

纳米晶复合玻璃闪烁体：机遇与挑战

孙博超¹, 隋泽萱¹, 王 慈¹, 赵 雷², 高志刚³, 任 晶¹

(1. 哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 中国科学技术大学核探测与核电子学国家重点实验室, 合肥 230026; 3. 泰山学院物理与电子工程学院, 山东 泰安 271021)

摘 要: 闪烁体作为辐射探测应用中的核心材料, 在工业无损探伤、医学影像学、高能物理以及安全检查等方面发挥着重要的作用。当前闪烁体研究的机遇与挑战并存, 特别是在新冠肺炎疫情进入常态化, 开发高性价比的新型闪烁体并对其综合性能进行优化具有重要的现实意义。纳米晶复合玻璃(也称微晶玻璃)闪烁体结合了闪烁晶体发光效率高与闪烁玻璃制备简单和成本低廉的综合优势, 成为了一种备受瞩目的明星闪烁体。本文根据发光中心不同, 分别介绍以稀土离子和以具有自发光效应的纳米晶作为发光中心的纳米晶复合玻璃闪烁体, 重点关注此类材料的制备、纳米晶种类与其发光性能之间的关联、以及材料在能谱射线 X 和伽马光探测领域的潜在应用。最后, 对研究中存在的问题进行了探讨并对此类材料未来发展方向做出了展望。

关键词: 闪烁体; 闪烁玻璃; 微晶玻璃; 纳米晶复合玻璃; 辐射探测

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1143-17

网络出版时间: 2022-03-21



Nano-Glass Composite Scintillators: Opportunities and Challenges

SUN Bochao¹, SUI Zexuan¹, WANG Ci¹, ZHAO Lei², GAO Zhigang³, REN Jing¹

(1. College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. College of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Taian 271021, Shandong, China)

Abstract: Scintillators as the core materials of radiation detection play an important role in industrial nondestructive testing, medical imaging, high energy physics and safety inspection, etc.. The existing scintillator research faces both opportunities and challenges, especially in the context of COVID-19 pandemic period. It is of great practical significance to develop cost-effective scintillators and optimize their overall performance. The nano-glass composites (*i.e.*, glass ceramics) have some advantages like high emission efficiency of scintillator crystals, simple preparation and low cost as an effective star scintillator. Based on the different luminescence centers, such scintillators can be broadly divided into rare-earth element ions doped or rare-earth-free luminescent nanocrystals embedded materials. This review represented recent development on the preparation of these materials, the relationship between the types of nanocrystals and their luminescence properties, and the potential applications of these materials in high-energy X-ray and gamma-ray detection. In addition, the existing problems in the research were discussed and the future development direction of nano-glass composite scintillators was also prospected.

Keywords: scintillator; scintillation glass; glass ceramics; nano-glass composite; radiation detection

自 1895 年伦琴发现 X 射线可以使铂氰化钡发出亮光以来, 闪烁体正式登上历史舞台已经有 100

多年。闪烁体能够吸收高能射线如 X 射线、或其它高能粒子如中子的能量, 并发出紫外到可见光范围

收稿日期: 2021-12-22。 修订日期: 2021-12-28。

基金项目: 核探测与核电子学国家重点实验室资助项目(SKLPDE-KF-202108); 国家自然科学基金(51872055); 山东省自然科学基金青年基金(ZR2021QE060)。

第一作者: 孙博超(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 任 晶(1981—), 男, 博士, 教授。

高志刚(1990—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-12-22. Revised date: 2021-12-28.

First author: SUN Bochao (1997—), male, Master candidate.

E-mail: sunbochao112@hrbeu.edu.cn

Correspondent author: REN Jing (1981—), male, Ph.D., Professor.

GAO Zhigang (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: Ren.jing@hrbeu.edu.cn; realgaozg@gmail.com

内的光,被形象的比作能看得到高能射线或粒子的“火眼金睛”。自 1948 年 NaI:Ti⁺单晶闪烁体被发明并在伽马光照相机中得到商业化应用以来,闪烁晶体成为了闪烁体家族中的主角。随后,Bi₄Ge₂O₁₂(BGO)闪烁单晶出现并被欧洲核子中心用于 L3 探测器开展高能物理研究,BGO 晶体也是正电子发射断层扫描(简称 PET)的核心闪烁体。随着研究不断深入和需求增加,闪烁体的种类也得以不断地拓展和丰富,从闪烁晶体到透明陶瓷、闪烁玻璃和量子点,再从各种高分子复合材料到气体和液体闪烁体。目前,闪烁体已在国防安全、反恐防暴、工业与地质勘探、核医疗诊断等领域发挥着重要的作用。如,在医学成像领域,闪烁体作为 X 射线计算机断层扫描(简称 CT)和 PET 等设备中的核心功能材料,其性能和成本直接决定了设备的成像质量、探测效率、灵敏度以及价格。特别是在新冠肺炎疫情进入常态化阶段,开发具有自主知识产权和高性价比的闪烁体,并对其综合性能进行研究和优化具有重要的现实意义。

闪烁体发光机理与光致发光不同,主要可划分为能量吸收与转化、载流子迁移以及发光中心复合 3 个阶段^[1]。当高能射线或粒子照射到闪烁体时,其能量被吸收产生大量的热电子与空穴,这些过热载流子会继续与闪烁体作用产生更多的热电子和空穴,类似于雪崩效应,随着能量不断弛豫,最后被“冷却”到一定的阈值以下,不再引起新的电离和激发,从而富集到导带底和价带顶,完成能量的吸收与转化。当高能光子的能量低于几百 keV 时,射线与物质的相互作用以光电效应为主;当能量介于几百 keV 到 8 MeV 之间,以康普顿散射为主;当能量大于 8 MeV 时,以电子对效应为主。经过上一阶段的相互作用,导带底和价带顶富集的电子和空穴将在闪烁体内迁移,这便是第二阶段载流子迁移。电子与空穴在输运过程中可以被发光中心捕获完成最后的发光复合。理论上,高能射线在闪烁体中产生的光子数 N_{ph} 可表示为^[1]:

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

其中: E 为辐射光子能量; E_g 为材料的禁带宽度; β 为一个唯象参数,对于目前发现的一些闪烁体其值位于 2 和 3 之间, S 和 Q 分别为载流子输运效率和发光中心量子效率。由理论公式可知,为提高闪烁体的光产额,即每兆电子伏特(MeV)辐射能量下产生的光子数,应选择具有窄禁带宽度、高载流子输

运效率 S 和高发光量子效率 Q 的材料。

除光产额外,一个理想的用于 X 射线和伽马射线探测的闪烁体还应尽可能满足以下一些指标要求^[2]: 1)高密度(>5 g/cm³)和有效原子序数(Z)。高能射线与物质相互作用时,其吸收正比于闪烁体的密度和有效原子序数,高密度及较大的原子序数将有利于对高能射线的吸收; 2)闪烁体发出的光信号需要与光电探测器(PMT、Si-PD、APD、CMOS 或 CCD 等)光谱匹配; 3)为避免探测信号之间发生干扰,还要求闪烁体具备短发光衰减时间,一般为纳秒甚至皮秒量级; 4)为满足长期稳定使用的要求,闪烁体应具备良好的化学稳定性和高辐照硬度; 5)最后,鉴于闪烁体需求量逐年迅速攀升,闪烁体还应具备合理的生产成本和高性价比。然而,目前尚未有闪烁体能够满足上述所有要求,在实际使用过程中需要对闪烁体的性能进行权衡和取舍。

从材料种类上,闪烁体可以分为 2 大类,即无机和有机闪烁体,其中无机闪烁体种类更多,应用更加广泛。无机闪烁体从结构特征上又可以细分为闪烁晶体和玻璃。目前广泛应用于医学成像设备中的闪烁体主要是具有高密度、高光产额、快衰减和耐辐照的闪烁晶体,如 CsI:Ti⁺、LaBr₃:Ce³⁺、Lu₂SiO₅:Ce³⁺、CdWO₄ 和 Bi₄Ge₃O₁₂ 等。但是闪烁晶体制备工艺复杂、生产成本高昂、大尺寸生长困难、各部分发光存在差异,且部分卤化物晶体极易吸潮需要特殊封装,这些不利因素很大程度上限制了闪烁晶体的应用^[1]。

相比之下,闪烁玻璃具有化学性能稳定、制备工艺简单、成本低廉、易于大批量和大尺寸生产以及组分和性能连续可调等优势。然而,玻璃中存在大量的缺陷,如各类点缺陷或界面缺陷等,在带隙中产生深浅不一的缺陷态能级,其中,深能级陷阱捕获载流子容易导致载流子发生非辐射跃迁复合,这会严重影响载流子能量传递效率 S ,大量缺陷态的存在导致闪烁玻璃光产额较低,尚无法满足低剂量医学成像设备的要求^[3]。

是否存在这样一种材料能够将闪烁晶体和闪烁玻璃的优势结合在一起?事实上,玻璃作为一种热力学亚稳态材料,能够通过热处理的方法在玻璃中析出纳米尺度的闪烁晶体,即获得“纳米晶复合玻璃闪烁体”。当玻璃内部析出的晶体尺寸较小(<30 nm)且与玻璃基质之间的折射率失配较小(<0.03)的情况下,由于光散射效应减弱,纳米晶复合玻璃依然可以保持良好的透光性,其透过率可以接近其理论最

大值。可以说, 纳米晶复合玻璃闪烁体有望将闪烁晶体和闪烁玻璃的优势完美的结合在一起, 扬长避短: 首先, 在制备工艺方面拥有玻璃制备的便捷性, 生产出任意形状和大小的闪烁体, 对不同的使用范围有很好的适应性; 其次, 因为发光主要是通过纳米闪烁晶体实现, 因此有效解决了玻璃缺陷捕获电子和空穴的问题, 光产额得到很大程度的提高; 最后, 虽然现在已经可以通过直拉法、微下拉法^[4-5]和激光加热基座法^[6]等制备晶体光纤, 但制备方式决定了晶体光纤成本较高, 而纳米晶复合玻璃光纤可以直接使用拉丝塔制备, 更容易实现低成本规模化生产。综上所述, 纳米晶复合玻璃极有希望发展成为一种综合性能优异的新型闪烁体。

自 2006 年美国阿贡国家实验室报道了 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 纳米晶复合玻璃闪烁体以来, 经过十几年的发展, 此类材料的种类得到了极大丰富。按照发光中心是否为稀土离子, 纳米晶复合玻璃闪烁体可分为 2 类, 一类以稀土离子作为发光中心, 如 $\text{KLaF}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^3$ 和 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 等氟化物或氯化物纳米晶复合玻璃闪烁体; 另一类是以具有自发光特性的纳米晶作为发光中心, 包括 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 和 LiGa_5O_8 等氧化物纳米晶以及 CsPbBr_3 和 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 等钙钛矿量子点复合的玻璃闪烁体。图 1 展示了纳米晶复合玻璃闪烁体的一些实际应用案例, 包括以 $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 纳米晶复合玻璃作为闪烁体拍摄的小鼠腿部 X 射线照片; 以 $\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}$ 量子点复合玻璃作为闪烁体拍摄的集成电路板的 X 射线照片和美国能源部、国家核安全管理局位于潘特克斯军工厂设计开发了“密闭大型光学闪烁体屏和成像系统”(CoLOSSIS)。该系统的开发是为了让美国核武库中的大型部件无需拆卸就能得到检查, 即借助 X-CT 三维图像, 从不同角度检查核武器部件中出现的异常。德国肖特公司生产的 IQI-301 铯离子掺杂硅酸盐基闪烁玻璃作为了探测器的核心材料。

本文将首先简要介绍一下纳米晶复合玻璃的定义、制备方法及其在性能上的优势, 随后依据是否以稀土离子作为闪烁发光中心将纳米晶复合玻璃闪烁体分为两大类分别进行介绍, 并分析和讨论现有研究中存在的一些问题, 最后对此类材料未来的发展前景进行展望。

