

## 中子探测用含 $^6\text{Li}$ 玻璃闪烁材料最新进展

陈艳平, 罗德礼

(表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907)

**摘 要:** 自上世纪 50 年代第一代玻璃闪烁材料开发以来, 玻璃闪烁材料在核物理、高能物理、工业探测(中子能谱测量、中子射线照相术及极端环境下  $\alpha$ 、 $\beta$  与  $\gamma$  射线的探测等)等领域发挥着越来越难以替代的作用. 中子探测用玻璃闪烁材料的研究集中于镧系离子( $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 等)掺杂含  $^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$  等中子吸收截面较大核素的硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐上. 本文由中子探测用玻璃闪烁材料的性能特点、发展历程与发光机理出发, 重点关注了含  $^6\text{Li}$  硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟氧玻璃及其它玻璃闪烁材料的制备方法、光学性能、荧光衰减时间及中子探测效率等性能研究, 并对玻璃闪烁材料的发展趋势及未来应用方向作出了展望.

**关 键 词:** 中子探测; 玻璃闪烁材料; 性能; 综述

中图分类号: TL812 文献标识码: A

## Development of Containing $^6\text{Li}$ Glass Scintillators for Neutron Detection

CHEN Yan-Ping, LUO De-Li

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

**Abstract:** Since the development of first generation glass scintillators for neutron detection in the 1950s, glass scintillators have played an increasingly unsubstitutional role in the fields of nuclear physics, high energy physics, industry detection (neutron spectrum measurement, neutron radiography,  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ -ray detection in extreme environments). Most researches were concentrated on containing  $^6\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$  silicate, phosphate, fluoro-oxide glass doped with lanthanide ions ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , etc.). This paper described performance characteristic, development history and luminescence mechanism of glass scintillators, then focused on studies about preparation methods, optical properties, neutron detection efficiency and luminescence delay time measurement of containing  $^6\text{Li}$  silicate glass, containing  $^6\text{Li}$  phosphate glasses,  $^6\text{Li}$  fluoxygen glasses and other glass scintillators, and pointed out future development trends and application fields of glass scintillators.

**Key words:** neutron detection; glass scintillators; properties; review

自 1932 年英国物理学家 James Chadwick 发现中子以来, 中子与物质的相互作用一直都是核物理学和高能物理学的关注焦点. 中子探测相关的研究集中于粒子物理、核反应堆、辐射安全、宇宙射线检测等领域. 中子是一种不带电的亚原子强粒子, 不会引起物质电离, 几乎不与核外电子相互作用. 对中子的探测往往通过对中子与原子核相互作用所

产生的次级粒子的检测来实现. 通常, 用于中子探测的反应核素包括  $^3\text{He}$ 、 $^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$ 、 $^{157}\text{Gd}$  等<sup>[1]</sup>, 采用的探测器包括  $^3\text{He}$  正比计数管、 $\text{BF}_3$  正比探测器、B 线性正比探测器、闪烁中子探测器、半导体中子探测器及中子活化探测器等. 其中, 闪烁中子探测器由于具有探测效率高、在线获取数据、 $10^{-7}\text{s}$  量级脉冲宽度等特点<sup>[2]</sup>而引起关注. 迄今为止, 已经研究

收稿日期: 2012-02-19; 收到修改稿日期: 2012-04-10

作者简介: 陈艳平(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: ypchen07@126.com

通讯作者: 罗德礼, 研究员. E-mail: luodeli2005@hotmail.com

过的中子闪烁材料有: 液体闪烁体 BC-501A、塑料闪烁体 ST401、粉体材料  $\text{LiF/ZnS:Ag}$  [3-4]、晶体材料  $\text{LiI(Eu)}$  [3]、 $\text{LiBaF}_3$  [5]、 $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6\text{:Ce}$  [6]、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [7-9]、 $\text{LiYSiO}_4\text{:Ce}$  [10]、 $\text{Li}_6\text{Gd(BO}_3)_3\text{:Ce}$  [11] 等, 玻璃闪烁材料有  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂含  $^6\text{Li}$  硅酸盐玻璃 [12]、磷酸盐玻璃 [13-14] 及氟氧玻璃 [15] 等. 相对来说,  $\text{LiF/ZnS:Ag}$  粉体的紫外-可见光透过率低, 硼基液体闪烁体衰减时间长, 晶体闪烁材料存在制备困难、价格昂贵的特点, 这些因素都极大地限制了其在相应领域的大范围应用. 而与晶体、液体、粉体等闪烁材料相比,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的玻璃闪烁材料兼具较短的衰减时间(10~100ns)与较高的光产额(~6000 photons/MeV neutron)的特点; 且其成分易于调整、组织均匀性好、各向同性、可以浇注成各种形状、易于实现大批量、大尺寸工业化生产, 将玻璃材料拉制成玻璃纤维, 可显著地提高探测信号的位置分辨率. 玻璃闪烁材料的缺点在于耐辐照性能较差, 在高速粒子、射线作用下生成的缺陷容易导致能量的淬灭与闪烁光产额降低.

