

# 光电工程

## Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊  
Scopus CSCD

### Ce<sup>3+</sup>掺杂闪烁玻璃的研究进展

华哲浩, 隋泽萱, 钱森, 任晶, 朱瑶, 秦来顺, 唐高, 童宇枫, 孙心媛, 温玉峰, 刘珊, 班慧云, 刘辉, 蔡华, 韩纪锋, 王治乐, 马丽双

#### 引用本文:

华哲浩, 隋泽萱, 钱森, 等. Ce<sup>3+</sup>掺杂闪烁玻璃的研究进展[J]. 光电工程, 2023, 50(5): 220247.

Hua Z H, Sui Z X, Qian S, et al. Research progress in development of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glass[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(5): 220247.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.220247>

收稿日期: 2022-10-08; 修改日期: 2022-12-04; 录用日期: 2022-12-30

### 相关论文

#### 无机闪烁体性能测试方案研究

尹士玉, 郭浩, 颜敏, 王志刚, 马丽双, 张凌峰, 钱森

光电工程 2021, 48(6): 210038 doi: [10.12086/oe.2021.210038](https://doi.org/10.12086/oe.2021.210038)

#### 超快速MCP-PMT的时间特性测试方法研究

王阳, 马秀荣, 钱森, 朱瑶, 王志刚, 高峰, 马丽双, 陈鹏宇, 李海涛, 高博

光电工程 2020, 47(2): 190635 doi: [10.12086/oe.2020.190635](https://doi.org/10.12086/oe.2020.190635)

更多相关论文见光电期刊集群网站 



<http://cn.ojournal.org/oe>



 OE\_Journal



Website

DOI: 10.12086/oe.2023.220247

## Ce<sup>3+</sup>掺杂闪烁玻璃的研究进展

华哲浩<sup>1,2</sup>, 隋泽萱<sup>1,3</sup>, 钱森<sup>1,4\*</sup>, 任晶<sup>3</sup>, 朱瑶<sup>3</sup>,  
秦来顺<sup>5</sup>, 唐高<sup>5</sup>, 童宇枫<sup>1,5</sup>, 孙心媛<sup>6</sup>, 温玉峰<sup>6</sup>,  
刘珊<sup>7</sup>, 班慧云<sup>7</sup>, 刘辉<sup>8</sup>, 蔡华<sup>8</sup>,  
韩纪锋<sup>9</sup>, 王治乐<sup>2</sup>, 马丽双<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院高能物理研究所, 北京 100049;

<sup>2</sup>哈尔滨工业大学航天学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

<sup>3</sup>哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

<sup>4</sup>核探测与核电子学国家重点实验室, 北京 100049;

<sup>5</sup>中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州 310018;

<sup>6</sup>井冈山大学数理学院, 江西 吉安 343009;

<sup>7</sup>北京玻璃研究院, 北京 101111;

<sup>8</sup>中国建筑材料研究院, 北京 100024;

<sup>9</sup>四川大学原子核科学技术研究所, 四川 成都 610065

**摘要:** 闪烁玻璃由于制备工艺简单, 尺寸灵活可控, 成本低廉等优点, 有望成为中国环形正负电子对撞机(CEPC)中强子量能器的候选材料。其中, 以 Ce<sup>3+</sup>发光中心掺杂闪烁玻璃有较好的闪烁性能。玻璃基质可以分为氧化物玻璃、卤化物玻璃和微晶玻璃。本文根据 Ce<sup>3+</sup>掺杂不同玻璃基质分类, 重点关注了 Ce<sup>3+</sup>掺杂闪烁玻璃的光学透过率、光产额、衰减时间等闪烁性能和抗辐照特性。并且, 总结了国内外以及闪烁玻璃合作组的最新研究成果。针对不同玻璃体系的研究现状, 从玻璃组成与制备工艺两个方面探讨了玻璃性能提升手段。最后, 对 Ce<sup>3+</sup>掺杂闪烁玻璃未来的研究发展方向做出了展望。

**关键词:** 强子量能器; 闪烁玻璃; Ce<sup>3+</sup>发光中心; 闪烁

**中图分类号:** O572.2; O734

**文献标志码:** A

华哲浩, 隋泽萱, 钱森, 等. Ce<sup>3+</sup>掺杂闪烁玻璃的研究进展[J]. 光电工程, 2023, 50(5): 220247

Hua Z H, Sui Z X, Qian S, et al. Research progress in development of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glass[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(5): 220247

## Research progress in development of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glass

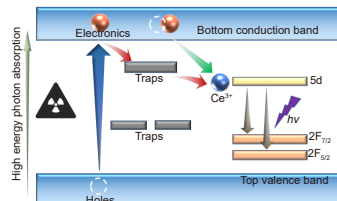
Hua Zhehao<sup>1,2</sup>, Sui Zexuan<sup>1,3</sup>, Qian Sen<sup>1,4\*</sup>, Ren Jing<sup>3</sup>, Zhu Yao<sup>3</sup>, Qin Laishun<sup>5</sup>, Tang Gao<sup>5</sup>,  
Tong Yufeng<sup>1,5</sup>, Sun Xinyuan<sup>6</sup>, Wen Yufeng<sup>6</sup>, Liu Shan<sup>7</sup>, Ban Huiyun<sup>7</sup>, Liu Hui<sup>8</sup>,  
Cai Hua<sup>8</sup>, Han Jifeng<sup>9</sup>, Wang Zhile<sup>2</sup>, Ma Lishuang<sup>1,2</sup>

收稿日期: 2022-10-08; 修回日期: 2022-12-04; 录用日期: 2022-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12065010); 核探测与核电子学国家重点实验室资助项目(SKLPDE-KF-202212, SKLPDE-KF-202213); 中国科学院青年创新促进会优秀会员资助

\*通信作者: 钱森, qians@ihep.ac.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所



<sup>1</sup>Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>2</sup>School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Helongjiang 150001, China;

<sup>3</sup>College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, Helongjiang 150001, China;

<sup>4</sup>State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, Beijing 100049, China;

<sup>5</sup>College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

<sup>6</sup>Department of Physics, Jingtangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China;

<sup>7</sup>Beijing Glass Research Institute, Beijing 101111, China;

<sup>8</sup>China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;

<sup>9</sup>Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China

**Abstract:** Scintillation glasses have potential application in hadron calorimeter of circular electron positron collider (CEPC) due to the advantages of simple preparation process, flexible and controllable size, and low cost. Among them,  $Ce^{3+}$  luminescent center doped scintillation glasses have better scintillation performance. Matrix glass can be classified into oxide glass, halide glass, and glass-ceramic. According to the classification of different matrix glasses, this paper focuses on the optical transmittance, light yield, decay time, and radiation resistance properties of the  $Ce^{3+}$ -doped scintillation glasses. Moreover, we introduce and summarize the research progress at domestic, foreign, and GS R&D Group. In view of the research status of different glasses, the methods for improving the glass performance are discussed from two aspects of glass composition and preparation. Finally, the future research and development directions of  $Ce^{3+}$ -doped scintillation glasses are prospected.

**Keywords:** hadron calorimeter; scintillation glass;  $Ce^{3+}$  luminescent center; scintillation

## 1 引言

近年来, 闪烁材料已广泛应用于安检、医学成像、高能物理等领域<sup>[1-3]</sup>。其中,  $Ce^{3+}$ 掺杂  $LaBr_3$ 、 $Cs_2LiYCl_6$ (CLYC)、 $(LuY)_2SiO_5$ (LYSO)、 $Cs_2LiLaBr_6$ (CLLB)、 $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ (GAGG) 闪烁晶体在 X 射线 CT、PET 核辐射探测、中子/伽马双探测应用中发挥着重要作用<sup>[4-8]</sup>。在分立发光中心发光的固体闪烁材料中, 可以分为闪烁晶体、塑料闪烁体和闪烁玻璃。闪烁晶体的性能极其优异, 但是生长过程漫长、复杂, 成本较高, 而塑料闪烁体密度较小, 抗辐照性能差等, 这些缺点限制了其在大科学装置上的应用。如今,  $Ce^{3+}$ 掺杂的 Li 玻璃(GS20 玻璃)已经用于中子探测<sup>[1]</sup>,  $Tb^{3+}$ 掺杂的硅酸钆玻璃也作为工业 X 射线检测系统和大面积光纤板的探测器介质被投入到应用当中<sup>[9]</sup>。并且, 学者们也积极探索了闪烁玻璃在高能物理等领域上的应用前景, 目前  $Ce^{3+}$ 掺杂闪烁玻璃最高光产额能够达到 4300 ph/MeV(密度 2.72 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[10]</sup>, 最大密度可以超过 6.0 g/cm<sup>3</sup>(光产额 150 ph/MeV)<sup>[11]</sup>。

2009 年, 朱人元(R. Y. Zhu)课题组在加州理工学院的 HEP 项目中设立了一个闪烁材料开发项目, 旨在为未来的高能物理实验开发基于无机闪烁体的新型探测器。在先前的报道中, 欧洲核子中心(CERN)同

样对闪烁玻璃(氟化物玻璃、硅酸盐玻璃)在大型强子对撞机(LHC)上的应用进行了大量研究<sup>[12-13]</sup>。随着高能物理的迅速发展, 中国粒子物理学界大科学装置环形正负电子对撞机(CEPC)的概念被提出<sup>[14]</sup>, 为实现对 Higgs、W 和玻色子特性的精确测量, CEPC 需要覆盖大范围的立体角、卓越的粒子鉴别能力、精确测量粒子的能动能量、高精度的对撞顶点分辨率、喷注分辨率和味道的标记<sup>[15]</sup>。对于 CEPC 的强子量能器, 需要选择合适的闪烁材料。然而, 闪烁晶体的成本较高, 制备工艺繁琐。与之相比, 闪烁玻璃制备工艺简单、成本低廉且组成连续可调。因此, 中国科学院高能物理研究所提出了闪烁玻璃与硅光电倍增管(SiPM)的结构设计<sup>[9,16]</sup>, 这要求闪烁玻璃有较高的密度(>6 g/cm<sup>3</sup>)和可观的闪烁性能(光产额>1000 ph/MeV, 衰减时间<100 ns)。

通常, 闪烁玻璃可以分为氧化物玻璃、卤化物玻璃和新型的微晶玻璃。玻璃中的激活剂包括稀土发光中心、 $ns^2$ 型发光中心、过渡金属发光中心和纳米晶量子点等。闪烁材料的光学及闪烁性能很大程度上取决于发光中心和基质的选择。在众多的发光中心中, 稀土元素由于稳定的性能、出色的发光性能而备受全世界学者的关注。其中, 稀土发光中心的能级跃迁存在两种方式, 一是 4f-4f 的宇称禁戒跃迁, 该跃迁的

