

填充 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的有机-无机复合 闪烁体制备与表征

周琦^{1,2}, 李翔², 张开辉^{1,2}, 王泽亮³, 邓明雪²,
贾文宝³, 王珂¹, 陈俊锋^{1,2}

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 功能晶体与器件全国重点实验室, 上海 201899; 3. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要: 热中子技术在核物理、核安全、核能开发、工业无损检测及国土安全等各个领域应用广泛, 亟需发展高效的热中子探测闪烁体。已商业化的许多热中子探测闪烁体, 在性能和生产成本方面仍面临诸多发展挑战。由于有机-无机复合闪烁体具有制备简易、成本低廉、组分组合灵活等突出优势, 近期受到越来越多的关注。本研究通过将固相合成的 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体, 以质量分数 0~20% 的含量均匀分散在有机聚苯乙烯基体中, 成功制备出一系列热中子敏感的有机-无机复合闪烁体, 分析了合成的 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的 X 射线衍射图谱、扫描电子显微镜形貌和元素分布, 评价了该系列有机-无机复合闪烁体的辐射发光和光学透射特性。采用锯差法和脉冲形状甄别技术, 较为系统地评价了填充天然丰度 Li 的 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 和 ^6Li 富集度为 95% 的 $^6\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体复合闪烁体的热中子探测性能。与填充 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体相比, 填充 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的复合闪烁体具有更好的光透过性能和更高的辐射发光强度。随着 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体填充量的增加, 复合闪烁体的辐射发光强度逐渐升高。增大 ^6Li 丰度能有效提高热中子探测效率, 复合闪烁体的热中子/伽马甄别品质因子可达到 2.64。作为一种具有较好应用潜力的新型闪烁体, 填充 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的复合闪烁体具有较为优异的热中子探测效率和热中子/伽马甄别能力。

关键词: 复合闪烁体; 热中子探测; $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$; 共晶; 甄别

中图分类号: TL812 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0201-07

Organic-Inorganic Composite Scintillators Loaded with $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ Eutectic Powder: Preparation and Characterization

ZHOU Qi^{1,2}, LI Xiang², ZHANG Kaihui^{1,2}, WANG Zeliang³, DENG Mingxue²,
JIA Wenbao³, WANG Ke¹, CHEN Junfeng^{1,2}

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. State Key Laboratory of Functional Crystals and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 3. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Thermal neutron technology is widely applied in many fields, such as homeland security, nuclear

收稿日期: 2025-04-18; 收到修改稿日期: 2025-05-23; 网络出版日期: 2025-07-16

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA25030600); 国家重点研发计划(2022YFB3503902); 强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室开放课题(SKLIPIR1714)

Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA25030600); National Key R&D Program of China (2022YFB3503902); Opening Program of State Key Lab of Intense Pulsed Radiation Simulation and Effect (SKLIPIR1714)

作者简介: 周琦(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: zqis97@163.com

ZHOU Qi (2000-), male, Master candidate. E-mail: zqis97@163.com

通信作者: 陈俊锋, 研究员. E-mail: jfchen@mail.sic.ac.cn; 王珂, 副教授. E-mail: wangk2017@usst.edu.cn

CHEN Junfeng, professor. E-mail: jfchen@mail.sic.ac.cn; WANG Ke, associate professor. E-mail: wangk2017@usst.edu.cn

non-proliferation, nuclear energy development, industrial nondestructive testing, and nuclear physics research. However, existing commercially available thermal neutron detection materials currently still face many developmental challenges in terms of detection performance and manufacturing costs. In this study, a series of organic-inorganic composite scintillators sensitive to thermal neutrons was prepared *via* solid-state reaction by uniformly dispersing 0–20% (in mass) of LiF-CaF₂:Eu eutectic powder in organic polystyrene matrixes. X-ray diffraction patterns, scanning electron microscope morphologies, and elemental distributions of the synthesized LiF-CaF₂:Eu eutectic powder were analyzed. The radioluminescence and optical transmittance of the prepared composite scintillators were evaluated, and comparisons were made between LiF-CaF₂:Eu eutectic powder and LiF-CaF₂:Eu mixed powder as inorganic additives. Using cadmium difference method and pulse shape discrimination technologies, the thermal neutron detection performance of composite scintillators loaded with LiF-CaF₂:Eu (natural Li abundance) and ⁶LiF-CaF₂:Eu (95% enriched ⁶Li) eutectic powder was systematically investigated. Compared to composites filled with LiF-CaF₂:Eu mixed powder, those filled with LiF-CaF₂:Eu eutectic powder exhibited better optical transmittance and higher radioluminescence intensity, which increased with the addition of more eutectic powder. Increasing the abundance of ⁶Li can effectively improve thermal neutron detection efficiency, and figure of merit for thermal neutron/gamma discrimination in composite scintillators can reach 2.64. As a promising novel scintillator for thermal neutron detection, the composite scintillators loaded with LiF-CaF₂:Eu eutectic powder show excellent thermal neutron detection and thermal neutron/gamma discrimination.

