

На правах рукописи

**СИДОРЕНКО АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ЗАПОМИНАЮЩИХ ЛЮМИНОФОРОВ  
ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ**

**Специальность: 01. 04. 07 - Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук**

**Санкт - Петербург 2003**

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет"

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
профессор

Родный Петр  
Александрович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник

Селиверстов Дмитрий  
Михайлович

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник

Бадалян Андрей  
Гагикович

Ведущая организация: Государственный оптический институт  
им. С.И. Вавилова

Защита состоится 17 декабря 2003 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.05 при Санкт-Петербургском государственном политехническом университете по адресу:  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Автореферат разослан \_\_\_ ноября 2003 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета



Титовец Ю.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Первые работы, в которых тепловые нейтроны использовались в кристаллографических исследованиях, были проведены в 1945 году. Начиная с того времени, роль позиционно-чувствительных детекторов для тепловых нейтронов постоянно увеличивалась, что привело к расширению области их применения - они начали использоваться при исследовании структуры разнообразных неорганических и биологических объектов на основе мало-углового рассеяния, нейтронного отражения и дифракции. Это послужило развитию нового направления – нейтронографии, связанному с регистрацией пространственного распределения интенсивности нейтронного потока. Развитие этого направления привело к появлению новой и интенсивно развивающейся области использования потоков тепловых нейтронов в радиографии и томографии.

Прогресс в этих направлениях непосредственно зависит от характеристик детектора потока нейтронов, а именно возможности с высокой чувствительностью и в широком динамическом диапазоне регистрировать пространственные распределения интенсивности потока нейтронов. В настоящее время в этих целях используют нейтронные люминесцентные экраны (нейтронный ЛЭ), представляющие собой гибкую пластину из полиэфирной пленки, на поверхность которой равномерно нанесен тонкий слой так называемого запоминающего люминофора (ЗЛ) (размер зерен приблизительно 3 мкм). Этот ЗЛ после облучения ионизирующей радиацией способен люминесцировать под действием оптического возбуждения. Регистрируемую люминесценцию называется Фото Стимулированной Люминесценцией (ФСЛ).

Современные ЛЭ, содержащие ЗЛ, широко используются в рентгенографии, однако использование ЛЭ для регистрации тепловых нейтронов находится в начальной стадии. Между тем, условия эксплуатации ЛЭ для регистрации нейтронных потоков выдвигают специфические требования к ЗЛ. Дело в том, что источником тепловых нейтронов является ядерный реактор, поэтому нейтронографические исследования проводят вблизи реактора, в условиях высокого уровня фонового гамма-излучения. Это излучение регистрируется ЛЭ, и качество изображения, которое должно соответствовать нейтронному потоку, ухудшается. В нейтронном ЛЭ фирмы FujiFilm, который на сегодняшний день является единственным коммерческим нейтронным ЛЭ, использован ЗЛ с большим атомным номером, что делает этот ЛЭ высокочувствительным к гамма-излучению. Для того чтобы уменьшить влияние гамма-излучения, детектор потока нейтронов часто размещается далеко от ядерного реактора, что ведет к уменьшению нейтронного потока и, как следствие, к увеличению продолжительности эксперимента. В связи с выше изложенным, актуальным является проведение исследований, направленных на

разработку новых ЗЛ для регистрации нейтронных потоков, обладающих пониженной чувствительностью к гамма-излучению. Это позволит расширить область практического применения тепловых нейтронов и люминесцентных экранов для их регистрации.

**Цель работы** заключалась в совершенствовании запоминающих люминофоров с пониженной чувствительностью к гамма-излучению для регистрации нейтронных потоков. Это включало в себя решение следующих задач:

- Поиск и отбор новых матриц и активаторов для потенциальных нейтронных запоминающих люминофоров, что потребовало изучения особенностей оборудования для проведения исследований с нейтронами.
- Синтез выбранных соединений.
- Исследование люминесцентных и запоминающих свойств люминофоров. Выяснение природы центров люминесценции и захвата носителей в люминофорах, подвергнутых радиационному облучению.

**Объектами исследования** являются галобораты и силикаты, активированные редкоземельными ионами одного типа, дважды активированные ионами разного типа, а также дополнительно активированные однозарядными катионами.