荧光性能较为稳定, 发射带较窄, 不受外界影响, 如  $Tb^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$  发光中心; 二是 4f-5d 的宇称允许的选律跃迁, 该跃迁能够产生较大范围的发射, 如  $Ce^{3+}$ 、 $Eu^{2+}$  发光中心。发光由单重态和三重态分为荧光和磷光(衰减时间分别为 ns 级和 ms 级),  $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$  发光中心的衰减时间为 ns 级,  $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$  等发光中心的衰减时间为 ms 级。因此,  $Ce^{3+}$  发光中心的 5d-4f 跃迁产生的发光有着较高的光输出、较好的能量分辨率, 较快的衰减时间(纳秒级)以及好的时间分辨率<sup>[17]</sup>, 是目前闪烁玻璃中最佳的激活剂。

表 1 所示是闪烁玻璃需要测量的性能参数。闪烁玻璃的性能需要建立标准的测试系统和评价方法<sup>[6-8,18-19]</sup>。通常, 使用阿基米德排水法测量闪烁玻璃的密度。透过、吸收光谱使用紫外可见分光光度计测试。光致发光性能包括发射光谱、量子产率和光致发光衰减时间等可以使用常规的瞬态稳态分光光度计测试。

图 1 所示是实验室开发的闪烁性能测试系统, 使

用具有单光子灵敏度的 SiPM 或 PMT 探测闪烁玻璃在  $\gamma$  放射源激发下的闪烁光, 通过波形采集系统进行电荷积分得到其能谱, 进而计算其绝对光产额。闪烁玻璃的光产额计算公式<sup>[8]</sup>为

$$LY = \frac{(M_A - M_B) \times 1000 \text{ keV}}{S \times \varepsilon \times (A - B) \text{ keV}}$$

其中,  $LY$  为光产额,  $M_A$ 、 $M_B$  是能谱中全能峰的道址,  $S$  是 SiPM 的单光子道址,  $\varepsilon$  是基于 SiPM 本身光探测效率 (PDE) 与闪烁玻璃发射光谱计算得到的加权 PDE,  $A$  和  $B$  是放射源全能峰对应的能量。通过高斯公式 ( $\Delta E/E$ ) 拟合全能峰得到能量分辨率。同时, 使用指数函数拟合闪烁玻璃的平均波形计算其闪烁衰减时间。

如今, 闪烁玻璃由于其独特的优势引起了全世界学者的广泛关注, 高密度、高光产额是强子量能器用闪烁玻璃的关键参数。本文从  $Ce^{3+}$  掺杂不同基质玻璃出发, 根据闪烁玻璃的光学、闪烁、时间和抗辐照特性, 介绍总结了国内外各类闪烁玻璃的研究进展, 分

表 1 闪烁玻璃性能参数

Table 1 Performance parameters of scintillation glass

参数	Parameter	Abbreviations
密度	Density	Den.
发射峰	Emission peak	EP
量子产率	Quantum yield	QY
光致发光衰减时间	Photoluminescence decay time	PL DT
闪烁衰减时间	Scintillation decay time	Sc. DT
光产额	Light yield	LY
能量分辨率	Energy resolution	ER

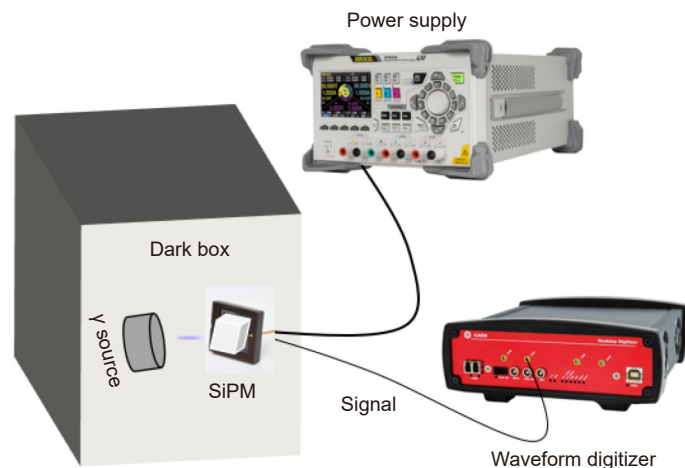


图 1 闪烁性能测试系统

Fig. 1 System of scintillation performance test



析讨论了现有研究中存在的一些问题, 并对闪烁玻璃未来的发展前景和研究方向进行了展望。

## 2 Ce<sup>3+</sup> 掺杂闪烁玻璃的研究现状

Ce<sup>3+</sup> 掺杂的闪烁材料从 CeF<sub>3</sub> 晶体到 GS20 玻璃, 其种类得到不断地拓展和丰富, 包括单晶、陶瓷、玻璃及各类复合材料。虽然其性能较为稳定, 但依然会受到周围环境及配位场的影响, 在不同基质材料中表现出不同的性质。因此, 根据玻璃基质的不同, 将 Ce<sup>3+</sup> 掺杂闪烁玻璃分为氧化物玻璃 (2.1 节)、卤化物玻璃 (2.2 节) 以及微晶玻璃 (2.3 节) 三部分。

图 2 所示是 Ce<sup>3+</sup> 中心闪烁发光机理。高能粒子与闪烁材料通过光电效应和康普顿散射效应发生多步相互作用。大量高能电子-空穴对在导带和价带中产生和热退激, 并在材料中迁移。在材料的禁带中, 电荷载流子可能会引入相当大的迁移延迟并被重新捕获。最后, 发光中心连续捕获电子和空穴并通过辐射跃迁从而产生闪烁光<sup>[20]</sup>。玻璃具有短程有序和长程无序结构特点且含有大量的错键, 使电子与空穴迁移过程中容易被深陷阱捕获, 从而导致载流子传导速率和光产额大幅降低<sup>[1]</sup>。通常, 可以通过热释光 (TSL/TL) 或光释光 (OSL) 测试表征、分析玻璃中陷阱的数量和密度。

### 2.1 Ce<sup>3+</sup> 掺杂氧化物玻璃

无机玻璃中, 氧化物玻璃是目前发展最快、应用最广的一种玻璃。根据玻璃中的网络成形体可以分为单一网络形成体玻璃和多网络形成体玻璃。单一网络

形成体的玻璃可以分为硼酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锆酸盐玻璃、钨酸盐玻璃等。而多种网络形成体的玻璃又可以分为硼硅酸盐玻璃、硼锆酸盐玻璃等。其中, 硼酸盐、硅酸盐玻璃具有较好的理化稳定性和热稳定性, 对稀土离子有较好的溶解性, 在工业生产中有极其重要的意义。其中硼酸盐、硅酸盐玻璃的闪烁性能较好, 本文将重点介绍 Ce<sup>3+</sup> 掺杂的硼酸盐、硅酸盐和硼硅酸盐玻璃。

#### 2.1.1 Ce<sup>3+</sup> 掺杂硼酸盐玻璃 (B 系列)

硼酸盐玻璃是以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为网络形成体的玻璃。硼酸盐玻璃所需的熔化温度通常明显低于常规氧化物玻璃所需的熔化温度, 以此在玻璃制备中能够减少刚玉坩埚中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入。硼酸盐玻璃的优点有适合各种元素掺入, 稳定性好, 熔点不高, 对稀土溶解能力强, 制备工艺简单等。但硼酸盐玻璃基质较高的声子能量 (~1300 cm<sup>-1</sup>) 增加了非辐射跃迁的几率, 很有可能引起低的出射光强度。

2017 年, Torimoto 等人研究了 Ce<sup>3+</sup> 掺杂 (Ce<sup>3+</sup> 浓度分别为 0.05 mol%、0.1 mol%、0.5 mol%、1.0 mol%) 40BaO-60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃 (B-1) 的光学及闪烁性能<sup>[21]</sup>。该玻璃的密度在 3.75 g/cm<sup>3</sup> 左右。玻璃的光致发光 (photoluminescence, PL) 强度和量子产率 (quantum yield, QY) 随 Ce<sup>3+</sup> 浓度的增加先增大后减小, Ce<sup>3+</sup> 浓度为 0.1 mol% 时达到最大, 而 PL 衰减时间逐渐增大。在 X 射线激发下, 闪烁玻璃的积分强度随着 Ce<sup>3+</sup> 浓度的增加逐渐增大。同时, 他们通过不同的碱土金属氧化物替代 BaO (0.1Ce:40MO-60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ca, Sr)

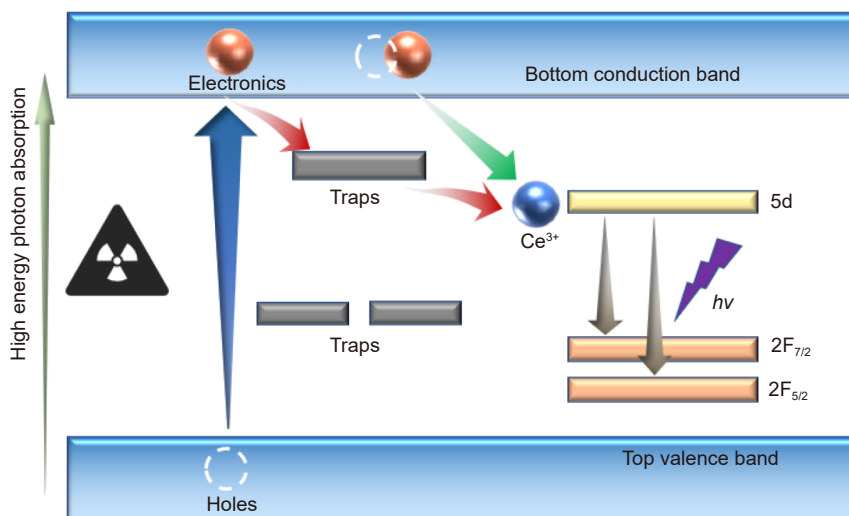


图 2 Ce<sup>3+</sup> 中心的能级跃迁机理

Fig. 2 The energy level transition mechanism of Ce<sup>3+</sup> center

来探究硼酸盐玻璃的辐射发光性能<sup>[22]</sup>。在光致发光中, 掺入 CaO 的玻璃表现出更高的发光强度和更长的 PL 衰减时间。然而, 在 X 射线激发下, 硼钡酸盐玻璃表现出最佳的 RL 性能, 这与光致发光过程截然相反, 这主要是因为玻璃的 RL 强度受有效原子序数 ( $Z_{\text{eff}}$ ) 主导而非量子产率。与之相比,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 30MgO–20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃 ( $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度分别为 0.005%、0.01%、0.1%、1.0%、10%) 表现出不同的 RL 性能 (B-2)<sup>[23]</sup>。当  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为 0.1% 时, 玻璃的 QY 为 50%, PL 衰减时间随着掺杂浓度逐渐减小 (最小值为 2.3 ns)。在 X 射线激发下,  $\text{Ce}^{3+}$  浓度为 0.1% 时玻璃的发射强度达到最大。其 RL 衰减时间最小值为 7.0 ns。