Key words: composite scintillator; thermal neutron detection; LiF-CaF₂:Eu; eutectic; discrimination

热中子技术在核物理、核安全、核能开发、工业无损检测及国土安全等各个领域应用广泛,亟需发展高效的热中子探测材料^[1-2]。热中子探测主要采用核反应法,依赖于热中子与一些同位素,如 ³He、⁶Li 和 ¹⁰B 等的核反应^[3],通过探测核反应产生的次级带电粒子实现热中子信号转换^[4]。其中, ³He 气体探测器面临着全球 ³He 气体供应短缺和成本飙升的问题,亟需寻找非 ³He 的合适替代品^[5]。锂(Li)基热中子闪烁体的热中子俘获截面相对较高($\sigma=940$ barn, $1\text{ barn}=10^{-28}\text{ m}^2$),且 ⁶Li 同位素与热中子相互作用后,可产生比 ¹⁰B 反应能量更高的次级带电粒子(4.78 MeV),因此备受关注。

一些常用的 Li 基热中子探测闪烁体有 ⁶LiI:Eu 单晶^[6]、Cs₂LiYCl₆:Ce 单晶^[7-8]和 Cs₂LaLiBr₆:Ce 单晶^[9-10]、⁶Li 玻璃和 ⁶LiF/ZnS:Ag 混合粉体等。其中单晶闪烁体具有透光性好、光输出高、中子/伽马(n/γ)甄别能力强等突出优点,但存在制备工艺复杂、易潮解、原材料和生长成本高昂等问题;⁶Li 玻璃制造成本低,但存在光输出低、n/γ 甄别能力弱等瓶颈;⁶LiF/ZnS:Ag 混合粉体具有成本低、光输出高、使用方便等优势,是最常用的热中子探测闪烁体^[11-13],其中 ⁶LiF 是热中子吸收体,而 ZnS:Ag 则作为闪烁发光体。由于 ⁶LiF 和 ZnS:Ag 两者的折射率差异大,使得混合后粉体的透明性较差,只能以薄膜形式涂

覆,热中子探测效率较低,且很难通过增加闪烁体涂覆厚度来提高热中子探测效率。

2020 年,日本奈良先端科学技术所的 Watanabe 等^[14]尝试采用与 LiF 折射率($n=1.40$)较为接近的 CaF₂:Eu 粉体($n=1.44$)替代 ZnS:Ag 作为闪烁发光体,将 80%(摩尔百分数)的 LiF 粉体和 20%(摩尔百分数)的 CaF₂:Eu 粉体混合,而后加入一定量的液体玻璃树脂,消除 LiF/CaF₂:Eu 混合粉体之间存在的空气间隙,制备了混合粉体复合闪烁体。LiF 和 CaF₂:Eu 在 CaF₂:Eu 发光峰值处具有相近的折射率,混合后的 LiF/CaF₂:Eu 粉体可能具有比 ⁶LiF/ZnS:Ag 粉体更好的光学透过性,使得闪烁光更容易从混合粉体中透射出来,进而可以通过增加闪烁体厚度,实现更高的热中子探测效率。但由于 LiF/CaF₂:Eu 粉体是机械混合物,作为吸收热中子的 LiF 颗粒和作为闪烁体的 CaF₂:Eu 颗粒彼此分离,颗粒的间隙较大,而 LiF 中 ⁶Li 俘获热中子后,仅会产生射程几十微米的 α 粒子,如果 LiF 和 CaF₂:Eu 间距较大, α 粒子的能量很难从 LiF 传递给 CaF₂:Eu 颗粒,仅在 LiF 和 CaF₂:Eu 直接相邻的区域,才能进行较为有效的能量传递,导致低的光输出和探测效率。

采用固态烧结法^[15]、坩埚下降法^[16]和液相固结法^[17]可以获取共晶结构的 LiF-CaF₂:Eu 化合物,这种化合物中 LiF 相和 CaF₂:Eu 相的间距(<5 μm)较小,

远小于 α 粒子的射程, 使得与 LiF 相发生核反应产生的 α 粒子能量能较为高效地转移给 CaF₂:Eu 相, 而后再将 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体填充于折射率较匹配的有机基体中, 有望获取大面积、高热中子探测效率、强发光的有机-无机复合闪烁体。

基于以上考虑, 本研究尝试将无机 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体以一定质量比均匀填充到聚苯乙烯有机基质中, 制备出透明度改善的有机-无机复合闪烁体。作为比较, 将 LiF 粉体和 CaF₂:Eu 粉体混合后, 以同样的质量比填充到聚苯乙烯基质中, 制备出 LiF/CaF₂:Eu 混合粉体填充的有机-无机复合闪烁体。比较 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体与 LiF/CaF₂:Eu 混合粉体作为无机填充物的差异, 并表征基于 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体填充的复合闪烁体的发光、透光和热中子探测性能。