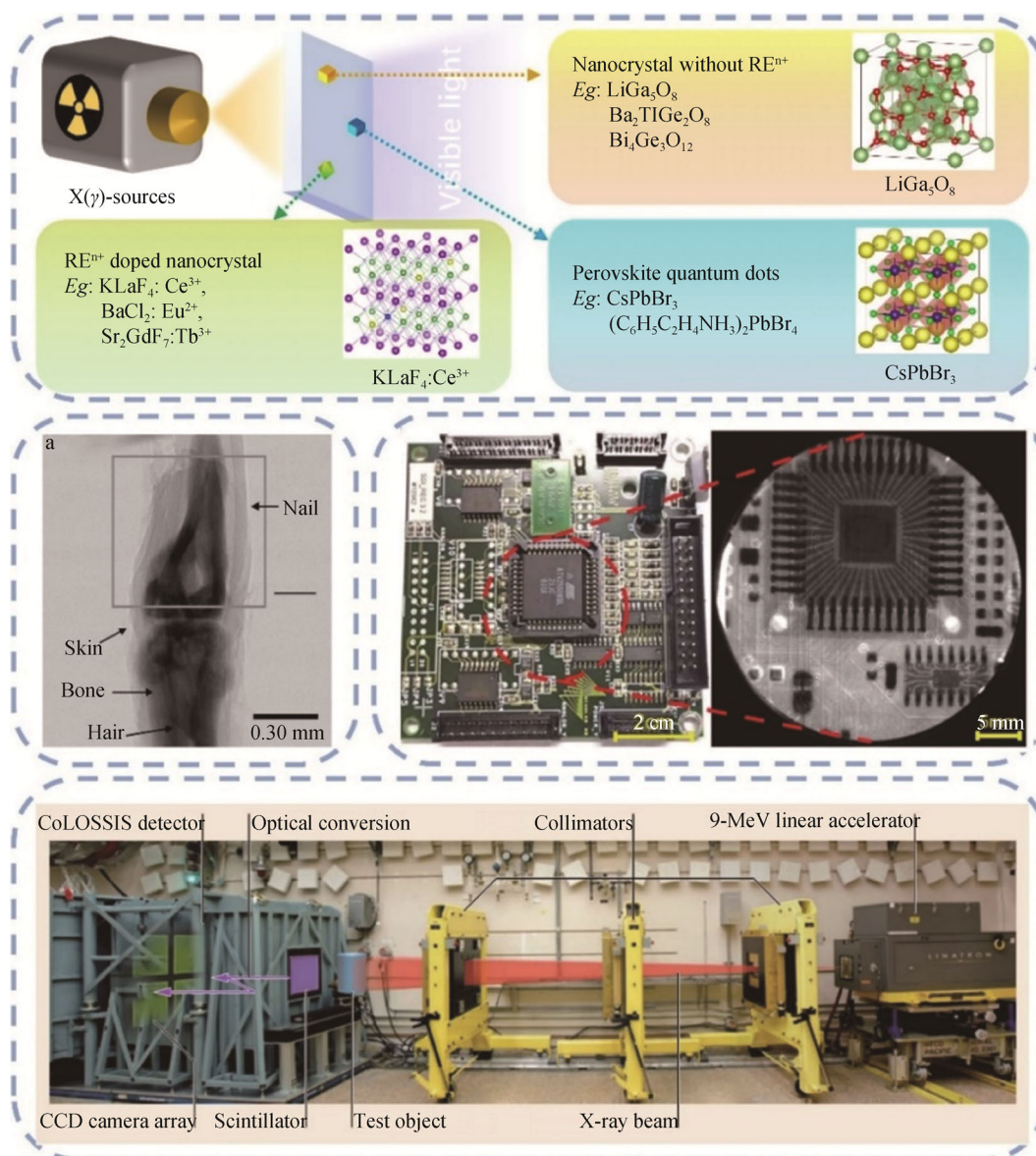
1 纳米晶复合玻璃制备方法

纳米晶复合玻璃, 又称为玻璃陶瓷 (Glass

ceramic, GC), 是由玻璃相和内部结晶相共同组成的复合材料^[7-8]。1959 年美国康宁公司研发出第一块透明玻璃陶瓷, 目前, 主要有两种方法制备纳米晶复合玻璃, 即原位析晶法和纳米晶外掺法:

1) 原位析晶制备纳米晶复合玻璃。通过对多组分先驱体玻璃 (PG) 热处理在玻璃体内生长出目标纳米晶体。玻璃的析晶通常需要 2 步完成, 第 1 步是在玻璃体内形成晶核, 可通过加入晶核剂的方式促进晶核形成; 第 2 步是晶体在晶核周围生长。影响析晶的主要因素主要有 4 个, 分别是熔体的温度、黏度、杂质相和界面能。从热力学的角度来说, 温度降低, 晶体内能变低, 成核和晶体生长的驱动力变大。然而, 随着温度降低, 熔体黏度也会增大, 阻止了离子迁移和化学键重组, 遏制晶体成核。因此, 可以首先在晶体成核温度进行热处理, 即当晶核形成之后再继续升温处理, 促使晶体生长。由于杂质可以降低成核势垒, 因此, 加入一些杂质, 如贵金属金和银等作为晶核剂能够促进玻璃析晶。界面能的大小影响晶核生长速度, 界面能越大, 晶核生长所需要能量越高, 结晶速度越低^[9]。若热处理温度合适, 则晶体生长速度较慢, 尺寸可以控制在纳米尺度, 由此获得的纳米晶复合玻璃可以保持良好的透光性^[10]。

一般热处理温度都选用在玻璃化转变温度 (T_g) 与析晶温度 (T_{cl}) 之间。可以通过差热扫描法 (DSC) 获得以上特征温度数据^[11]。在该温度下, 玻璃中的晶体可以均匀成核并缓慢生长。随后, 通过 X 射线衍射 (XRD) 测定玻璃中析出晶体的种类; 通过透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米晶微观形貌和分布; 通过元素扫描分析 (mapping) 观察复合材料中元素的分布。一般, 如果玻璃中存在分相趋势, 那么玻璃析晶的概率就越高。以氟氧化物玻璃为例, 玻璃中电负性较强的氟元素很容易与阳离子结合形成富氟相, 这一过程可以利用分子动力学模拟 (MD) 进行研究。如, 浙江大学乔旭升等通过 MD 研究了 $55\text{SiO}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{Na}_2\text{O}-15\text{NaF}-10\text{LaF}_3$ 氟氧化物玻璃形成过程中玻璃内部结构变化^[12], 从图 2 可以看出, Na、Y、F 形成的富氟基团随机分布在含 Si、Al、O 的玻璃相中。对玻璃进行热处理 NaYF_4 晶体将优先在富氟相中成核并生长。由此可见, 在设计玻璃组分时可以优先选择易分相的玻璃体系, 这样可以在不借助任何晶核剂的前提下就能获得性能优异的纳米晶复合玻璃。



Note: (a) Classification of nanocrystals, (b) X-ray imaging of mouse's leg joint using $\text{BaCl}_2\text{:Eu}^{2+}$ nano-glass composites scintillator, (c) X-ray photographs of circuit boards taken using $\text{CsPbBr}_3\text{:Eu}$ perovskite quantum dot composite glass scintillators (dose rate : $47.2\mu\text{Gy}_{\text{air}}\text{ s}^{-1}$, voltage: 50KV), (d) Pantex Munitions, part of the U.S. Department of Energy, National Nuclear Security Administration, designed and developed a limited large optical scintillator screen and imaging system consisting of a large Tb^{3+} doped scintillator glass panel

图1 纳米晶复合玻璃闪烁体分类和应用展示

Fig. 1 Classification and application of nano-glass composites scintillators

2) 纳米晶外掺非原位构造方法。是将已经合成好的纳米晶和玻璃粉混合后,在高于玻璃融化温度而低于纳米晶熔点下熔融,随后再冷却浇筑成型^[13]。该方法的优势在于可以有效控制纳米晶的种类、浓度和结构(如核壳结构)。然而该方法要注意避免纳米晶被高温玻璃液侵蚀,因此,一般选择低熔点且高黏度的玻璃,如硝酸盐或磷酸盐玻璃作为掺杂纳米晶的玻璃基体。现阶段,制备纳米晶复合玻璃闪烁体的主流方法为对前驱体玻璃进行热处理和原位析晶。

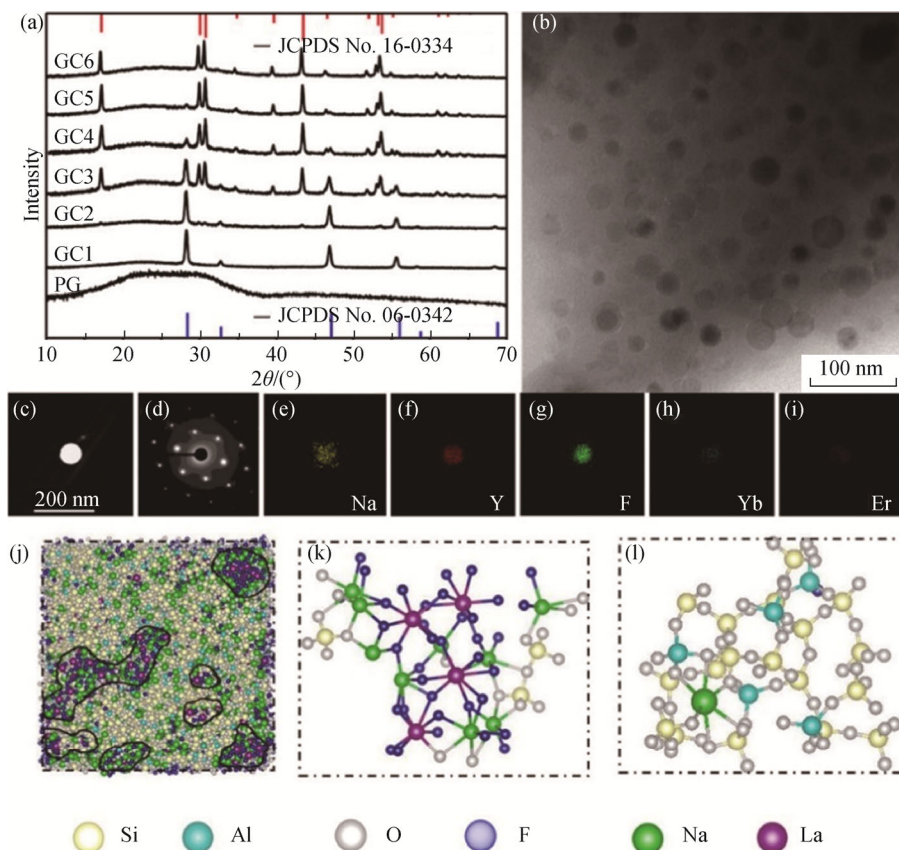
2 研究现状、问题及讨论

2.1 稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体

作为闪烁体发光中心的稀土离子,按照其电子能级跃迁方式,可分为 $4f-4f$ 跃迁型与 $5d-4f$ 跃迁型。其中, $4f-4f$ 跃迁型稀土离子如 Tb^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Sm^{3+} 等,由于属于受胁迫电偶极跃迁,导致稀土离子荧光寿命较长,达毫秒级,因此仅适用于慢速检测事件,如静态X射线成像等; $5d-4f$ 跃迁型稀土离子

如 Ce^{3+} 与 Eu^{2+} 等, 属于电偶极允许跃迁, 具有高发光效率与快衰减时间(纳秒级), 因此常用于高能辐射探测、PET 医疗设备以及快速事件检测等。图 3

展示了上述几种稀土离子能级结构和对应的发光。下面将分别介绍基于这 2 种跃迁类型的稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体。



Note: (a) XRD patterns of samples, (b) TEM image, (c) High-angle circular dark-field transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images of individual nanocrystals and (d) corresponding selective electron diffraction (SAED) images, (e-i) is the microscopic distribution of Na, Y, F, Yb and Er elements, (j) Molecular dynamics simulation of glass structure, the fluoride-rich zone inside the glass is marked by black circle, (k) fluoride-rich zone and (l) magnified local structure of aluminosilicate glass

图 2 纳米晶复合玻璃微观结构理论模拟和实验验证

Fig. 2 Theoretical simulation and experimental verification of microstructure of nano-glass composites