2019 年, Samizo 等人研究了  $x\text{Ce}^{3+}$  掺杂 (30- $x$ ) BaF<sub>2</sub>–20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0$  mol%、0.3 mol%、1.0 mol%、3.0 mol%、5.0 mol%、10.0 mol%) 玻璃 (B-3) 的 RL 性能<sup>[24]</sup>。在 X 射线激发下, 玻璃表现出同样的发射趋势, 其 RL 衰减时间存在快慢两个分量, 快分量来自于  $\text{Ce}^{3+}$ , 而慢分量则源自玻璃基质中的缺陷产生的发光。另外, 在 Gamma 射线 (<sup>137</sup>Cs) 激发下, 5 mol%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂钡铝硼酸盐玻璃的光产额达到了 1800 ph/MeV。同时, 他们也探究 CaF<sub>2</sub> 完全替代 BaF<sub>2</sub> 后的  $x\text{Ce}^{3+}$  掺杂 (30- $x$ ) CaF<sub>2</sub>–20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0$ 、0.75、2.0 mol%) 玻璃 (B-4) 的闪烁性能<sup>[25]</sup>。在中子源 <sup>252</sup>Cf 激发下, 观察到了闪烁玻璃的热中子峰, 其中子产额为 80 ph/n。早在 2015 年, 井冈山大学孙心媛课题组基于中子俘获截面较大的同位素 (<sup>6</sup>Li, <sup>10</sup>B 和 <sup>157</sup>Gd) 系统研究了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃 (B-5) 的闪烁性能<sup>[26]</sup>。玻璃的光学透过率超过 85%, 玻璃中  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  的能量传递效率超过 95%,  $\text{Ce}^{3+}$  的 PL 衰减时间约为 37 ns。X 射线激发下, 玻璃的辐射发光 (radioluminescence, RL) 峰在 380 nm 附近, 展现了其展示了 X 射线探测的潜力。

表 2 为近年来  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂硼酸盐闪烁玻璃的基本性能参数。目前所研究的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂硼酸盐玻璃表现出较

高的量子产率, 但是玻璃的密度都低于 4.0 g/cm<sup>3</sup>。而且,  $\text{Ce}^{3+}$  在硼酸盐玻璃中的发射峰在 360 nm–400 nm 波长范围内, 与目前主流光电探测器件如光电倍增管 (PMT)、SiPM 的光探测效率曲线匹配度不高<sup>[9]</sup>, 这会影响闪烁玻璃在 Gamma 射线激发下的光产额收集。为解决上述问题, 可以从以下途径着手: 1) 加入 WO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等重金属元素, 提高闪烁玻璃的密度; 2) 加入离子半径较小的元素, 使  $\text{Ce}^{3+}$  发射峰红移; 3) 在硼酸盐玻璃中通过 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub> 中引入 Gd<sup>3+</sup>, 构筑  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  的能传递通道, 既能提高玻璃的光产额, 又可增加玻璃的密度。

### 2.1.2 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂硅酸盐玻璃 (S 系列)

硅酸盐玻璃在工业生产中具有极大的应用意义。硅酸盐玻璃通常比磷酸盐和硼酸盐玻璃具有更佳的理化性能以及热稳定性, 在紫外和可见光区域具有更高的透明度和较短的紫外吸收边等显著优势, 是掺杂稀土发光中心的理想玻璃基质。

从 2014 年到 2021 年, Dormenev 等人<sup>[12-13,27-28]</sup> 对  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 SiO<sub>2</sub>–BaO–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DSB:Ce) 玻璃 (S-1) 在高能物理上的应用进行了深入的研究与探索。表 2 为 DSB:Ce 玻璃的性能参数。DSB:Ce 玻璃的密度可以达到 4.2 g/cm<sup>3</sup>, 发射峰在 430 nm 附近。随着制备工艺的改善, 玻璃的透过率逐渐增大, 光产额也随之提升, 最大光产额为 2500 ph/MeV。除了在 Gamma 射线激发下表现出良好的闪烁性能外, DSB:Ce 玻璃还展示出对低能中子的有效探测能力。同时, DSB:Ce 玻璃也拥有较好的时间特性, 其闪烁衰减时间为 90(45%) ns, 400(55%) ns。在高度电离辐射的环境中, DSB:Ce 玻璃中的抗辐照能力也可以在 Gamma 射线的持续辐射下保持在可接受的水平<sup>[29]</sup>。另外, 玻璃的符合时间分辨为 (230±65) ps, 能够与一般的闪烁晶体相媲美。因此, DSB:Ce 闪烁玻璃被认为是大型量能器所需闪烁玻璃的替代和补充解决方案之一。

2016 年, Yanagida 等人探究了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂 34Li<sub>2</sub>O–

表 2  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂硼酸盐玻璃的性能参数

Table 2 Performance parameters of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped borate glasses

Num.	Den./ (g/cm <sup>3</sup> )	EP/nm	QY/%	PL DT/ns	Sc. DT/ns	LY/(ph/MeV)	ER/%
B-1	3.8	400	42	36	/	/	/
B-2	/	360	50	33.4	27.2	/	/
B-3	3.4	360	70.1	37.89	40.1, 270.8	1800	/
B-4	/	360	82	38	42, 202	256	/
B-5	/	380	/	37.63	-	/	/

5MgO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-51SiO<sub>2</sub> 玻璃 (S-2) 的闪烁特性<sup>[30]</sup>。在 PL 光谱中探测到 390 nm 和 420 nm 附近出现两个发射峰, 而在 X 射线激发下仅观察到 420 nm 处的发射。尽管玻璃的 PL QY 仅为 2%, 但其极快的衰减时间 (PL 衰减时间 3 ns vs. RL 衰减时间 3.5 ns) 却引起了研究者的兴趣。此外, 在<sup>252</sup>Cf 中子源激发下, 该玻璃的中子产额为 (700±70) ph/n, 表现出良好的中子探测性能。2017 年, Kang 等人<sup>[10]</sup> 提出了一种富 Gd 的 SiO<sub>2</sub>-LiF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdBr<sub>3</sub>-1.3CeBr<sub>3</sub> 玻璃 (S-3)。首先, 通过 GdBr<sub>3</sub> 替代玻璃中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 当玻璃中 GdBr<sub>3</sub> 的含量为 10% 时, 玻璃的密度仅有 2.72 g/cm<sup>3</sup>, 光产额高达 4317 ph/MeV, 662 keV 下的能量分辨率为 15.6%。当 GdBr<sub>3</sub> 完全取代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, 玻璃组分为 33.4SiO<sub>2</sub>-33.3LiF-32.0GdBr<sub>3</sub>-1.3CeBr<sub>3</sub>, 玻璃的密度达到 4.37 g/cm<sup>3</sup>, 光产额依然有 3460 ph/MeV, 能量分辨率为 14.0%。另外, 在 0.122 MeV~1.33 MeV 能量范围内, 该玻璃均能观察到能量特征峰, 相应的闪烁衰减时间在 230 ns~690 ns 之间。这表明, 含氟化物和溴化物的硅酸盐闪烁玻璃具有更好的均匀性和闪烁性能。

近年来, 由于铝硅酸盐较低的声子能量, 越来越多专家学者开始研究 Ce<sup>3+</sup> 掺杂稀土铝硅酸盐玻璃的闪烁性能。2019 年, Isokawa 等人研究了 xCe<sup>3+</sup> 掺杂 (20-x)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60SiO<sub>2</sub> (x=0、0.03、0.10、0.30、1.00) 玻璃 (S-4) 的闪烁性能<sup>[31]</sup>。玻璃的透过率超过 80%, 发射峰位置在 410 nm 附近, PL QY 达到了 20%。另外, 玻璃的闪烁衰减时间随着 Ce<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加先增大后减小 (x=0.1, PL 衰减时间 37 ns, 闪烁衰减时间 109 ns)。Dosovitskiy 等人探究了 xCe<sup>3+</sup> 掺杂 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃 (x= 2.16%、3.25%、4.81%、5.81%) 的闪烁性能 (S-5)<sup>[32]</sup>。所有玻璃样品的密度都在 4.5 g/cm<sup>3</sup> 左右, 发射峰在 430 nm 附近。随着 Ce<sup>3+</sup> 浓度的增加, 玻璃的衰减时间逐渐减小, x = 5.81 时, 光产额接近 2000 ph/MeV, 其闪烁衰减时间为 93(62%) ns, 317(38%) ns。

表 3 所示为近年来一些常见 Ce<sup>3+</sup> 掺杂硅酸盐玻璃的性能参数。由于更多重金属元素的载入, 硅酸盐玻璃表现出比硼酸盐玻璃更高的密度, 但是玻璃的 QY 发生明显的下降 (光学碱度增大)。这些硅酸盐闪烁玻璃的发射峰位置在 410 nm~440 nm 范围内, 这能够更好地匹配商用 PMT 与 SiPM 光探测范围, 有利于闪烁玻璃的实际应用。另外, 硅酸盐玻璃的光产额较高, 最大光产额可以超过 4000 ph/MeV<sup>[10]</sup>。因此, Ce<sup>3+</sup> 掺杂硅酸盐玻璃在高能物理领域有更光明的应用前景。但是, 这些硅酸盐玻璃的密度和光产额依然不够高, 闪烁衰减时间也较长。为解决上述问题, 可以从以下途径着手: 1) 使用部分氟化物替代玻璃中的氧化物, 降低玻璃熔制温度, 减少坩埚中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入, 从而提高玻璃的均匀性和密度; 2) 加入离子半径与 Ce<sup>3+</sup> 相近的元素, 确保 Ce<sup>3+</sup> 配位场的空间相似性, 提高玻璃的光产额; 3) 提升 Gd 在玻璃中的含量, 增强 Gd<sup>3+</sup>→Ce<sup>3+</sup> 的能量传递效率, 既能提高玻璃的光产额, 又可增加玻璃的密度。

