虽具备低熔点和高稀土离子溶解度的优势,却存在化学稳定性差、机械强度较低等缺点;碲酸盐玻璃闪烁体声子能量低,熔融温度低,但生产成本较高。近年来,研究者们通过优化组分和掺杂策略,如使用卤化物(以氟化物为主)替代部分氧化物,使卤素离子部分取代氧离子,形成混合网络结构,部分闪烁玻璃的性能甚至超越了商用BGO晶体。此外,卤化物与氧化物相结合的策略对于纯卤化物玻璃闪烁体性能的提升也具有重要指导意义,相关内容将在卤化物玻璃闪烁体部分详细讨论。同时,研究人员通过合理调整原料中网络生成体氧化物的比例,开发出兼具一元系统玻璃优点的二元系统玻璃,如硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼磷酸盐玻璃等,为氧化物闪烁体综合性能的提升提供了新思路。

然而,由于固有缺陷的存在,氧化物玻璃闪烁体的光产额通常低于单晶闪烁体,仍需进一步优化。未来研究可从以下几个方面展开:(1)通过调整玻璃网络形成体、网络中间体和网络外体的种类和含量,优化玻璃网络的拓扑结构,为确保发光中心配位场的空间相似性,可优先考虑加入离子半径与所掺杂发光中心相近的元素,以减少晶格畸变和优化能量传递过程,提高玻璃的光产额;(2)合理提高组分中Gd的含量,并探索与Gd元素类似的能提升闪烁体密度的同时有望加速能量转移过程的新敏化剂;(3)建立更多基于计算的玻璃拓扑结构模型,通过理论计算与实验验证相结合的方式,将发光中心理想地掺杂到优化的玻璃基质晶格中,优化掺杂离子的种类、浓度和分布;(4)深入研究玻璃闪烁体中缺陷和杂质对其闪烁

性能的影响机制,并通过原料提纯和工艺改进来减少缺陷和杂质的产生。

4.2 卤化物玻璃闪烁体

在玻璃闪烁体中,声子的存在和振动可能引发无辐射弛豫过程,导致能量以非辐射形式耗散,从而降低量子效率。因此,选择低声子能量的玻璃基质材料是减少无辐射弛豫、实现高效能量转换的关键。卤化物玻璃是以卤化物离子(如氟、氯、溴、碘)组成,其组成元素之间的键合方式较弱,晶格振动能量较低,形成了较为松散的网状结构,从而降低了玻璃基质的声子能量^[62]。自 20 世纪 90 年代,Ce³⁺掺杂卤化物玻璃闪烁体被广泛研究,目前已经报道了许多氟化物玻璃如 Ce³⁺掺杂 AlF₃-BaF₂-YF₃-NaF-HfF₄(HFG),该玻璃具有高密度($\sim 5.95 \text{ g/cm}^3$)^[63-64],但其光产额较低。由于氯化锌(ZnCl₂)能独立形成玻璃,且声子能量低于氧化物或氟化物玻璃,因此理论上可表现出更优异的光学性能。2021 年,Ito 等制备了不同 Ce³⁺掺杂浓度的 20CsCl-20BaCl₂-60ZnCl₂玻璃闪烁体,摩尔分数为 0.05% 的 Ce³⁺掺杂玻璃的光产额为 23 ph/MeV^[65]。2024 年,Nakauchi 等进一步研究了 Ce³⁺掺杂的 20CsCl-20SrCl₂-60ZnCl₂玻璃的光学和闪烁性能,摩尔分数为 0.05% 的 Ce³⁺掺杂卤化锌基玻璃的光产额为 25 ph/MeV(照射源 ²⁴¹Am α 射线)^[66]。

纯卤化物玻璃通常存在制备难度高、稳定性较差、发光效率低等缺点,限制了其进一步的推广和应用。卤氧玻璃闪烁体作为一种结合卤化物和氧化物特性的新型闪烁体材料具有一系列显著优点。2022 年,Nakabayashi 等制备的卤氧化物闪烁玻璃 Al(PO₃)₃-CsPO₃-0.5CsBr-xCeBr₃(最佳组成为摩尔分数 $x=0.3\%$),其光产额达到了 2 700 ph/MeV,约为 Ce³⁺掺杂的 Li 玻璃(GS20)光产额(4 000 ph/MeV)的 70% 左右,远超现有的无机玻璃闪烁体^[67]。2024 年,Li 等设计合成了 55SiO₂-20Al₂O₃-15BaF₂-10NaF-xTbF₃($x=0, 2, 4, 6, 8$, 摩尔分数, NABS-xTb)氟氧玻璃闪烁体, NABS-8Tb 样品 XEL 积分强度为 BGO 的 224%,且具有 20 lp/mm 的优异 X 射线成像空间分辨率^[29]。高热稳定性、高空间分辨率是闪烁体在恶劣环境下实现 X 射线成像应用的关键指标。Yuan 等进一步制备了一系列 Tb³⁺掺杂氟氧玻璃闪烁体 19.2H₃BO₃-28.8SiO₂-4.8Al₂O₃-48BaCO₃-17GdF₃-xTbF₃($x=10, 15, 20, 25$, 摩尔分数),图 4(a)显示了样品 XEL 机

制,可观察到 Gd³⁺将其部分能量转移给 Tb³⁺,提高其 XEL 效率,所获得的 G-15Tb 闪烁体的 XEL 强度为 BGO 的 147%,同时具有 20 lp/mm 的高成像空间分辨率。如图 4(b)~(c)所示,样品表现出优异的耐辐射性能;图 4(d)为 G-15Tb 玻璃样品在去离子水中浸泡 0, 10, 20, 30 d 的 XEL 光谱,显现出优异的耐水性;同时, G-15Tb 玻璃闪烁体在较高的工作温度下依然保持高质量的 X 射线图像,如图 4(e)所示^[68]。

目前,卤化物玻璃闪烁体已达到较高的密度,但其光产额极低,距离商业化应用仍有较大差距,且面临制备难、稳定性差等挑战。相比之下,卤氧玻璃闪烁体通过融合卤化物与氧化物的优势,降低了熔融温度、优化了能级分布、还显著增强了结构稳定性及发光性能。尤其是氟氧玻璃,近年来取得显著成果,具有高热稳定性、高空间分辨率及耐辐射、耐水性的优势,展现出超越传统无机玻璃闪烁体性能的潜力。未来进一步克服卤化物玻璃的局限性并优化卤氧玻璃闪烁体的性能,可从以下几个方面展开研究:(1)开发卤化物玻璃闪烁体的制备新工艺,选用价格相对较低的卤化物原料;(2)通过系统研究,优化玻璃组分中氧化物与卤化物的含量与配比,以期寻得性能最佳组合;(3)原位析出卤化物纳米晶,制备纳米晶复合玻璃闪烁体,为稀土离子提供低声子环境,同时保留玻璃的高稳定性,进一步提高闪烁体综合性能。

4.3 微/纳米晶复合玻璃闪烁体

微/纳米晶复合玻璃闪烁体是在玻璃基质中通过热处理、固相反应等方式诱导基质内部析出晶体或在熔制过程中与晶体共熔淬冷等方式制备的复合材料,兼具闪烁体晶体和玻璃的优势^[69]。玻璃的结构无序性通常易产生大量的缺陷,使得光电子和散射电子很容易被捕获而无法有效地转移到发光中心,导致玻璃闪烁体闪烁效率通常很低。将晶体与玻璃结合形成微/纳米晶玻璃复合材料能够有效解决这一问题。图 2 为原位析晶法制备微/纳米晶复合玻璃闪烁体的流程示意图。首先进行玻璃前驱体的制备,这一步骤与普通玻璃闪烁体的制备流程一致;然后对玻璃前驱体进行热处理诱导晶化,通过控制热处理的温度与时间以获得理想尺寸的晶体;最后进行二次抛光去除表面的不平整和杂质,得到微/纳米晶复合玻璃闪烁体。微/纳米晶复合玻璃闪烁体按照发光中