1 实验方法

1.1 填充共晶粉末的复合闪烁体制备

实验采用的原料为 LiF ($\geq 99.99\%$)、CaF₂ ($\geq 99.99\%$)、EuF₃ ($\geq 99.99\%$)、苯乙烯 ($\geq 99\%$)、偶氮二异丁腈 (99%)、⁶LiF (丰度 95%)。将 LiF 和 CaF₂ 粉体以 4:1 的摩尔比混合, 并根据 0.05% 的 EuF₃/CaF₂ 摩尔比加入 EuF₃ 并均匀混合, 而后在还原气氛中进行固态烧结, 获取天然 Li 丰度的 LiF-CaF₂:Eu 和 ⁶Li 富集度为 95% 的 LiF-CaF₂:Eu 的共晶块体。

将得到的 LiF-CaF₂:Eu 和 ⁶LiF-CaF₂:Eu 共晶块体置于玛瑙研钵中研磨成粉体, 随后使用 200 目 (74 μm) 的尼龙筛过筛, 以确保粒度相对均匀。采用分散脱泡和分步固化工艺^[18], 将过筛后的共晶粉体与苯乙烯单体混合均匀, 经过预固化和最终固化后得到填充 LiF-CaF₂:Eu 和 ⁶LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体的有机-无机复合闪烁体。作为比较, 将 LiF/CaF₂:Eu 直接机械混合后的粉体以同样的质量比填充到聚苯乙烯基体中, 制备出填充 LiF/CaF₂:Eu 混合粉体的复合闪烁体。在本研究中, 为简便起见, 将填充 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体、⁶LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体和 LiF/CaF₂:Eu 混合粉体的复合闪烁体, 分别用 LiF-CaF₂、⁶LiF-CaF₂ 和 LiF/CaF₂ 表示。

1.2 性能表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 表征 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末的物相。采用 Magellan 400 型扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 分析 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉

体的形貌和元素分布。采用 Renishaw in Via 型拉曼光谱仪分析样品有机物的振动模式。采用 Perkin Elmer Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计测试光学透过谱。采用 Edinburg Instrument FLS920 型稳态-瞬态荧光光谱仪, 在 Amptek Mini-X-OEM 型 X 射线源激发下获取 X 射线激发发光 (X-ray excited luminescence, XEL) 光谱。

采用如图 1 所示的热中子响应实验装置, 进行复合闪烁体热中子探测性能评价。装置包括中子源、探测单元和信号处理单元三个部分, 采用高密度聚乙烯 (High-density polyethylene, HDPE) 慢化 ²⁴¹Am-Be 中子源 (原子高科), 其平均中子能量为 4.2 MeV, γ 射线能量为 4.44 MeV^[19]。将加工好的待测试样品, 通过道康宁 DC-200 硅油与滨松 R2059 型光电倍增管 (Photomultiplier, PMT) 的光窗耦合后, 在闪烁体非耦合面外部包裹一层光反射层, 并对样品和 PMT 进行避光处理, 而后使用 CAEN DT5730 型数字化仪采集多道能谱和脉冲形状甄别 (Pulse shape discrimination, PSD) 图谱。通过镉差法 (Cadmium difference method, CDM) 比较有无镉板阻隔的样品能谱, 确定样品的热中子响应谱峰及探测效率。

2 结果与讨论

2.1 结构、形貌和元素分析

图 2(a) 给出了 LiF-CaF₂:Eu 和 ⁶LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体样品的 XRD 图谱, 结果显示这两种样品中同时存在 LiF 和 CaF₂ 相的特征衍射峰, 证实成功制备了共晶样品。图 2(b) 为不同 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体填充量的复合闪烁体的拉曼图谱。其中, 2900 cm^{-1} 以上的高频区域通常与 C-H 拉伸振动有关, 3055 cm^{-1} 处的峰归属于苯环中 C-H 拉伸振动, 2900 和 2845 cm^{-1} 这两个峰对应聚苯乙烯分子中 C-H 拉伸振动^[20]。1600 和 1545 cm^{-1} 处的峰归属于苯环中 C=C 双键的伸缩振动, 是聚苯乙烯拉曼光谱的典型特征。

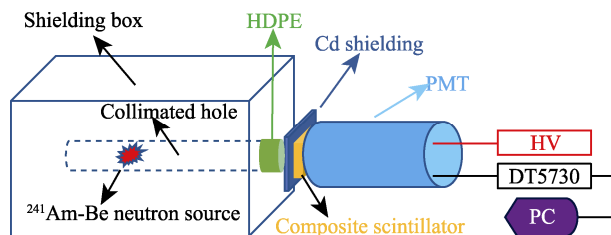


图1 热中子探测装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal neutron response measurement setup

1200 cm^{-1} 处的峰与苯环中 C-H 面外弯曲振动有关, 1031 和 1000 cm^{-1} 处的峰为苯环对称振动的拉曼特征峰。以上结果与聚苯乙烯具有相同特征, 且复合闪烁体的特征峰与纯聚苯乙烯塑料的特征峰重叠, 既无明显峰移, 也无新特征峰, $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体填充对苯乙烯的聚合过程无显著影响, 且未破坏聚苯乙烯的主体分子结构。