### 2.1.3 Ce<sup>3+</sup> 掺杂硼硅酸盐玻璃 (BS 系列)

以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 为网络形成体的硼硅酸盐玻璃具有较小的热膨胀系数, 较高的抗热冲击强度, 较高的表面硬度和优异的光学特性等优势。而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能与许多和 SiO<sub>2</sub> 不能形成玻璃的氧化物、氟化物等形成玻璃, 这使硼硅酸盐玻璃有着极其广阔的应用前景。

Parker 等人研究了 Ce<sup>3+</sup> 掺杂 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列玻璃 (BS-1)<sup>[33]</sup>。通过加入 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 GeO<sub>2</sub> 提高玻璃的密度, 最高密度可超过 5.5 g/cm<sup>3</sup>; 通过使用氟化物替代氧化物, 有效提升了玻璃的闪烁性能。但该玻璃过长的闪烁衰减时间 (>400 ns) 限制了在高能物理上的应用。2016 年, Zuo 等人制备了 Ce<sup>3+</sup> 掺杂 Li<sub>2</sub>O-BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃 (BS-2)<sup>[34]</sup>, 其密度在 3.8 g/cm<sup>3</sup>~4.0 g/cm<sup>3</sup> 之间。当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比逐渐减小时, 玻璃的发射强度随之减弱, 发射峰逐渐红移。337 nm 激发下, 玻璃的衰减时间为 26.6 ns, 是

表 3 Ce<sup>3+</sup> 掺杂硅酸盐玻璃的性能参数

Table 3 Performance parameters of Ce<sup>3+</sup>-doped silicate glasses

Num.	Den./(g/cm <sup>3</sup> )	EP/nm	QY/%	PL DT/ns	Sc. DT/ns	LY/(ph/MeV)	ER/%
S-1	4.2	430	/	43.9, 73.8	90.8, 415.6	2500	/
S-2	/	420	2	3	3.5	700	/
S-3	4.4	431	/	/	522	3460	14
S-4	/	410	20	38.1	109	/	/
S-5	4.5	430	/	44, 89	93, 317	2000	/



Ce<sup>3+</sup>光致发光的典型代表。2018年, Isokawa等人探索了 xCe<sup>3+</sup>掺杂 25Li<sub>2</sub>O-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25SiO<sub>2</sub>玻璃 (x=0.01 mol%、0.03 mol%、0.10 mol%、0.30 mol%) 在 (BS-3) 核辐射探测方面的应用<sup>[35]</sup>。Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度为 0.03 mol% 时, PL QY 为 9.3%, PL 衰减时间为 31.6 ns。而在 X 射线激发下, 玻璃的发射强度随 Ce<sup>3+</sup>浓度增加而逐渐增大, 但闪烁衰减时间随之减小。2020年, Jacobsohn等人研究了含有 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 或 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 Ce<sup>3+</sup>掺杂 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-MgO 玻璃 (BS-4) 的闪烁性能<sup>[36]</sup>。玻璃的密度为 2.6 g/cm<sup>3</sup>, 发射峰在 380 nm 附近, PL 衰减时间在 36 ns~40 ns 范围内。X 射线激发下, 加入 SnO<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的玻璃发射强度迅速减弱。而 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的掺入能够增加玻璃的透过率, 减少 Ce<sup>3+</sup> 的自吸收, 进而增强闪烁玻璃的发光强度。

表 4 给出了部分 Ce<sup>3+</sup>掺杂硼硅酸盐玻璃的性能参数。由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 能够载入更多的重金属元素, 使玻璃密度能够在 2 g/cm<sup>3</sup>~6 g/cm<sup>3</sup> 很宽的范围内调节。同时, 玻璃的发射峰也随着玻璃的组成而改变。但是, 目前 Ce<sup>3+</sup>掺杂硼硅酸盐玻璃的光学、闪烁性能依然不理想, 为此, 可以从以下途径着手: 1) 加入较高密度的网络中间体, 提高玻璃的密度, 如 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 等; 2) 调整 Ce<sup>3+</sup>的掺杂浓度, 使其达到最佳的闪烁性能; 3) 加入合适的澄清剂, 减少玻璃中的气泡, 提高玻璃的透过率, 从而改善光产额和能量分辨率。

#### 2.1.4 Ce<sup>3+</sup>掺杂其他氧化物玻璃

除了上述几种氧化物玻璃, 常见的基质玻璃还包括磷酸盐玻璃、钨酸盐玻璃和锆酸盐玻璃等。磷酸盐玻璃是一种具有 P-O 键和低非线性折射率的氧化物玻璃, 该玻璃具有比常规硅酸盐和硼酸盐玻璃更低的玻璃转变温度 (T<sub>g</sub>), 因此在工业应用中有重要的地位。但是其物理和化学稳定性较差, 并且在潮湿和酸性工作条件下受到限制。而锆酸盐、钨酸盐玻璃都具有较大的密度, 较长的吸收边, 使 Ce<sup>3+</sup>产生较大的自吸收效应。

2017年, Hirano等人研究了 Ce 掺杂 30Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-70Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 玻璃的闪烁性能<sup>[37]</sup>。玻璃的密度在 2.71 g/cm<sup>3</sup>~2.76 g/cm<sup>3</sup> 之间。玻璃的发射峰在 440 nm 附近, 当 Ce<sup>3+</sup>浓度为 0.3 mol% 时, PL QY 为 33%, PL 衰减时间在 20 ns~24 ns 范围内。在 X 射线激发下, 玻璃存在 330 nm 和 440 nm 两个发射峰, 前者属于 Ce<sup>3+</sup>中心的发光, 后者属于玻璃基质的发光, 闪烁衰减时间为 31 ns~35 ns。同年, Masai 等人制备了 Ce<sup>3+</sup>掺杂 25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-75P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃<sup>[38]</sup>。随着 Ce<sup>3+</sup>浓度的增加, 玻璃的量子效率逐渐增大, 约为 60%。在 X 射线激发下, 玻璃同样存在两个发射带, 分别是 Ce<sup>3+</sup>和玻璃基质的发光。2020年, Shiratori 等人研究了 Ce<sup>3+</sup>掺杂 30Rb<sub>2</sub>O-30BaO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃的闪烁性能<sup>[39]</sup>。玻璃的发射峰在 400 nm 左右, 最高 PL QY 约为 20%。PL 衰减时间随着 Ce<sup>3+</sup>浓度的增加而逐渐降低, 在 33.5 ns~25.8 ns 范围内。X 射线激发下, 玻璃同样表现出 300 nm~500 nm 范围的宽发射, 闪烁衰减时间为 29.4 ns~34.8 ns。另外, 其还测试了玻璃的余辉特性, 2 ms 后 0.1%、0.5%、1.0% 和 5.0% Ce<sup>3+</sup>掺杂玻璃的余辉水平分别为 0.13%、0.26%、0.17% 和 0.04%, 与传统的 NaI:Tl 晶体相当。

早在 2014 年, 井冈山大学孙心媛课题组制备了 Ce<sup>3+</sup>掺杂 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 闪烁玻璃<sup>[40]</sup>。通过 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 还原玻璃中的 Ce<sup>4+</sup>, 其密度可以达到 5.7 g/cm<sup>3</sup>, 透过率超过 80%。在 433 nm 激发下, 玻璃的 PL 衰减时间在 25 ns 左右。同时, 其还研究了 Ce<sup>3+</sup>掺杂 25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40GeO<sub>2</sub>-14Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(20-x)BaO-xBaF<sub>2</sub> 玻璃的闪烁性能<sup>[41]</sup>。玻璃密度在 4.7 g/cm<sup>3</sup> 左右。通过适量的 BaF<sub>2</sub> 取代 BaO, 玻璃在 X 射线激发下的强度提升了 2.5 倍。

#### 2.2 Ce<sup>3+</sup>掺杂卤化物玻璃

卤化物玻璃是以氟化物或氯化物为主要网络形成体的玻璃。卤化物玻璃的折射率低, 色散低, 多用作光学玻璃体系。但是, 研究学者发现卤化物玻璃的均

表 4 Ce<sup>3+</sup>掺杂硼硅酸盐玻璃的性能参数

Table 4 Performance parameters of Ce<sup>3+</sup>-doped borosilicate glasses

Num.	Den. /(g/cm <sup>3</sup> )	EP/nm	QY/%	PL DT/ns	Sc DT/ns	ER/%
BS-1	4.9	420	/	/	400	/
BS-2	3.9	403	/	26.6	/	/
BS-3	/	350	8	30.8	64	/
BS-4	2.4	368	/	40	/	/



匀性较好, 有利于提高玻璃的闪烁性能。因此,  $Ce^{3+}$  掺杂卤化物玻璃近年越来越受到全世界的广泛关注。并且氟化物玻璃的声子能量较低, 热弛豫的概率较小。但是其机械强度较低、稳定性差、用料成本高、有一定的毒性, 这些因素依旧限制着氟化物玻璃的应用前景。

在早先的报道中, 西北工业大学周万城等人研究了  $Ce^{3+}$  掺杂  $HfF_4-YbF_4-PbF_2-ZnF_2-BaF_2$  玻璃 (H-1)<sup>[41]</sup>。玻璃的最大密度达到了  $6.9\text{ g/cm}^3$ , 玻璃转变温度在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  左右。并且, 其具有优良的光学透过率、短的紫外截止波长和较高的折射率。在光致发光中, 玻璃的发射峰在  $340\text{ nm}$  附近, 最大荧光强度超过了 BGO 晶体, 所有玻璃的衰减时间都在  $20\text{ ns}\sim 30\text{ ns}$  之间。同时, Dafinei 研究了  $Ce^{3+}$  掺杂  $ZrF_4-BaF_2-NaF-LaF_3-ThF_4-YF_3-AlF_3$  玻璃 (HFG:Ce) 在大型电磁量能器中的应用前景 (H-2)<sup>[42]</sup>。除了良好的闪烁性能, 该玻璃同样有较好的抗辐照特性, 其饱和损伤剂量在  $1.5\text{ kGy}\sim 2.0\text{ kGy}$  范围内。