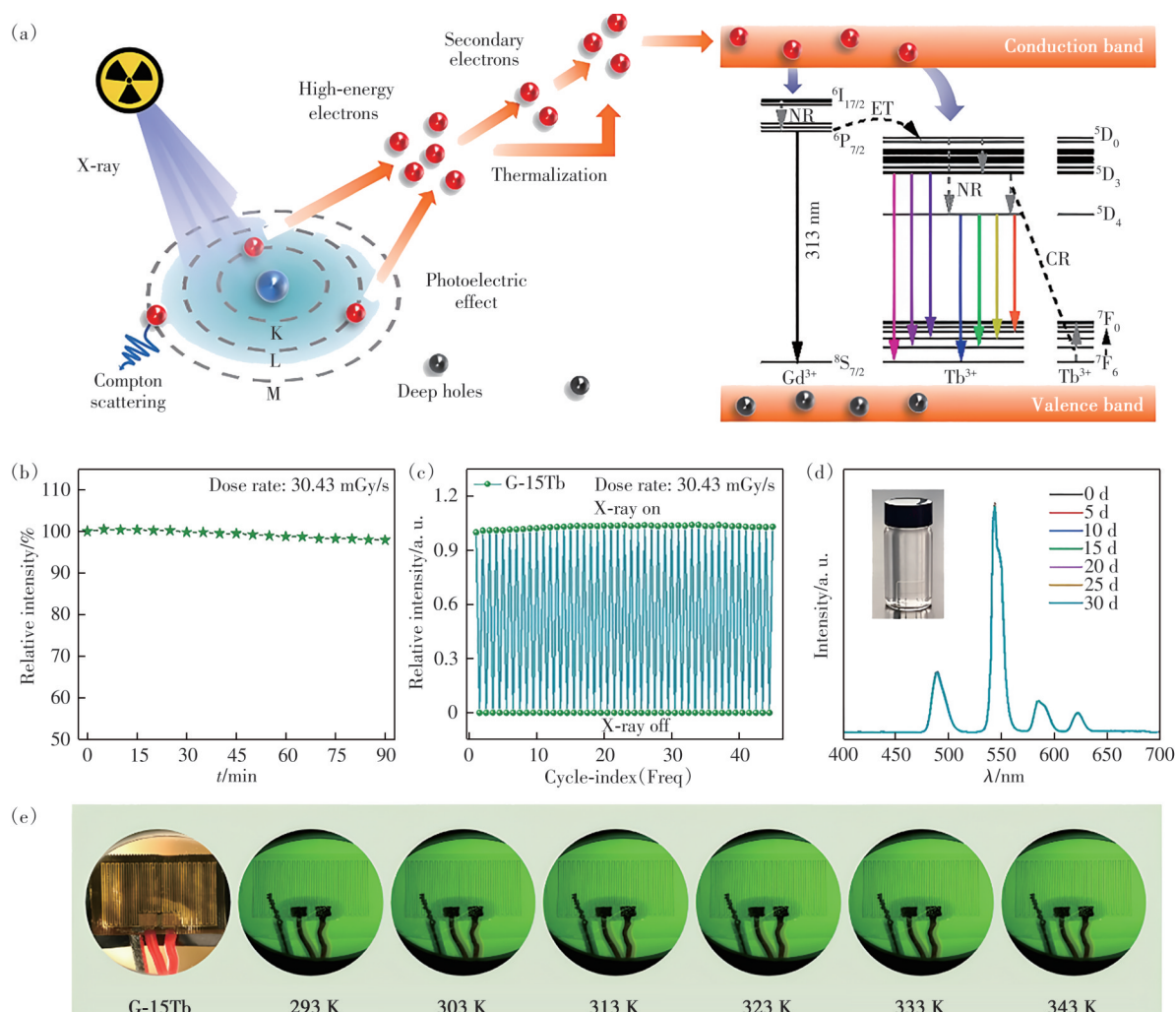


图4 (a)掺Tb硼硅酸盐玻璃样品的XEL机制;(b)连续X射线照射90 min(剂量率为30.43 mGy/s)后,G-15Tb玻璃样品的XEL强度变化;(c)G-15Tb玻璃样品在45次开/关X射线照射周期(开/关间隔30 s,剂量率30.43 mGy/s)后XEL强度的变化;(d)G-15Tb玻璃样品在去离子水中浸泡0,10,20,30 d的XEL光谱,插图为样品浸泡在去离子水中的照片;(e)利用G-15Tb玻璃闪烁体在不同工作温度(293,303,313,323,333,343 K)下拍摄的加热板的照片和相应的X射线图像^[68]

Fig. 4 (a)XEL mechanism in Tb-doped borosilicate glass specimens. (b)XEL intensity of G-15Tb glass sample is measured after irradiation with continuous X-rays for 90 min (dose rate of 30.43 mGy/s). (c)The variation in XEL intensity of a G-15Tb glass sample is measured following 45 cycles of on/off X-ray irradiation (on/off interval of 30 s, dose rate of 30.43 mGy/s). (d)XEL spectra of G-15Tb glass sample immersed in deionized water for 0, 10, 20, 30 d. The inset shows a photograph of it immersed in deionized water. (e)Photographs of heated plates and the corresponding X-ray images are taken at different operating temperatures (293, 303, 313, 323, 333, 343 K) using the G-15Tb glass scintillator

心的不同可以分为以稀土离子为发光中心和以具有自发光效应的晶体为发光中心两类。表2总结了近年来报道的稀土离子掺杂纳米晶玻璃闪烁体的性能参数。

目前,玻璃闪烁体已经通过原位析出了多种卤化物晶体,如CaF₂:Eu²⁺、BaCl₂:Tb³⁺、Ba_{0.84}Gd_{0.16}F_{2.16}:Tb³⁺、BaF₂:Ce³⁺^[70,76-78]。2023年,Liu等提出了一种离子共价杂化网络策略,在AlF₃基微晶玻璃中析出高比例的BaCl₂:Eu²⁺纳米晶体闪烁体(最大结

晶度≈37%),该类闪烁体具有超低声子能量(≈200 cm⁻¹)、高IQE(≈80.41%)以及优异的闪烁性能。这一方法为解决非氟卤化物闪烁晶体对大气中水氧敏感、在普通氧化玻璃中熔融温度高以及溶解度有限等问题提供了一种有效的策略^[72]。从玻璃中析出氟化物的氟化物微晶玻璃不仅制备方法简单、成本低,而且具有声子能量低、发光效率高等优点^[73,79-80]。2020年,Guo等通过在玻璃体系中析出相对分子质量更高的微晶,如Tb³⁺离子

表 2 稀土离子掺杂纳米晶玻璃复合闪烁体的性能
Tab. 2 Properties of rare earth ion-doped nanocrystalline glass composite scintillators