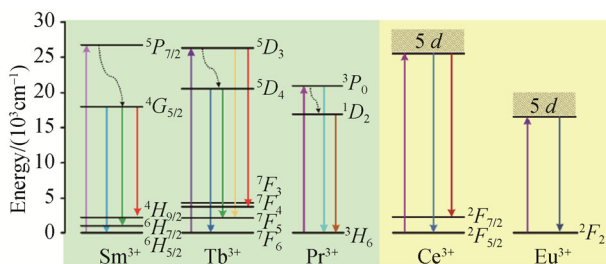


图 3 $4f-4f$ 与 $5d-4f$ 跃迁型稀土离子能级图

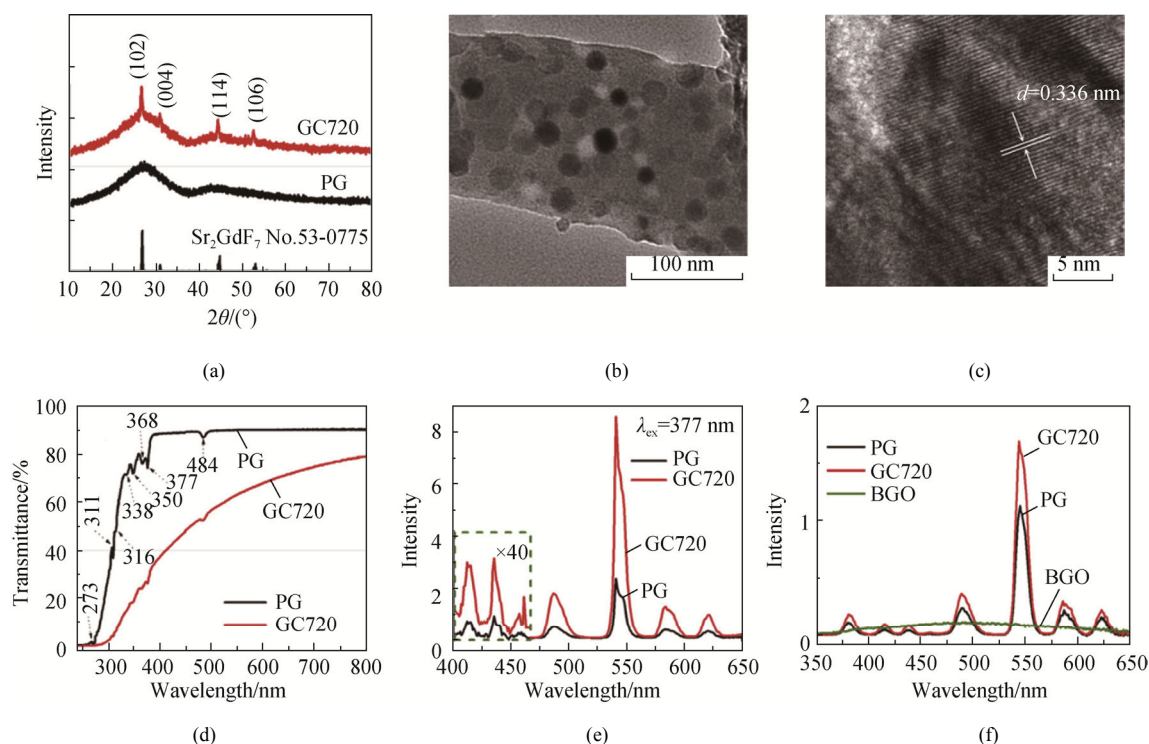
Fig. 3 Energy level diagrams of $4f-4f$ and $5d-4f$ transition rare earth ions

2.1.1 $4f-4f$ 跃迁型 在 $4f-4f$ 跃迁型稀土离子中, Tb^{3+} 发光效率高, 发光波长位于 545 nm, 与常见光电探测器件如 CCD 等敏感波长(500~750 nm)高度匹配, 在 X 射线成像和工业 CT 探伤等领域展现出了良好的应用前景, 得到了广泛关注。由于稀土离子

在低声子能量氟化物晶体中具有较高的发光效率, 因此, 氟化物纳米晶复合玻璃闪烁体成为了研究热点。2010 年, 井冈山大学孙心媛开发了 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合硅酸盐玻璃。相较于前驱体玻璃, 通过热处理析晶可以将玻璃光致发光强度提高近 3 倍, X 射线激发下发光(XEL)强度与商用玻璃闪烁体(LHK-6)相当^[14]。2015 年, 宁波大学 Yang 等制备了 $\text{BaLu}_2\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃, 其 XEL 积分强度达到商用标准闪烁晶体 BGO 的 74%^[15]。随后, 浙江师范大学郭海等制备了一系列氟化物纳米晶 KTb_2F_7 、 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Tb}^{3+}$ 以及 $\text{BaLuF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 复合玻璃, 其中, $\text{BaLuF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃 XEL 积分强度达到 BGO 的 26%^[16-18]。2018 年, 他们又报道了 $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃, 其发光内量子效率为 46%, XEL 积分强度达到 BGO 的 130%^[19]。研究

成果表明,通过在玻璃中引入 Gd^{3+} ,利用 Gd^{3+} 与 Tb^{3+} 能量传递可以有效提高 Tb^{3+} 的 XEL 强度。2018 年,中国计量大学 Zhao 等制备了 $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合锆酸盐玻璃, XEL 积分强度为 BGO 的 50%^[20]。2019 年,宁波大学 Gu 等制备了 $\beta\text{-YF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃^[21]。同一年,该课题组又制备了 $\text{LiYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃,进一步提高了样品的 XEL 强度^[22]。2020 年,浙江师范大学郭海等报道了 $\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃。由于 Ba 和 Gd 等重金属元素在玻璃中所占比重较高,该玻璃具有较高密度达到 4.65 g/cm^3 。同时,样品中 Tb^{3+}

掺杂浓度高达 7% (摩尔分数,下同),氟化物纳米晶在复合玻璃中所占体积分数即晶化率为 23%,样品的发光量子效率为 30.7%, XEL 积分强度为 BGO 的 140%^[23]。同一年,他们又报道了 $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃,其 XEL 积分强度达到 BGO 的 194%^[24],这也是目前 Tb^{3+} 掺杂纳米晶复合玻璃最高 XEL 积分强度,相关结果如图 4 所示。近期,他们报道了 $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃,晶化率高达 36%, Tb^{3+} 掺杂浓度为 7%, XEL 积分强度达到 BGO 的 192%^[11]。



Note: (a) XRD pattern, (b) Transmission electron micrograph, (c) High-resolution transmission electron micrographs, (d) Transmission spectrum, (e) Photoluminescence spectra and (f) X-ray excited luminescence (XEL) spectra, the XEL integral intensity of the sample reaches 194 % of the BGO crystal.

图 4 $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃闪烁体^[24]
Fig. 4 $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^{3+}$ nano-glass composites scintillator^[24]

由于传统的硅基探测器在红光处具有很高的量子效率,研究人员对红光闪烁体材料展现出了极大的兴趣。 Sm^{3+} 从 $^4\text{G}_{5/2}$ 激发态跃迁到基态 $^6\text{H}_{5/2}$ 或 $^6\text{H}_J$ ($J=7/2, 9/2$ 和 $11/2$) 能级时,可以发射出橙光和红光。2014 年,加拿大萨斯喀彻温省大学的 Kasap 等制备了 $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃闪烁体,并提出了一种具有可擦除特性的辐照剂量测量方法^[25]。他们发现 Sm^{3+} 在 X 射线照射下可还原为 Sm^{2+} , 还原程度与辐照剂量相关。这种变化可以通过热处理和紫外光辐照的方式恢复,即对辐照剂量信息进行擦除,使得这一类闪烁体可重复使用。2016 年,日本奈良科技大学的 Okada 等制备了 $\text{BaCl}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶复合

氟化物玻璃^[27],其 XEL 响应在 20 mR/s 以上时与辐照率成线性关系。2017 年,印度 Sri Venkateswara 大学 Dwaraka 等制备了 $\text{SrF}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃^[28],研究发现,样品在 γ 射线辐照后会产生色心,导致其发光强度显著降低。

取决于 Pr^{3+} 最低 $5d$ 能级与 $4f$ 能级 $^1\text{S}_0$ 的相对位置, Pr^{3+} 可以发射紫外光或可见光。2012 年,上海同济大学黄世明等制备了 $\text{BaYF}_5:\text{Pr}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃。随着热处理温度升高,纳米晶尺寸不断增大,对光的散射程度加剧,导致纳米晶复合玻璃的短波吸收截止边发生红移,透过率也随之下降。但相较于前驱体玻璃,热处理将玻璃 XEL 提高了 2 倍^[26]。

2021 年, 日本奈良科技大学 Kawaguchi 等制备了 $\text{BaSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃, 其发光由 2 部分组成, 位于短波处的紫外光, 其强度较弱但荧光寿命很短仅为 26 ns, 短于大部分 Ce^{3+} 掺杂闪烁体的发光寿命 (>30 ns), 这归因于 Pr^{3+} : $5d-4f$ 跃迁发光位于短波紫外光; 另一方面, 长波可见光归因于 Pr^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁并在 XEL 中占主导地位, 热处理显著提升了玻璃的 XEL 强度^[29]。 Pr^{3+} 在可见光波段 $4f-4f$ 跃迁寿命一般在 μs 量级, 远低于 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 的 ms 量级荧光寿命。因此, Pr^{3+} 掺杂闪烁体可以满足快速 CT 扫描成像对余辉强度指标要求, 即在 3 ms 后闪烁体发光强度应该衰减到小于初始最大值的 0.01 %^[30]。美国西门子子公司开发的世界上最快转速的 CT 机就采用 Pr^{3+} 掺杂闪烁陶瓷 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ 。

表 1 对比了已报道的 $4f-4f$ 跃迁型稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体的性能。可以看出, 研究主要以 Tb^{3+} 掺杂氟化物纳米晶复合玻璃为主, 在 X 射线激发下获得了较强的发光强度, 最强已经达到 BGO 晶体的 194%。热处理之后玻璃 XEL 强度的增加主要源于稀土离子富集在氟化物纳米晶, 与氧化物玻璃相比, 氟化物晶体有助于提高载流子运输效率, 使得高能射线能量更容易被稀土离子捕获。因此, 提高氟化物晶体在玻璃中的体积占比, 即晶化率将有助于提高纳米晶复合玻璃的发光强度。然而, 已报道氟氧化物玻璃晶化率不足 40%, 进一步提高氟化物含量会导致玻璃发生严重析晶, 玻璃透过率显著下降甚至完全失透。由光产额理论公式可知, 窄禁带晶体具有更高的光产额, 然而氟化物晶体

表 1 $4f-4f$ 跃迁型稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体性能对比Table 1 Property comparison of the $4f-4f$ transition rare earth ion doped nano-glass composite scintillators