2018 年, 美国加州理工大学朱人元课题组针对未来高能物理实验的  $Ce^{3+}$  掺杂 AFO 氟磷酸盐玻璃 (H-3) 进行了相关研究<sup>[43]</sup>。其对 AFO 玻璃进行了全面的光学和闪烁性能测试, 如发射光谱、透过率、光产额、衰减时间以及 Gamma 射线下的抗辐照特性。AFO 玻璃的密度为  $4.6\text{ g/cm}^3$ , 在可见光范围内的透过率超过 80%, 发射峰在  $367\text{ nm}$  附近, PL 衰减时间在  $40\text{ ns}$  左右。在 X 射线激发下, AFO 玻璃表现出相似的谱形。由于玻璃较差的均匀性和低的原子序数, 无法有效区分 Gamma 射线的全能峰。通过计算, AFO 玻璃的光产额超过  $80\text{ ph/MeV}$ , 其  $\alpha/\gamma$  响应比约为 13%, 作为参考 PWO 晶体为 30%。另外, 他们还测试了 AFO 玻璃的辐射硬度, 在  $100\text{ krad}$  的  $\gamma$  射线照射后, 玻璃的透射率显著下降。但是在  $10\text{ krad}$   $\gamma$  射线照射后, 依然能在部分样品中观察到明显的  $\alpha$  射线峰, 这表明 AFO 玻璃的最大辐射硬度约为  $10\text{ krad}$ 。

2019 年, Akatsuka 等人研究了  $Ce^{3+}$  掺杂  $55CaF_2-35AlF_3-10AlPO_4$  玻璃 (H-4) 的闪烁性能<sup>[44]</sup>。玻璃的光学透过率在 90% 左右, PL 衰减时间为  $35\text{ ns}$ , 最大 PL QY 超过 60%。X 射线激发下, 玻璃的发射峰为  $330\text{ nm}$ , 闪烁衰减时间存在快慢成分, 分别是  $35\text{ ns}$  和  $240\text{ ns}$  左右。另外, 在 Gamma 射线下, 玻璃的最大光产额为  $93\text{ ph/MeV}$ 。2020 年, Gota Ito 等人研究了  $Ce^{3+}$  掺杂  $20CsCl-20BaCl_2-60ZnCl_2$  玻璃 (H-5) 的光学和闪烁性能<sup>[45]</sup>。在可见光范围内, 玻璃的透过率为 50%~80%。光致发光中, 玻璃的发射峰在  $350\text{ nm}$  附近, 其 PL 衰减时间为  $26.1\text{ ns}\sim 29.9\text{ ns}$ , 最大 PL QY 为 75.7%, 与 GS20 玻璃相当。在 X 射线激发下, 玻璃表现出相似的光谱, 闪烁衰减时间为  $24.0\text{ ns}\sim 31.9\text{ ns}$ , 随  $Ce^{3+}$  浓度增大而增大。他们也测试了玻璃的余辉, 0.05%、0.1%、0.5%、1.0% 和 3.0%  $Ce^{3+}$  掺杂玻璃分别为 0.006%、0.017%、0.008%、0.012% 和 0.014%。在 Gamma 射线下, 玻璃的最大光产额为  $23\text{ ph/MeV}$ , 光产额变化趋势与 PL QY 相同。

表 5 所示是  $Ce^{3+}$  掺杂卤化物玻璃的性能参数。可以看出, 这些玻璃可以做到极高的密度并兼顾高透过率, 而且有着较高的量子产率。但是, 这些卤化物闪烁玻璃发射峰位置在  $320\text{ nm}\sim 370\text{ nm}$  之间, 属于紫外光波段, 在 Gamma 射线下玻璃的光产额难以超过  $200\text{ ph/MeV}$ 。其复杂的制备工艺、高昂的成本和较差的闪烁性能限制了其在高能物理等领域的进一步发展。为此, 可以从以下途径着手: 1) 使用价格较低的氟化物组成玻璃组分, 极大降低闪烁玻璃的成本; 2) 混合氧化物如  $SiO_2$ 、 $Gd_2O_3$ , 提高玻璃的稳定性和闪烁性能。

### 2.3 $Ce^{3+}$ 掺杂微晶玻璃

微晶玻璃 (纳米晶复合玻璃), 又称玻璃陶瓷, 是在一定温度下进行晶化热处理, 在玻璃内均匀地析出

表 5  $Ce^{3+}$  掺杂卤化物玻璃的性能参数  
Table 5 Performance parameters of  $Ce^{3+}$ -doped halide glasses

Num.	Den./( $\text{g/cm}^3$ )	EP/nm	QY/%	PL DT/ns	Sc. DT/ns	LY/(ph/MeV)
H-1	6.9	325	/	5.5, 23.4	/	/
H-2	6.0	325	/	33.2	8, 25	150
H-3	4.6	367	/	35	37	97.2
H-4	/	330	58.7	35.4	34.9, 203.7	93
H-5	/	350	75.7	26.1	24.0	23

大量的微小晶体, 形成致密的微晶相和玻璃相的多相复合体。目前, 主要有两种制备方法即原位析晶法和纳米晶外掺法<sup>[46]</sup>。微晶玻璃的机械强度高, 绝缘性能优良, 介电常数稳定, 热膨胀系数可在很大范围调节, 耐化学腐蚀, 耐磨, 热稳定性好。由于结合了微晶相和玻璃相, 因此, 微晶玻璃常常拥有较好的闪烁性能。

2013年, Nikitin 等人在锂硅酸盐玻璃 (GC-1) 中析出了  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$  纳米晶<sup>[47]</sup>, 玻璃的 Li 含量约为 16.5 at.%。在中子激发下, 微晶玻璃的光产额为商用闪烁玻璃 GS20 的 240%。并且, 微晶玻璃具有 70 ns 的平均衰减时间, 可在 20 °C~170 °C 范围内稳定工作。早在 2012 年, Huang 等人制备了 0.5 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-24\text{BaF}_2-6\text{Y}_2\text{O}_3$  闪烁玻璃 (GC-2), 在 615 °C~665 °C 下热处理四小时得到  $\text{BaYF}_5:\text{Ce}^{3+}$  的纳米晶相<sup>[48]</sup>。微晶玻璃的透过率依然超过 85%。随着热处理温度的提高, 玻璃的 PL 发射峰逐渐蓝移, PL 衰减时间从 29 ns 增加至 42 ns, 这是由于  $\text{Ce}^{3+}$  在玻璃中氧原子的配位逐渐结合到氟化物晶体中导致。另外, 在 X 射线激发下, 微晶玻璃的发射强度较前驱体玻璃有极大的提升, 发光峰值约为其 10 倍。2018 年, 华南理工大学周时凤课题组提出了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  玻璃 (GC-3) 的纳米微晶化方法<sup>[49]</sup>。通过热处理的控制, 能够有效调整  $\text{Ce}^{3+}$  周围的配位场, 并且有效提高其辐射跃迁概率。在紫外光激发下, 微晶玻璃的发光强度提升了 35 倍。2019 年, Du 等人在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $40\text{SiO}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-25\text{BaO}-15\text{BaF}_2$  (GC-4) 和  $40\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-25\text{BaO}-20\text{BaF}_2$  玻璃中在 680 °C~740 °C 范围内处理两小时得到  $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  纳米晶<sup>[50]</sup>。随着热处理温度的上升, 玻璃的透过率逐渐下降。微晶玻璃的发射峰在 420 nm 附近, PL 衰减时间同样随着热处理温度的上升而增加。X 射线激发下, 微晶玻璃在 500 nm~600 nm 范围内出现肩峰, 这与玻璃的闪烁发光机制有关。2022 年, 周时凤课题组结合玻璃制备简单、组分连

续可调的特点, 通过热处理获得了接近完全晶化的  $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$  掺杂的玻璃-晶体  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  复合材料<sup>[51]</sup>。这为核辐射探测应用的闪烁材料提供了新的研究思路和方法。

表 6 所示是  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂微晶玻璃的性能参数。除了与其他玻璃相似的光学性能, 由于纳米晶的存在, 微晶玻璃往往表现出更佳的闪烁性能。但是, 微晶玻璃依然存在一些缺点, 如微晶玻璃受到高能射线辐照后会产生色心, 导致其闪烁性能不稳定, 制备工艺复杂等。因此, 微晶玻璃依然有几点问题需要解决: 1) 在保证玻璃透过率的情况下提高微晶玻璃的晶化率; 2) 探究玻璃中色心的形成原因, 找到抑制的方法; 3) 提高微晶玻璃密度的同时保持其优异的闪烁性能。

### 3 闪烁玻璃合作组研制进展

随着 CEPC 研制的进行, 高能物理研究所王贻芳、钱森、刘勇等人提出了新一代闪烁玻璃+SiPM 的强子量能器设计, 闪烁玻璃的相关研究也开始加速发展。2021 年, 高能物理研究所联合北京玻璃研究院、中国建材总院、井冈山大学、中国计量大学和哈尔滨工程大学等单位成立闪烁玻璃合作组, 共同研制 CEPC 强子量能器用的高密度、高光产额的闪烁玻璃。

#### 3.1 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂氧化物玻璃

2017 年至今, 井冈山大学孙心媛课题组制备了一系列  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3$  玻璃 (GS-1)<sup>[9,52-55]</sup>。通过调整玻璃的组分, 最大密度在 5.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  左右。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 玻璃的吸收边逐渐蓝移, 这使  $\text{Ce}^{3+}$  的自吸收能够极大地减小。玻璃的发射峰在 390 nm 附近, PL 衰减时间在 20 ns~40 ns 范围内。X 射线激发下, 玻璃的积分发射强度为 BGO 晶体的 25%, 这预示着  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂钷铝硼硅酸盐玻璃有着极佳的闪烁性能。2021 年, 闪烁玻璃合作组对这些玻璃的闪烁性能和高能物理上的应用进行了深入的研究。图 3(a) 所示是玻璃与 BGO 晶体在  $^{137}\text{Cs}$  源下的能谱, 玻璃的光产额为 802 ph/MeV, 能量分

表 6  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂微晶玻璃的性能参数

Table 6 Performance parameters of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped glass ceramics

Num.	Den./( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	EP/nm	QY/%	PL DT/ns	Sc. DT/ns	LY/(ph/MeV)	ER/%
GC-1	2.45	/	/	/	/	240% GS20	/
GC-2	/	397	/	42	/	/	/
GC-3	/	370	/	33	/	/	/
GC-4	/	420	/	38.2	/	/	/

分辨率为 26.77%。相同测试条件下, 玻璃被 SiPM 探测到的光子数约为 BGO 晶体的 1/6。玻璃的闪烁衰减时间存在快慢两个分量, 分别为 262.10 ns (18%) 和 1234.83 ns (82%), 这是因为在闪烁发光过程中,  $Ce^{3+}$  的再捕获过程导致。图 3(b) 所示是玻璃的余辉衰减曲线, 紫外光截止后, 玻璃的发光强度在 20  $\mu s$  内下降了约 110 倍。该硅酸盐闪烁玻璃的余辉仅有 GAGG 晶体的 1/26, 这说明大部分电子和空穴都被玻璃中的陷阱捕获, 阻止了光子从玻璃中逃逸。由此可见, 在较高密度的情况下,  $Ce^{3+}$  掺杂铝硼硅酸盐玻璃依旧有着不错的闪烁性能。