Composition	Nanocrystal	Density/ (g·cm ⁻³)	PL decay time/ms	IQE/%	XEL/ (%BGO)	Ref.
42SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -22BaF ₂ -9NaF-3CaF ₂ -3Gd ₂ O ₃ -9GdF ₃ -7TbF ₃	Ba _{0.84} Gd _{0.16} F _{2.16}	4.3	3.4	64	192	[70]
70SiO ₂ -7Al ₂ O ₃ -16SrF ₂ -7GdF ₃ -4TbF ₃	Sr ₂ GdF ₇		3.05	26.4	194	[71]
15Al ₂ O ₃ -10Na ₂ CO ₃ -3CaCO ₃ -15NaF-5.6GdF ₃ -1.4TbF ₃	NaGd ₂ F ₇	2.77	3.74		143.8	[72]
50SiO ₂ -10Na ₂ CO ₃ -15Al ₂ O ₃ -3CaCO ₃ -15NaF-7(1-x)LuF ₃ -7xTbF ₃	NaLu ₂ F ₇		2.27		151	[73]
(44-x)AlF ₃ -36(CaF ₂ -SrF ₂ -YF ₃)-(20-y)BaF ₂ -xAl(PO ₃) ₃ -yBaCl ₂	BaCl ₂		496.02×10 ⁻⁶	80.41	132	[74]
60SiO ₂ -20CsF-10YF ₃ -10GdF ₃ -0.3CeF ₃	CsGd ₂ F ₇	3.63	42.96×10 ⁻⁶		316	[75]

掺杂的 Ba_{0.84}Gd_{0.16}F_{2.16}、Sr₂GdF₇ 等微晶玻璃, 这些微晶玻璃闪烁体的 XEL 强度均有所提高^[70-71]。2023 年, Wang 等制备的 CaF₂:Eu²⁺ 微晶玻璃闪烁体表现出高水稳定性和热稳定性, 升温至 473 K 条件下 X 射线成像仍然清晰^[81]。2024 年, Dai 等进一步通过在玻璃基体中嵌入掺杂 Tb³⁺ 的 NaLu₂F₇ 纳米晶体, 该样品具有高透光率和高 XEL 强度(为 BGO 的 151%), 且在高温、潮湿环境均表现出优异的稳定性^[73]。此外, 延迟成像在某些应用场景下对于避免成像期间电离辐射造成的健康危害至关重要。2024 年, Li 等合成了 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Pb²⁺ 微晶玻璃, 通过一系列具有不同价态的非光学活性离子 Pb²⁺ 与 Eu²⁺ 共掺杂来微调 SrAl₂O₄

微晶的陷阱能级。陷阱调节对于优化缺陷材料的发光性能至关重要, 图 5(a) 为掺杂离子掺入晶格引起的陷阱调制机制示意图(通过异价离子替换晶格离子, 形成带正负电荷的缺陷, 产生具有宽深度分布的电子和空穴陷阱(图 5(a), I)。同时, 用同价或异价离子替代可能会产生包括带正电间隙缺陷或氧空位缺陷(图 5(a), III)的其他缺陷。研究表明, 共掺杂样品的陷阱能级提高到 1.28 eV, 显著提高了捕获 X 射线和紫外光的能力。如图 5(b) 所示, 高透明度的 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Pb²⁺ 微晶玻璃在 X 射线源停止后, 持续长达 210 s 的残余成像清晰显示了胶囊内弹簧的图像^[82]。

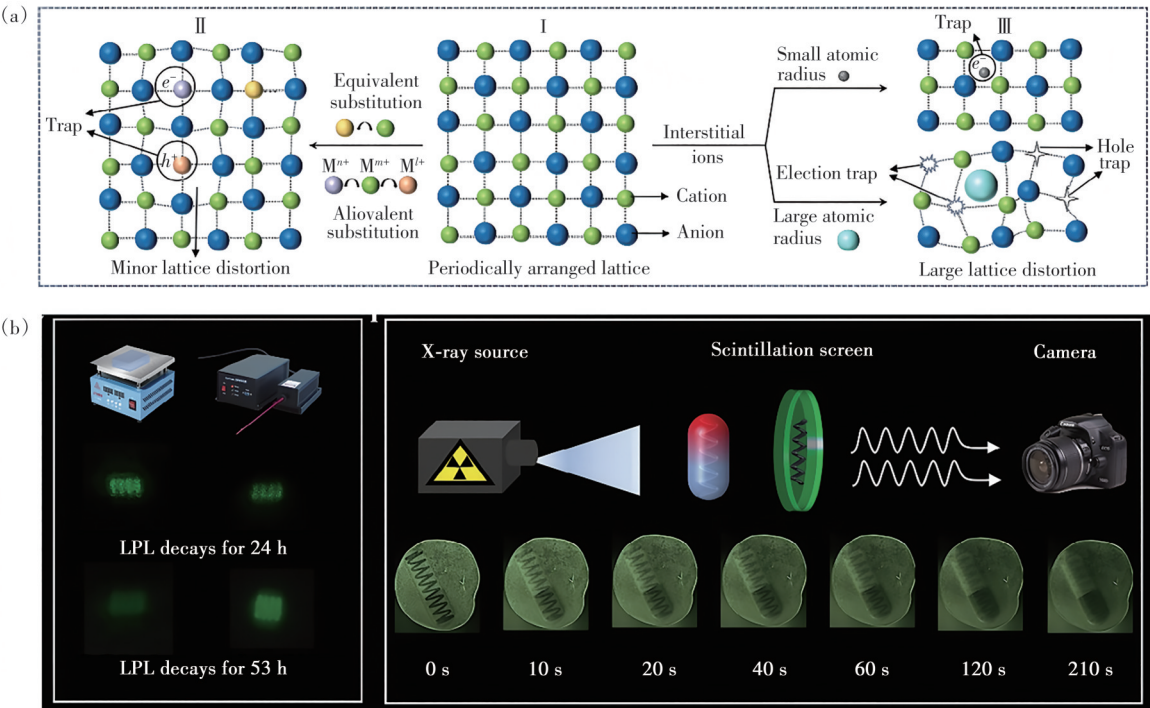


图 5 (a)掺杂离子掺入晶格引起的陷阱调制机制;(b)HX 射线成像过程示意图及 X 射线源(50 kV, 150 μA)辐照后延时成像照片^[-82]

Fig.5 (a)Mechanisms of trap modulation induced by dopant ion incorporation into the lattice. (b)Schematic diagram of the X-ray imaging process and a time-lapse imaging taken after X-ray source irradiation (50 kV, 150 μA)

高结晶度微晶玻璃玻璃闪烁体是一种经过特定热处理工艺后,在材料内部形成均匀微晶结构的特殊微晶玻璃材料,具有易制备易成型的特点,同时显现出高电子-空穴对迁移效率和高发光效率。2024年,华南理工大学周时凤课题组 Wang 等采用 $2\text{BaO}-3\text{SiO}_2$ 掺杂 Eu_2O_3 的原型体系,通过原位析晶法成功地制造出了高性能、高结晶度的玻璃复合闪烁体,光产额约为 $26\,000\text{ ph/MeV}$,所制备的玻璃复合材料表现出优异的坚固性,且易于加工成各种尺寸和形状。在制备工艺方面, Wang 等采用“管内熔融”法制备光纤。具体步骤

包括:将退火后的玻璃闪烁体加工成玻璃棒,以高纯度石英玻璃作为包层,悬挂在拉丝塔炉中进行快速加热和纤维拉丝工艺,最后对拉伸后的玻璃纤维进行热处理以获得光纤(图 6(a))。如图 6 所示,该玻璃闪烁体所制成的光纤可应用于在线辐射监测^[83],辐射探测装置由光纤、光谱仪、能谱系统和计算机组成,该光纤在红色激光激发下表现出优异的光传输性能(图 6(g)),通过背散射电子(Back scattered electron, BSE)图像和能量色散 X 射线光谱(EDS),可清晰地观察到芯层与包层之间的边界(图 6(c)~(d))。此外,图 6(f)光纤的光