**Методы исследования.** Исследуемые образцы были получены из исходных смесей с использованием методики приготовления твердых растворов. Экспериментальные исследования объектов проводились с использованием оптических спектральных методов, рентгенолюминесценции, ЭПР, термо- и фото стимулированной люминесценции.

Экспериментальные измерения рентгенолюминесценции, анализ, обработка и систематизация результатов исследования проводились в Санкт-Петербургском Государственном Политехническом Университете; измерения термо- и фото стимулированной люминесценции были проведены в Delft University of Technology (the Netherlands, Delft); спектры возбуждения  $Ce^{3+}$  люминесценции при низких температурах были измерены в Deutsche Electronen Synchrotron (Germany, Hamburg), синтез силикатов и ЭПР измерения проводились в Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (France, Paris); измерения фотостимулированной люминесценции под действием тепловых нейтронов были проведены в Institute Laue-Langevin (France, Grenoble); синтез боратов осуществлялся в физико-химическом институте имени А.Б. Богатского (Украина, Одесса).

**Научная новизна работы** в целом заключается в исследовании физических свойств новых систем, таких как активированные редкоземельными ионами галобораты и силикаты, а также в построении моделей физических процессов, протекающих в объектах исследования при радиационном облучении. Научная новизна наиболее важных результатов работы заключается в следующем:

- Сформулированы требования к матрицам нейтронных запоминающих люминофоров, и на этой основе предложено использование матриц с высоким содержанием бора, поскольку  $^{10}\text{B}$  имеет достаточно большое сечение поглощения нейтронов и образовавшиеся вторичные частицы имеют высокую кинетическую энергию.
- Проведены комплексные спектрально-люминесцентные, термолюминесцентные и ЭПР исследования галоборатов, активированных редкими землями. Построены и предложены модели механизмов люминесценции и захвата носителей.
- Предложен метод создания новых запоминающих люминофоров, основанный на двойном активировании люминофора двумя типами редкоземельных ионов. Показано, что в веществе, где Ce или Tb могут стать устойчивыми в четырехвалентном состоянии и Eu или Sm в двухвалентном состоянии, двойное активирование разными редкими землями может быть использовано для создания дырочных и электронных ловушек соответственно. Причем глубина электронной ловушки (энергия основного состояния  $\text{Sm}^{2+}$  относительно дна зоны проводимости) может быть найдена из спектрального положения полосы поглощения  $\text{Sm}^{3+}$ , связанной с переносом заряда и величины ширины запрещенной зоны.
- Показано, что в  $\text{LiLuSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  и  $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  созданные во время облучения дырки захватываются на  $\text{Ce}^{3+}$  центрах, образуя  $\text{Ce}^{4+}$ , а электроны захватываются на  $\text{Sm}^{3+}$  центрах, образуя  $\text{Sm}^{2+}$ . Обнаружено, что в  $\text{LiYSiO}_4$  уровень основного состояния  $\text{Sm}^{2+}$  центров расположен ниже относительно дна зоны проводимости, чем в  $\text{LiLuSiO}_4$ , что согласуется со значениями энергии поглощения  $\text{Sm}^{3+}$ , связанной с переносом заряда.

**Практическая ценность** работы заключается в том, что поиск и исследование новых нейтронных ЗЛ с пониженной чувствительностью к гамма-излучению позволяет совершенствовать люминесцентные экраны для регистрации нейтронных потоков. Использование рекомендованных на основании проведенных исследований в качестве чувствительного слоя люминесцентных экранов боратных соединений, позволяет повысить технические и эксплуатационные характеристики аппаратуры для исследования структуры неорганических и биологических объектов.

Разработка новых ЗЛ, методом двойного активирования двумя типами редкоземельных ионов позволяет расширить область их применения.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Запоминающий люминофор на базе матрицы с низким атомным числом, содержащей чувствительный к нейтронам легкий элемент в своей структуре ( $^{10}\text{B}$  или  $^6\text{Li}$ ) является наиболее оптимальным для достижения низкой чувствительности к гамма-излучению.
- Электроны и дырки в чистом  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$  захватываются в  $V_{\text{Br}} - \text{O}_{\text{Br}}^{2-}$  комплексах, которые создаются во время синтеза. Ловушки, ответственные

за высокотемпературный термолюминесцентный пик в  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}$  связаны с галоидными анионными дефектами.