2022 年, 中国计量大学秦来顺、唐高课题组制备了密度约为 4.2  $g/cm^3$  的不同浓度  $xCe^{3+}$  掺杂  $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  ( $x=0.3 mol\%$ 、 $0.7 mol\%$ 、 $1.1 mol\%$ 、 $1.5 mol\%$ 、 $1.9 mol\%$ ) 闪烁玻璃 (GS-2)<sup>[56]</sup>。随着  $Ce^{3+}$  浓度的增加, 玻璃的 PL 和 PL 激发 (PLE) 峰均因 4f-5d 能级变窄而出现红移, 玻璃的 PL QY 和 PL 衰减时间分别为 28.32%~50.59% 和 43 ns~64 ns。随  $Ce^{3+}$  浓度的增加, 它们都先增大后减小, 在  $x=1.1 mol\%$  时达到最大值。在 X 射线激发下,  $x=1.1 mol\%$  的玻

璃的积分发射强度是 BGO 晶体的 23.86%, 如图 4(a) 所示。图 4(b) 所示是玻璃与 BGO 晶体在  $^{137}Cs$  激发下测得的能谱, 闪烁玻璃的最大光产额为 1206 ph/MeV, 能量分辨率为 22.98%。另外, 玻璃的闪烁衰减时间存在快慢两个分量, 分别为 346 ns(27.5%) 和 1740 ns(72.5%)。结果表明,  $Ce^{3+}$  掺杂  $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  玻璃在物理领域有潜在的应用前景。

### 3.2 $Ce^{3+}$ 掺杂微晶玻璃

2021 年, 哈尔滨工程大学任晶课题组在 0.5 $Ce^{3+}$  掺杂 70 $SiO_2-15KF-5LaF_3-10GdF_3$  玻璃 (KLGf) 中 (GC-1) 析出  $KLaF_4:Ce^{3+}$  微晶相, 并通过  $Gd^{3+}$  取代  $La^{3+}$  的方式获得了阳离子混合型的  $KLa_{1-x}Gd_xF_4:Ce^{3+}$  纳米晶, 利用能量传递效应显著提高了微晶玻璃的闪烁性能<sup>[57]</sup>。玻璃的密度为 3.183  $g/cm^3$ , 可见光范围内的透过率超过 80%。其 PL QY 高达 92.4%, 衰减时间为 53.6 ns。X 射线激发下, 除了微晶玻璃中纳米晶的发光, 在 310 nm 处还存在  $Gd^{3+}$  的跃迁发光, 微晶玻璃的积分强度是 BGO 晶体的 170%。Gamma 射线激发时, 微晶玻璃的光产额为 853 ph/MeV, 能量分辨率为

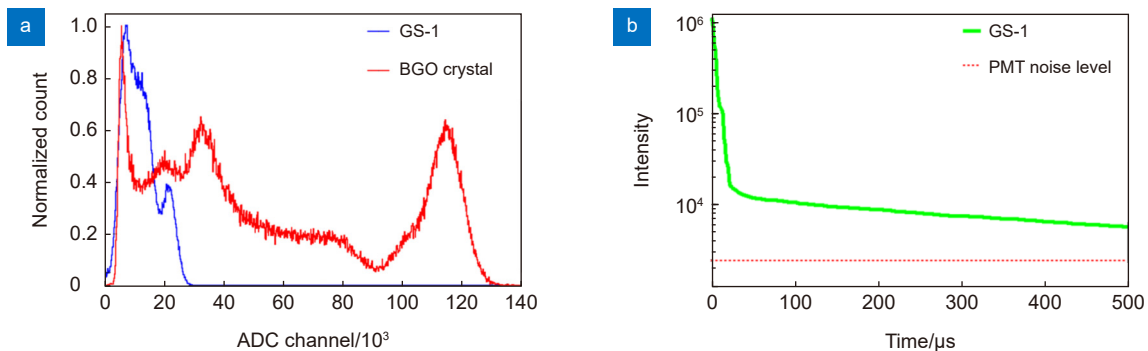


图 3 (a) 铝硼硅酸盐玻璃和 BGO 晶体在  $^{137}Cs$  (662 keV) 放射源下的能谱; (b) 余辉曲线

Fig. 3 (a) The energy spectra of aluminoborosilicate glass and BGO crystal under  $^{137}Cs$  (662 keV) source; (b) Afterglow curve

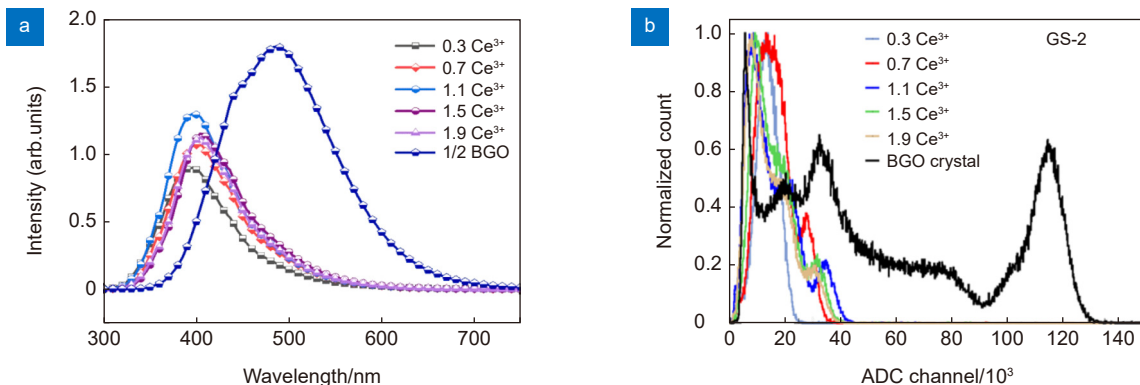


图 4  $Ce^{3+}$  掺杂  $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  闪烁玻璃和 BGO 晶体的 XEL 光谱 (a) 和  $^{137}Cs$  能谱 (b)

Fig. 4 Scintillation properties of  $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  glasses, (a) the XEL spectra, (b) energy spectra ( $^{137}Cs$ ) of the glasses and BGO crystal



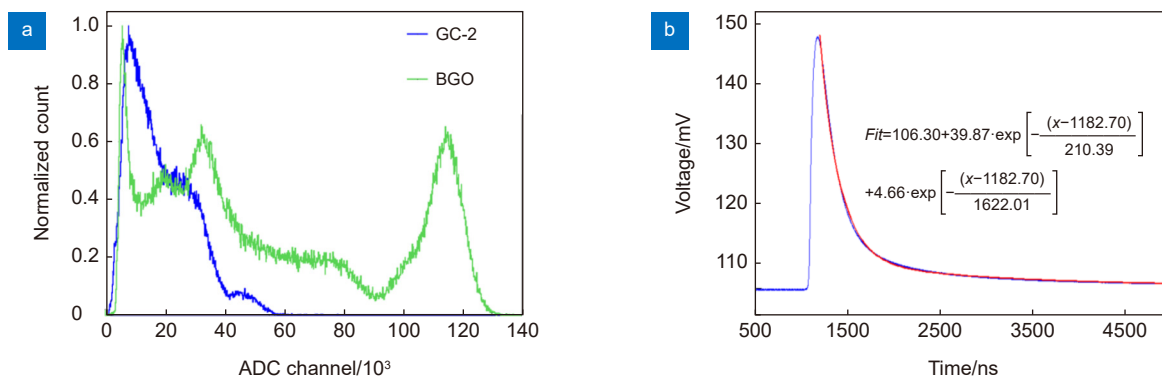


图 5 (a)  $K_2O-Y_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2$  微晶玻璃在  $^{137}Cs$  (662 keV) 放射源下的与 BGO 晶体的能谱; (b) 闪烁衰减时间曲线  
 Fig. 5 (a) The energy spectra of  $K_2O-Y_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2$  glass ceramic under  $^{137}Cs$  (662 keV) source with BGO crystal; (b) The scintillation decay time curve

22.27%。同时, 他们还制备了  $Ce^{3+}$  掺杂  $K_2O-Y_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2$  微晶玻璃 (GC-2)<sup>[16]</sup>, 玻璃的密度约为  $3.3 g/cm^3$ 。除了与 KLGF 微晶玻璃相似的光致发光性能, 该玻璃还表现出极佳的闪烁性能。图 5(a) 所示是该玻璃在  $^{137}Cs$  放射源下的能谱, 玻璃的光产额为 1601 ph/MeV, 能量分辨率为 27.27%, 探测到的光子数约为 BGO 晶体的 1/3。图 5(b) 所示是玻璃的闪烁衰减时间曲线, 存在快慢两个分量, 分别为 210.39 ns (52.6%) 和 1622.01 ns (47.4%)。

### 3.3 研究成果

表 7 所示是闪烁玻璃合作组研制的闪烁玻璃性能总结。目前其中研制的  $Ce^{3+}$  掺杂微晶玻璃的最高光产额超过了 1600 ph/MeV, 而氧化物玻璃的光产额同样超过了 1200 ph/MeV, 是目前国内已知的最高值。但是这些闪烁玻璃的密度依然较低, 衰减时间超过了 200 ns。因此, 针对未来闪烁玻璃的研制, 应重点关注以下几个方面: 1) 在玻璃中引入更多的 Gd 元素, 提高闪烁玻璃的密度, 同时提高  $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  的能量传递效率; 2) 使用部分氟化物替代玻璃中的氧化物, 降低玻璃的熔制温度, 改善玻璃的均匀性, 同时提高玻璃的密度; 3) 开发新的闪烁玻璃体系, 如高密度的硼酸盐玻璃, 减少玻璃中对闪烁性能不利元素的引入。

## 4 总结与展望

闪烁玻璃具有成本低廉、组分设计连续可调、易大尺寸制备等优点, 是高能物理、中子探测等领域的潜在应用。过去的闪烁玻璃注重光学性能, X 射线激发发光方面的提升, 而如今高密度、高光产额、快衰减时间以及抗辐照特性成为评价闪烁玻璃性能的重要指标。本文根据  $Ce^{3+}$  发光中心掺杂不同的基质玻璃, 对其光学、闪烁、时间以及抗辐照性能进行了总结, 探讨了不同闪烁玻璃的性能提升方法。