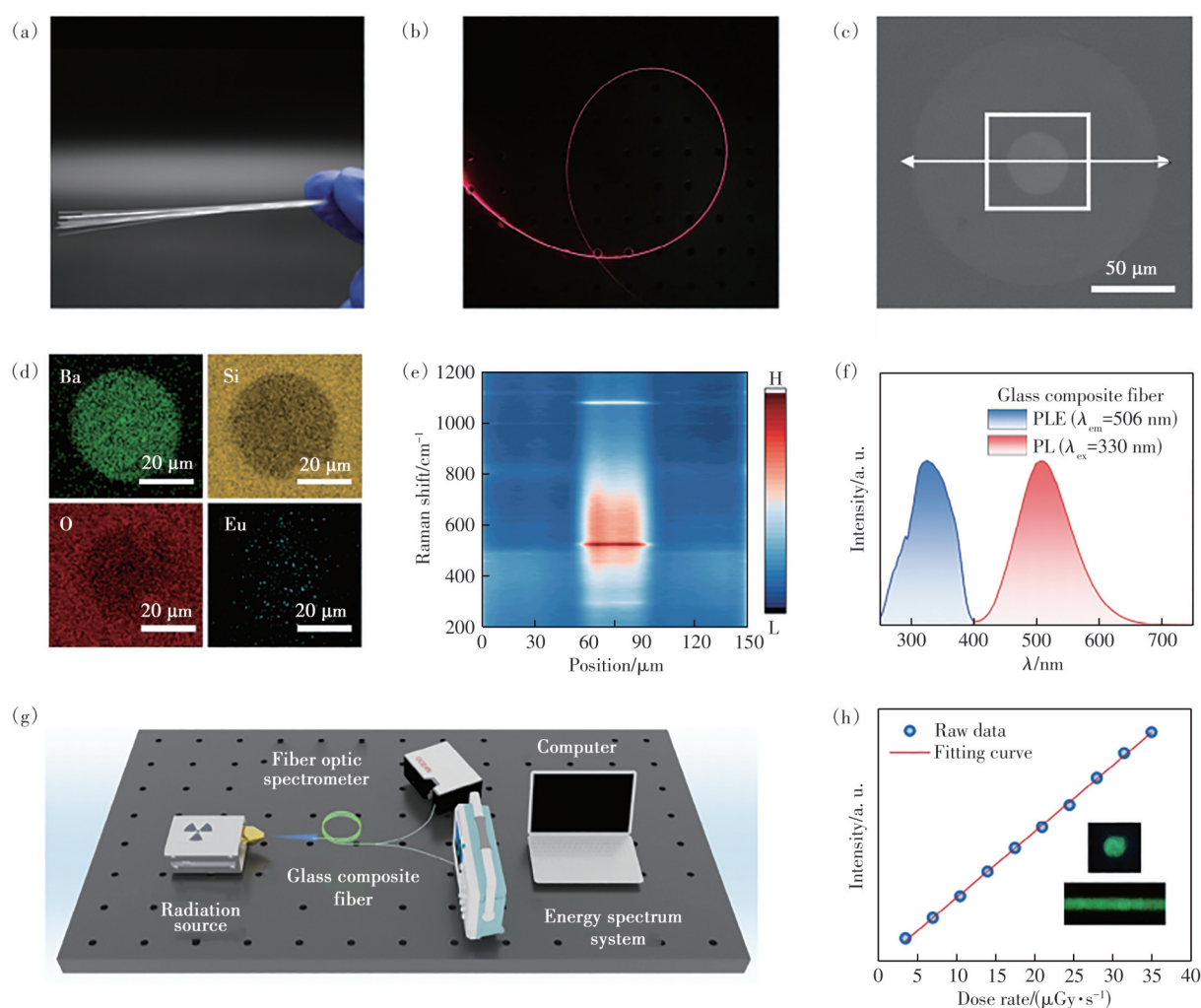


图6 在线辐射监测应用。(a)玻璃光纤的照片;(b)被红色激光泵浦的玻璃光纤的照片;(c)玻璃光纤的BSE图像;(d)玻璃光纤的EDS元素映射分析;(e)玻璃复合光纤的选择性拉曼线分析;(f)玻璃复合光纤的PLE和PL光谱;(g)玻璃复合光纤辐射探测装置示意图;(h)剂量率与信号强度呈线性关系,插图为单根复合光纤在X射线照射下的截面和侧面照片^[83]

Fig.6 On-line radiation monitoring application. (a)Photograph of the glass fiber. (b)Photograph of the glass fiber pumped by a red laser. (c)The BSE image of the glass fiber. (d)EDS element mapping analysis of the glass fiber. (e)Selective Raman line analysis of the glass composite fiber. (f)PLE and PL spectra of the glass composite fiber. (g)The diagram of radiation detection device based on glass composite fiber. (h)Linear relationship between the dose rate and signal intensity. Insets show the cross-section and side part of a single composite fiber under radiation of X-ray

致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱显示以 506 nm 为中心的宽带绿色发射, 且信号与 X 射线剂量率呈现良好的线性关系(图 6(h))。这一研究进一步拓展了玻璃闪烁体在辐射探测领域的应用场景。

近年来, 类钙钛矿类金属卤化物闪烁体, 特别是全无机 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 因其 X 射线吸收效率高、辐射发光强、X 射线探测限低、光衰快等优点得到了广泛的研究^[84-86]。然而, CsPbX_3 纳米材料受限于重金属铅的毒性和较差的稳定性, 其独特的光电性能难以得到充分发挥。为解决这一问题, 研究人员提出了原位析出 CsPbX_3 纳米晶 (NCs) 的策略, 致密且惰性的玻璃基体不仅阻止了 CsPbX_3 NCs 的降解, 而且可以将有毒铅离子固定在致密的玻璃网络中, 从而有效地减少铅离子的泄漏。2021 年, Zhang 等提出了一种自限生长策略构建了嵌入在透明非晶网络结构中的 CsPbBr_3 NCs, 具有优异的 X 射线成像分辨率 ($\approx 16.8 \text{ lp/mm}$) 和快速衰减时间 ($\tau=27 \text{ ns}$)^[9]。自 Huang 等于 2018 年首次报道以来, 全无机铯铅卤化钙钛矿量子点 (PQDs) 因其理论上更高的光产额、更强的 X 光和 γ 光吸收能力、更短的发光衰减时间和更低的材料成本而受到闪烁领域学者的广泛关注^[1]。Ma 等进一步将 Eu 掺杂的 CsPbBr_3 量子点原位生长在透明非晶基质中, 少量的 Eu 掺杂优化了 CsPbBr_3 PQDs 的结晶, 使其在玻璃基体中的分布更加均匀, 显著降低 CsPbBr_3 PQDs 的光散射同时增强了 CsPbBr_3 PQDs 的光致发光发射, 实现了 15.0 lp/mm 的高空间分辨率^[87]。Niu 等为了解决 PQDs 在暴露于光、热和潮湿时稳定性差这一问题, 通过控制热处理在玻璃中析出掺杂 Gd^{3+} 的 CsPbBr_3 PQDs, Gd^{3+} 掺入提高了玻璃的密度, 且可作为成核剂促进玻璃的可控块状结晶, 如图 7(a) 所示。如图 7(b) 所示, Gd^{3+} 作为一种有效的光敏剂, 能够将吸收的能量传递给其他激活离子, 从而增强 X 射线闪烁特性。实验结果表明, 随着热处理温度或 Gd 浓度的升高, 玻璃的颜色加深(图 7(c)), 且 XEL 积分强度、稳定性和对 X 射线辐射的响应性均得到显著改善。这一研究证明了 Gd^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 PQDs 玻璃在 X 射线闪烁应用中的潜力^[88]。

受限于铅的毒性, CsPbX_3 纳米晶复合玻璃闪烁体仍然不适合大规模应用。2022 年, 武汉理工大学刘超课题组首次在玻璃中合成了全无机无铅卤化铯锰纳米晶体(图 7(d))为 CsMnCl_3 、 CsMnBr_3