玻璃闪烁材料的研制工作源于 Ginther 等 [16] 对于  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的高硅含量玻璃含有 ( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等组分) 的研究. 随后, Ginther 等 [17] 将同位素  $^{10}\text{B}$ 、 $^6\text{Li}$  分别引入到  $\text{Al-B-Si-O}$ 、 $\text{Li-Mg-Al-Si-O}$  系玻璃中实现了对于热中子的探测, 并提高了探测材料的光产额与中子/ $\gamma$  射线甄别能力. Spowart 等 [18-20] 系统地研究了该材料的闪烁光产额、衰减时间、基质内能量传递随组成与温度的变化规律. GS、KG 等(法国 SAINT GOBAIN CRYSTALS 公司玻璃闪烁材料型号)系列玻璃闪烁材料随之被相继开发 [18,21], 并被广泛应用于中子能谱测量、中子射线照相术、石油气田勘测及极端环境下  $\alpha$ 、 $\beta$  与  $\gamma$  射线的探测等领域. 近期, 美国西北太平洋国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory-PNNL)采用特殊的“Hot Down Draw Tower”装置, 拉制出直径 100 多微米的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂含锂硅酸盐玻璃纤维, 该纤维材料对  $^{10}\text{Cf Am/Li}$  中子源的位置分辨率达到  $250\text{ }\mu\text{m}$  [22]. 所制备的玻璃纤维能谱仪不仅极大地提高中子探测的位置分辨率, 又满足特殊结构探测器的制备需要, 这些质轻、制备简单、探测效率高的玻璃纤维能谱仪被广泛用于材料控制与可计量性, 安全防护检查, 健康物理/生物鉴定与环境表征等领域 [23].

除位置分辨率之外, 玻璃闪烁材料的中子探测效率、中子/ $\gamma$  射线甄别能力、中子能量分辨率、抗辐照强度等都是需要重点关注的性能指标. 调整玻璃闪烁材料发射光子频率, 以便其与光电倍增管等

探测单元的连接匹配也是需要解决的问题. 例如, 美国散裂中子源对中子探测器提出的指标要求为: 高的计数率能力( $>5\times 10^8\text{ n/s}$ )、大的面积( $1\times 1\text{ m}^2$ )、高的位置分辨率( $\leq 1\text{ mm}$ )和低的  $\gamma$  射线灵敏度 [13].

本文归纳了玻璃闪烁材料的发光机理, 综述了几类典型的含  $^6\text{Li}$  玻璃闪烁材料的制备方法、性能检测及应用研究, 并对玻璃闪烁材料的发展趋势与未来应用方向作出初步展望.

## 1 玻璃闪烁材料的发光机理

闪烁材料是一种将高能光子(X 射线、 $\gamma$  射线)或粒子(电子、质子、 $\alpha$  粒子等)的电离能转化成紫外/可见光的光电导性发光材料, 是一种能量转换体. 要实现对于热中子的有效探测, 材料基质内必须引入对热中子吸收截面较大的  $^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{155}\text{Gd}$  等核素, 各核素的中子捕获截面如图 1 [1] 所示. 可见, 对于峰值能量约 25 meV 的核反应堆慢化中子, 几种典型核素的吸收截面大小依次为  $^{157}\text{Gd}>^{113}\text{Cd}>^{10}\text{B}>^6\text{Li}$ .

$^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{155}\text{Gd}$  与热中子(0.1 nm, 能量~83 meV)的反应如下式(1)、(2)、(3)、(4) [24] 所示.

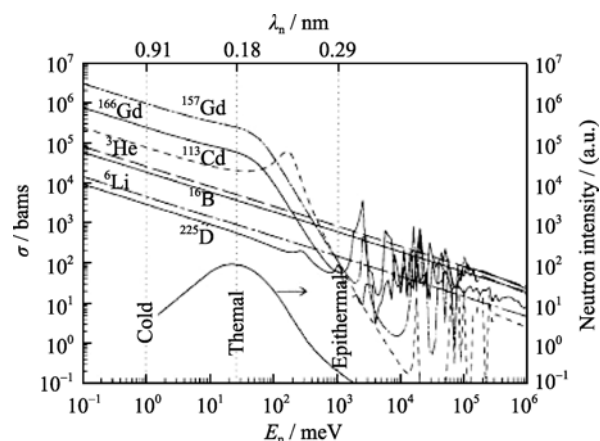
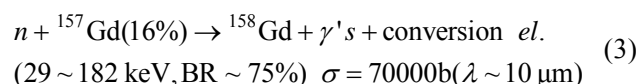
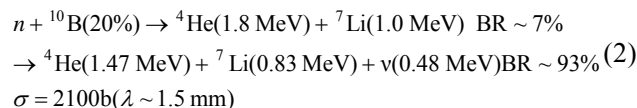
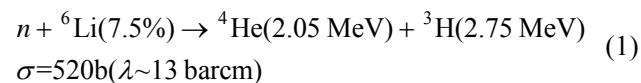
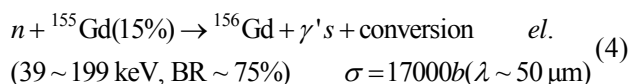


图 1 几种重要的中子探测用同位素的中子捕获截面 [1]  
Fig. 1 Neutron capture cross-sections of some isotopes important for neutron detectors as a function of neutron energy. The lowest curve shows a typical moderated-neutron spectrum of a nuclear reactor (right y-axis) [1]



式中,  $^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{155}\text{Gd}$  的百分数代表各核素的自然丰度, 分别为 7.5%、20%、16%、15%, BR 表示各反应的分支比. 式(2)中, 中子与  $^{10}\text{B}$  反应产物均为  $^7\text{Li}$  与  $\alpha$  粒子: 一组处于激发态, 能量分别为 1.0 MeV、1.8 MeV(BR 约 7%); 另一组能量分别为 0.83 MeV、1.47 MeV(BR 约 93%).