目前,  $Ce^{3+}$  掺杂闪烁玻璃最高光产额能够达到 4300 ph/MeV, 最大密度可以超过  $6.9 g/cm^3$ 。但是, 闪烁玻璃依然难以兼顾高密度、高光产额的性能, 这是因为: 1) 在传递过程中电子与空穴会被玻璃中的缺陷和陷阱捕获, 导致辐射跃迁的概率大大降低; 2) 密度的提升使玻璃的透过率降低以及吸收边红移,  $Ce^{3+}$  的自吸收效应增强; 3) 高密度氧化物玻璃的熔制温度往往较高, 这使玻璃中的  $Ce^{3+}$  被氧化为  $Ce^{4+}$ 。因此, 为了提高玻璃的闪烁性能, 今后的制备方法和研究方向可以集中在: 1) 通过对玻璃原材料的进一步提纯减少原料中的杂质, 以此减少玻璃中的缺陷; 2) 加入适量的澄清剂, 改善玻璃搅拌工艺, 减少玻璃中的气泡以提高玻璃的透过率; 3) 使用还原气氛以及

表 7 合作组研制的闪烁玻璃性能

Table 7 Performance of scintillation glass developed by R&D group

Num.	Den./(g/cm <sup>3</sup> )	EP/nm	PLDT/ns	Sc.DT/ns	LY/(ph/MeV)	ER/%
GS-1	4.5	390	41.69	262.1, 1234.8	802	26.8
GS-2	4.2	430	63.44	346.3, 1740.1	1206	23.0
GC-1	3.2	380	53.6	/	853	22.3
GC-2	3.3	380	/	210.4, 1622.0	1601	27.3

合适的还原剂, 避免 Ce 离子的氧化; 4) 使用部分氟化物替代氧化物, 降低玻璃的熔点以减少刚玉坩埚中杂质的引入, 提升玻璃的均匀性; 5) 减少玻璃中对闪烁性能不利的元素的引入, 增加 Gd 元素在玻璃中的比重。

总之, 高密度高光产额的闪烁玻璃相关研究依然处于探索之中, 相比于闪烁晶体和塑料闪烁体, 闪烁玻璃更容易实现大批量的生产以及大科学装置上的应用。找到合适的闪烁玻璃组分和玻璃制备工艺, 提高 Ce<sup>3+</sup>中心的辐射跃迁几率, 减少玻璃中的缺陷和陷阱对发光中心的重复捕获, 才能实现闪烁玻璃在未来医疗、核辐射探测和高能物理实验上的真正应用。

## 参考文献

- [1] Lü S C, Zhou S F, Tang J Z, et al. Research progress in development of glass scintillator[J]. *Acta Photon Sin*, 2019, **48**(10): 1148011.  
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**(10): 1148011.
- [2] Yao B L, Lei M, Xue B, et al. Progress and applications of high-resolution and super-resolution optical imaging in space and biology[J]. *Acta Photon Sin*, 2011, **40**(11): 1607–1618.  
姚保利, 雷铭, 薛彬, 等. 高分辨和超分辨光学成像技术在空间和生物中的应用[J]. *光子学报*, 2011, **40**(11): 1607–1618.
- [3] Gu P, Wang P G, Guan W M, et al. Research progress on LYSO: Ce scintillation crystals[J]. *J Synth Cryst*, 2021, **50**(10): 1858–1869.  
顾鹏, 王鹏刚, 官伟明, 等. LYSO: Ce闪烁晶体的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2021, **50**(10): 1858–1869.
- [4] Owens A, Bos A J J, Brandenburg S, et al. Assessment of the radiation tolerance of LaBr<sub>3</sub>: Ce scintillators to solar proton events[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sec A Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2007, **572**(2): 785–793.
- [5] Han J F, Zhu J L, Wang Z H, et al. Pulse characteristics of CLYC and piled-up neutron-gamma discrimination using a convolutional neural network[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sec A Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2022, **1028**: 166328.
- [6] Yin S Y, Guo H, Yan M, et al. Study on performance test plan of inorganic scintillator[J]. *Opto-Electron Eng*, 2021, **48**(6): 210038.  
尹士玉, 郭浩, 颜敏, 等. 无机闪烁体性能测试方案研究[J]. *光电工程*, 2021, **48**(6): 210038.
- [7] Peng S, Hua Z H, Wu Q, et al. Piled-up neutron-gamma discrimination system for CLLB using convolutional neural network[J]. *J Instrum*, 2022, **17**: T08001.
- [8] Zhu Y, Qian S, Wang Z G, et al. Scintillation properties of GAGG: Ce ceramic and single crystal[J]. *Opt Mater*, 2020, **105**: 109964.
- [9] Tang G, Hua Z H, Qian S, et al. Optical and scintillation properties of aluminoborosilicate glass[J]. *Opt Mater*, 2022, **130**: 112585.
- [10] 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.
- [11] Zou W C, Martin S W, Schwellenbach D, et al. New high-density fluoride glasses doped with CeF<sub>3</sub>[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, **184**: 84–92.
- [12] Auffray E, Akchurin N, Benaglia A, et al. DSB: Ce<sup>3+</sup> scintillation glass for future[J]. *J Phys Conf Ser*, 2015, **587**: 012062.
- [13] Aydın G. Simulation study for the energy resolution performances of homogenous calorimeters with scintillator-photodetector combinations[J]. *Adv High Energy Phys*, 2018, **2018**: 4791509.
- [14] Xiu Q L, Zhu H B, Yue T, et al. Study of beamstrahlung effects at CEPC[J]. *Chin Phys C*, 2016, **40**(5): 053001.
- [15] Li L, Shan Q, Jia W, et al. Optimization of the CEPC-AHICAL scintillator detector cells[J]. *J Instrum*, 2021, **16**(3): P03001.
- [16] Qian S. Status of the scintillation glass HCAL[Z]. CEPC Day, 2022. [https://indico.ihep.ac.cn/event/16585/contributions/49055/attachments/23377/26500/Research\\_progress\\_of\\_glass\\_scintillator\\_for\\_CEPC-V3.0.pdf](https://indico.ihep.ac.cn/event/16585/contributions/49055/attachments/23377/26500/Research_progress_of_glass_scintillator_for_CEPC-V3.0.pdf).
- [17] Chiodini N, Fasoli M, Martini M, et al. High-efficiency SiO<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup> glass scintillators[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(23): 4374–4376.
- [18] Hu P, Hua Z H, Ma L S, et al. Study on the optimized energy resolution of scintillator detectors based on SiPMs and LYSO: Ce[J]. *J Instrum*, 2022, **17**(9): T09010.
- [19] Wang Y, Ma X R, Qian S, et al. The study of test method of time characteristic for ultra-fast-MCP-PMT[J]. *Opto-Electron Eng*, 2020, **47**(2): 190635.  
王阳, 马秀荣, 钱森, 等. 超快速MCP-PMT的时间特性测试方法研究[J]. *光电工程*, 2020, **47**(2): 190635.
- [20] Nikl M. Scintillation detectors for x-rays[J]. *Meas Sci Technol*, 2006, **17**(4): R37–R54.
- [21] Torimoto A, Masai H, Okada G, et al. Emission properties of cerium-doped barium borate glasses for scintillator applications[J]. *Radiat Meas*, 2017, **106**: 46–51.
- [22] Torimoto A, Masai H, Okada G, et al. Emission properties of Ce-doped alkaline earth borate glasses for scintillator applications[J]. *Opt Mater*, 2017, **73**: 517–522.
- [23] Nakauchi D, Okada G, Fujimoto Y, et al. Optical and radiation-induced luminescence properties of Ce-doped magnesium aluminoborate glasses[J]. *Opt Mater*, 2017, **72**: 190–194.
- [24] Samizo H, Shinozaki K, Kato T, et al. X-ray induced luminescence properties of Ce-doped BaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses[J]. *Opt Mater*, 2019, **90**: 64–69.
- [25] Kato T, Hirano S, Samizo H, et al. Dosimetric, luminescence and scintillation properties of Ce-doped CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, **509**: 60–64.
- [26] Sun X Y, Gao P, Zheng Y Q, et al. Enhanced emission intensity of Ce<sup>3+</sup> ions in Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillating glasses by adding carbon and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> agent[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, **422**: 12–15.
- [27] 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.
- [28] Dormenev V, Amelina A, Auffray E, et al. Multipurpose Ce-doped Ba-Gd silica glass scintillator for radiation measurements[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sec A Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2021, **1015**: 165762.
- [29] Brinkman K T, Borisevich A, Dormenev V, et al. Radiation damage and recovery of medium heavy and light inorganic crystalline, glass and glass ceramic materials after irradiation with 150 MeV protons and 1.2 MeV gamma-rays[C]//*Proceedings of 2014 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference*, Seattle, 2016.
- [30] Yanagida T, Ueda J, Masai H, et al. Optical and scintillation properties of Ce-doped 34Li<sub>2</sub>O-5MgO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-51SiO<sub>2</sub> glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, **431**: 140–144.
- [31] Isokawa Y, Nakauchi D, Okada G, et al. Radiation induced luminescence properties of Ce-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass prepared using floating zone furnace[J]. *J Alloys Compd*, 2019,