和 Cs_3MnI_5 的结构图, 分别命名为 CM、BM 和 IM), 获得了宽 PL 波段 PLQY (41.8%) 的红色光致发光, 且卤化铯锰纳米玻璃复合闪烁体除具有良好的热稳定性和化学稳定性外, 还表现出良好的抗强紫外光照射能力(图 7(e)~(f))。此外, 通过调制卤化物组分改变 Mn^{2+} 离子的配位环境, 可获得可调的从红到绿的光致发光, 这一工作促进了高性能、稳定、无铅的 X 射线闪烁金属卤化物材料的发展^[89]。2024 年, 刘超等进一步制备了 Eu^{2+} 掺杂一系列铯碱土氯纳米晶体 ($\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CsSrCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Cs}_2\text{BaCl}_4:\text{Eu}^{2+}$), 这些掺杂纳米卤化物的玻璃在蓝光区域表现出高效的窄带光致发光, 如图 7(g)~(i), 其中 $\text{CsCaCl}_3:\text{Eu}^{2+}$ NCs 光产额可达 $9\,300 \text{ ph/MeV}$, RL 强度与剂量率呈良好的线性相关关系, 检出限为 $\sim 213.8 \mu\text{Gy/s}$, 空间分辨率可达 30.0 lp/mm 。这些结果证明了铯碱土氯纳米晶体的玻璃在 X 射线探测和成像方面具有广阔的应用前景^[16]。

为了克服玻璃固有的局限性, 微/纳米晶玻璃复合材料闪烁体崭露头角, 当前各种纳米晶体或量子点, 如氟化物、氧化物、硫化物、钙钛矿等被析出在玻璃基体中。微/纳米晶复合玻璃闪烁体结合了晶体和玻璃的优点, 既具有晶体的发光性能, 又具有玻璃的制备简单和可加工性, 有望成为一种综合性能更加优异的闪烁体材料。为了促进高性能复合玻璃闪烁体的开发和实际应用, 我们进一步讨论了该领域存在的挑战以及应对举措: (1) 对玻璃透明度的要求限制了玻璃内纳米晶体的体积分数, 阻碍了其性能的进一步提高。对此, 可对玻璃基质和热处理工艺进行改进, 调整玻璃的化学成分和网络结构, 添加特定的添加剂(如澄清剂), 减少纳米晶体与玻璃基质之间的界面不匹配; 精确控制热处理过程中的条件(如温度、时间和升温速率), 确保在析晶过程中形成均匀且小尺寸的晶粒, 小尺寸的晶粒不仅减少了光的散射, 而且有助于保持玻璃的透明度。同时, 均匀分布的晶粒还可以提高玻璃的整体性能, 如强度和硬度。(2) 纳米晶的晶化率是影响复合玻璃闪烁体光产额的主要因素, 且高的玻璃形成能力有利于实现大规模制备, 而在实际应用中往往难以兼顾高结晶度和高玻璃形成能力。对此, 可采用一些模拟计算的方法如从头算分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 模拟的材料设计方法, 通过确定多种离子多面体和少量共价体无序堆积形成的离

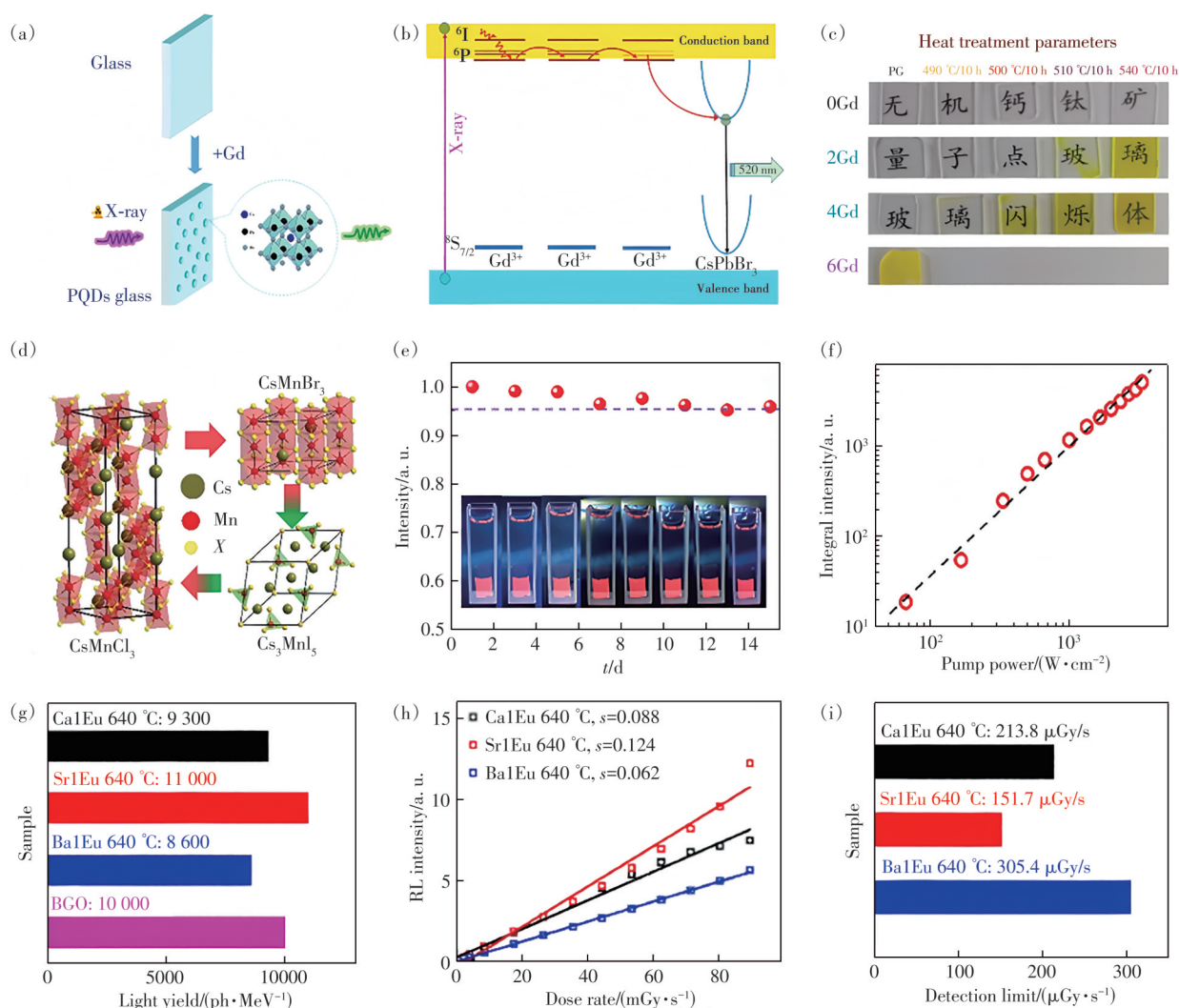


图7 (a) CsPbBr_3 PQDs 玻璃示意图,插图:具有立方晶体结构的 CsPbBr_3 钙钛矿晶格;(b) Gd^{3+} 掺杂 CsPbBr_3 PQDs 玻璃的能级图;(c)不同热处理工艺参数下样品在日光下的照片^[88];(d) CsMnCl_3 、 CsMnBr_3 和 Cs_3MnI_5 晶体结构示意图;(e)水浸引起热处理 CM 试样 PL 强度的变化,插图是经过热处理的 CM 标本在 365 nm 光照下浸泡在水中的图像;(f)热处理 CM 试样的 PL 强度与 365 nm 光激发功率密度的关系,所有试样在 540 °C 下热处理 10 h^[89];(g)热处理 Ca1Eu 、 Sr1Eu 和 Ba1Eu 样品的相对光产额;(h)热处理 Ca1Eu 、 Sr1Eu 和 Ba1Eu 样品的放射发光强度与 X 射线剂量率的关系,实线表示线性拟合, s 为拟合斜率;(i)热处理 Ca1Eu 、 Sr1Eu 和 Ba1Eu 样品的 X 射线检出限,所有样品在 640 °C 下热处理 10 h^[16]