与图 1 给出的结果相同,  $^{157}\text{Gd}$  的热中子反应截面最大,  $^6\text{Li}$  的最小. 可想而知, 在玻璃基质内引入  $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{155}\text{Gd}$  等核素, 将会增大闪烁材料对中子的捕获概率, 相应地提高中子探测效率; 但实际情况并非如此, 中子在  $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{155}\text{Gd}$  核素上捕获时, 释放出大量高能  $\gamma$  射线, 这些射线很容易从薄的闪烁体内穿透, 从探测器逃逸, 这将引起探测效率的降低; 此外, 高有效原子序数元素(高  $Z_{\text{eff}}$ ), 例如 Ba、Gd 等对伴随热中子同时出现的宽的  $\gamma$  射线背底非常敏感, 这样, 中子探测过程中产生的大量  $\gamma$  射线信号将极不利于中子信号的甄别. 为了减小  $\gamma$  射线对中子检测信号的影响, 最好采用原子序号较低的核素, 如  $^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$  等作为中子反应核素. 现在市面上的中子成像片采用  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  作为中子转化材料. 有研究者提出采用含  $^6\text{Li}$  与  $^{10}\text{B}$  材料替代  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 这样, 既满足相对较高的中子吸收截面, 又能确保二次粒子在发光材料中的能量沉积<sup>[25]</sup>. 与  $^{10}\text{B}$  相比,  $^6\text{Li}$  反应截面仅为  $^{10}\text{B}$  的 1/4, 但  $^6\text{Li}$  与热中子作用的核反应能高、产物粒子半径小, 其对应的中子响应信号(脉冲高度谱峰值能量)处于相对较高的能量范围, 更利于中子与  $\gamma$  射线之间的甄别<sup>[26]</sup>.

在玻璃基质内, 热中子与  $^6\text{Li}$  等核素反应生成的带电粒子( $\alpha$ 、 $^3\text{H}$ )将会引起基质材料电离, 电离产生的电子将能量转移给闪烁中心离子<sup>[18]</sup>. 闪烁中心离子的价带电子激发, 在返回基态过程中发射出一定波长的紫外-可见光, 这就是玻璃闪烁材料基本的发光原理. 目前闪烁中心离子的种类很多, 具有应用价值的大多集中在镧系元素中. 在镧系离子中, 只有  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  的发射在 5d-4f 间电偶允许跃迁进行, 发射时间较短(纳秒量级). 而其它镧系离子(如  $\text{Tb}^{3+}$ ), 激发在 4f-4f 之间禁戒跃迁进行, 发光时间较长(毫秒量级). 在这三种离子中, 5d-4f 之间能级差最小的是  $\text{Ce}^{3+}$ , 其发射波长大于 300 nm. 能级差越小, 能量越有效地传递给闪烁中心离子. 另外, 较长的发射波长具有与光吸收器灵敏波长相匹配的优点. 因此, 目前玻璃闪烁体激活剂离子的研究主要集中在  $\text{Ce}^{3+}$  上<sup>[19]</sup>. 总的来说, 镧系离子的电

子跃迁发生在内层、屏蔽较好的 4f 电子之间, 玻璃基体内镧系离子发出的荧光表现为尖锐的发射带. 与其它镧系离子不同的是, Ce 元素处于镧系元素的起始位置, 其仅含有 1 个 4f 电子, 这个单一的 4f 电子形成两个能级; 其中一个能级电子的轨道与自旋力矩平行( $2f_{7/2}$ ), 而另一个则反平行( $2f_{5/2}$ ). 其激发过程为  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ , 发射过程源自于 5d 态, 这个 5d 轨道位于离子表面, 受玻璃基体环境能量的强烈影响, 5d 态分裂为许多部分, 这决定于 Ce 元素的位置对称性, 导致形成以 390~400 nm 为中心的宽的发射带<sup>[27]</sup>. 可见, 通过调整玻璃基质的组成、闪烁离子的种类, 改变闪烁离子的晶场环境, 可明显改变闪烁材料发射光子的波长, 即其发射光子的频率.

## 2 玻璃闪烁材料

### 2.1 $\text{Ce}^{3+}$ 掺杂含 $^6\text{Li}$ 硅酸盐玻璃

在早期的研究中, Ginther 等<sup>[16]</sup>采用还原气氛, 以 Pt 坩埚、刚玉坩埚结、石墨粉作为组合容器, 1500℃ 熔融制备了  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系硅酸盐玻璃. 国内研究小组<sup>[12,15,28]</sup>大多沿用了国外早期的制备方法, 采用的原料包括:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O})$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$  等; 制备过程分为原料混合、研磨-高温熔制-淬火-退火等几个步骤. 熔制工艺一般为 1450~1500℃ 保温 2 h(有的熔制时间较长, 达 3~5 h, 较长的熔制时间有利于玻璃熔体组成均一化与气泡的去除), 采用预热的不锈钢模具淬火; 在马弗炉中 400~600℃ 恒温 2~3 h 退火处理.

由于  $\text{Ce}^{4+}$  的吸收带与  $\text{Ce}^{3+}$  的发射带相重合, 基质内  $\text{Ce}^{4+}$  的存在将导致  $\text{Ce}^{3+}$  发射光子产额降低, 并导致玻璃的透明度降低, 因此, 几乎所有的锂硅玻璃熔制过程中, 都采用了还原气氛, 以确保玻璃基质中闪烁离子绝大部分以  $\text{Ce}^{3+}$  态存在. 还原气氛的获得一般有两种途径: 一种在反应过程中引入强还原气体, 如“5% $\text{H}_2$ +95% $\text{Ar}$ ”混合气体<sup>[29]</sup>; 另一种在反应物中加入 C<sup>[16]</sup>、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ <sup>[30]</sup>等强还原物质. 采用强还原物质, 必然会在玻璃基质内引入 Sb、Sn 等杂质离子, 这些杂质离子将对闪烁离子的晶场产生非常复杂的影响, 可能会降低玻璃闪烁材料的能量转移效率, 进而降低材料的光产额与中子探测效率. 如何减小杂质离子对于玻璃闪烁材料各项性能的影响, 还亟待展开较为系统的研究.