- В оксидах, величина энергии оптических переходов, связанных с состоянием переноса заряда металл – кислород ( $\text{RE}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{RE}^{2+} + \text{O}^-$ ) может рассматриваться как энергия основного состояния  $\text{RE}^{2+}$  относительно потолка валентной зоны.
- В  $\text{LiLnSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}$ )  $\text{Ce}^{3+}$  ионы играют роль ловушек дырок, а ионы  $\text{Sm}^{3+}$  – роль центров захвата электронов. Кроме того, вакансии кислорода участвуют в захвате электронов, однако они могут быть исключены путем дополнительного отжига образца в кислородосодержащей атмосфере.

#### **Апробация работы:**

Основные положения работы и полученные результаты докладывались на:

- 6th International Conference on Inorganic Scintillators and Industrial Applications” (SCINT2001), Chamonix, France
- 7th International Conference on Inorganic Scintillators and Industrial Applications” (SCINT2003), Valencia, Spain
- ESS European Conference 2002, Bonn, Germany

#### **Публикации:**

Основное содержание работы изложено в 6 опубликованных научных работах, перечень которых представлен в конце автореферата, а также в тезисах указанных конференций.

#### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, 7 глав, содержащих основные результаты работы, заключения и списка литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 59 рисунков и список цитируемой литературы из 117 названий.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели, задачи и научная новизна работы.

**В первой главе** проведен обзор литературы и анализ современного состояния проблемы совершенствования ЗЛ для регистрации нейтронных потоков. Рассмотрены известные рентгеновские и нейтронные ЗЛ, механизм их действия, разобраны физические процессы, происходящие в сцинтилляторах и ЗЛ. Особое внимание уделено изучению, на основе имеющихся литературных данных, природы центров захвата электронов и дырок. Несмотря на большое количество публикаций, механизм захвата и рекомбинации носителей для большинства известных ЗЛ до конца не изучен.

Люминофоры, используемые для визуализации рентгеновских потоков, не подходят для регистрации тепловых нейтронов, поскольку элементы, входящие в их структуру, не чувствительны к нейтронам. Коммерческие нейтронные ЛЭ представляют собой рентгеновский ЗЛ -  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ , смешанный с нейтронным

преобразователем -  $Gd_2O_3$ . Имеются следующие недостатки таких композитных систем:

- Gd-ЛЭ (смесь  $BaFBr:Eu^{2+}$  и  $Gd_2O_3$ ) имеет большое атомное число  $Z$  ( $\sim 56$ ). Поскольку спектр фонового гамма-излучения в основном находится в области 50 keV-1MeV, то Gd-ЛЭ оказывается очень чувствительным к гамма-фону. Средняя энергия вторичных частиц (конверсионные электроны и гамма-кванты), образующихся в результате  $Gd(n,\gamma)$  реакции порядка 70 keV. Это означает, что ФСЛ сигнал от нейтрона сравним или меньше ФСЛ сигнала от фонового гамма-кванта. Преимущество Gd-ЛЭ - большое сечение поглощения нейтронов, что обеспечивает высокую квантовую эффективность детектирования (КЭД).
- При использовании Li-ЛЭ (смесь  $BaFBr:Eu^{2+}$  и  ${}^6LiF$ ) чувствительность к гамма-фону резко понижается, поскольку кинетическая энергия вторичных частиц, образующихся в результате захвата нейтрона в  ${}^6Li(n,\alpha)$  реакции очень велика ( $\sim 5.8$  MeV). Кроме того, атомное число LiF конвертора намного меньше атомного числа  $Gd_2O_3$  конвертора. Однако, из-за очень маленького сечения  ${}^6Li(n,\alpha)$  реакции ( $\sim 940$  барн), квантовая эффективность детектора Li-ЛЭ очень низка ( $< 36\%$ )
- Использование  ${}^{10}B$ -ЛЭ могло бы повысить КЭД, однако большая часть энергии вторичных частиц, образующихся в нейтронном конверторе ( $B_2O_3$  или  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), скорее всего, будет выделяться в зернах конвертора, а не в ЗЛ.