图 3(a)为 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 机械混合粉体的微观形貌, 图 3(b~d)为 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 机械混合粉体的元素分布图。图 3(d)中 Ca 元素分布不均匀, 且图 3(a)中 LiF 和 CaF_2 之间存在显著的两相隔离, 表明 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 机械混合粉体仅在宏观尺度上呈现两种粉体的物理非均匀混合。图 3(f)为 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的微观形貌, 图 3(g~i)为 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的元素分布图。 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体呈现有序的层状交替结构, 两相以约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 间隔的层状结构方式结合, 按照浅灰色和深灰色交错分布, 表现出典型的共晶特征, 这与已报道的共晶 LiF-CaF_2 结构相近^[15, 21]。

图 3(g~i)的元素分布图表明, 浅灰色区域含有 Ca 和 F, 而深灰色区域则仅含有 F。由于锂的特征 X 射线能量非常低(对应 K α 线能量约为 55 eV), 远低于常

规能谱仪(EDS)的有效检测范围, 推测深灰色区域为 LiF 相。图 3(i)中 Ca 元素的分布与图 3(f)中浅白色的条状纹相对应, 进一步说明浅白色部分主要为 CaF_2 。

图 3(e, j)为粒子能量传递示意图, 虽然 LiF 粉体和 $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ 粉体的折射率较为接近, 但是在 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体中, 两种粉体颗粒之间仍存在较大间距, 且存在明显的不均匀分布特征。当入射到 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体中的热中子被 LiF 粉体中的 ^6Li 同位素俘获后, 产生次级粒子(α 粒子), 其能量无法有效传递给发光的 $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ 单元。对于 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体而言, LiF 和 $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ 直接以微米尺度共晶结合, LiF 吸收中子后发出 α 粒子, 能够有效地将能量传递到发光单元 $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ 中。

为了分析复合闪烁体中 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体和 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体各组分的空间分布情况, 对 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体和 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体填充量均为 20%(质量分数)的复合闪烁体进行了 SEM-EDS 元素成像分析, 结果如图 4 所示。从图 4(g)中的红色菱形框区域可以观察到 F 元素, 而在图 4(h)的对应区域中未发现 Ca 元素, 推测该区域为 LiF 相。在图 4(g, h)白色菱形框区域能分别观

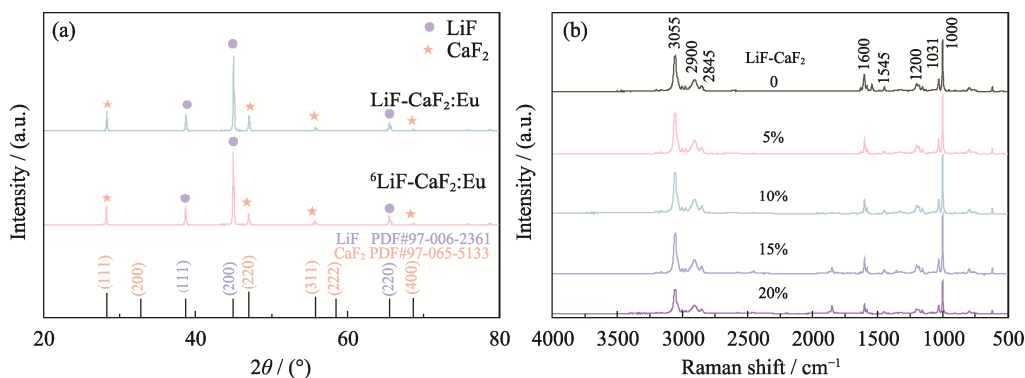


图 2 (a) $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 和 $^6\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的 XRD 图谱; (b) LiF-CaF_2 复合闪烁体的拉曼光谱

Fig. 2 (a) XRD patterns of $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ and $^6\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ eutectic powders; (b) Raman spectra of LiF-CaF_2 composite scintillators

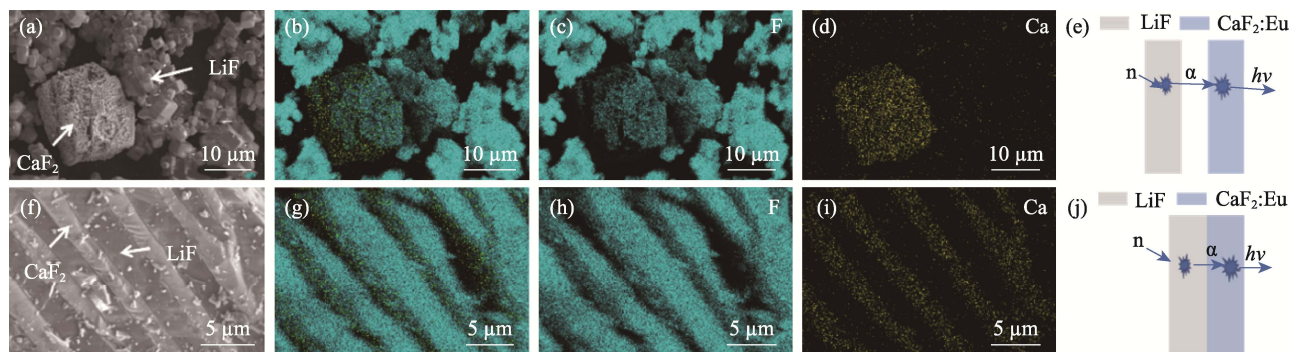


图 3 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体和 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体的 SEM 照片和元素分布图

