

02;12

## Новые люминофоры для регистрации нейтронных потоков

© А.В. Сидоренко, П.А. Родный, С.W.E. van Eijk

С.-Петербургский государственный технический университет

E-mail: sidorenkoa@mail.ru

Delft University of Technology, 2629 JB, Mekelweg 15, Delft, The Netherlands

Поступило в Редакцию 10 января 2003 г.

Сформулированы основные требования к детекторам нейтронного излучения на основе запоминающих люминофоров (ЗЛ). Показано, что коммерческие нейтронные ЗЛ, созданные путем смешения ВаFBr:Eu<sup>2+</sup> с нейтронным конвертором Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gd-ЗЛ), не являются оптимальными ввиду высокой чувствительности к гамма-излучению. Нами были проведены сравнительные экспериментальные исследования зависимости интенсивности фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) от времени лазерной стимуляции галогенборатов Sr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>(Br или Cl), Ca<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (Br или Cl), активированных Ce<sup>3+</sup> и Gd-ЗЛ при действии различных типов излучения. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что ФСЛ характеристики галогенборатов с 100%-ным включением <sup>10</sup>B должны быть подобны характеристикам Gd-ЗЛ. Показано, что использование галогенборатов в качестве ЗЛ имеет преимущество по сравнению с Gd-ЗЛ ввиду более низкой чувствительности к гамма-излучению.

Принцип действия детектора с использованием запоминающего люминофора (ЗЛ) может быть описан следующим образом: поток частиц поглощается в активном слое экрана, который содержит ЗЛ, смешанный с органическим связующим материалом. Частицы тратят свою энергию сначала на ионизацию, в результате которой появляются электронно-дырочные пары. В отличие от сцинтилляторов, где энергия электронно-дырочных пар быстро переносится к центрам люминесценции, в ЗЛ часть электронов и дырок захватывается. Таким образом, контур вторичного излучения формируется пространственной вариацией центров захвата образованных электронов и дырок. Затем производится процедура считывания путем облучения экрана (пиксел за пикселом) фокусированным лазерным лучом. Во время облучения элемента изображения лазерное излучение стимулирует захваченные электроны и/или дырки, которые затем переносят свою энергию к

центрам люминесценции, генерирующим световое излучение. Это так называемая фотостимулированная люминесценция (ФСЛ). Излучаемые фотоны детектируют фотоумножителем (ФЭУ), сигнал которого пропорционален количеству радиации, поглощенной в данном пикселе. Таким образом, может быть воссоздан полный профиль потока излучения.

Экраны с использованием рентгеночувствительных ЗЛ широко известны в медицинской радиологии и применяются в различных видах неразрушающего контроля. Однако применение подобных экранов для детектирования тепловых нейтронов находится еще в начальном состоянии. Наибольшие перспективы их использования в настоящее время связывают с дифракцией нейтронов на биологических системах [1]. Благодаря слабой дифракции необходимо использовать очень интенсивный поток нейтронов. Поэтому детектирующая система должна быть расположена как можно ближе к ядерному реактору с высоким фоном гамма-излучения в окружающей среде. Таким образом, ЗЛ для нейтронного детектирования не должны быть очень чувствительны к гамма-излучению, чтобы не ухудшать качество изображения. Основные требования к ЗЛ могут быть суммированы как следующие: высокий коэффициент поглощения для тепловых нейтронов; низкая чувствительность к гамма-излучению; высокая эффективность лазерной стимуляции; высокий световой выход ФСЛ; медленное „выцветание“. Последнее также очень важно, поскольку разница во времени между облучением и считыванием может составлять более суток.

Последние двадцать лет для регистрации рентгеновского излучения интенсивно использовались люминофоры в виде щелочно-земельных галоидов, активированных  $\text{Eu}^{2+}$ . Щелочно-земельный галоид  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$  является до сегодняшнего момента лучшим ЗЛ для рентгеновского излучения. В литературе подробно изучены свойства этих материалов, причем до сих пор существует много противоречивых представлений о механизме захвата и моделях рекомбинации. Наиболее правдоподобная модель подразумевает захват электрона вакансией галоида с образованием F-центра и захват дырки  $\text{Eu}^{2+}$  с формированием трехвалентного иона Eu. Обычно красный лазер стимулирует возбуждение электронов F<sup>-</sup>-центра, которые рекомбинируют с находящимися рядом дырками — центрами захвата, в результате чего наблюдается типичная синяя люминесценция  $\text{Eu}^{2+}$  [2]. Экран, предназначенный для детектирования рентгеновских лучей, невозможно использовать для детектирования нейтронов, потому что он не чувствителен к нейтронам.