Glass composition	Nanocrystalline type	Nanocrystal size/nm	Life /ms	Transmittance	XEL integral intensity	Ref.
$42\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-22\text{BaF}_2-9\text{NaF}-3\text{CaF}_2-3\text{Gd}_2\text{O}_3-9\text{GdF}_3-7\text{TbF}_3$	$\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}:\text{Tb}^{3+}$	4–11	3.4	64%	192% BGO	[11]
$53\text{SiO}_2-10\text{K}_2\text{CO}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-18\text{KF}-4\text{TbF}_3$	$\text{KTb}_2\text{F}_7:\text{Tb}^{3+}$	26–33	2.32	70%		[18]
$54\text{SiO}_2-10\text{K}_2\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{KF}-5\text{LuF}_3-1\text{TbF}_3$	$\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Tb}^{3+}$	23–26	4.32	78%		[16]
$50\text{GeO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-(25-x)\text{CaF}_2-10\text{LiF}-x\text{TbF}_3$ ($x=2, 4, 6, 8, 10, 12$)	$\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$	16–20	2.36	80%	50% BGO	[20]
$39\text{SiO}_2-21\text{Al}_2\text{O}_3-28.5\text{LiF}-11.5\text{YF}_3-1.5\text{TbF}_3$	$\text{LiYF}_4:\text{Tb}^{3+}$	9–26	4.23	55%		[22]
$45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-24\text{BaF}_2-4\text{Gd}_2\text{O}_3-2\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$	18–27	2.82	60%		[26]
$39\text{SiO}_2-21\text{Al}_2\text{O}_3-24\text{LiF}-16\text{YF}_3-0.25\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\beta\text{-YF}_3:\text{Tb}^{3+}$	18–24	3.82	84.9%		[21]
$70\text{SiO}_2-7\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{SrF}_2-7\text{GdF}_3-4\text{TbF}_3$	$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Tb}^{3+}$	26	3.05	64%	194% BGO	[24]
$40\text{SiO}_2-15\text{Na}_2\text{CO}_3-20\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{NaF}-10\text{GdF}_3-x\text{TbF}_3$ ($x=2, 3, 4, 5$)	$\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}:\text{Tb}^{3+}$	23–40	2.7	52%	130% BGO	[19]
$30\text{SiO}_2-18\text{B}_2\text{O}_3-15\text{BaF}_2-25\text{Lu}_2\text{O}_3-10\text{Gd}_2\text{O}_3-2\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{BaLu}_2\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$	13–26	2.62	70%	73.9% BGO	[15]
$45\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-24\text{BaF}_2-(10-z)\text{NaF}-z\text{CsF}-2y\text{TbF}_3-(12-x-y)\text{Gd}_2\text{O}_3-2x\text{GdF}_3$	$\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$	25–37	2.89			[39]
$45\text{SiO}_2-10\text{K}_2\text{CO}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{CaCO}_3-18\text{BaF}_2-7\text{LuF}_3-1\text{TbF}_3$	$\text{BaLuF}_5/\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$	30–42	4.02	40%	26% BGO	[17]
$40\text{SiO}_2-26\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{NaF}-16\text{GdF}_3-3\text{TbF}_3$	$\text{GdF}_3:\text{Tb}^{3+}$	13–30	2.85			[40]
$17\text{SiO}_2-11\text{H}_3\text{BO}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{Cs}_2\text{CO}_3-32\text{BaF}_2-17\text{GdF}_3-7\text{TbF}_3$	$\text{BaGdF}_5:\text{Tb}^{3+}$	23	3.07	72%	139.8% BGO	[23]
$45\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaO}-25\text{CaF}_2-0.75\text{Gd}_2\text{O}_3-1.5\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$	24				[14]
$50\text{BaF}_2-25\text{Al}_2\text{O}_3-25\text{B}_2\text{O}_3-0.5\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2:\text{Tb}^{3+}$		3.22			[41]
$55\text{SiO}_2-6\text{Al}_2\text{O}_3-28\text{Li}_2\text{O}-11\text{LaF}_3-4\text{TbF}_3$	$\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$			80%	71% Schott IQI-301	[42]
$45\text{SiO}_2-10\text{K}_2\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{CaO}-18\text{NaF}-8\text{LuF}_3-x\text{TbF}_3$ ($x=1, 3, 4, 5$)	$\text{Lu}_6\text{O}_5\text{F}_8:\text{Tb}^{3+}$	32–47	3.44	55%	64% BGO	[43]
$45\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-22\text{CaF}_2-10\text{CaCO}_3-3\text{SmF}_3$	$\text{CaF}_2:\text{Sm}^{3+}$	37–145	1.7	80%		[25]
$\text{SiO}_2-\text{LiF}-\text{SrF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{SrF}_2:\text{Sm}^{3+}$	86				[28]
$53\text{ZrF}_4-20\text{NaF}-3\text{AlF}_3-3\text{LaF}_3-1\text{BaF}_2-19\text{BaCl}_2-1\text{SmF}_3$	$\text{BaCl}_2:\text{Sm}^{3+}$					[27]
$45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-24\text{BaF}_2-6\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ($x=0.0085, 0.017, 0.0225, 0.034, 0.0425, 0.051$)	$\text{BaYF}_5:\text{Pr}^{3+}$	12–31	30.1 μs	60%		[44]
$47.5\text{BaO}-5\text{B}_2\text{O}_3-47.5\text{SiO}_2-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	$\text{BaSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$					[29]

普遍禁带宽度较大(~10 eV),这也限制了其光产额上限。另外,已报道的氟氧化物玻璃密度普遍较低(<4.0 g/cm³),这限制了其在高能射线监测和高能物理研究方面的应用。高能射线辐照会造成氟化物纳米晶复合玻璃产生色心,发生辐照着色现象,这些色心会导致稀土离子荧光猝灭,因此,如何提高材料的耐辐照特性也需要进一步研究。然而,现阶段这方面的实验和理论研究工作仍非常欠缺。

2.1.2 5d-4f 跃迁型 与 4f-4f 跃迁相比,5d-4f 跃迁型稀土离子具有更高的发光效率和更短的衰减时间。目前,常用作闪烁体发光中心的 5d-4f 跃迁型稀土离子主要有 Ce³⁺ 与 Eu²⁺。

稀土 Eu 离子一般有 2 种价态, Eu³⁺ 和 Eu²⁺。Eu³⁺ 在 X 射线或紫外光辐照下会发出红色荧光,具有很好的单色性,其荧光寿命在微秒级,可以应用在非即时探测领域。Eu²⁺ 会发出单色性良好的蓝色光,寿命在纳秒级,发光波段与商用光电倍增管 (PTM) 匹配。2006 年,美国阿贡国家实验室报道了 BaCl₂:Eu²⁺ 纳米晶复合氟化物玻璃闪烁体^[31],其光产额最高可达高密度 CdWO₄ 闪烁晶体的 16%。该纳米晶复合玻璃的 XEL 强度在辐射能量 6~20 keV 范围内,随 X 射线能量呈指数增长^[32]。研究人员利用该材料制成了闪烁面板用于小鼠组织成像,其照片在图 1 中展示,其细节分辨率可达 17 μm,成像分辨率与 CdWO₄ 闪烁体非常接近^[33-35],表明了该材料在高分辨医学 X 射线成像领域具有潜在的应用前景。2009 年,日本小原(Ohara)光学玻璃公司和日本高能加速器研究组联合开发了 CaF₂:Eu²⁺ 纳米晶复合玻璃闪烁体^[36],与几乎完全不发光的前驱体玻璃相比,热处理后样品的 XEL 强度得到了显著提升,最高可达 CaF₂:Eu²⁺ 闪烁晶体的 30%。2016 年,佐治亚理工大学的 Struebing 等通过在含 ⁶Li 的玻璃基体中析出 CaF₂:Eu²⁺ 纳米晶,研制了面向中子探测应用的纳米晶复合玻璃^[37]。与前驱体玻璃相比,热处理后样品的光产额提高了至少 46 倍。2019 年,日本奈良科技大学 Nakauchi 等制备了 BaSi₂O₅:Eu²⁺ 纳米晶复合玻璃^[38],该样品辐照后具有热致发光现象,其发光强度与辐射剂量在 0.01~1 000.00 mGy 范围内呈现出良好的线性关系,动态范围可与商业热释光剂量计相媲美。2020 年,伊朗喀山大学的 Rahimi 等也设计了一种 CaF₂:Eu²⁺ 纳米晶复合玻璃^[47],对 γ 射线与热中子辐照具有良好的光谱响应,γ 射线全能峰分辨率可达 21%。他们认为通过优化玻璃中 CaF₂ 与 CaO 含量比例可减小纳米晶与玻璃基质

之间的折射率失配度,从而进一步提高纳米晶复合玻璃的光产额。

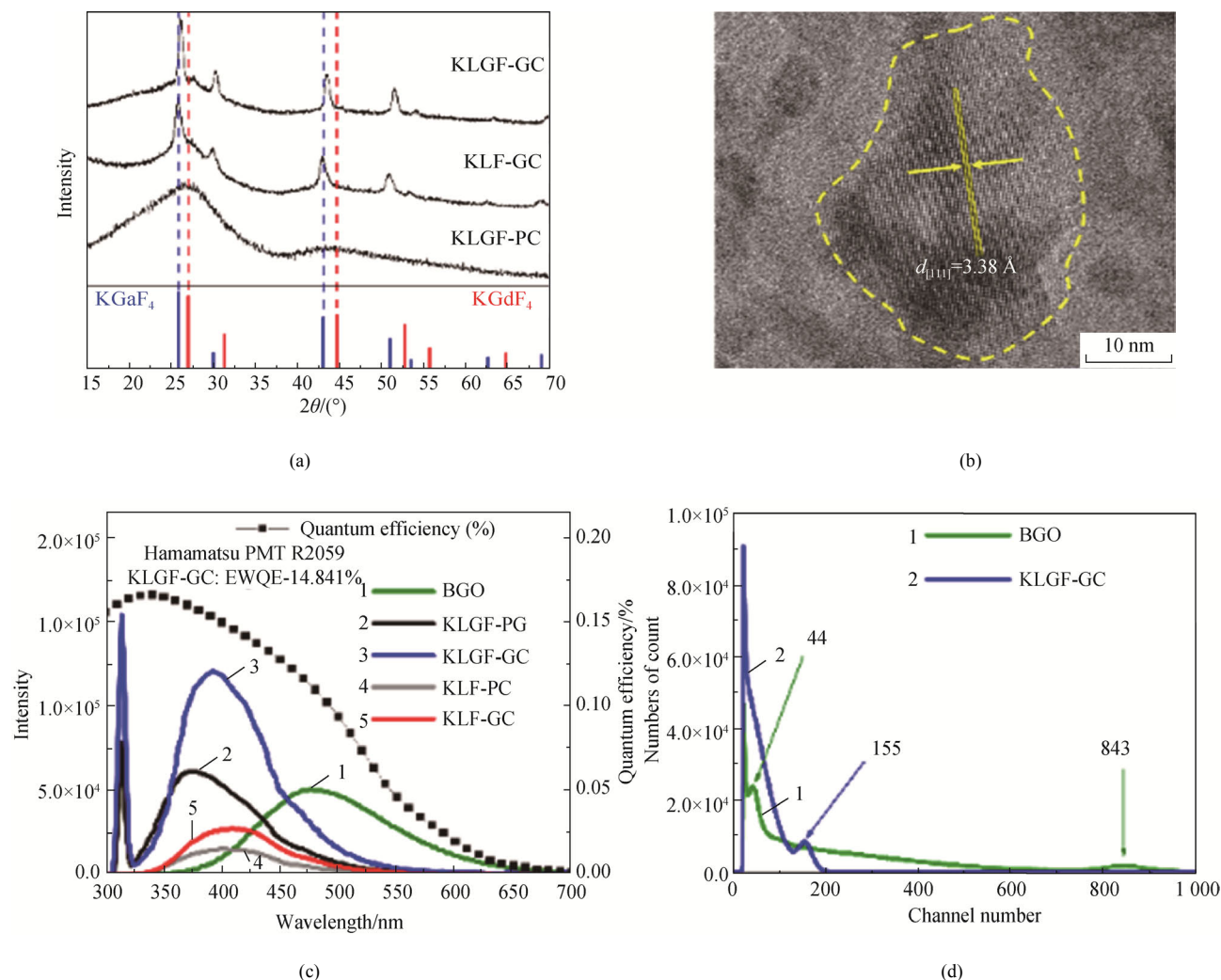
Ce³⁺ 发光波长位于紫外和蓝光区域,与商用光电倍增管的敏感波段相匹配。研究发现, Gd³⁺ 与 Ce³⁺ 之间存在能量传递^[48],能够有效增强 Ce³⁺ 发光效率,同时,玻璃中引入较重的 Gd 元素还可以增加玻璃的密度和有效原子序数(Z),提高玻璃对高能射线的截止能力。2011 年,佐治亚理工大学的 Han 等制备了 GdF₃:Ce³⁺ 纳米晶复合氟硅酸盐玻璃,玻璃组分中 GdF₃ 含量高达 13%^[49]。使用 ¹³⁷Cs 作为放射源测试样品的 γ 射线脉冲高度谱,可以清楚的检测到全能峰,能量分辨率为 27%。2012 年,同济大学黄世明等开发了 BaYF₅:Ce³⁺ 纳米晶复合玻璃^[50], XEL 强度与前驱体玻璃相比增加了 10 倍。2013 年,美国休斯敦技术中心的 Nikitin 等开发了一种可用于井下慢中子探测的 LiAlSi₄O₁₀:Ce³⁺ 纳米晶复合玻璃闪烁体,在中子激发下光产额为商用闪烁体玻璃 GS20 的 240%^[51]。并且,该样品具有 70 ns 的快速衰减时间,可在 20~170 °C 范围内稳定工作。2014 年,佐治亚理工大学的 Barta 等在钠铝硅酸盐(NAS)玻璃中引入 Gd 与 Ce 的溴化物,并通过热处理在玻璃中析出了 Ce_{0.7}Gd_{0.3}O_{1.85}:Ce³⁺ 纳米晶。该样品在 γ 射线以及 α 粒子照射下可以在能谱中观测到全能峰,能量分辨率分别为 28% 与 24%。但样品中存在气泡等散射中心会影响闪烁体对射线的空间分辨率。2017 年,德国吉森大学物理研究所 Novotny 等在成本廉价的 DBS 玻璃(BaO*2SiO₂)中添加 Ce 与 Gd,并通过热处理制备了含有 BaSi₂O₅ 与 BaSiO₃ 的 2 种纳米晶的复合玻璃闪烁体,样品密度最高可达 5.4 g/cm³。利用该样品很容易制备出长度为 200 mm 的玻璃纤维以及长度为 120 mm 的块体玻璃,并且对低能量 γ 射线与介子射线都有明显的探测响应^[45-46]。2019 年,上海光学精密机械研究所 Du 等制备了 BaF₂:Ce³⁺ 纳米晶复合玻璃^[52],样品荧光寿命为 43.1 ns。2021 年,哈尔滨工程大学任晶课题组制备了 KLaF₄:Ce³⁺ 纳米晶复合玻璃,并通过 Gd³⁺ 取代 La³⁺ 的方式获得了阳离子混合型的 KLa_{1-x}Gd_xF₄:Ce³⁺ 纳米晶,利用能量传递效应显著增强了样品的 XEL 强度。如图 5 所示,阳离子混合型纳米晶复合玻璃 XEL 积分强度可达 BGO 晶体的 170%,对 X 射线剂量有良好的线性响应,在 γ 射线照射下的光输出为(853±8) ph/MeV,能量分辨率为 22%。值得注意的是,该样品具有良好的辐照硬度,即当 X 射线剂量累计到 1 kGy 时也不会发生辐照着色现象^[53]。