Fig. 3 SEM images and elemental mappings of the synthesized $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ mixed powder and $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ eutectic powder

(a) SEM image and (b-d) EDS analyses of $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ mixed powder; (e) Schematic diagram of neutron detection

using $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ mixed powder; (f) SEM image and (g-i) EDS analyses of $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ eutectic powder;

(j) Schematic diagram of neutron detection using $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ eutectic powder. Colorful figures are available on website

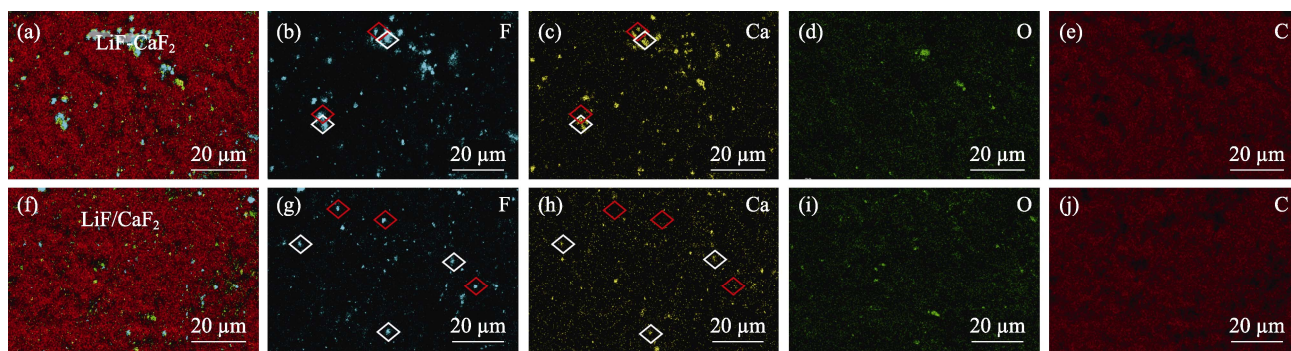


图4 (a~e) 20%(质量分数) $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体与(f~j) 20%(质量分数) $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体填充的复合闪烁体的 SEM-EDS 分析

Fig. 4 SEM-EDS analyses of composite scintillators loaded with (a-e) 20% (in mass) $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ eutectic powder and (f-j) 20% (in mass) $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ mixed powder

Colorful figures are available on website

察到 F 元素和 Ca 元素, 推测该区域主要为 CaF_2 相。这证实了机械混合粉体中的热中子转换器和闪烁发光中心会被塑料基质隔断。相比之下, $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体中的 LiF 相和 CaF_2 相在空间中分布更为紧密, 塑料基质未对它们形成空间阻隔。

2.2 光透过和辐射发光性能

闪烁体透过率是一个重要的性能参数, 反映了其对自身闪烁光的透明性。图 5(a) 为填充 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体和 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体的复合闪烁体的光学透过谱图, 其中无机粉体的填充量均为 20%(质量分数)。从图中可以看出, 在 400~800 nm 范围内, LiF-CaF_2 复合闪烁体的透过率约为 LiF/CaF_2

复合闪烁体的两倍。这是由于 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 混合粉体只是宏观上的颗粒接触, 颗粒之间存在界面反射, 且不同粉体之间的粒径差异也会影响闪烁光的传播路径, 这就使闪烁光光程大大增加, 散射效应显著增大, 从而降低样品的最终光透过。

从图 5(b) 的 XEL 光谱图中可以观察到, 20%(质量分数)共晶粉体填充复合闪烁体的发射峰位约在 420 nm 处, 源自 Eu^{2+} 的 $4f^65d-4f^7$ 跃迁发射, 且 LiF-CaF_2 复合闪烁体发光强度明显高于 LiF/CaF_2 复合闪烁体。 $\text{LiF-CaF}_2\text{:Eu}$ 共晶粉体和 $\text{LiF/CaF}_2\text{:Eu}$ 机械混合粉体的 XEL 与 $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ 有关, 与 LiF 无关, 但从图 5(a) 中可以看出, LiF-CaF_2 复合闪烁体透过率