Рассчитанные значения  $Z_{eff}$  и длины поглощения нейтронов для исследованных материалов

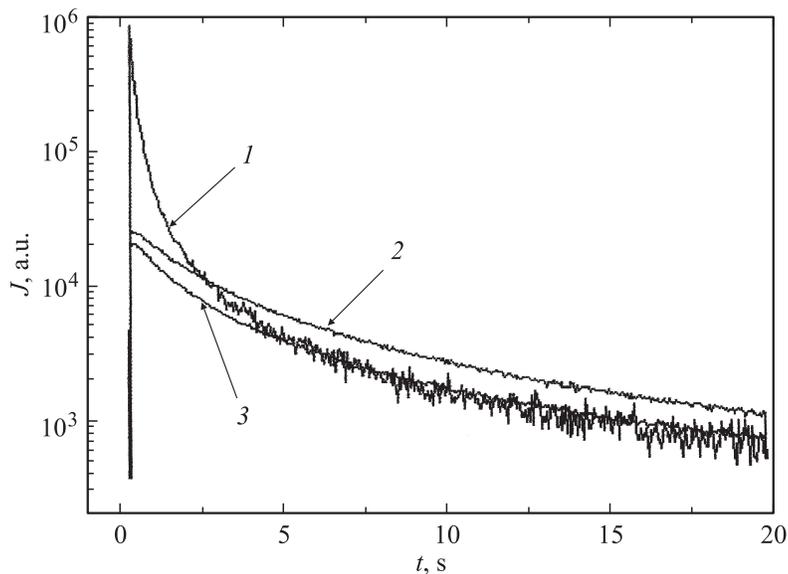
Соединение	Плотность <sup>1</sup> , $g \cdot cm^{-3}$	$Z_{eff}$	Длины поглощения нейтронов <sup>2</sup> , mm (длина волны нейтронов 1.8 Å)
Ca <sub>2</sub> B <sub>5</sub> O <sub>9</sub> Br	2.03	24.7	0.15
Sr <sub>2</sub> B <sub>5</sub> O <sub>9</sub> Br	2.28	32.2	0.17
BaFBr : Eu <sup>2+</sup> · Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	56	0.041

<sup>1</sup> Плотность была рассчитана на основании параметров кристаллической решетки. Фактор заполнения зерна принимался равным 0.7. В соединении BaFBr:Eu<sup>2+</sup> · Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> молярное отношение BaFBr к Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полагалось равным 1:1.

<sup>2</sup> Поперечное сечение захвата нейтронов полагалось 3837 barn для <sup>10</sup>B и 48890 barn для Gd. В расчетах принималось, что бораты содержат 100% включенного <sup>10</sup>B.

Коммерческие нейтронные ЗЛ созданы путем смешения BaFBr:Eu<sup>2+</sup> с нейтронным конвертором Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Gd-ЗЛ). Из-за высокого  $Z_{eff}$  этот материал имеет очень высокую чувствительность к гамма-лучам. На практике можно уменьшить гамма-чувствительность заменой как ЗЛ, так и нейтронного конвертора на другие материалы с меньшим  $Z_{eff}$ . В другом подходе вводится ЗЛ с низким  $Z_{eff}$ , который уже содержит чувствительный к нейтронам элемент в своей кристаллической решетке. Кроме Gd существуют другие элементы, такие как <sup>6</sup>Li и <sup>10</sup>B, которые могут быть использованы в составе нейтронного преобразователя. Несмотря на наибольшее поперечное сечение захвата нейтронов, нейтронный ЗЛ, основанный на Gd, не является предпочтительным ввиду указанного высокого  $Z_{eff}$ . Выбор <sup>6</sup>Li или <sup>10</sup>B является компромиссом между высоким сечением захвата нейтронов и энергией смещения в фосфоре под действием вторичной радиации.

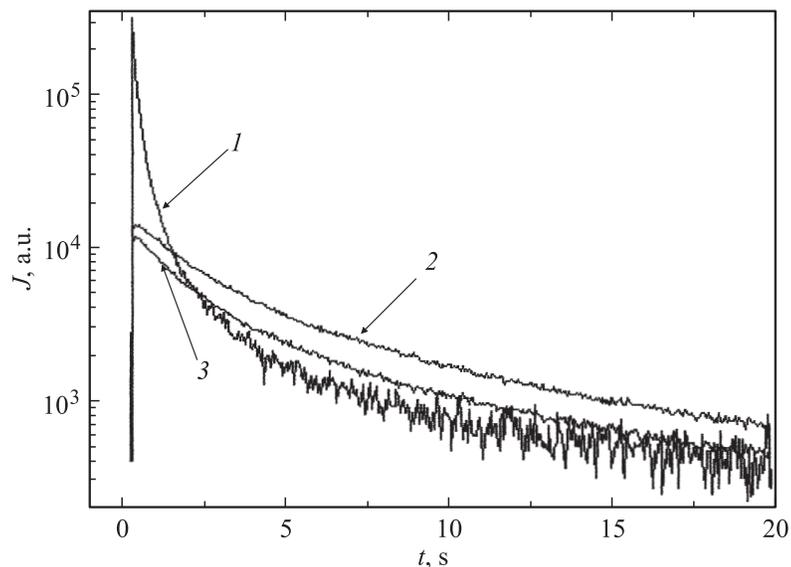
Мы сконцентрировали наши исследования на галогенборатах Sr<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (Br или Cl) и Ca<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub> (Br или Cl), активированных Ce<sup>3+</sup> ионами. В некоторые образцы в качестве соактиватора добавлялись однозарядные катионы M<sup>\*</sup> = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> для обеспечения лучшей растворимости ионов Ce<sup>3+</sup>. Физические свойства галогенборатов представлены в таблице. Энергия α-частиц и ядер <sup>7</sup>Li, высвобожденная после захвата нейтрона <sup>10</sup>B, примерно в 40 раз выше соответствующей энергии электронной конверсии и рентгеновского излучения при использовании Gd. Следовательно, интенсивность люминесценции, вызванной нейтронами,