从中子捕获、能量转移的角度来说, 玻璃基质内较高 Li、Ce 浓度对于产物粒子向闪烁中心离子的

能量转移有利. 但基质内过高含量的  $\text{Li}^+$  会增加  $\text{Ce}$  离子向  $\text{Ce}^{3+}$  的转化难度, 且伴随高含量  $\text{Li}^+$  会出现非桥氧形成的能量捕获中心, 这些会影响能量的转移与闪烁光的发出; 基质内  $\text{Ce}^{4+}$  含量过高, 将会产生闪烁光输出的浓度淬灭效应<sup>[31]</sup>. 可见, 玻璃基质  $\text{Li}$ 、 $\text{Ce}$  含量均存在一个最佳的浓度范围<sup>[17,31]</sup>. PNNL 实验室 Craig 等<sup>[32]</sup>研究认为: 在锂硅酸盐玻璃体系内引入  $\text{Al}^{3+}$  能平衡碱金属的电荷, 并且作为四配位共价离子加入硅酸盐网络, 降低非桥氧的浓度, 从而提高闪烁玻璃的光输出. 从玻璃熔体制备的角度来看, 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有利于促进玻璃的熔制过程.

SUN 等<sup>[28]</sup>研究了  $\text{CeO}_2$  浓度对于  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  共掺杂硅酸盐玻璃闪烁性质的影响. XPS 结果显示,  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  离子共存于该硅酸盐玻璃中, 在紫外线激发下存在从  $\text{Ce}^{3+}$  到  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量转移过程; 在 X 射线激发下  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发射强度随  $\text{CeO}_2$  含量增大而急剧降低. 分析认为, 在玻璃基质内形成  $\text{Ce}$  离子相关的能量捕获中心, 在 X 射线激发下与  $\text{Tb}^{3+}$  离子竞争能量载体电子, 引起  $\text{Tb}^{3+}$  发光额降低.

## 2.2 含 $^6\text{Li}$ 磷酸盐玻璃

相关研究指出, 在  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{LAS})$  微晶玻璃的制备过程中,  $\text{Li}_2\text{O}$  的加入量一般为 3wt%~6wt%, 是为了降低玻璃的粘度从而提高玻璃的成型性能. 但当  $\text{Li}_2\text{O}$  加入量超过 6wt% 时, 可能会导致玻璃的析晶能力过高、稳定性下降<sup>[33]</sup>. 类似地, 在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂锂硅酸盐玻璃材料中也存在这样的问题, 研究发现,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂含  $^6\text{Li}$  硅酸盐玻璃内锂氧化物的含量受到极大的限制, 往往低于 3wt%; 较高浓度锂氧化物下易引起玻璃基质内相分离, 导致玻璃透明度降低<sup>[30]</sup>. 并且, 在锂硅酸盐玻璃基质还存在  $\text{Ce}^{3+}$  氧化的问题, 所生成的高价态的  $\text{Ce}^{4+}$  离子的自吸收将导致光产额的急剧降低, 这极大地制约了锂硅酸盐玻璃的中子探测效率. 锂硅酸盐玻璃纤维的制备, 必须是通过快速淬火双坩埚拉制方法来完成, 这种方法相对昂贵, 不适合大规模的商业生产<sup>[30]</sup>.

基于此, 近年来有多个研究小组开发了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的含  $^6\text{Li}$  磷酸盐玻璃闪烁材料. Aitken 等<sup>[30]</sup>采用  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  为原料, 以少量的  $\text{SnO}$  或  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  为还原剂, 在  $1450^\circ\text{C}$  恒温 2~3 h 烧结得到了适合于中子探测的磷酸盐玻璃材料, 该材料含有的  $^6\text{Li}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  的含量比相应的锂硅酸盐玻璃高, 显著地提高了发射光谱强度(如图 2 所示)与中子探测效率, 且不存在锂铝硅玻璃的相分离、透明度降低及玻璃熔体降温过程中出现的结晶化问题. 相对于锂硅酸盐玻璃, 磷酸盐玻璃中  $\text{Ce}^{3+}$  吸收边向短波段

方向偏移, 在可见光范围提供了较高的透过率.

Neal 等<sup>[13]</sup>采用高温流体生长的方法制备了一系列通式为  $(\text{A},\text{B})_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}$  (其中 A、B 为碱金属元素) 的铈掺杂含稀土离子碱金属磷酸盐, 并检测了该材料在离子辐照下的光输出(发射光波长 390~430 nm)、闪烁光衰减时间(25~40 ns)等性能. 该体系材料最大的特点在于比较容易实现基质内碱金属离子的互换(例如  $\text{K}_2\text{CsLu}(\text{PO}_4)_2$  与  $\text{CsLi}_2\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ ), 这使其成为研究基质组成对于闪烁效率与闪烁机理影响的最理想系统. 他们进一步的研究方向为: 含有不同锂离子浓度的碱金属与铈、钕混合双磷酸盐的合成以及其在热中子激发下的光输出与脉冲高度谱的检测.

He 等<sup>[14]</sup>以  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  作为原料, 采用高温熔融法制备了  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  共掺杂的磷酸盐玻璃材料, 并检测了其在荧光、X 射线激发下的透射、激发与发射光谱等光学性质. 发射光谱检测结果如图 3 所示, 该磷酸盐玻璃具有高的宽带吸收特征,  $\text{Tb}^{3+}$  在 542 nm 处的发射强度随  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  浓度增大而增大,  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  离子在玻璃基质内的最佳浓度分别为 2mol%、10mol%, 该磷酸盐玻璃可望用于静态 X 射线成像研究.

## 2.3 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂含 $^6\text{Li}$ 氟氧玻璃

近期, 日本大阪大学激光工程研究所等单位联合开展了面向于聚变工程、散射中子诊断等应用方向的  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂含  $^6\text{Li}$  氟氧玻璃材料制备与性能检测研究<sup>[34-36]</sup>.