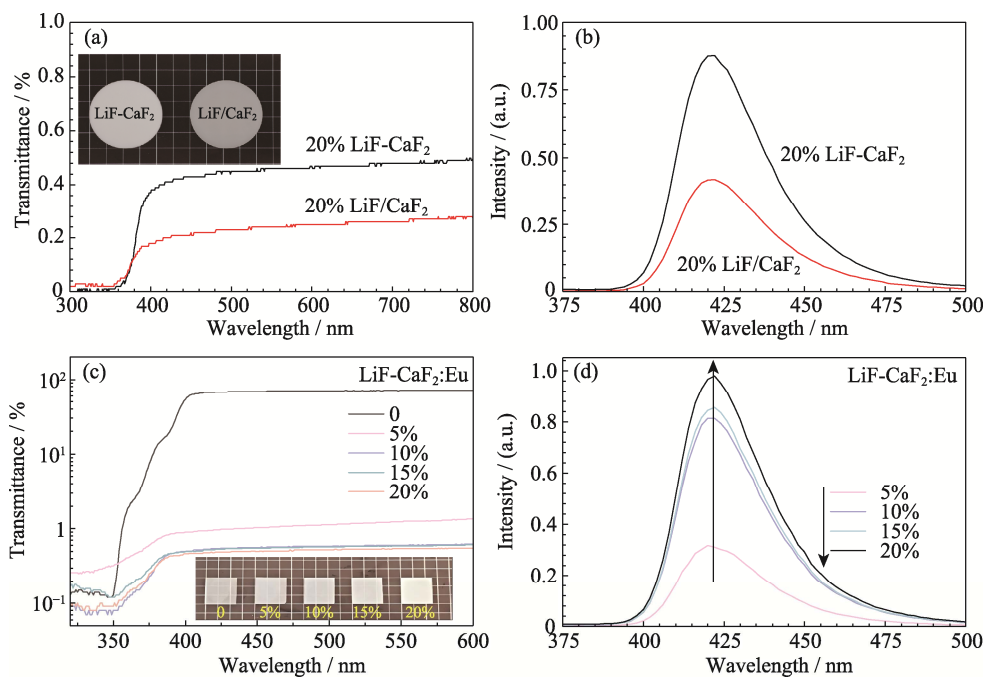


图5 LiF-CaF_2 和 LiF/CaF_2 复合闪烁体的光学透过谱图和 XEL 光谱图

Fig. 5 Optical transmittance spectra and XEL spectra of LiF-CaF_2 and LiF/CaF_2 composite scintillators
(a) Optical transmittance spectra of 20% (in mass) LiF-CaF_2 and LiF/CaF_2 composite scintillators; (b) XEL spectra of 20% (in mass) LiF-CaF_2 and LiF/CaF_2 composite scintillators; (c) Optical transmittance spectra of 0-20% (in mass) LiF-CaF_2 composite scintillators; (d) XEL spectra of 5%-20% LiF-CaF_2 composite scintillators. Colorful figures are available on website

更高, 因此 XEL 更强。

为研究共晶粉体填充量对复合闪烁体光学透过和辐射发光性能的影响, 对共晶粉末填充量为 0%~20%(质量分数)的复合闪烁体进行了光学透过光谱和 XEL 光谱测试, 结果如图 5(c, d)所示。从图 5(c)可以看出, 随着共晶粉体填充量增加, 复合闪烁体的透过率逐渐降低。当填充量超过 10%(质量分数)后, 复合闪烁体的透过率几乎维持不变, 说明颗粒之间的光散射和反射逐渐接近饱和。从图 5(d)可以看出, 复合闪烁体的 XEL 强度随着 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体填充量的增加而增强, 这是因为 LiF-CaF₂:Eu 共晶为复合闪烁体中的实际发光单元, 其对 X 射线的阻止能力随无机粉体填充量增加而增强, 导致 XEL 不断增强。

2.3 热中子响应性能

为了评价 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体填充复合闪烁

体的 n/γ 甄别和热中子探测能力, 采用 PSD 法获取了复合闪烁体的热中子脉冲高度谱。图 6(a)为 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末填充复合闪烁体的探测热中子原理示意图, ⁶Li 与热中子发生核反应后产生 α 粒子, α 粒子激发 CaF₂:Eu 发光, 并通过 PMT 转化为电信号。

由于天然 LiF 中 ⁶Li 丰度仅为 7.5%, 限制了 LiF-CaF₂:Eu 的热中子探测效率。为了提高热中子的探测效率, 本研究采用 ⁶Li 富集度为 95%的 ⁶LiF 作为原料, 制备了 ⁶LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末填充的复合闪烁体(⁶LiF-CaF₂)。从图 6(b) ²⁴¹Am-Be 源下的脉冲高度谱不难看出, ⁶LiF-CaF₂ 复合闪烁体样品具有更高的热中子计数, 表明提高 ⁶Li 有效含量对提升热中子探测效率有显著效果。