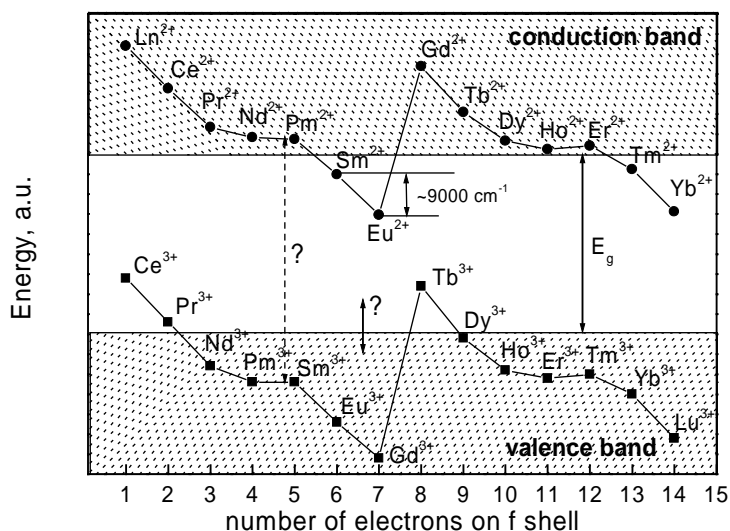
Нами предложены следующие критерии для поиска новых материалов, которые должны заменить существующие нейтронные ЗЛ:

- Нейтронный ЗЛ должен состоять из материала, который содержит чувствительный к нейтронам элемент в своей матрице. Атомное число  $Z$  этого вещества должно быть как можно меньше для обеспечения низкой чувствительности к гамма-излучению.
- В связи с выше сказанным, матрица с высоким содержанием бора является наиболее привлекательной, поскольку  ${}^{10}B$  имеет достаточно большое сечение поглощения нейтронов (3837 барн) и образующиеся вторичные частицы имеют высокую кинетическую энергию ( $\sim 2.7$  MeV). Матрицы на базе Gd хоть и обеспечивают большое сечение поглощения нейтронов, однако, энергия вторичных частиц невелика.

Разработка физических моделей процессов, происходящих в исследуемых соединениях, проведена на основе анализа и обобщения известных данных по люминофорам и сцинтилляторам.

Предсказать запоминающие свойства новых люминофоров практически невозможно. Однако, используя активирование одновременно двумя редкоземельными ионами можно обеспечить появление в определенном материале дополнительных центров захвата электронов и дырок. На основе

анализа литературных данных и частично полученных нами результатов, была построена диаграмма положения основных уровней двух- и трех- зарядных редкоземельных элементов относительно друг друга и краев валентной зоны и зоны проводимости (рисунок 1).



**Рисунок 1:** Схема расположения энергии основного 4f состояния лантаноидов относительно валентной зоны и зоны проводимости. Общий сдвиг между двумя кривыми неизвестен ввиду того, что эффекты влияния потенциала решетки на 5d электроны в двух- и трехвалентном состояниях могут быть различными. Абсолютное положение 4f основного уровня относительно валентной зоны известно только для галлиевого и алюминиевого гранатов. Для других соединений это значение может отличаться.

Из данных рисунка 1 сделаны следующие важные выводы:

- В качестве центров захвата дырок следует выбирать ионы Ce<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>. Когда эти ионы используются как активаторы и замещают трехвалентный катион, имеется большая вероятность, что основные состояния их уровней будут расположены выше валентной зоны. Это, по-видимому, не будет иметь место в материалах с двухвалентными катионами.
- Dy<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> - также могут быть использованы в качестве центров захвата дырок, однако более вероятно, что основные состояния этих лантаноидов расположены в валентной зоне (или очень близко к ней).
- Ионы Eu, Sm и Yb являются лучшими кандидатами на центры захвата электронов, так как имеется высокая вероятность того, что основные состояния этих двухвалентных лантаноидов не будут расположены в зоне проводимости. Наблюдаемые или предсказанные энергии первых 4f→5d переходов в свободных двухвалентных лантаноидах Eu<sup>2+</sup>, Sm<sup>2+</sup> и Yb<sup>2+</sup> - 33856, 24500 и 33856 cm<sup>-1</sup> соответственно. Применяя те же самые соображения, которые использовались при получении зависимостей, представленных на рис.1, можно ожидать, что основное состояние двухвалентного европия - приблизительно на 9000 cm<sup>-1</sup> ниже, чем основное состояние двухвалентного самария и приблизительно на 500 cm<sup>-1</sup> ниже, чем основное состояние двухвалентного иттербия. Таким образом, ионы Eu являются более "глубокими" электронные ловушками, чем Sm<sup>2+</sup> и Yb<sup>2+</sup>.
- В веществе, где Ce или Tb могут стать устойчивыми в четырехвалентном состоянии и Eu или Sm в двухвалентном состоянии, со-активирование



двумя типами редких земель может использоваться для создания дырочных и электронных ловушек (см. Главу 6).