Arikawa 等<sup>[34]</sup>制备了用于散射中子诊断、组成为  $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3-80\text{LiF}+3\text{PrF}_3$  (20、80、3 为摩尔比, 下同) 氟氧玻璃, 如图 4 所示. 采用富含 95.5%  $^6\text{Li}$  的  $\text{LiF}$  作为原料引入  $^6\text{Li}$ ; 制备方法为传统的熔融-淬火法: 在氮气气氛无定形石墨坩埚内  $1100^\circ\text{C}$  熔融, 然

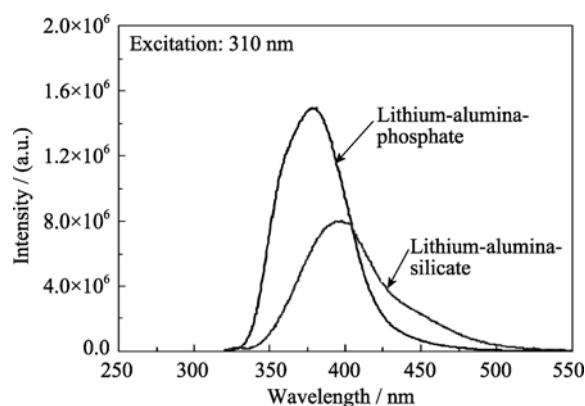


图 2 锂硅酸盐玻璃、锂磷酸盐玻璃发射光谱对比<sup>[30]</sup>

Fig. 2 Comparison between emission spectra of lithium silicate and lithium phosphate<sup>[30]</sup>

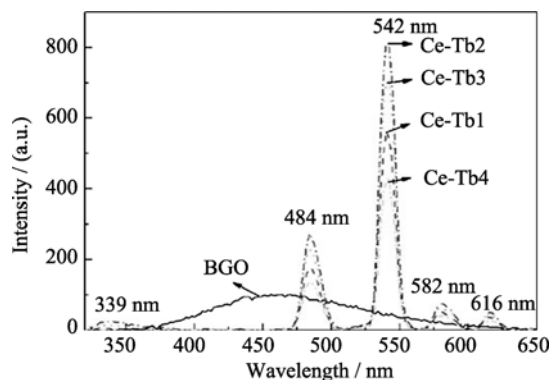


图 3 不同  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  比 Ce-Tb 共掺杂玻璃样品的发射光谱与  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  晶体在 X 射线激发下的发射光谱<sup>[14]</sup>

Fig. 3 Emission spectra of Ce-Tb glass samples doped with different ratios of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  and emission spectra of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal excited with X-ray<sup>[14]</sup>

后冷却至  $400^\circ\text{C}$ , 随后在临近玻璃化转变温度退火处理. 该玻璃在不同的粒子、光子激发作用下的闪烁光衰减曲线如图 5 所示.

Arikawa 等<sup>[35]</sup>进一步开展了  $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}+3\text{PrF}_3$  玻璃材料对于聚变高密度等离子体环境中能量约为  $0.27\text{ MeV}$  的低能散射中子的探测研究. 在飞行时间法实验中, 为了实现对于散射中子与  $2.45\text{ MeV}$  初级中子、X 射线之间的甄别, 就要求闪烁材料具有足够快的响应时间, 要求其衰减时间小于  $20\text{ ns}$ . 前面提到过, 传统的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂锂硅酸盐玻璃闪烁体, 衰减时间约为  $70\text{ ns}$ , 且具有明显的几百纳秒的辉光, 其很难诊断散射中子, 而采用  $\text{Pr}^{3+}$  替代  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 其发出的闪烁光位于深紫外区( $\sim 270\text{ nm}$  处), 具有更短的衰减时间(如图 5 所示,  $\leq 20\text{ ns}$ ), 恰恰能满足这一特殊要求.

Fukabori 等<sup>[36]</sup>检测了  $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}:3\%\text{Pr}$  氟氧玻璃的吸收系数与折射率, 如图 6 所示. 可见

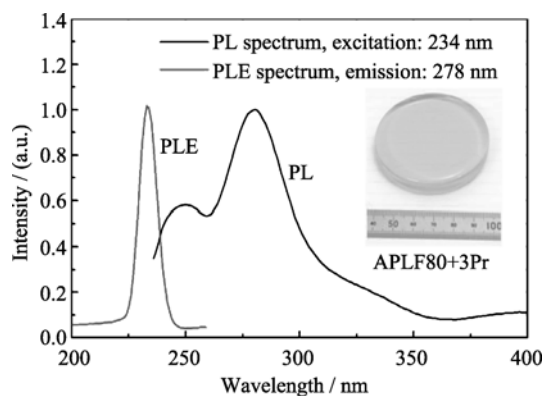


图 4 APLF80+3Pr 玻璃的 Photoluminescence (PL) 与 Photoluminescence excitation (PLE 光谱)<sup>[34]</sup>

Fig. 4 PL and PLE spectra of the APLF80+3Pr<sup>[34]</sup>  
The PL peak is observed at  $279\text{ nm}$  while the PLE maximum occurs at  $234\text{ nm}$ . The photograph shows the glass scintillator sample ( $\phi 6\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ )

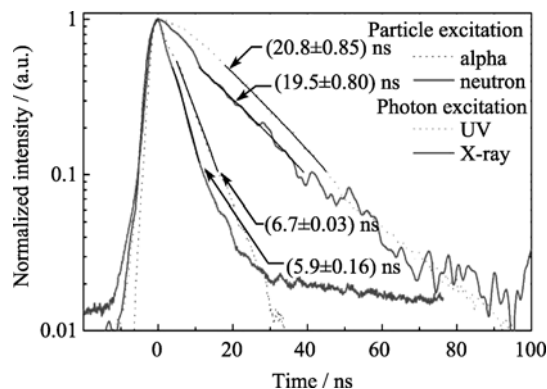


图 5 APLF+3Pr 玻璃在  $\alpha$ 、n、X 射线及紫外脉冲激发下的荧光寿命<sup>[34]</sup>

Fig. 5 The APLF+3Pr luminescence lifetime for alpha, neutron, X-ray, and UV pulse excitation<sup>[34]</sup>

The lifetime varies from  $20\text{ ns}$  to under  $7\text{ ns}$ , depending on excitation source. This variation in the sample's decay time for different excitation energies suggests its capability to be used as detector in laser fusion time-of-flight experiments

$420\sim 500\text{ nm}$ 、 $590\text{ nm}$  附近强的吸收峰对应于  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $4f\text{-}4f$  跃迁, 超过  $230\text{ nm}$  波长范围吸收曲线的背底为  $0.5\sim 1\text{ cm}^{-1}$ . 由于 Pr 粒子吸收的贡献, 反射率减小, 若不考虑对应于  $\text{Pr}^{3+}$  离子吸收峰的区间, 该材料在  $300\text{ nm}$  以上波长范围的折射率约为  $1.55\sim 1.6$ .

Murata 等<sup>[37]</sup>比较了  $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}+3\text{PrF}_3$  玻璃与  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-PO}_{2.5}$  材料的(BCA-20cat%P、BCA-5cat%P)真空紫外线-紫外线(VUV-UV)透过率, 以及其与 KG2 玻璃的光致发光光谱, 如图 7 和 8 所示.

可见,  $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}+3\text{PrF}_3$  玻璃对于波长低至  $160\text{ nm}$  的深紫外线是透明的, 很适合  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂发射紫外线的基质玻璃. 相对于传统的  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂锂硅酸盐玻璃, 采用  $\text{Pr}^{3+}$  替代  $\text{Ce}^{3+}$  离子, 是由于  $\text{Pr}^{3+}$  发出的闪烁光位于深紫外区( $\sim 270\text{ nm}$  处), 具有更短的衰减时间(对于  $0.28\text{ MeV}$  快中子, 衰减时间为  $6\text{ ns}$ )<sup>[37]</sup>;

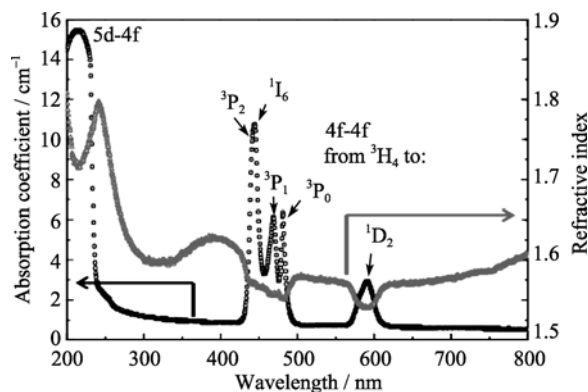


图 6 Pr 掺杂含 Li 玻璃的吸收系数与折射率<sup>[36]</sup>

Fig. 6 Absorption coefficient and refractive index of Pr-doped Li-glass<sup>[36]</sup>



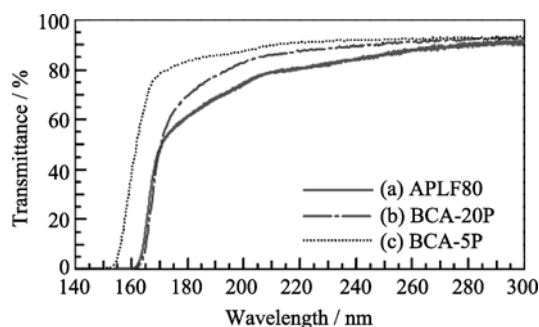


图 7 APLF80、BCA-20P 及 BCA-5P 玻璃的真空紫外-紫外透射光谱<sup>[37]</sup>

Fig. 7 VUV-UV transmission spectra of (a) APLF80, (b) BCA-20P and (c) BCA-5P glasses<sup>[37]</sup>

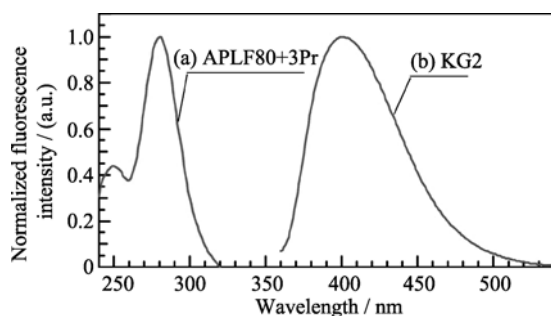


图 8 APLF 3Pr 玻璃在 234 nm、KG2 在 345 nm 光激发下光致发光光谱<sup>[37]</sup>

Fig. 8 Photoluminescence spectra of (a) APLF-3Pr glass excited at 234 nm and (b) KG2 excited at 345 nm<sup>[37]</sup>

以含  $^6\text{Li}$  氟氧玻璃作为基体,使玻璃基质具有更高的  $^6\text{Li}$  密度与紫外光透过率;相对于多组分的氧化物玻璃,氟氧玻璃具有较大的光学带隙<sup>[38-39]</sup>,而加入金属磷酸盐是为了提高氟化物玻璃的形成能力与

化学稳定性<sup>[40]</sup>.