PSD 图谱主要基于闪烁体在 n 和 γ 辐射下产生脉冲的衰减时间差异实现二者的有效甄别。本研究采用 ²⁴¹Am-Be 源, 测试了不同样品的 PSD 图谱,

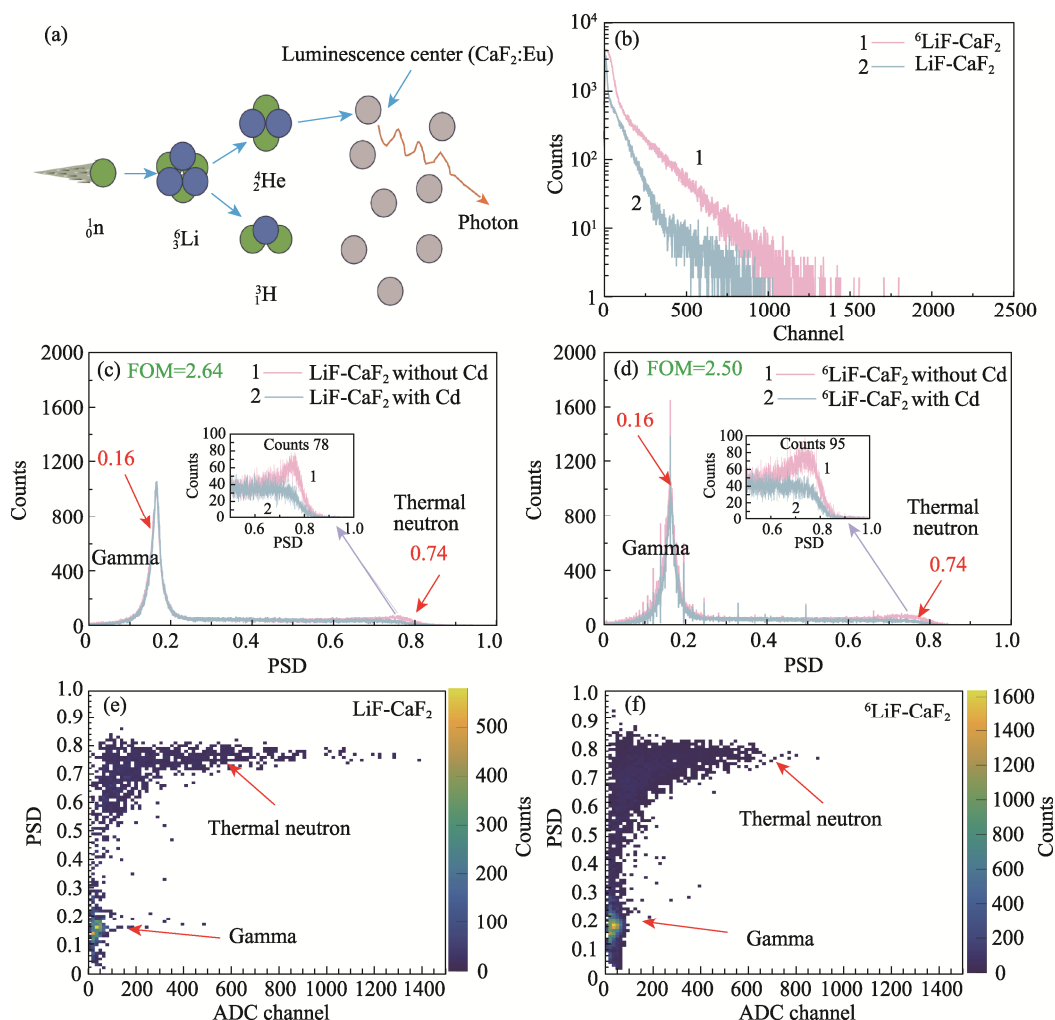


图 6 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉体填充的复合闪烁体的热中子响应和热中子/伽马甄别性能

Fig. 6 Thermal neutron response and thermal neutron/gamma discrimination properties of composite scintillator loaded with LiF-CaF₂:Eu eutectic powder

(a) Schematic diagram of neutron detection process in LiF-CaF₂:Eu eutectic powder; (b) Pulse height spectra under irradiation of ²⁴¹Am-Be source; (c, d) 1D PSD histograms with and without Cd shielding; (e, f) 2D PSD scatter plots

结果如图 6(c, d)所示。从 PSD 图谱中可以观察到两个显著分开的 PSD 峰, 峰值分别为 0.16 和 0.74。其中峰值位于 0.74 的 PSD 信号在加入铝板吸收热中子后消失, 因此可归因于热中子, 而 PSD 峰值位于 0.16 的 PSD 信号可归因于 γ 射线。为了进一步探究热中子/伽马甄别性能, 计算了不同样品的品质因子 (FOM), 计算公式如下:

$$\text{FOM} = \frac{S}{\delta_{\text{neutron}} + \delta_{\text{gamma}}} \quad (1)$$

式中, S 为 γ 和 n 峰之间的间隔, δ_{neutron} 和 δ_{gamma} 分别为 n 和 γ 峰的半峰全宽 (FWHM)。计算确定 ⁶LiF-CaF₂ 和 LiF-CaF₂ 复合闪烁体的 FOM 分别为 2.50 和 2.64。⁶Li 富集样品的热中子峰计数率高于天然 Li 样品, 进一步说明 ⁶Li 丰度提高后能够俘获更多的热中子。热中子峰的整体计数率偏低, 可能 LiF-CaF₂:Eu 填充量不够高, 导致 ⁶Li 有效含量不足, 加之 CaF₂:Eu 的含量太低, 使得 ⁶Li 转换的 α 粒子能量不能被有效地传递到发光中心 CaF₂:Eu。图 6(e, f)为未加铝板的全谱图减去加铝板的全谱图后得到的热中子分布图, 右侧纵坐标为脉冲信号计数, 可以明显观察到 ⁶Li 富集样品热中子信号计数高于天然 Li 样品。以上结果表明, 填充 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末的复合闪烁体能够有效实现热探测和热中子/伽马甄别。