Fig.7 (a) Schematic of the CsPbBr_3 PQDs glass. Inset: CsPbBr_3 perovskite lattice with a cubic crystal structure. (b) The possible energy level diagram of Gd^{3+} -doped CsPbBr_3 PQDs glass. (c) Photographs of the samples (under different heat treatment process parameters) in daylight. (d) Schematic structures of CsMnCl_3 , CsMnBr_3 , and Cs_3MnI_5 crystals. (e) Water-immersion induced changes in PL intensity of heat-treated CM specimen. Inset are images of heat-treated CM specimen immersed in water recorded under 365 nm light illumination. (f) Dependence of PL intensity of heat-treated CM specimen on excitation power density of 365 nm light. All these specimens are heat-treated at 540 °C for 10 h. (g) Relative light yield of heat-treated Ca1Eu , Sr1Eu , and Ba1Eu samples. (h) Dependence of radioluminescence intensity on X-ray dose rate recorded from heat-treated Ca1Eu , Sr1Eu , and Ba1Eu samples. The solid lines represent the linear fitting, and s is the fitted slope. (i) X-ray detection limit of heat-treated Ca1Eu , Sr1Eu , and Ba1Eu samples. All the samples were heat-treated at 640 °C for 10 h

子共价杂化网络结构,以期设计出高玻璃形成能力、高结晶度的透明玻璃闪烁体^[90];在设计玻璃组分时,优先选择具有易分相特性的玻璃体系,在适

当的热处理条件下,能够自发地形成纳米尺度的晶相和玻璃相,从而无需借助晶核剂即可获得纳米晶复合玻璃;此外,进一步探索仅通过简单热处

理工艺即可制备高结晶度微晶玻璃的特定体系,以简化制备流程并提高材料的可重复性。

5 高密度玻璃闪烁体

玻璃闪烁体的密度直接影响其对辐射的吸收能力。高密度玻璃闪烁体能够更有效地吸收高能辐射,从而增加光产额,提高探测效率。在辐射探测领域,如高能物理、医学成像、安全检查等,高密度玻璃闪烁体的这一特性显得尤为重要,因此本文在这一节对高密度玻璃闪烁体进行了总结。

将 WO_3 、 PbO 和 Bi_2O_3 等重金属氧化物加入是提高玻璃密度的一种传统而有效的方法,Kirk 等早在 1992 年通过在玻璃中加入大量的 PbO 和 Bi_2O_3 将玻璃的密度提高到 8.138 g/cm^3 ^[91]。近年来,Wantana 等制备了一系列密度高于 6 g/cm^3 的 $\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Dy}^{3+})$ 玻璃闪烁体^[48-53]。然而,闪烁材料中的 W、Pb 或 B 离子不可避免地会产生放射性发光猝灭效应,因此上述高密度玻璃闪烁体的发光性能并不理想。研究表明,将稀土氧化物 $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})$ 引入到闪烁玻璃中,为提高硼硅酸盐、磷酸盐、锆酸盐、碲酸盐等不同体系的密度和辐射发光效率提供了一种更为有效的策略^[92-98]。Sun 等制备了用于探测高能射线的最大密度为 7.15 g/cm^3 的新型 Tb^{3+} 活化硼锆酸亚碲酸盐闪烁玻璃^[99]。然而, Lu_2O_3 和 La_2O_3 具有一定的放射性背景,相比之下, Gd_2O_3 作为一种稳定的重元素,成为提高玻璃闪烁体密度的最佳选择。同时,为了获得高的光产量和短的衰减时间,通常将 Ce^{3+} 发光中心引入玻璃闪烁体。近期,由中国科学院高能物理研究所牵头的闪烁玻璃合作组已经研制出了密度为 6 g/cm^3 、衰减时间接近 300 ns、光产额在 1 200 ph/MeV 左右的闪烁玻璃样品,综合性能显著优于以往研究成果^[100]。该合作组还研究了闪烁衰减时间和光产额与 Gd_2O_3 浓度之间的关系,发现闪烁衰减时间随浓度的提高有所减小,而光产额随浓度的提高却略有减小。此外,该高密度玻璃闪烁体协作组制备了高密度 Gd 掺杂玻璃闪烁体体系 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CeO}_2$, 密度可达 6 g/cm^3 , 衰减时间为 221 ns, 光产额为 1 641 ph/MeV 左右。该研究还证明了 Gd 掺杂玻璃

闪烁体的 γ 射线和中子探测能力^[101]。

6 结论与展望

本文详细综述了几种典型的新型 X 射线用玻璃闪烁体材料的研究进展,包括氧化物玻璃闪烁体、卤化物玻璃闪烁体以及微晶/纳米晶复合玻璃闪烁体,并对高密度玻璃闪烁体的性能优化与应用进展进行了总结。玻璃闪烁体具有组分连续可调、易于加工、可大尺寸制备等独特优势。然而,现有工艺仍难以兼顾空间分辨率、高光产额、稳定性、透明度等性能。

开发具有强 X 射线吸收系数、良好激子输运效率、低声子能量和高镧系离子溶解度的合适主体材料仍是 X 射线探测领域的前沿研究方向。基于当前的研究进展,未来可从以下几个方向进行研究与改进:(1)引进理论计算和建模方法,深入理解和揭示闪烁体的能量转移机制和发光机理。(2)建立玻璃结构与闪烁性能的对立关系,进一步优化玻璃组分,减少玻璃中缺陷对载流子迁移的不利因素。(3)通过带隙工程(如降低导带边缘,使浅阱埋在导带中消除(吞噬)浅电荷陷阱)、界面缺陷工程(调节发光中心的晶体场环境)、玻璃碱度设计(进行电荷补偿)以及构建核壳结构纳米晶体来抑制非辐射过程的发生^[102]。(4)探索气氛熔制、无容器工艺等新型制备方法,如激光诱导熔化、聚焦红外加热等,以制备出高熔点、无缺陷的玻璃闪烁体^[62]。(5)研究 $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 等稀土离子共掺杂玻璃闪烁体体系,以量子裁剪工艺来提高闪烁体的光产额^[19]。(6)开发新型高密度无铅卤化物体系,结合低熔融温度和高密度的优势,同时提高材料的稳定性和光学性能。

综上所述,玻璃闪烁体的潜力仍有待进一步挖掘,未来需结合理论计算、仿真模拟等手段,拓宽闪烁玻璃材料体系,实现大尺寸、高发光效率、高分辨率的玻璃闪烁体研发与大规模应用,推动新型玻璃闪烁体材料在更广泛的领域中得到应用和发展。

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.20250015>

参 考 文 献:

- [1] CHEN Q S, WU J, OU X Y, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators [J]. *Nature*, 2018, 561(7721):