## 2.4 其它玻璃闪烁材料

与元素  $^6\text{Li}$  相比,  $^{10}\text{B}$  的热中子吸收截面更大,且  $^{10}\text{B}$  更容易促进高粘度氧化物熔体向玻璃态的转变. Ishii 等<sup>[8,29]</sup>制备了铈掺杂的  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O: CeO}_2$  玻璃闪烁材料,并检测了其在紫外光激发下的透射与发射光谱、 $\alpha$  粒子、中子辐射下的闪烁光产额与衰减时间等性能. 研究结果表明,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O: CeO}_2$  系玻璃的光产额随  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  浓度的增大而增大,该玻璃的闪烁光衰减时间为 30~45 ns,随组成变化而变化. 尽管在中子辐照下,它的光产额仅为传统锂硅酸盐玻璃的 9.2%,但其低密度、高中子吸收截面及短的衰减时间的特点使得这种新型的硼基玻璃闪烁材料仍然具备一定的应用前景.

在玻璃基质内引入对快中子吸收截面较大的同位素,如  $^{155}\text{Gd}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  等,这样的玻璃闪烁材料可直接探测核素裂变发出的中子信号,同时可以避免慢中子、超热中子及热中子等对输出信号的干扰. 美国 PNNL 实验室 Haas 等<sup>[41]</sup>研制了用于快中子探测含铀系离子的玻璃闪烁体. 所制备的含有 10wt%  $^{232}\text{Th}$ 、掺有四种稀土离子  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  的硅玻璃丸如图 9 所示,可见,在紫外线激发下,部分硅玻璃丸发出明亮的粉红色荧光. 相关的  $^{252}\text{Cf}$  中子源的探测结果表明,该玻璃闪烁材料还没有实现快中子与热中子、高强度  $\gamma$  射线之间的分辨,进一步的工作将围绕玻璃化学制备方法及其脉冲形状分析技术用于分辨临界裂变事件与热中子、 $\gamma$  射线事件的甄别研究.



图 9 PNNL PNNL 稀土离子激活的钍玻璃闪烁丸(a)及其在紫外激发下的荧光(b)<sup>[41]</sup>

Fig. 9 Rare-earth activated, thoriated glass scintillator buttons fabricated at PNNL (a) and evidence of fluorescence under UV stimulation (b)<sup>[41]</sup>

### 3 展望

随着中子探测技术在核反应堆、辐射防护、油井勘探、宇宙射线检测、特殊核材监测等领域的广泛应用, 对中子探测材料的各项性能, 包括中子探测效率、能量分辨率、位置分辨率、中子/ $\gamma$  射线分辨能力等必将提出更加苛刻的要求. 新一代高通量、高精度散裂中子源的建立又从客观条件上为中子探测技术的迅速向前发展提供了最佳的研究平台. 玻璃闪烁材料表现出的成分易于调整、组织均匀性好、各向同性、制备相对容易、可浇注成各种形状、易于实现大批量、大尺寸工业化生产的特点, 使其成为最有希望实现多领域、大面积应用的候选材料. 而对玻璃闪烁材料的研究应集中解决以下几个方面的问题: 从玻璃闪烁材料的组分设计与制备工艺出发, 实现玻璃基质内中子吸收核素(如  $^6\text{Li}$ 、 $^{10}\text{B}$ )、闪烁离子(如  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ )等的含量、分布优化; 改变闪烁离子的晶场环境, 减少基质内气孔、阴离子空位、非桥氧等能量湮灭中心浓度, 实现中子捕获反应产物粒子向闪烁离子能量转移效率的提高, 进一步提高玻璃闪烁材料的光产额与中子探测效率; 解决玻璃闪烁材料耐高能射线、粒子辐照能力差的问题, 提高其应用中的稳定性; 深入地开展玻璃基质内中子的输运与捕获、能量的转移与湮灭、闪烁光的传导机制等基础性研究.