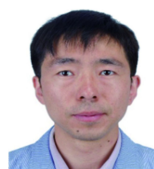
- 782: 859–864.
- [32] Amelina A, Mikhlin A, Belus S, et al. (Gd, Ce)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> scintillation glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2022, **580**: 121393.
- [33] Fu J, Parker J M, Brown R M, et al. Compositional dependence of scintillation yield of glasses with high Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, **326–327**: 335–338.
- [34] Zuo C G, Zhou Z H, Zhu L G, et al. Spectroscopic properties of Ce<sup>3+</sup>-doped borosilicate glasses under UV excitation[J]. *Mater Res Bull*, 2016, **83**: 155–159.
- [35] Isokawa Y, Hirano S, Okada G, et al. Characterization of Ce-doped lithium borosilicate glasses as tissue-equivalent phosphors for radiation measurements[J]. *Radiat Meas*, 2018, **111**: 13–18.
- [36] Pan L Y, Daguano J K M F, Trindade N M, et al. Scintillation, luminescence and optical properties of Ce-Doped borosilicate glasses[J]. *Opt Mater*, 2020, **104**: 109847.
- [37] Hirano S, Kuro T, Tatsumi H, et al. Scintillation, TSL and OSL properties of Ce-doped 30Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-70Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> glasses[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, **28**(8): 6064–6070.
- [38] Masai H, Shinozaki K, Okada G, et al. Luminescence of Ce<sup>3+</sup> in aluminophosphate glasses prepared in air[J]. *J Lumin*, 2018, **195**: 413–419.
- [39] Shiratori D, Kawaguchi N, Yanagida T. Scintillation properties of xCe: 30Rb<sub>2</sub>O-30BaO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2020, **59**: SCCB16.
- [40] Sun X Y, Ye Z P, Wu Y T, et al. A simple and highly efficient method for synthesis of Ce<sup>3+</sup>-activated borogermanate scintillating glasses in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, **97**(11): 3388–3391.
- [41] Sun X Y, Yuan Y, Xiao Z H, et al. Optical investigation of Ce<sup>3+</sup>-activated borogermanate glass induced by substitution of BaF<sub>2</sub> for BaO[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, **98**(12): 3655–3658.
- [42] Auffray 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 Sec A Accel Spectrom Detect Assoc Equip*, 1996, **380**(3): 524–536.
- [43] Hu C, Margaryan A, Margaryan A, et al. Alkali-free Ce-doped and co-doped fluorophosphate glasses for future HEP experiments[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sec A Accel Spectrom Detect Assoc Equip*, 2020, **954**: 161665.
- [44] Akatsuka M, Shinozaki K, Nakauchi D, et al. Scintillator and dosimeter properties of Ce<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-AlPO<sub>4</sub> glasses[J]. *Opt Mater*, 2019, **94**: 86–91.
- [45] Ito G, Kimura H, Shiratori D, et al. Optical and scintillation properties of Ce-doped 20CsCl-20BaCl<sub>2</sub>-60ZnCl<sub>2</sub> glasses[J]. *Optik*, 2021, **226**: 165825.
- [46] Sun B C, Sui Z X, Wang C, et al. Nano-glass composite scintillators: opportunities and challenges[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2022, **50**(4): 1143–1159.
- 孙博超, 隋泽萱, 王慈, 等. 纳米晶复合玻璃闪烁体: 机遇与挑战[J]. *硅酸盐学报*, 2022, **50**(4): 1143–1159.
- [47] Nikitin A, Fedorov A, Korjik M. Novel glass ceramic scintillator for detection of slow neutrons in well logging applications[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2013, **60**(2): 1044–1048.
- [48] Huang S M, Gao Q C, Gu M. Enhanced luminescence in transparent glass ceramics containing BaYF<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> nanocrystals[J]. *J Lumin*, 2012, **132**(3): 750–754.
- [49] Liu P, Lv S C, Chen X P, et al. Crystallization control toward colorless cerium-doped scintillating glass[J]. *Opt Express*, 2018, **26**(16): 20582–20589.
- [50] Du Y, Han S, Zou Y, et al. Luminescence properties of Ce<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride aluminosilicate glass and glass ceramics[J]. *Opt Mater*, 2019, **89**: 243–249.
- [51] Tang J Z, Lv S C, Lin Z Y, et al. Pressureless crystallization of glass toward scintillating composite with high crystallinity for radiation detection[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, **129**: 173–180.
- [52] Sun X Y, Xiao Z H, Wu Y T, et al. Role of Al<sup>3+</sup> on tuning optical properties of Ce<sup>3+</sup>-activated borosilicate scintillating glasses prepared in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, **101**(10): 4480–4485.
- [53] Sun X Y, Xiao Z H, Wu Y T, et al. Fast Ce<sup>3+</sup>-activated borosilicate glass scintillators prepared in air atmosphere[J]. *Ceram Int*, 2017, **43**(3): 3401–3404.
- [54] Sun X Y, Liu X J, Xiao Z H, et al. Enhancement of emission intensity in Ce<sup>3+</sup>-activated aluminoborosilicate scintillating glass synthesized in air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, **103**(2): 768–772.
- [55] Sun X Y, Liu X J, Wu Y T, et al. Enhanced emission intensity of Ce<sup>3+</sup>-doped aluminoborosilicate glasses prepared in air[J]. *Ceram Int*, 2020, **46**(3): 4035–4038.
- [56] Wu T, Hua Z H, Tang G, et al. Enhanced photoluminescence quantum yield of Ce<sup>3+</sup>-doped aluminum-silicate glasses for scintillation application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, **106**(1): 476–487.
- [57] Sun B C, Xie Y Q, Zhao Y L, et al. A highly robust Ce<sup>3+</sup>-doped and Gd<sup>3+</sup>-mixed KLaF<sub>4</sub> nano-glass composite scintillator[J]. *J Mater Chem C*, 2021, **9**(48): 17504–17510.

## 作者简介



华哲浩 (1996-), 男, 硕士, 从事闪烁材料研究。

E-mail: huazh@ihep.ac.cn



【通信作者】钱森 (1981-), 男, 研究员, 从事光电器件以及核电子学与核探测器研究。中科院青年创新促进会优秀会员。

E-mail: qians@ihep.ac.cn



扫描二维码, 获取PDF全文



## 团队介绍

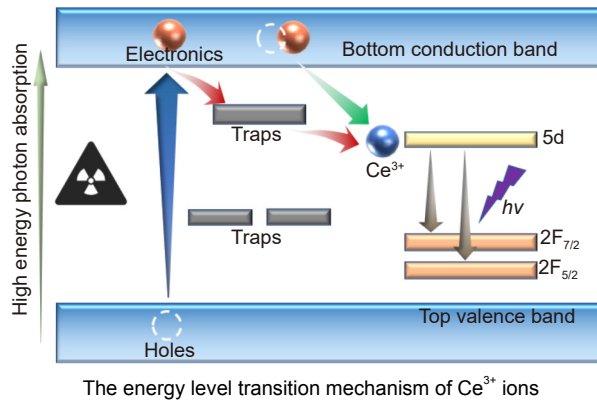
为满足高能物理实验和核辐射探测领域对新型闪烁玻璃需求, 2021年9月, 中国科学院高能物理研究所牵头, 国内高校、研究所和企业联合成立名为新型大面积闪烁玻璃研制合作组(简称: 闪烁玻璃合作组, Large Area Glass Scintillator Collaboration)的产学研合作组织。合作组成员单位包括: 中国科学院高能物理研究所、井冈山大学、北京玻璃研究院、中国建筑材料研究总院、中国计量大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨工业大学、四川大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院上海光学精密机械研究所、中核(北京)核仪器有限责任公司。

该合作组以高能所提议的大型对撞机对闪烁玻璃的需求为基础(密度 $>6\text{ g/cm}^3$ , 光产额 $>1000\text{ ph/MeV}$ , 衰减时间 $<100\text{ ns}$ ), 开展新型闪烁玻璃的研制, 包括玻璃的组成和配方、全方位的性能研究、大尺寸/批量制造以及应用技术的开发。



# Research progress in development of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glass

Hua Zhehao<sup>1,2</sup>, Sui Zexuan<sup>1,3</sup>, Qian Sen<sup>1,4\*</sup>, Ren Jing<sup>3</sup>, Zhu Yao<sup>3</sup>, Qin Laishun<sup>5</sup>, Tang Gao<sup>5</sup>, Tong Yufeng<sup>1,5</sup>, Sun Xinyuan<sup>6</sup>, Wen Yufeng<sup>6</sup>, Liu Shan<sup>7</sup>, Ban Huiyun<sup>7</sup>, Liu Hui<sup>8</sup>, Cai Hua<sup>8</sup>, Han Jifeng<sup>9</sup>, Wang Zhile<sup>2</sup>, Ma Lishuang<sup>1,2</sup>



**Overview:** Nowadays, scintillation glass has attracted worldwide attention and plays an important role in medical imaging, high energy physics, environmental monitoring, and security inspection. Scholars are exploring the application prospects of scintillation glass in high energy physics and other fields. At present, the maximum light yield of the Ce<sup>3+</sup>-doped scintillating glass can reach 4300 ph/MeV, and the maximum density can exceed 6.9 g/cm<sup>3</sup>.

With the rapid development of high energy physics, the concept of circular electron positron collider (CEPC) has been proposed. The structure of scintillation glass and silicon photomultiplier (SiPM) may be used in hadron calorimeter of CEPC. It requires a large density (>6 g/cm<sup>3</sup>) and considerable scintillation performance (light yield >1000 ph/MeV, decay time <100 ns). Among them, the Ce<sup>3+</sup>-doped glasses have better scintillation properties.

In this paper, the glasses are divided into oxide glasses, halide glasses, and glass ceramics according to the different substrates doped with Ce<sup>3+</sup>. Moreover, we focus on the optical transmittance, light yield, decay time, and irradiation resistance of the Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glasses. Moreover, we introduce and summarize the research progress at domestic, foreign, and GS R&D Group. In view of the research status of different glasses, the methods for improving the glass performance are discussed from two aspects of glass composition and preparation. Finally, the future research and development directions of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glass are prospected.

In order to improve the scintillation performance of the glasses, future preparation methods and research directions can focus on 1) reducing impurities in glass raw materials through further purification to reduce defects in the glass; 2) Add an appropriate amount of clarifying agent and improving the glass stirring process to reduce the bubbles in the glass; 3) using a reducing atmosphere and a appropriate reducing agent to avoid the oxidation of Ce ions; 4) Partial fluoride can be used to replace the oxide to reduce the melting point of the glass, reduce the introduction of impurities in the corundum crucible, and improve the uniformity of the glass; 5) Reduce the introduction of elements that are unfavorable to scintillation performance in glass, and increase the proportion of Gd element in the glass. Exploring suitable scintillation glass components and glass preparation processes is the key to the long-term development and real application of scintillation glass in the future.

Hua Z H, Sui Z X, Qian S, et al. Research progress in development of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillation glass[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(5): 220247; DOI: 10.12086/oe.2023.220247

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (12065010), the Open Fund of the State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics (SKLPDE-KF-202212, SKLPDE-KF-202213), and the Program of Science Technology Service Network of Chinese Academy of Science, Youth Innovation Promotion Association CAS.

<sup>1</sup>Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; <sup>2</sup>School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Helongjiang 150001, China; <sup>3</sup>College of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, Helongjiang 150001, China; <sup>4</sup>State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, Beijing 100049, China; <sup>5</sup>College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; <sup>6</sup>Department of Physics, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China; <sup>7</sup>Beijing Glass Research Institute, Beijing 101111, China; <sup>8</sup>China Building Materials Academy, Beijing 100024, China; <sup>9</sup>Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China

\* E-mail: qians@ihep.ac.cn