- 88-93.
- [2] KIM Y C, KIM K H, SON D Y, *et al.* Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging [J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 87-91.
- [3] KIM S K, KIM H J, KIM Y D. Scintillator-based detectors for dark matter searches I [J]. *New J. Phys.*, 2010, 12(7): 075003.
- [4] YAN F, TAN S T, LI X, *et al.* Light generation in lead halide perovskite nanocrystals: LEDs, color converters, lasers, and other applications [J]. *Small*, 2019, 15(47): 1902079.
- [5] ZHONG X Y, WANG X W, ZHAN G T, *et al.* NaCeF₄: Gd, Tb scintillator as an X-ray responsive photosensitizer for multimodal imaging-guided synchronous radio/radiodynamic therapy [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(11): 8234-8244.
- [6] XU L J, LIN X S, HE Q Q, *et al.* Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4329.
- [7] PAN W C, WU H D, LUO J J, *et al.* Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [8] ZHU W J, MA W B, SU Y R, *et al.* Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 112.
- [9] 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.
- [10] ROQUES-CARMES C, RIVERA N, GHORASHI A, *et al.* A framework for scintillation in nanophotonics [J]. *Science*, 2022, 375(6583): eabm9293.
- [11] OU X Y, QIN X, HUANG B L, *et al.* High-resolution X-ray luminescence extension imaging [J]. *Nature*, 2021, 590(7846): 410-415.
- [12] 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): 2300006.
- [13] AOGAKI S, ISOGAI S, KOBAYASHI M, *et al.* Measurement of 0.511 MeV γ -rays with a thin long strip of Gd₂SiO₅:Ce³⁺ scintillator [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel., Spec., Detect. Assoc. Equip.*, 2010, 614(2): 250-259.
- [14] KHODYUK I V, DE HAAS J T M, DORENBOS P. Nonproportional response between 0.1–100 keV energy by means of highly monochromatic synchrotron X-rays [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2010, 57(3): 1175-1181.
- [15] KANAI T, SATOH M, MIURA I. Hot-pressing method to consolidate Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce garnet scintillator powder for use in an X-ray CT detector [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2013, 10(S1): E1-E10.
- [16] ZHANG Y D, LI K, NIU L Y, *et al.* Eu²⁺ doped cesium alkaline earth chloride nanocrystals in glass for X-ray imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(17): 31673-31679.
- [17] LEI L, XIA H, LIM C K, *et al.* Modulation of surface energy transfer cascade for reversible photoluminescence pH sensing [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(19): 8121-8128.
- [18] JANA A, CHO S, PATIL S A, *et al.* Perovskite: scintillators, direct detectors, and X-ray imagers [J]. *Mater. Today*, 2022, 55: 110-136.
- [19] LEI L, WANG Y B, KUZMIN A, *et al.* Next generation lanthanide doped nanoscintillators and photon converters [J]. *eLight*, 2022, 2(1): 17.
- [20] AHMAD F, WANG X Y, JIANG Z, *et al.* Codoping enhanced radioluminescence of nanoscintillators for X-ray-activated synergistic cancer therapy and prognosis using metabolomics [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10419-10433.
- [21] NAKABAYASHI Y, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, *et al.* Photoluminescence and scintillation properties of Ce-doped Al(PO₃)₃-MPO₃ (M = K, Rb, Cs) glass scintillators for gamma-and X-ray detection [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 142: 114136.
- [22] WU T, HUA Z H, TANG G, *et al.* Enhanced photoluminescence quantum yield of Ce³⁺-doped aluminum-silicate glasses for scintillation application [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, 106(1): 476-487.
- [23] NAKABAYASHI Y, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, *et al.* Structural, photoluminescence and scintillation properties of Ce-doped Al(PO₃)₃-Sr(PO₃)₂-CsPO₃ inorganic glass scintillators for gamma-and X-ray detection [J]. *J. Lumin.*, 2024, 266: 120283.

- [24] 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.
- [25] SUI Z X, FAN C L, ZHENG X X, *et al.* Balancing high density and scintillation light yield in Ce^{3+} -doped gadolinium borosilicate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(21): 42625-42631.
- [26] CHEWPRADITKUL W, PATTANABOONMEE N, YAWAI N, *et al.* Luminescence and scintillation properties of Ce^{3+} -doped SiO_2 - Al_2O_3 - BaF_2 - Gd_2O_3 glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 98: 109468.
- [27] SUN X Y, HUA Z H, CHEN X, *et al.* Tunable valence state and scintillation performance of dense Ce^{3+} -doped borosilicate glasses prepared in ambient atmosphere [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(29): 11149-11156.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] KAWANO N, KIMURA H, HORIMOTO A, *et al.* Photoluminescence and scintillation properties of Eu-doped TeO_2 - Al_2O_3 - BaO glasses [J]. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2019, 30(12): 11468-11474.
- [32] KAWANO N, SHINOZAKI K, KATO T, *et al.* Scintillation characteristics of Eu_2O_3 -doped WO_3 - Al_2O_3 - TeO_2 glasses [J]. *J. Lumin.*, 2022, 249: 119003.
- [33] READE R F. Terbium activated radioluminescent silicate glasses: US, 3654172A [P]. 1972-04-04.
- [34] ZANELLA G, ZANNONI R, DALL'IGNA R, *et al.* Development of a terbium-lithium glass for slow neutron detection [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel., Spec., Detect. Assoc. Equip.*, 1995, 359(3): 547-550.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] GIAZ A, HULL G, FOSSATI V, *et al.* Preliminary investigation of scintillator materials properties: $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, CeBr_3 and $\text{GYGAG}:\text{Ce}$ for gamma rays up to 9 MeV [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel., Spec., Detect. Assoc. Equip.*, 2015, 804: 212-220.
- [38] AMELINA A, MIKHLIN A, BELUS S, *et al.* $(\text{Gd}, \text{Ce})_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 - SiO_2 scintillation glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2022, 580: 121393.
- [39] CHEWPRADITKUL W, SHEN Y L, CHEN D P, *et al.* Luminescence of Tb^{3+} -doped high silica glass under UV and X-ray excitation [J]. *Opt. Mater.*, 2013, 35(3): 426-430.
- [40] GU M, JIN X J, HUANG S M, *et al.* The effects of GeO_2 adulterant on the luminescence properties of Tb-doped silicate glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(9): 1022-1027.
- [41] ZHANG Y, DING N, ZHENG T, *et al.* Effects of Ce^{3+} sensitizer on the luminescent properties of Tb^{3+} -activated silicate oxyfluoride scintillating glass under UV and X-ray excitation [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, 441: 74-78.
- [42] OKPOWE O, DROZD V, ARES-MUZIO O, *et al.* Additive manufacturing of borosilicate glass via stereolithography [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(9): 12721-12728.
- [43] STRUEBING C, LEE G, WAGNER B, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Tb doped LaBGeO_5 and GdB-GeO_5 glass scintillators [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 686: 9-14.
- [44] DZIEWANOWSKA J, KARCZEWSKI J, ALI S, *et al.* Nanocrystallization as a tool for controlling *in vitro* dissolution of borophosphate glass [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(16): 27382-27390.
- [45] HUA Z H, QIAN S, CAI H, *et al.* R&D of glass scintillator for nuclear radiation detection [J]. *J. Instrum.*, 2023, 18: C12003.
- [46] DUJARDIN C, AUFRAY E, BOURRET-COURCHESNE E, *et al.* Needs, trends, and advances in inorganic scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2018, 65(8): 1977-1997.
- [47] WOLLESEN L, RIVA F, DOUISSARD P A, *et al.* Scintillating thin film design for ultimate high resolution X-ray imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(24): 9257-9265.