表 2 对比了已报道的 $5d-4f$ 跃迁型稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体的性能。可以看出, 部分样品的性能已经超过商用闪烁玻璃甚至达到与商用闪烁晶体可比拟的程度。就光产额而言, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 或 Gd_2O_3 等氧化物纳米晶高于 GdF_3 氟化物纳米晶复合玻璃, 再次说明了禁带宽度对材料光产额的影响。由于玻璃制备过程中 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 容易被氧化成高价态的 Ce^{4+} 和 Eu^{3+} , 其中, Ce^{4+} 会吸收 Ce^{3+} 发光并以无辐射弛豫的方式将能量损失掉, 导致玻璃光产额下降, 因此, Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 掺杂玻璃需要在还原气氛下制备, 对制备工艺以及规模化生产提出了较高的要求。一般可以通过在组成中引入化学还原剂, 如井冈山大学孙心媛发现引入 Si_3N_4 或 SiC 可以减少制备过程中 Ce^{3+} 被氧化^[54-55]。华南理工大学周时凤课题组发现随着玻璃

中析出 CeF_3 纳米晶, Ce^{4+} 引起的着色现象会消退, 可能原因是伴随 CeF_3 晶体的生长, Ce 离子化学环境发生了显著的变化, 即 Ce^{4+} 会随着热处理向 Ce^{3+} 转变。然而, 在 $\text{KLaF}_4:\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃的研究中没有观察到类似现象, 当组成中 CeF_3 浓度超过 0.5% 时, 玻璃已经发生了较为显著的 Ce^{4+} 着色, 而且不会因为析晶而消退。较低的 Ce^{3+} 掺杂浓度限制了纳米晶复合玻璃光产额的上限, 未来研究应该重点关注组成和热处理析晶对 Ce 离子价态变化的影响机制, 突破 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 在空气环境下制备的技术瓶颈^[56]。

2.2 非稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体

2.2.1 氧化物纳米晶复合玻璃 2009 年, 罗马尼亚国家材料物理研究所 Polosan 等通过热处理摩尔比为 $40\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{GeO}_2$ ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) 的玻璃制备了



Note: (a) XRD patterns, (b) High-resolution transmission electron microscope photographs, (c) XEL spectrum, dotted line is the quantum efficiency of the detector, (d) Pulse height spectrum of ^{137}Cs source γ -ray irradiation

图 5 $\text{KLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶复合玻璃^[53]
Fig. 5 $\text{KLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ nano-glass composites scintillator^[53]

表 2 5d-4f 跃迁型稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体性能对比

Table 2 Property comparison of the 5d-4f transition rare earth ion doped nano-glass composite scintillators

Glass composition	Nanocrystalline type	Nanocrystal size/nm	Life /ms	Transmittance	XEL integral intensity	Ref.
42SiO ₂ -24Al ₂ O ₃ -9LiF-25CaF ₂ -0.1Eu ₂ O ₃	CaF ₂ :Eu ²⁺	20–46	588		Light yield 5600ph/neutron Energy resolution 15.9%	[37]
33.1BaO-66.7SiO ₂ -0.1Eu ₂ O ₃	BaSi ₂ O ₅ :Eu ²⁺		2160	5%		[38]
52ZrF ₄ -10BaF ₂ -1BaCl ₂ -20NaCl-3.5LaF ₃ -3AlF ₃ -0.5InF ₃ -1EuF ₂	BaCl ₂ :Eu ²⁺	40–120				[32]
45SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10CaO-25CaF ₂ -0.1Eu ₂ O ₃	CaF ₂ :Eu ²⁺				30%CaF ₂ :Eu ²⁺	[36]
53ZrF ₄ -20BaCl ₂ -20NaF-(4-x)LaF ₃ -3AlF ₃ -xEuF ₂ (x=0.2, 0.5, 1, 2)	BaCl ₂ :Eu ²⁺	14				[31]
40SiO ₂ -20Al ₂ O ₃ -15CaO-18CaF ₂ -7LiF-0.1EuF ₃	CaF ₂ :Eu ²⁺	28–47		72%		[47]
34BaO-66Al ₂ O ₃ -0.5Eu ₂ O ₃	β-BaAl ₄ O ₇ :Eu ²⁺		670±14		75%CsI:TI ⁺	[67]
40SiO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10Na ₂ O-25BaO-15BaF ₂ -xCeF ₃ (x=0.5%, 1.0%, 2.0%, 4.0%) (NSABFO)	BaF ₂ :Ce ³⁺	28(NSABFO)	43.1	50% (NSABFO)		[52]
40SiO ₂ -15Al ₂ O ₃ -25BaO-20BaF ₂ -xCeF ₃ (x=0.5, 1.0%, 2.0%, 4.0%, 6.0%) (SABFO)		35(SABFO)		30% (SABFO)		
48SiO ₂ -18NaF-15Al ₂ O ₃ -15GdBr ₃ ·XH ₂ O-4CeBr ₃ ·XH ₂ O	Ce _{0.7} Gd _{0.3} O _{1.85} :Ce ³⁺				γ-ray energy resolution:28% alpha-ray energy resolution:24% to 25%	[68]
SiO ₂ -Li ₂ CO ₃ -Al ₂ O ₃ -MgO-CeO ₂	LiAlSi ₄ O ₁₀ :Ce ³⁺				240%GS20	[51]
BaO-2SiO ₂	BaSi ₂ O ₅ /BaSiO ₃ :Ce ³⁺					[46]
45SiO ₂ -15Al ₂ O ₃ -10Na ₂ O-24BaF ₂ -6Y ₂ O ₃ -0.5Ce ₂ O ₃ (%)	BaYF ₅ :Ce ³⁺	11–28	42	88%		[50]
50SiO ₂ -16Al ₂ O ₃ -19LiF-13GdX ₃ -2CeX ₃	GdF ₃ :Ce ³⁺		58		43%GS20	[69]
70SiO ₂ -15KF-5LaF ₃ -10GdF ₃ -0.5CeF ₃	KLAl _{1-x} Gd _x F ₄ :Ce ³⁺	15	53.6	63%	170%BGO	[53]

Bi₄Ge₃O₁₂ 纳米晶复合玻璃, 并观测到紫外激发下的光致发光现象^[57]。2020 年, 华南理工大学周时凤课题组制备出一种新型锆酸铋(Bi₂GeO₅)纳米晶复合玻璃闪烁体^[58]。该玻璃具有很高的密度(6.87 g/cm³), 可以被拉制成光纤实现对 X 射线的实时远程在线监测, 纳米晶复合光纤 XEL 强度与辐照剂量线性相关。该课题组还报道了 Gd₃TaO₇ 与 M'型 GdT₂O₇ 纳米晶复合玻璃光纤, 在此基础上设计并制备了闪烁光纤面板。该器件对紫外光以及 X 射线具有良好的响应, 此外, 还具有宽频带响应、结构紧凑、抗光串扰的特性, 有助于获得高成像分辨率^[59]。长期以来日本一直致力于开发无稀土的闪烁体, 如日本奈良科技大学 Yanagida 等制备了 Ba₂TiGe₂O₈ 纳米晶复合玻璃闪烁体, 样品在脉冲 X 射线激发下的发光衰减寿命在纳秒量级, 由快衰减(15~42 ns)和慢衰减(182~603 ns) 2 部分构成^[60]。该大学还制备了 Ba₂TiSi₂O₈ 纳米晶复合玻璃^[61–62], 随着玻璃组成中 SiO₂ 含量的降低, 析晶机理从表面析晶转变为体析晶, 晶化率和发光量子效率随之增加。研究发现样品 XEL 强度与晶化率正相关且对 X 射线剂量呈现出良好的线性响应, 没有发现辐照产生新的色心。此外, 该大学还发现了在 X 射线激光下发光的

Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ 纳米晶复合玻璃, 但其 XEL 强度较弱且容易因为过度析晶而失透^[63]。Usui 等通过玻璃组成调制在硼酸盐玻璃中析出了不同晶相的 TiO₂ 纳米晶, 即金红石或锐钛矿相, 并在样品中观测到寿命为数十微秒量级的 XEL^[64]。2021 年, 华南理工大学周时凤等在玻璃中原位析出了 LiGa₅O₈ 纳米晶^[65], 他们利用这种材料作为纤芯, 通过“熔芯法”制备了闪烁光纤。由此光纤同时存在蓝光和红光发射, 基于此特性, 他们设计了一个具有自校准功能的辐射探测装置, 并演示了其在线监测应用。但同时研究也发现样品存在老化“bright burn”和辐照着色现象。