3 结论

采用固态烧结法, 成功制备出间隔约 5 μm 的层叠排列结构 LiF-CaF₂:Eu 共晶化合物, 将 LiF-CaF₂:Eu 共晶以粉末形式均匀地填充到聚苯乙烯基质中, 成功制备了一系列不同填充量的有机-无机复合闪烁体。填充 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末的复合闪烁体, 具有显著优于填充 LiF/CaF₂:Eu 混合粉末的复合闪烁体的光透过和辐射发光性能; 随着共晶粉末填充量增加, 复合闪烁体的辐射发光强度增加, 但光学透过率下降。填充 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末的复合闪烁体表现出较好的热中子响应特性, 热中子/伽马甄别的 FOM 可达 2.64, 且增加 ⁶Li 丰度可以显著提高复合闪烁体样品的热中子探测效率。基于 LiF-CaF₂:Eu 共晶粉末的复合闪烁体具有较好的热中子/伽马甄别性能, 在热中子探测和成像方面具有较好的应用潜力, 优化共晶填充量以及 LiF 与 CaF₂:Eu 占比, 有望获得热中子/伽马甄别性能更好的复合闪烁体。

致谢

感谢齐雪君、石云、陆裕贵高级工程师等在样

品制备、加工和分析等工作中给予的帮助和指导。

参考文献:

- [1] VAN DER ENDE B M, LI L, GODIN D, *et al.* Stand-off nuclear reactor monitoring with neutron detectors for safeguards and non-proliferation applications. *Nature Communications*, 2019, **10**: 1959.
- [2] SOLTES J, VIERERBL L, LAHODOVA Z, *et al.* Thermal neutron filter design for the neutron radiography facility at the LVR-15 reactor. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2016, **63(3)**: 1640.
- [3] CIEŚLAK M, GAMAGE K, GLOVER R. Critical review of scintillating crystals for neutron detection. *Crystals*, 2019, **9(9)**: 480.
- [4] PIETROPAOLO A, ANGELONE M, BEDOGNI R, *et al.* Neutron detection techniques from μeV to GeV. *Physics Reports*, 2020, **875**: 1.
- [5] KOUZES R T. The ³He supply problem. *Pacific Northwest National Lab*, 2009, **18388**: 1.
- [6] KAMADA K, CHIBA H, YOSHINO M, *et al.* Growth and scintillation properties of Eu doped LiSrF₃/LiF eutectics. *Optical Materials*, 2017, **68**: 70.
- [7] HOU Y Y, GUI Q, ZHANG C S, *et al.* Scintillation properties of Cs₂LiYCl₆:Ce crystal for neutron and gamma dual detection. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, **50(10)**: 1933.
- [8] ZHANG X, KANG Z, CAI Z, *et al.* Study on the segregation behavior of Ce in CLYC crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2021, **573**: 126308.
- [9] HE J Y, LI W, WEI Q H, *et al.* Growth and properties of 1-inch Cs₂LiLaBr₆:Ce scintillation crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, **50(10)**: 1879.
- [10] WOOLF R S, PHILIPS B F, WULF E A. Characterization of the internal background for thermal and fast neutron detection with CLLB. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, **838**: 147.
- [11] WU C, TANG B, SUN Z J, *et al.* A study of ZnS(Ag):⁶LiF with different mass ratios. *Radiation Measurements*, 2013, **58**: 128.
- [12] STAVE S, BLISS M, KOUZES R, *et al.* LiF/ZnS neutron multiplicity counter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2015, **784**: 208.
- [13] BEDOGNI R, LEGA A, MENZIO L, *et al.* A numerical model to predict pulse height distribution of alpha particles in thin ZnS(Ag) scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2021, **990**: 164991.
- [14] WATANABE K, MITSUBOSHI N, ISHIKAWA A, *et al.* Basic study on a LiF-Eu:CaF₂ mixed powder neutron scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2020, **954**: 161244.
- [15] KAWAGUCHI N, KIMURA H, TAKEBUCHI Y, *et al.* Dosimetric properties of non-doped LiF/CaF₂ eutectic. *Radiation Measurements*, 2020, **132**: 106254.
- [16] KAWAGUCHI N, FUKUDA K, YANAGIDA T, *et al.* Fabrication and characterization of large size ⁶LiF/CaF₂:Eu eutectic composites with the ordered lamellar structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, **652**: 209.
- [17] KAWANO N, KAWAGUCHI N, FUKUDA K, *et al.* Scintillation and dosimeter properties of ⁶LiF/CaF₂:Eu eutectic composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29(11)**: 8964.
- [18] LI X, DENG M, SHI Y, *et al.* Bulk polystyrene-BaF₂ composite scintillators for highly efficient radiation detection. *Crystals*, 2023, **13(9)**: 13.
- [19] LI P, CHENG W, ZHOU Y, *et al.* Large scale BN - perovskite nanocomposite aerogel scintillator for thermal neutron detection. *Advanced Materials*, 2023, **35(25)**: 2209452.
- [20] TAUDUL B, TIELENS F, CALATAYUD M. Raman characterization of plastics: a DFT study of polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2024, **128(17)**: 4243.
- [21] TROJAN-PIEGZA J, GLODO J, SARIN V K. CaF₂(Eu²⁺):LiF-structural and spectroscopic properties of a new system for neutron detection. *Radiation Measurements*, 2010, **45(2)**: 163.