### 参考文献:

- [1] van Carel W E Eijk. Inorganic scintillators for thermal neutron detection. *Radiation Measurement*, 2004, **38**(4/5/6): 337–342.
- [2] 汲长松. 中子探测实验方法. 北京, 原子能出版社, 1998.
- [3] Eijk C W E V. Inorganic scintillator development. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2001, **460**(1): 1–14.
- [4] Kojima T, Katagiri M, Tsutsui N, *et al.* Neutron scintillators with high detection efficiency. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, **529**(1/2/3): 325–328.
- [5] Shiran N, Voronova V. Luminescence of oxygen and magnesium containing  $\text{LiBaF}_3$  crystals. *Journal of Luminescence*, 2000, **87-89**: 561–563.
- [6] van Eijk C W E, Bessière A, Dorenbos P. Inorganic thermal-neutron scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, **529**(1/2/3): 260–267.
- [7] Ishii M, Kuwano Y, Asai T, *et al.* Growth of Cu-doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystals by vertical bridgman method and their characterization. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **257**(1/2): 169–176.
- [8] Ishii M, Kuwano Y, Asai S, *et al.* Luminescence of doped lithium tetraborate single crystals and glass. *Radiation Measurements*, 2004, **38**(4/5/6): 571–574.
- [9] Ignatovych M, Holovey V, Wat Terich A, *et al.* UV and electron radiation induced luminescence of Cu- and Eu- doped lithium tetraborates. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **67**(3/4): 587–591.
- [10] Sidorenko Andrei V, Bos Adrie J J, Dorenbos Pieter, *et al.* Storage effect in  $\text{LiRESiO}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{RE}=\text{Y}, \text{Lu}$  phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2005, **537**(1/2): 81–85.
- [11] Zhang Y, Chen X L, Liang J K, *et al.* Phase relations of the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  and the structure of a new ternary compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **348**(1/2): 314–318.
- [12] ZHU Yong-chang, GAO Si-jian, TENG Wei-feng, *et al.* Luminescence and nuclear physics properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_6\text{-Al-Si}$  glass scintillator. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, **29**(Suppl. 1): 353–356.
- [13] Neal John S, Boatner Lynn A, Spurrierb Merry, *et al.* Cerium-doped mixed-alkali rare-earth double-phosphate scintillators for thermal neutron detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2007, **579**(1): 19–22.
- [14] He Dongbing, Yua Chunlei, Cheng Jimeng, *et al.* Effect of  $\text{Tb}^{3+}$  concentration and sensitization of  $\text{Ce}^{3+}$  on luminescence properties of terbium doped phosphate scintillating glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(5): 1906–1909.
- [15] Zuo Cheng-gang, Lu An-xian, Zhu Li-gang. Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  ions in lithium-barium-aluminosilicate oxyfluoride glasses. *Materials Science and Engineering B*, 2010, **175**(1): 229–232.
- [16] Ginther R J, Schulmian J H. Glass scintillators. *Ire Transactions on Nuclear Scienvce*, 1958, **15**: 92–95.
- [17] Bollinger L M, Thomas G E, Ginther R J. Neutron detection with glass scintillators. *Nuclear Instruments and Methods*, 1962, **17**(1): 97–116.
- [18] Spowart A R. Neutron scintillating glasses: Part I: Activation by external hared particles and thermal neutrons. *Nuclear Instruments and Methods*, 1976, **135**(3): 441–453.
- [19] Spowart A R. Neutron scintillating glasses: Part II: The effects of temperature on pulse height and conductivity. *Nuclear Instruments and Methods*, 1977, **140**(1): 19–28.
- [20] Fairley E J, Spowart A R. Neutron scintillating glasses part III pulse decay time measurements at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods*, 1978, **150**(2): 159–163.
- [21] Ban G, Bodek K, Lefort T, *et al.* UCN detection with  $^6\text{Li}$ -doped glass scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2009, **611**(2/3): 280–283.
- [22] Nagarkar Vivek V, Gaysinskiy Valeriy, Bell Zane, *et al.* A Neutron

- Imaging Detector from Bundled Lithium Silicate Glass Fibers. 2009 Nuclear Science Symposium, Orlando, FL, 2009: 1122–1125.
- [23] Seymour R S, Richardson B, Morichi M, *et al.* Scintillating-glass-fiber neutron sensors, their application and performance for plutonium detection and monitoring. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, **243(2)**: 387–388.
- [24] van Carel W E Eijk. Neutron PSDs for the next generation of spallation neutron sources. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, **477 (1/2/3)**: 383–390.
- [25] Sidorenko A V, Bos A J J, Dorenbos P, *et al.* Storage phosphors for thermal neutron detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, **486(1/2)**: 160–163.
- [26] van Carel W E Eijk. Inorganic scintillator development. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2001, **460(1)**: 1–14.
- [27] Spowart A R. Glass scintillators for pulsed neutron detection. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, **38-39**: 227–232.
- [28] SUN Xinyuan, GU Mu, ZHANG Min, *et al.* Influence of  $\text{CeO}_2$  on scintillating properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped silicate glasses. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28(3)**: 340–344.
- [29] Ishii M, Kuwanao Y, Asai T, *et al.* Boron based oxide scintillation glass for neutron detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2005, **537(1/2)**: 282–285.
- [30] Aitken Bruce Gardiner, Marjanovic Sasha. Phosphate Glasses Suitable for Neutron Detection and Fibers Utilizing such Glasses. U.S.A., G02B 6/00, US2010/0111487 A1. May 6, 2010.
- [31] Ji Chang-song. Glass scintillator. *Nuclear technology*, 1985(**5**): 1–6.
- [32] Craig R A, Bliss Mary. Predicted Performance of Neutron Spectrometers Using Scintillating Fibers, PNNL-13111.
- [33] HOLLAND Wolfram, BEALL George. Glass Ceramic Technology, 2nd Ed.. Westerville: The American Ceramic Society, 2002: 22–25.
- [34] Arikawa Yasunobu, Yamanoi Kohei, Nakazato Tomoharu, *et al.*  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluoro-oxide lithium glass as scintillator for nuclear fusion diagnostics. *Review of Scientific Instruments*, 2009, **80(11)**: 113504–1–4.
- [35] Arikawa Yasunobu, Yamanoi Kohei, Nakazato Tomoharu, *et al.* Custom-designed scintillator for laser fusion diagnostics  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluoro-phosphate lithium glass scintillator. *Optical Materials*, 2010, **32(10)**: 1393–1396.
- [36] Fukabori Akihiro, Yanagida Takayuki, Chani Valery, *et al.* Optical and scintillation properties of Pr-doped Li-glass for neutron detection in inertial confinement fusion process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **35(3)**: 910–914.
- [37] Murata Takahiro, Fujino Shigeru, Yoshida Hideki, *et al.* Custom-designed fast-response praseodymium-doped lithium 6 fluoro-oxide glass scintillator with enhanced cross-section for scattered neutron originated from inertial confinement fusion. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, **57(3)**: 1426–1429.
- [38] Ehrt Doris, Carl Matthias, Kittel Thomas, *et al.* High-performance glass for the deep ultraviolet range. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **177(2)**: 405–419.
- [39] Mito Takayuki, Fujino Shigeru, Takebe Hiromichi, *et al.* Refractive index and material dispersions of multi-component oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **210(2/3)**: 155–162.
- [40] Rigout N, Adam J L, Lucas J. Chemical and physical compatibilities of fluoride and fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **184**: 319–323.
- [41] Haas Derek A, Bliss Mary, Bowyer Sonya M, *et al.* Actinide-loaded glass scintillators for fast neutron detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2010, **652(1)**: 421–423.