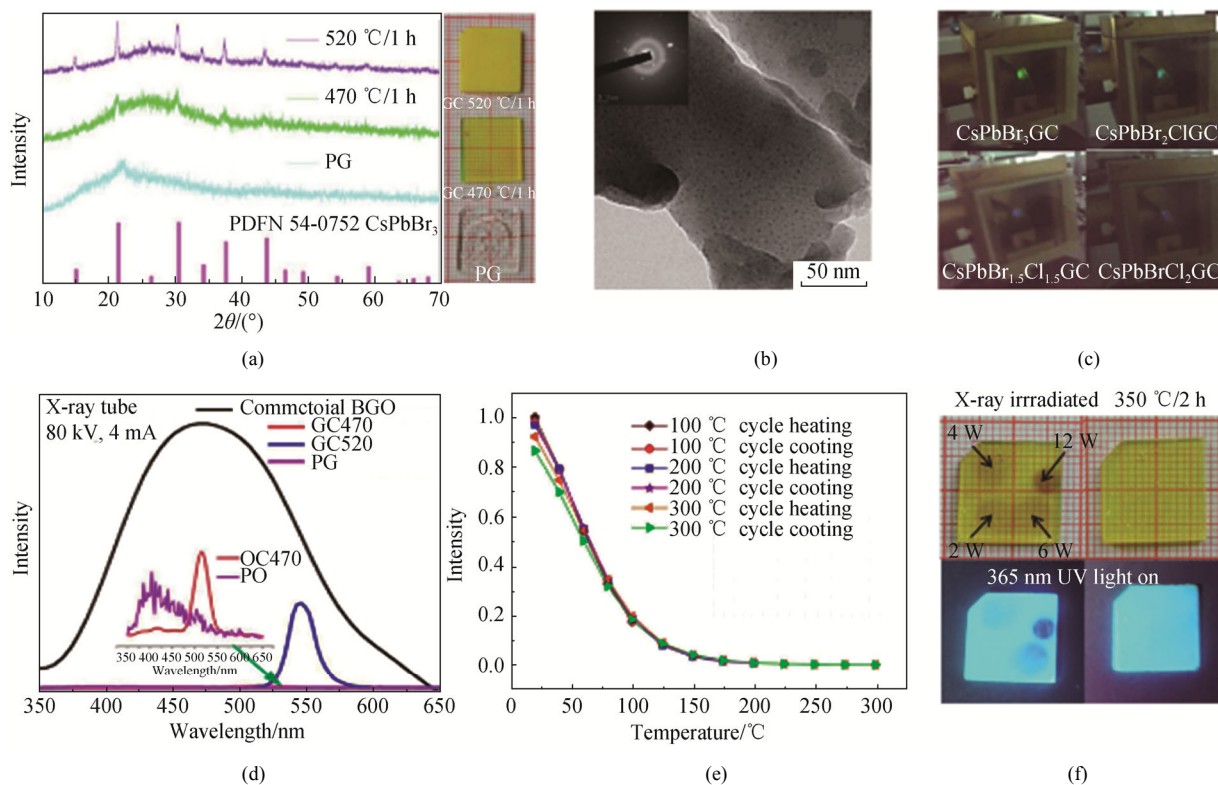
以上研究表明, 氧化物纳米晶复合玻璃闪烁体的发光性能与玻璃中析出的闪烁晶体种类和含量密切相关。提高晶化率即晶体所占体积分数有助于增强复合材料的 XEL 强度, 然而, 受限于闪烁晶体自身较低的光产额, 上述纳米晶复合玻璃的性能仍不够理想。对于锆酸铋型纳米晶复合玻璃还要注意热处理过程中可能存在 Bi 离子变价问题, 如 Bi 离子团簇会导致玻璃严重失透。此外, 部分氧化物纳米晶复合玻璃还存在老化和辐照着色现象且机理不明, 迫切需要开展理论和实验研究找到提高材料辐照硬度的有效方法。

2.2.2 钙钛矿量子点复合玻璃 2015 年, 瑞士苏黎世联邦理工学院 Kovalenko 等发现了一类基于铯、铅重金属和卤族元素的钙钛矿量子点晶体(CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, 以下简称为钙钛矿量子点), 在室温下具有极高的发光量子效率(PLQY, 50%~90%), 发光波段范围可覆盖整个可见光^[66]。钙钛矿量子点作为一类窄禁带晶体其理论上具有更高的光产额, 此外, 它们还具有较强的射线吸收能力、较短的发光衰减时间以及材料成本较低的优势。2018 年, 西北工业大学黄维院士、新加坡国立大学刘小钢与福州大学杨黄浩教授带领的国际合作团队, 在《自然》上首次报道了基于此类量子点的闪烁体^[70], 发现钙钛矿量子点在 X 射线辐照下具有极佳检测灵敏度, 检出限最低为 $13 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1}$, 是典型 X 射线医学成像使用剂量的 1/400, 这将有效避免高剂量辐射对身体造成的伤害, 提高检测的安全性。同时, 相比于商用 CsI:Tl^+ 和 BGO 闪烁晶体, 它们具有更短的发光衰减时间(<100 ns)。鉴于现有研究中钙钛矿量子点闪烁体展现出的优异性能, 如果将钙钛矿量子点与玻璃复合, 即制备“钙钛矿量子点玻璃”, 不但可以巧妙的解决钙钛矿量子点稳定性差的“致命”缺点^[71-72], 还保留了钙钛矿量子点作为闪烁体所具备的优异性能, 这为开发综合性能优异的纳米晶复合玻璃闪烁体提供了一种思路。

2016 年, 武汉理工大学刘超教授课题组首次通过热处理析晶的方式制备了 CsPbBr_3 钙钛矿量子点玻璃^[73]。通过改变热处理温度和时间可以实现发光在 485~521 nm 范围内变化, 这些变化源于量子尺寸效应。随后, 温州大学向卫东教授、福建师范大学陈大钦教授、中国计量大学张军杰教授、中科院福建物质结构研究所王元生研究员课题组, 也陆续在玻璃中析出了不同种类的钙钛矿量子点^[74-76]。土耳其伊勒德兹科技大学 Ersundu 等开发了一类含有 WO_3 重金属氧化物的高密度碲酸盐玻璃, 在玻璃中析出了 CsPbBr_3 量子点但样品的 PLQY 值仅为 14.8%^[77]。已有研究主要考察钙钛矿量子点玻璃在 LED 和激光器件方面的应用潜力, 将其作为闪烁体的研究寥寥无几。

2019 年, 中科院福建物构所林航和王元生等首次将含有 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 钙钛矿量子点的碲酸盐玻璃作为闪烁体, 研究了其在 X 和 γ 射线激发下的发光性能^[78]。为减少制备过程中钙钛矿源(卤化物)的挥发, 研究中选用的低熔点碲酸盐玻璃密度低(1.18 g/cm^3), 因此, 其对高能射线的截止能力较差。由于玻璃基

质与高折射率(~2.0)钙钛矿量子点之间存在较大的折射率差, 因此, 为保持钙钛矿量子点玻璃的透光性, 样品的晶化率仅为 4.8%; 同时, 由于存在较为严重的自吸收和表/界面缺陷引起的发光猝灭, 样品的 PLQY 值仅为 20%, 远远低于化学合成的钙钛矿量子点(50%~90%)。以上因素造成钙钛矿量子点玻璃在 X 射线激发下的发光强度积分仅为商用 BGO 晶体 1/570, 如图 6d 所示, 且由于光产额过低导致在 γ 光辐照下甚至无法测出信号。尽管该玻璃的抗辐射性能并不理想, 但显示出一些独特的优势, 即高功率 X 射线损伤可以通过热退火恢复, 如图 6f 所示。2020 年, 日本秋田大学 Kawano 等在纳米多孔玻璃(OIPG)中, 将 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ (Phe)引入直径为 4 nm 的孔中, 成功制备了有机-无机杂化的钙钛矿量子点复合玻璃^[79]。在 280 nm 紫外光激发下观察到位于 435 nm 处的发光峰。在高能射线激发下, 在同样位置也观测到荧光发射, 并且寿命极短 (4.4 ns)。该材料的余辉几乎等同于 CsI:Tl 闪烁晶体。然而, 光产额低以及多孔玻璃透明度低等问题限制了其应用。2021 年, 浙江大学的 Ma 等通过在玻璃中掺杂少量 Eu 优化了钙钛矿量子点结晶过程, 成功制备了 CsPbBr_3 钙钛矿量子点复合玻璃闪烁体^[80]。加入 Eu 使得钙钛矿量子点在玻璃基体中分布更加均匀, 显著降低了光散射。样品获得了 15.0 lp/mm 高 X 射线成像空间分辨率, 拍摄的电路板 X 射线照片展示在图 1 中, 电路板中元件的针脚等细节清晰可见。武汉理工大学许银生等在硼硅酸盐玻璃中析出 CsPbBr_3 量子点并研究了样品在 X 射线激发下的发光性能^[81], 其 XEL 中心波长位于 520 nm, 寿命为 15.2 ns, XEL 响应达到商用闪烁体 BGO 的一半。此外, 此类材料具有良好的湿度和热稳定性, 有助于实现钙钛矿量子点闪烁体在实际环境中的应用。针对硼硅酸盐玻璃密度低的问题, 哈尔滨工程大学任晶课题组制备了 CsPbBr_3 量子点复合碲酸盐重金属氧化物玻璃, 密度可达 5.5 g/cm^3 ^[82]。同时, 由于碲酸盐玻璃与钙钛矿晶体的折射率高度匹配, 因此热处理之后的样品保持了优良的透光性, 其透过率接近理论最大值 77%。在 X 射线激发下, 样品的 XEL 波长位于 534 nm, 荧光寿命为 29 ns, XEL 积分强度为 BGO 的 1.8%, 与辐照剂量之间存在良好的线性响应。对样品进行 X 射线连续辐照和反复冷热循环(从室温到 573 K), 样品的发光性能几乎不受任何影响, 没有产生任何辐照着色现象, 该样品可以作为一种长期稳定使用的闪烁体。



Note: (a) XRD patterns of precursor glass and samples prepared at different heat treatment temperatures. (b) TEM photographs. (c) Photos of multicolor RL under X-ray irradiation. (d) XEL spectra and comparison with commercial BGO single crystal. The illustrations are partial enlargements. (e) The change of XEL integral intensity during heating and cooling cycle. (f) Physical photos and luminescent photos of the sample after X-ray irradiation with different powers and then re-heating

图6 CsPb(Cl/Br)₃ 钙钛矿量子点复合玻璃闪烁体^[78]
Fig. 6 CsPb(Cl/Br)₃ Perovskite quantum dot composite glass scintillator^[78]

表3对比了已报道的具有自发光效应的纳米晶复合玻璃闪烁体性能。与其他类型的自发光纳米晶相比,钙钛矿量子点复合玻璃具有更快的衰减寿命,更高的发光量子效率,发光波段可调并与商用光电探测器敏感波段高度匹配,展现出了极大的应用前景。尽管钙钛矿量子点具有窄禁带的特点,理论上具有极高的光产额,但目前来说钙钛矿量子点复合玻璃作为闪烁体其光产额仍不高。较严重的自吸收是导致其光产额低的原因之一。此外,玻璃制备过程中钙钛矿量子点容易挥发导致玻璃的晶化率低也是导致其光产额低的因素。因此未来研究应集中在开发新体系钙钛矿量子点复合玻璃,如低熔点重金属氧化物玻璃,减少钙钛矿的挥发实现折射率的匹配;利用掺杂和局域光场调控等方法减少钙钛矿自吸收和界面态影响,提高其发光效率。此外,还需要进一步提高钙钛矿晶化率并增强玻璃对高能射线的辐照硬度。

3 总结与展望

纳米晶复合玻璃闪烁体将闪烁晶体和玻璃的优

势结合在一起,并扬长避短,有望成为一种综合性能更加优异的闪烁体在诸多领域发挥重要作用。目前,通过热处理原位析晶制备的纳米晶复合玻璃闪烁体包括2大类,即,分别以稀土离子或具有自发光特性纳米晶作为闪烁体的发光中心。其中,稀土离子按照激发态电子弛豫方式又可分为长寿命4f-4f跃迁型和短寿命5d-4f跃迁型2种。在玻璃析晶过程中,稀土离子会选择性富集在纳米晶所在区域,相比于玻璃基质,纳米晶具有更高的载流子运输效率,因此,稀土掺杂纳米晶复合玻璃具有更高的光产额。目前已报道的稀土掺杂纳米晶复合玻璃主要以低声子能量的氟化物晶体为主,部分样品的光产额已远超过商用闪烁玻璃甚至达到与闪烁晶体BGO相比拟的程度。另一方面,含有自发光特性纳米晶复合玻璃主要包括氧化物纳米晶和钙钛矿量子点两大类。相比于氧化物晶体,钙钛矿量子点具有更高的发光效率和光产额,将其与玻璃复合还可以解决钙钛矿量子点稳定性差的“致命”缺点。除了钙钛矿量子点以外,II-VI族量子点如ZnS、ZnSe、CdTe、CdS、CdSe等,也具有较高的发光效率和极短的寿

表 3 非稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃闪烁体性能对比

Table 3 Property comparison of the non-rare earth ion doped nano-glass composite scintillators