- [48] WANTANA N, KAEWNUAM E, RUANGTAWEED Y, *et al.* Tunable orange, yellow and white emission of Pr^{3+} -doped tungsten gadolinium borate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2021, 554: 120603.
- [49] WANTANA N, KAEWNUAM E, RUANGTAWEED 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.
- [50] WANTANA N, KAEWNUAM E, RUANGTAWEED Y, *et al.* Radio, cathodo and photoluminescence investigations of high density $\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass doped with Tb^{3+} [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2019, 164: 108350.
- [51] 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.
- [52] WANTANA N, RUANGTAWEED Y, KAEWNUAM E, *et al.* Development of $\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ high density glasses doped with Dy^{3+} for photonics and scintillation materials application [J]. *Solid State Sci.*, 2020, 101: 106135.
- [53] KAEWNUAM E, WANTANA N, TANUSILP S, *et al.* The influence of Gd_2O_3 on shielding, thermal and luminescence properties of $\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass for radiation shielding and detection material [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2022, 190: 109805.
- [54] KAEWNUAM E, WANTANA N, RUANGTAWEED Y, *et al.* The influence of CeF_3 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.
- [55] GONG Y J, LI L J, CHEN J Y, *et al.* Photoluminescent and scintillating performance of Eu^{3+} -doped boroaluminosilicate glass scintillators [J]. *Materials*, 2023, 16(13): 4711.
- [56] LUEWARASIRIKUL N, SARACHAI S, INTACHAI N, *et al.* Radioluminescence and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped Gd-Ba-Na borate glass scintillator [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2024, 224: 112064.
- [57] TAKAKU A, KAWANO N, KIMURA H, *et al.* Scintillation properties of Dy -doped $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ glasses [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2020, 128(12): 1024-1029.
- [58] NAKAMORI R, KAWANO N, TAKAKU A, *et al.* Radiation response characteristics of Pr^{3+} -activated $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses [J]. *Sens. Mater.*, 2022, 34(2): 707-715.
- [59] KAWANO N, KIMURA H, NAKAUCHI D, *et al.* Scintillation and TSL properties of Nd -doped $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ glasses [J]. *Solid State Sci.*, 2020, 100: 106111.
- [60] NAKAMORI R, KAWANO N, TAKAKU A, *et al.* Preparation and scintillation properties of the Eu^{3+} -activated $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 145: 111547.
- [61] HUANG W J, LI Y, CHEN J Y, *et al.* Scintillating properties of gallogermanate glass scintillators doped with $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(6): 8863-8870.
- [62] MASAI H, YANAGIDA T. Radiation-induced luminescence in oxide glasses [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2023, 62(1): 010606.
- [63] AUFRAY E, BOUTTET D, DAFINEI I, *et al.* Cerium doped heavy metal fluoride glasses, a possible alternative for electromagnetic calorimetry [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel., Spec., Detect. Assoc. Equip.*, 1996, 380(3): 524-536.
- [64] HOBSON P R, IMRIE D C, PRICE T, *et al.* The development of dense scintillating hafnium fluoride glasses for the construction of homogeneous calorimeters in particle physics [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 213-214: 147-151.
- [65] 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.
- [66] NAKAUCHI D, KIMURA H, SHIRATORI D, *et al.* Optical and scintillation properties of Ce -doped $20\text{CsCl-}20\text{SrCl}_2\text{-}60\text{ZnCl}_2$ glasses [J]. *Sens. Mater.*, 2024, 36(2): 573-578.
- [67] NAKABAYASHI Y, FUJIMOTO Y, KOSHIMIZU M, *et al.* Photoluminescence and scintillation properties of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-CsPO}_3\text{-CsBr-CeBr}_3$ glass scintillators [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2022, 33(25): 19846-19853.
- [68] 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.
- [69] LI P C, XU X X, ZHAO J J, *et al.* Lanthanide doped fluorosilicate glass-ceramics: a review on experimental and theoretical progresses [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(2): 169-192.
- [70] 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.

- [71] 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.
- [72] HU F F, GONG H L, WEI R F, *et al.* Reproducible X-ray excited luminescence performance with transparent Tb^{3+} -doped NaGd_2F_7 scintillating glass ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, 42(14): 6654-6662.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] LI W H, SUI Z X, 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.
- [76] STRUEBING C, CHONG J, LEE G, *et al.* A neutron scintillator based on transparent nanocrystalline $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ glass ceramic [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(15): 153106.
- [77] LEONARD R L, BERKOWITZ D T, THOMAS A, *et al.* Scintillating glass-ceramic substrates for indirect flat panel detectors in digital radiography [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(12): 6893-6900.
- [78] DU Y, HAN S, ZOU Y, *et al.* Luminescence properties of Ce^{3+} -doped oxyfluoride aluminosilicate glass and glass ceramics [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 89: 243-249.
- [79] GAO Y, HU Y B, REN P, *et al.* Phase transformation and enhancement of luminescence in the $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluoride glass ceramics containing NaYF_4 nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, 36(11): 2825-2830.
- [80] LI X Y, CHEN X, YUAN S, *et al.* Eu^{3+} -doped glass ceramics containing NaTbF_4 nanocrystals: controllable glass crystallization, Tb^{3+} -bridged energy transfer and tunable luminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(39): 10201-10210.
- [81] WANG W, WANG T, TANG H T, *et al.* High temperature and water stable $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ glass ceramic for high resolution X-ray detection [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 956: 170361.
- [82] LI P P, SONG N H, WANG W C, *et al.* $\text{Sn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ doping-induced highly transparent borosilicate microcrystalline glass with deep traps for long-term optical storage and time-lapse X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(1): 2401952.
- [83] WANG D Z, LI H W, CHEN J F, *et al.* Congruent glass composite scintillator for efficient high-energy ray detection [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(1): 2412661.
- [84] HE X Y, DENG Y, OUYANG D C, *et al.* Recent development of halide perovskite materials and devices for ionizing radiation detection [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123(4): 1207-1261.
- [85] 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.
- [86] NIU L Y, WANG S K, SUI Z X, *et al.* Highly stable CsPbBr_3 perovskite quantum dot-doped tellurite glass nanocomposite scintillator [J]. *Opt. Lett.*, 2021, 46(14): 3448-3451.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] LIU Q H, RAN P, CHEN W L, *et al.* Bright transparent glass-ceramic scintillators with high fraction $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}\text{:Tb}$ nanocrystals precipitation for X-ray low-dose detection and high-resolution imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(4): 2402232.
- [91] VAN SUSAN E, MARTIN S W. Preparation and characterization of high-density $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75(4): 1028-1031.
- [92] CHEN G R, YANG Y X, ZHAO D H, *et al.* Composition effects on optical properties of Tb^{3+} -doped heavy germanate glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(2): 293-296.

- [93] 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.
- [94] FU J, KOBAYASHI M, PARKER J M. Terbium-activated heavy scintillating glasses [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(1): 99-104.
- [95] 何伟, 张约品, 王金浩, 等. Tb^{3+} 掺杂的氟氧碲酸盐玻璃发光性能 [J]. *物理学报*, 2011, 60(4): 042901.
HE W, ZHANG Y P, WANG J H, *et al.* Luminescence properties of terbium doped oxyfluoride tellurite glasses [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2011, 60(4): 042901. (in Chinese)
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] 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. Det. Technol.*, 2024, 44(6): 1034-1042. (in Chinese)
- [101] SONG R Q, WANG Z G, HAN J F, *et al.* Neutron response of Gd-doped glass scintillator [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel., Spec., Detect. Assoc. Equip.*, 2025, 1072: 170180.
- [102] LUO C X, JING Y, HUA Z H, *et al.* Band gap and defect engineering enhanced scintillation from Ce^{3+} -doped nanoglass containing mixed-type fluoride nanocrystals [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2023, 15(39): 46226-46235.



肖晓(2002-),女,湖北黄冈人,硕士研究生,2024年于三峡大学获得学士学位,主要从事X射线探测玻璃闪烁体方向的研究。

E-mail: x15572358346@163. cn



许银生(1984-),男,甘肃武威人,博士,研究员,博士生导师,2011年于华东理工大学和法国雷恩第一大学获得博士学位,主要从事红外光纤传感和发光材料的研究。

E-mail: xuyinsheng@whut. edu. cn