**Рис. 1.** Кинетика ФСЛ при постоянном лазерном возбуждении с длиной волны  $\lambda = 470$  nm после облучения  $\beta$ -частицами для: 1 — Gd-3Л; 2 —  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}: 1\% \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$ ; 3 —  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}: 1\% \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$ . Кривая для Gd-3Л скорректирована на неполное перекрытие спектра ФСЛ (максимум 390 nm) и спектра пропускания широкополосного U-340 фильтра перед ФЭУ, используемого для отсекаания рассеянного лазерного пучка. Спектр ФСЛ галогенборатов полностью перекрывается со спектром пропускания U-340 фильтра.

по отношению к люминесценции, вызванной  $\beta$ -частицами, должна быть гораздо выше для боратных, чем для гадолиниевых 3Л.

Детальное изучение термолюминесценции, а также ФСЛ и ее кинетики при действии различных типов облучения было проведено для всех исследованных соединений. Кривые ФСЛ, записанные при постоянном лазерном облучении, являются важной характеристикой 3Л, так как интегральный выход ФСЛ определяет конверсионную эффективность 3Л (количество ионизирующего излучения, преобразованного в фотоны), а кинетика ФСЛ определяет скорость считывания. Изучение „выцветания“ показало, что интенсивность ФСЛ находится в диапазоне от 46 до 63% от своего начального значения в течение 4 h после окончания



**Рис. 2.** Кинетика ФСЛ при постоянном лазерном возбуждении с длиной волны  $\lambda = 470 \text{ nm}$  после нейтронного облучения для: 1 — Gd-ЗЛ; 2 —  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:1\%\text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$ ; 3 —  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:1\%\text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$ . Кривая для Gd-ЗЛ скорректирована на неполное перекрытие спектра ФСЛ (максимум 390 nm) и спектра пропускания широкополосного U-340 фильтра перед ФЭУ, используемого для отсекания рассеянного лазерного пучка. Спектр ФСЛ галогенборатов полностью перекрывается со спектром пропускания U-340 фильтра.

облучения. Для люминофора  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$  эта величина равна 65%. Выход термолюминесценции по порядку величины такой же, как у  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ .

Было сделано заключение, что соединение  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$  является наиболее перспективным в практическом применении, так как имеет очень хорошие ФСЛ свойства и обладает наименьшим  $Z_{eff}$ .

Зависимости интенсивности ФСЛ от времени лазерной стимуляции для двух галогенборатов и Gd-ЗЛ для сравнения приведены на рис. 1 и 2 после  $\beta$ -облучения  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  источником и после облучения нейтронами с энергией, соответствующей  $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$  в IRI ядерном исследовательском реакторе, расположенном в г. Дельфте (Нидерланды). Различие

между квантовыми выходами ФСЛ галогенборатов с природной концентрацией  $^{10}\text{B}$  и Gd-ЗЛ примерно одинаково после  $\beta$ - и нейтронного облучения. Однако энергия вторичных частиц, переносимая к люминофору в результате ( $^{10}\text{B}$ ,  $n$ ) реакции, в 40 раз больше, чем в результате реакции (Gd,  $n$ ). Более низкая эффективность поглощения нейтронов галогенборатами и поглощение ФСЛ фотонов в слое фосфора позволяет объяснить наблюдаемые результаты. В случае Gd-ЗЛ ФСЛ фотоны преобразуются в подповерхностных слоях из-за большего сечения поглощения нейтронов в Gd-ЗЛ и, следовательно, меньше ФСЛ фотонов поглощается в слое люминофора.

Проведенные нами расчеты показали, что поглощение ФСЛ излучения в Gd-ЗЛ в 10 раз меньше, чем в галогенборатах. Поглощение ФСЛ излучения в галогенборатах, на 100% обогащенных  $^{10}\text{B}$ , должно быть в 2 раза меньше, чем в Gd-ЗЛ. Поэтому следует ожидать, что ФСЛ характеристики галогенборатов с 100%-ным включением  $^{10}\text{B}$  будут подобны характеристикам Gd-ЗЛ. Результаты исследования таких соединений вскоре будут опубликованы.

## Список литературы

- [1] Schweizer S. // Phys. Stat. Sol. (a). 2001. V. 187 (2). P. 335–393.
- [2] Myles D.A.A., Bon C., Langan P. et al. // Physica B. 1998. V. 241–243. P. 1122–1130.