Glass composition	Nanocrystalline type	Nanocrystal size/nm	Life/ms	Transmit-tance	XEL integral intensity	Ref.
40Bi ₂ O ₃ -60GeO ₂	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (BGO)	70				[57]
35B ₂ O ₃ - 35SiO ₂ - 12ZnO-9Cs ₂ CO ₃ -6PbBr ₂ -3NaBr-(6-x)Eu ₂ O ₃	CsPbBr ₃ QDs:Eu ³⁺	11		50%		[80]
74.8TeO ₂ -4.4M ₂ O ₃ -8.8ZnO-4CsBr-8PbBr ₂ -0.5AgCl(M=B, Al, Ga, In)	CsPbBr ₃ PQDs	16	29	77%	1.8% BGO	[82]
40Bi ₂ O ₃ -60GeO ₂	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (BGO)			75%		[58]
64SiO ₂ -23Ga ₂ O ₃ -13Li ₂ CO ₃	LiGa ₅ O ₈	5.92				[65]
30BaO-(70-x)TiO ₂ -xGeO ₂ (x=50,55,60)	Ba ₂ TiGe ₂ O ₈		4, 67, 865	40%		[60]
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Gd ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅	Gd ₃ TaO ₇ , M'-type GdTao ₄	10	1.93(μs)			[59]
40SiO ₂ -35B ₂ O ₃ -3Na ₂ CO ₃ -9ZnO-6Cs ₂ CO ₃ -5PbBr ₂ -2NaBr (%, mole fraction)	CsPbBr ₃ NCs	5	15.2		50% BGO	[81]
40BaO-20TiO ₂ -40SiO ₂	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈		130±50 μs			[61]
13TiO ₂ -xZnO-17Al ₂ O ₃ -(70-x)B ₂ O ₃ (x=17,26,35)	anatase and rutile phases		12(μs)			[64]
20SrO-20BaO-40Nb ₂ O ₅ -20P ₂ O ₅	Sr _{0.5} Ba _{0.5} Nb ₂ O ₆					[63]
30BaO-15TiO ₂ -(55-x)GeO ₂ -xSiO ₂	fresnoite		0.6-2.6	60%		[62]
7.7Na ₂ O-4.0CaO-2.7Al ₂ O ₃ -33.2B ₂ O ₃ -52.4SiO ₂	(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ NH ₃) ₂ PbBr ₄	4	4.4			[79]
50B ₂ O ₃ -10CaO-5K ₂ O-10ZnO-5Cs ₂ O-10(PbBr ₂ /PbCl ₂)-10(NaCl/NaBr)	CsPbX ₃ QDs(X=Cl,Br)		2.9-40.8		1/18 BGO	[78]

命, 有望作为闪烁体发光中心^[83-87]。然而已有报道多是将此类量子点与有机塑料复合形成有机-无机杂化闪烁体, 有机基质不利于闪烁体长期稳定使用的要求。尽管已有大量关于 II-VI 量子点复合玻璃光致发光性能的研究, 但缺少将此类材料作为闪烁体对其综合性能的评估研究。经过十余年的发展, 纳米晶复合玻璃闪烁体综合性能已经得到了较大提升, 然而, 目前仍存在一些制约其进一步发展及应用:

首先, 影响光产额的主要因素是纳米晶在复合材料中所占体积分数即晶化率。晶化率越高则发光中心含量越多且能量传递效率也越高, 有助于提高光产额。然而, 已报道氟化物纳米晶的晶化率最高不超过 40%, 钙钛矿量子点晶化率更是不足 15%。如何在提高晶化率的同时保证玻璃光学透过性是需要解决的重要问题。目前, 已有一些研究发现纳米晶复合玻璃在晶化率超过 90% 的情况下仍能保持较高的透过率。如, 哈尔滨工程大学任晶等人发现尽管 SiO₂-Ga₂O₃-ZnO-Na₂O 体系玻璃晶化率高达 90%, 但其在可见光波段仍保持了良好的透光性^[88]。法国利摩日大学研究人员发现了一类透明重金属氧化物微晶玻璃 75TeO₂-12.5Nb₂O₅-12.5Bi₂O₃, 其晶化率甚至接近 100%^[89]。上述高晶化率玻璃优良的

透光性主要得益于晶相与玻璃相之间较小的折射率失配度。未来, 开发超高晶化率透明微晶玻璃闪烁体是值得关注的研究课题。

此外, 现有研究更多关注纳米晶复合玻璃闪烁体在 X 射线激发下的发光强度, 即通过与同样测试条件下闪烁晶体的 XEL 强度对比来判断样品性能的优劣。虽然发光强度与光产额正相关, 但在实际应用中由于光产额还与闪烁体的尺寸以及探测器的耦合效率等因素有关。因此, 为判断闪烁体的实际应用潜力, 应该利用脉冲高度谱测试闪烁体的能谱对光产额和能量分辨率进行定量分析。另一方面, 关于闪烁体寿命仅有少数工作采用脉冲 X 射线源对其进行测试, 大部分都是以间接的光致发光寿命作为闪烁体的特征参量。然而, 由于闪烁体内部缺陷会捕获辐照产生的载流子, 即缺陷“充电”, 随后, 缺陷将捕获的载流子释放给发光中心或以无辐射弛豫的方式释放能量, 即缺陷“放电”, 该过程可能导致闪烁体余辉发光。由此可见, 闪烁体发光衰减与光致发光存在差异, 从实际应用角度出发, 为判断闪烁体是否因为余辉降低信噪比, 应该利用脉冲 X 射线源研究闪烁体的荧光衰减机理。

另一个值得关注的问题是, 已有研究表明纳米

晶复合玻璃受到高能射线辐照后会产生色心,即发生辐照着色现象。色心的形成会严重影响闪烁体的光产额和在实际使用中性能的稳定性,然而,目前缺少有关色心形成和抑制方面的理论和实验研究工作。

总之,纳米晶复合玻璃闪烁体目前仍处在探索阶段,还有很大的发展潜力等待研究人员去发掘。相比于闪烁晶体,纳米晶复合玻璃更容易实现光纤化,未来应充分利用这一优势,开发具有更大尺寸和更高空间分辨率的闪烁光纤面板。随着理论和实验研究的进一步推进,纳米晶复合玻璃闪烁体势必产生 1 加 1 远大于 2 的效果。

参考文献:

- [1] NIKL M, YOSHIKAWA A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection[J]. *Adv Opt Mater*, 2015, 3(4): 463–481.
- [2] EIJK C W E. Inorganic scintillators in medical imaging[J]. *Phys Med Biol*, 2002, 47(8): R85–R106.
- [3] 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): 131–139.
LV Shichao, ZHOU Shifeng, TANG Junzhou, et al. *Acta Photon Sin(in Chinese)*, 2019, 48(11): 131–139.
- [4] ALSHOURBAGY M, BIGOTTA S, HERBERT D, et al. Optical and scintillation properties of doped YAlO₃ crystal fibers grown by -pulling down technique[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 303(2): 500–505.
- [5] DIEHL S, NOVOTNY R W, AUBRY N, et al. Development and Characterization of Inorganic Scintillating Fibers Made of LuAG:Ce and LYSO:Ce[J]. *IEEE T Nucl Sci*, 2014, 61(1): 353–361.
- [6] NIE C D, BERA S, HARRINGTON J A. Growth of single-crystal YAG fiber optics[J]. *Opt Express*, 2016, 24(14): 15522–15527.
- [7] 高志刚, 肖静, 任晶, 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516001.
GAO Zhigang, XIAO Jing, REN Jing. *Laser Optoelectron Prog(in Chinese)*, 2021, 58(15): 1516001.
- [8] 任晶, 卢小送, 王鹏飞. 硫系发光微晶玻璃研究进展[J]. *光子学报*, 2019, 48(11): 86–93.
REN Jing, LU Xiaosong, WANG Pengfei, *Acta Photon Sin(in Chinese)*, 2019, 48(11): 86–93.
- [9] 江青云, 李晨霞, 叶仁广, 等. Ce³⁺, Tb³⁺共掺 BaYF₃微晶玻璃的光学特性[J]. *发光学报*, 2011, 32(10): 1030–1035.
JIANG Qingyun, LI Chenxia, YE Renguang, et al. *Chin J Lumin (in Chinese)*, 2011, 32(10): 1030–1035.
- [10] CHEN D, ZHOU Y, WAN Z, et al. Tunable upconversion luminescence in self-crystallized Er³⁺:K(Y_{1-x}Yb_x)F₁₀ nano-glass-ceramics[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(11): 7100–7103.
- [11] CHEN S, ZHANG W, TENG L, et al. Design, simulation, elaboration and luminescence of Tb³⁺-doped Ba_{0.84}Gd_{0.16}F_{2.16} fluoroaluminosilicate scintillating glass ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(13): 3722–3728.
- [12] LI X, CHEN D, HUANG F, et al. Phase-selective nanocrystallization of NaLnF₄ in aluminosilicate glass for random laser and 940 nm LED-excitabile upconverted luminescence[J]. *Laser Photon Rev*, 2018, 12(7): 1800030.
- [13] WEI Y, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, ZHAO J. Recent advances in hybrid optical materials: Integrating nanoparticles within a glass matrix[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(21): 1900702.
- [14] SUN X, HUANG S. Tb³⁺-activated SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ oxyfluoride scintillating glass ceramics[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 2010, 621(1–3): 322–325.
- [15] YANG B, WANG Q, ZHANG W, et al. Luminescent properties of Tb³⁺-doped transparent glass ceramics[J]. *J Lumin*, 2015, 158: 390–395.
- [16] CAO J, WANG X, LI X, et al. Enhanced emissions in Tb³⁺-doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing KLu₂F₇ nano-crystals[J]. *J Lumin*, 2016, 170: 207–211.
- [17] CAO J, CHEN W, CHEN L, et al. Synthesis and characterization of BaLuF₅:Tb³⁺ oxyfluoride glass ceramics as nanocomposite scintillator for X-ray imaging[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(15): 17834–17838.
- [18] CAO J, CHEN L, CHEN W, et al. Enhanced emissions in self-crystallized oxyfluoride scintillating glass ceramics containing KTb₂F₇ nanocrystals[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(7): 2201.
- [19] CHEN W, CAO J, HU F, et al. Highly efficient Na₅Gd₉F₃₂:Tb³⁺ glass ceramic as nanocomposite scintillator for X-ray imaging[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(1): 41.
- [20] ZHAO J, HUANG L, ZHAO S, et al. Enhanced luminescence in Tb³⁺-doped germanate glass ceramic scintillators containing CaF₂ nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 1720–1725.
- [21] GU Z. Enhanced luminescent properties of Tb³⁺-doped transparent oxyfluoride glass-ceramics containing YF₃ nanocrystals[J]. *Physica B*, 2019, 556: 22–25.
- [22] GU Z, CHEN C, ZHANG Y. Enhanced luminescence in Tb³⁺-doped glass-ceramic scintillators containing LiYF₄ nanocrystals[J]. *Vacuum*, 2019, 169: 108832.
- [23] ZHENG Z, TONG Y, WEI R, et al. Tb³⁺-doped transparent BaGdF₅ glass-ceramics scintillator for X-ray detector[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(4): 2548–2554.
- [24] TENG L, ZHANG W, CHEN W, et al. Highly efficient luminescence in bulk transparent Sr₂GdF₇:Tb³⁺ glass ceramic for potential X-ray detection[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 10718–10722.
- [25] OKADA G, UEDA J, TANABE S, et al. Samarium-doped oxyfluoride glass-ceramic as a new fast erasable dosimetric detector material for microbeam radiation cancer therapy applications at the canadian

- synchrotron[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(7): 2147–2153.
- [26] HUANG S, GU M. Enhanced luminescent properties of Tb^{3+} ions in transparent glass ceramics containing BaGdF_5 nanocrystals[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(1): 77–80.
- [27] OKADA G, EDGAR A, KASAP S, et al. Radioluminescence properties of Sm-doped fluorochlorozirconate glasses and glass-ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2016, 55(2S): 02BC07.
- [28] DWARAKA VISWANATH C S, JAYASANKAR C K. Photoluminescence, γ -irradiation and X-ray induced luminescence studies of Sm^{3+} -doped oxyfluorosilicate glasses and glass-ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(6): 6104–6114.
- [29] KAWAGUCHI N, MASAI H, AKATSUKA M, et al. Scintillation properties of non-doped and pr-doped $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses and glass-ceramics[J]. *Sensor Mater*, 2021, 33(6): 2215–2226.
- [30] VAN EIJK C W E. Inorganic scintillators in medical imaging detectors[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 2003, 509(1): 17–25.
- [31] JOHNSON J A, SCHWEIZER S, HENKE B, et al. Eu-activated fluorochlorozirconate glass-ceramic scintillators[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(3): 034701.
- [32] SCHWEIZER S, HENKE B, KÖNEKE S, et al. Energy-dependent scintillation intensity of fluorozirconate-based glass-ceramic x-ray detectors[C] // *Medical Imaging 2006: Physics of Medical Imaging*. International Society for Optics and Photonics, 2006, 6142: 61422Y.
- [33] CHEN G, JOHNSON J, WEBER R, et al. Fluorozirconate-based nanophase glass ceramics for high-resolution medical X-ray imaging[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(6/7): 610–614.
- [34] CHEN G, JOHNSON J, SCHWEIZER S, et al. Transparent $\text{BaCl}_2\text{:Eu}^{2+}$ glass-ceramic scintillator[C] // *Medical Imaging 2006: Physics of Medical Imaging*. International Society for Optics and Photonics, 2006, 6142: 61422X.
- [35] SCHWEIZER S, JOHNSON J A. Fluorozirconate-based glass ceramic X-ray detectors for digital radiography[J]. *Radiat Meas*, 2007, 42(4): 632–637.
- [36] FU J, KOBAYASHI M, SUGIMOTO S, et al. Scintillation from Eu^{2+} in nanocrystallized glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(9): 2119–2121.
- [37] 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.
- [38] NAKAUCHI D. Photo-, radio- and thermo- luminescence properties of Eu-doped BaSi_2O_5 glass-ceramics[J]. *Optik*, 2019, 185: 812–818.
- [39] LEE G, STRUEBING C, WAGNER B, et al. Synthesis and characterization of a $\text{BaGdF}_5\text{:Tb}$ glass ceramic as a nanocomposite scintillator for X-ray imaging[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(20): 205203.
- [40] 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.
- [41] OKADA G, SHINOZAKI K, KOMATSU T, et al. Tb^{3+} -doped $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass and glass-ceramic for radiation measurements[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 501: 111–115.
- [42] PAN Z, JAMES K, CUI Y, et al. Terbium-activated lithium-lanthanum-aluminosilicate oxyfluoride scintillating glass and glass-ceramic[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 2008, 594(2): 215–219.
- [43] CAO J, CHEN W, XU D, et al. Transparent glass ceramics containing $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ nano-crystals: Enhanced photoluminescence and X-ray excited luminescence[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(4): 1585–1591.
- [44] GU M, GAO Q-C, HUANG S-M, et al. Luminescence properties of Pr^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass-ceramics containing BaYF_5 nanocrystals[J]. *J Lumin*, 2012, 132(10): 2531–2536.
- [45] NOVOTNY R W, BRINKMANN K-T, BORISEVICH A, et al. Study of the New Glass and Glass Ceramic Stoichiometric and Gd^{3+} -loaded $\text{BaO}^*\text{2SiO}_2(\text{DSB:Ce})$ Scintillation Material for Future Calorimetry[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2017, 928: 012034.
- [46] NOVOTNY R W, BRINKMANN K-T, DORMENEV V, et al. Performance of DSB – a new glass and glass ceramic as scintillation material for future calorimetry[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2019, 1162: 012023.
- [47] RAHIMI M, ZAHEDIFAR M, AZIMIRAD R, et al. Luminescence and scintillation properties of Eu^{2+} doped CaF_2 glass ceramics for radiation spectroscopy[J]. *J Lumin*, 2020, 221: 117040.
- [48] 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.
- [49] HAN C, BARTA M, DORN M, et al. Transparent oxyhalide glass and glass ceramics for gamma-ray detection[C] // *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIII*. International Society for Optics and Photonics, 2011, 8142: 81420R.
- [50] HUANG S, GAO Q, GU M. Enhanced luminescence in transparent glass ceramics containing $\text{BaYF}_5\text{:Ce}^{3+}$ nanocrystals[J]. *J Lumin*, 2012, 132(3): 750–754.
- [51] NIKITIN A, FEDOROV A, KORJIK M. Novel glass ceramic scintillator for detection of slow neutrons in well logging applications[J]. *IEEE T Nucl Sci*, 2013, 60(2): 1044–1048.
- [52] 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.
- [53] SUN B, XIE Y, ZHAO Y, 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.
- [54] SUN X-Y, YE Z-P, WU Y-T, et al. A simple and highly efficient method for synthesis of Ce^{3+} -activated borogermanate scintillating glasses in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(11): 3388–3391.
- [55] SUN X-Y, XIAO Z-H, WU Y-T, et al. Fast Ce^{3+} -activated borosilicate glass scintillators prepared in air atmosphere[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(3):

- 3401–3404.
- [56] LIU P, LV S, CHEN X, et al. Crystallization control toward colorless cerium-doped scintillating glass[J]. *Opt Express*, 2018, 26(16): 20582–20589.
- [57] POLOSAN S. Characterization of BGO glass–ceramic materials[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355(37–42): 1900–1903.
- [58] SHI Z, LV S, TANG G, et al. Multiphase transition toward colorless bismuth–germanate scintillating glass and fiber for radiation detection[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(15): 17752–17759.
- [59] LV S, CAO M, LI C, et al. *In-situ* phase transition control in the supercooled state for robust active glass fiber[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(24): 20664–20670.
- [60] YANAGIDA T, MASAI H, OKADA G, et al. Optical and scintillation properties of $30\text{BaO}-(70-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2$ ($x=50, 55, 60$) glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 501: 106–110.
- [61] MASAI H, OKADA G, KAWAGUCHI N, et al. Photoluminescence and X-ray-induced scintillation of $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses and the glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 501: 131–135.
- [62] KATO T, OKADA G, KAWAGUCHI N, et al. Scintillation properties of $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 501: 116–120.
- [63] KAWAGUCHI N, MASAI H, KIMURA H, et al. Scintillation and thermoluminescence properties of transparent glass-ceramics containing $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ nanocrystallites[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 501: 126–130.
- [64] USUI Y, OKADA G, KAWAGUCHI N, et al. Scintillation and optical properties of $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses and glass-ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57(4): 046203.
- [65] LIN L, LV S, XIE W, et al. Nanostructured glass composite for self-calibrated radiation dose rate detection[J]. *Adv Opt Mater*, 2021: 2100751.
- [65] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, and I}$): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [67] PATTON G, MORETTI F, BELSKY A, et al. Light yield sensitization by X-ray irradiation of the $\text{BaAl}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ ceramic scintillator obtained by full crystallization of glass[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(45): 24824–24829.
- [68] BARTA M B, NADLER J H, KANG Z, et al. Composition optimization of scintillating rare-earth nanocrystals in oxide glass–ceramics for radiation spectroscopy[J]. *Appl Opt*, 2014, 53(16): D21–D28.
- [69] DAI W, MARCACCI H, LYNCH B, et al. Rare-earth activated glass and glass-ceramic for neutron detection[J]. *MRS Online Proceed Library (OPL)*, 2012, 1471: 1–6.
- [70] CHEN Q, WU J, OU X, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators[J]. *Nature*, 2018, 561(7721): 88–93.
- [71] WEI Y, CHENG Z, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(1): 310–350.
- [72] WANG X, BAO Z, CHANG Y–C, et al. Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3374–3396.
- [73] 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.
- [74] LI P, XIE W, MAO W, et al. A new whole family perovskites quantum dots (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) phosphate glasses with full spectral emissions[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 817: 153338.
- [75] LIU X, MEI E, LIU Z, et al. Stable, Low-threshold amplification spontaneous emission of blue-emitting CsPbCl_2Br perovskite nanocrystals glasses with controlled crystallization[J]. *ACS Photon*, 2021, 8(3): 887–893.
- [76] YANG C, ZHUANG B, LIN J, et al. Ultrastable glass-protected all-inorganic perovskite quantum dots with finely tunable green emissions for approaching Rec. 2020 backlit display[J]. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125616.
- [77] EROL E, KIBIRSLI O, ÇELIKBILEK ERSUNDU M, et al. Size-controlled emission of long-time durable CsPbBr_3 perovskite quantum dots embedded tellurite glass nanocomposites[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126053.
- [78] WANG C, LIN H, ZHANG Z, et al. X-ray excited $\text{CsPb}(\text{Cl, Br})_3$ perovskite quantum dots-glass composite with long-lifetime[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2234–2238.
- [79] KAWANO N, SHINOZAKI K, NAKAUCHI D, et al. Scintillation properties of organic–inorganic layered perovskite nanocrystals in glass[J]. *J Appl Phys*, 2020, 127(21): 213103.
- [80] MA W, JIANG T, 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.
- [81] XU Y, ZHAO X, XIA M, et al. Perovskite nanocrystal doped all-inorganic glass for X-ray scintillators[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(16): 5452–5459.
- [82] NIU L, WANG S, SUI Z, et al. Highly stable CsPbBr_3 perovskite quantum dot-doped tellurite glass nanocomposite scintillator[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(14): 3448.
- [83] WANG C L, GOU L, ZALESKI J M, et al. ZnS quantum dot based nanocomposite scintillators for thermal neutron detection[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 2010, 622(1): 186–190.
- [84] JAGTAP S, CHOPADE P, TADEPALLI S, et al. A review on the progress of ZnSe as inorganic scintillator[J]. *Opto-Electron Rev*, 2019, 27(1): 90–103.
- [85] LIU C, LI Z, HAJAGOS T J, et al. Transparent ultra-high-loading

- quantum dot/polymer nanocomposite monolith for gamma scintillation[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 6422–6430.
- [86] TAM A K, BOYRAZ O, UNANGST J, et al. Quantum-dot doped polymeric scintillation material for radiation detection[J]. Radiat Meas, 2018, 111: 27–34.
- [87] WHITTAKER C, GIROUX J, LARIVIERE D, et al. Colloidal quantum dot-doped optical fibers for scintillation dosimetry[J]. IEEE T Nucl Sci, 2020, 67(6): 1040–1044.
- [88] LI X, FAN C, LI J, et al. Highly crystallized transparent luminescent glass ceramics containing dual-phase ZnGa_2O_4 spinel and $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ willemite nanocrystals[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1550–1556.
- [89] BERTRAND A, CARREAUD J, CHENU S, et al. Scalable and formable tellurite-based transparent ceramics for near infrared applications[J]. Adv Opt Mater, 2016, 4(10): 1482–1486.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



孙博超，2019 年毕业于哈尔滨工程大学，获光电信息科学与工程学士学位。目前在哈尔滨工程大学攻读光学硕士学位，师从任晶教授。主要从事纳米晶复合玻璃闪烁体的设计与性能研究。以第一作者在国际知名学术期刊 *J. Mater. Chem. C* 发表 SCI 论文 1 篇。



任晶，哈尔滨工程大学教授，博士研究生导师，发光材料与器件团队负责人，中国硅酸盐协会特种玻璃分会理事。主要从事光功能玻璃和光纤的设计及性能研究，包括：闪烁体玻璃、激光玻璃、红外光学玻璃、非线性光学玻璃以及光纤放大器、激光器和光纤传感器等。发表学术论文 150 余篇，受邀在国内外学术会议做邀请报告 20 余次。主持各类科研项目 20 余项。获得黑龙江省科学技术奖(自然科学类)一等奖 1 项。



高志刚，工学博士，泰山学院物理与电子工程学院副教授，泰安市高层次人才，泰山学院“泰山学人 1958 人才工程”青年才俊。主要从事光功能玻璃和玻璃微腔的设计及性能研究。以第一作者在国际知名学术期刊 *Adv. Opt. Mater.*、*Photonics Res.*、*Opt. Lett.*、*J. Mater. Chem. C* 等发表 SCI 论文 9 篇，包括年度热点文章一篇，封面文章两篇，中国科技期刊“卓越行动计划”重点期刊一篇。主持山东省自然科学基金青年基金、泰山学院“泰山学人 1958 人才工程”科研基金、泰山学院引进人才专项基金等多个课题项目。