На основе проведенного анализа были выбраны объекты исследования, которые представлены в таблице 1.

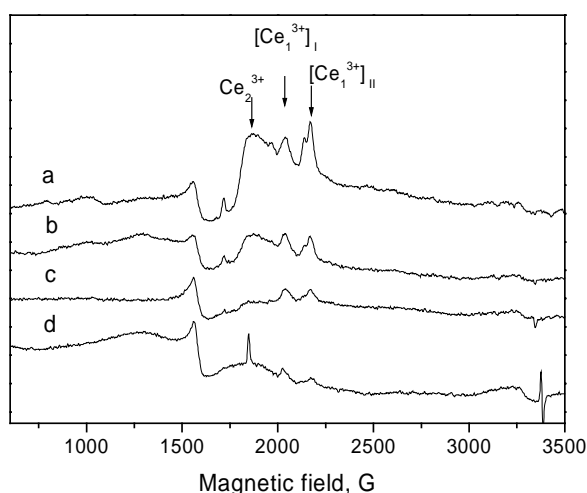
*Таблица 1: Объекты, исследованные в данной работе. Типы проведенных исследований: рентгенолюминесценция (РЛ), комплексная оптическая спектроскопия (КОС), термолюминесценция (ТЛ), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). В последнем столбце отмечено, какие объекты обладают высокими выходами РЛ, ТЛ и ФСЛ (высокий выход, т.е. одного порядка с  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ ). Соединения, которым отведены отдельные главы в диссертации, выделены жирным шрифтом.*

Соединение	Активатор	Проведенные исследования	РЛ / ТЛ / ФСЛ “+” – выс., “-” – низ.
$\text{YBO}_3$	$\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$	РЛ, КОС	+ / - / -
$\text{SrB}_4\text{O}_7$	$\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{2+/3+}$	РЛ	+ / - / -
$\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$\text{Ce}^{3+}$	РЛ	+ / - / -
$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$	$\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{2+/3+}$	РЛ	+ / - / -
<b><math>\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}(\text{Cl})</math></b>	<b><math>\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+</math></b>	<b>РЛ, КОС, ТЛ, ЭПР</b>	<b>+ / + / +</b>
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	$\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$	РЛ, КОС	+ / - / -
$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	$\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$	РЛ, ТЛ	+ / + / -
<b><math>\text{LiLnSiO}_4, \text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}</math></b>	<b><math>\text{Ce}^{3+}; \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}</math></b>	<b>РЛ, КОС, ТЛ</b>	<b>+ / + / +</b>

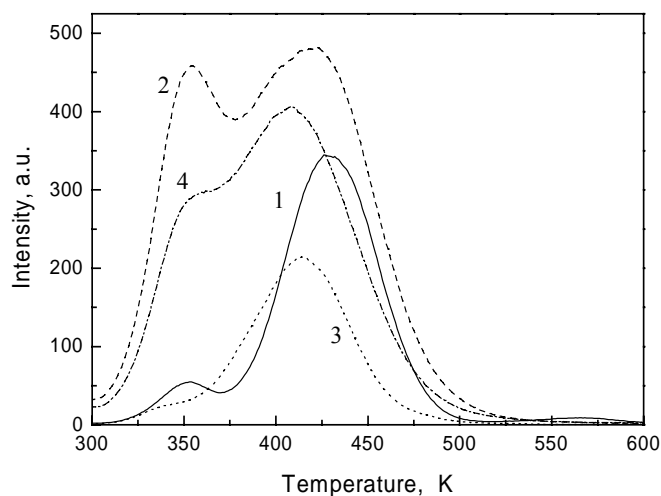
**Во второй главе** представлены состав и описание комплексов аппаратуры, использованной при проведении экспериментов. Приведены технические и конструктивные характеристики экспериментальных установок, применяемых в исследованиях. Описаны методики приготовления образцов. Изложены принципы и особенности применения экспериментальных методик, таких как оптическая спектроскопия, термолюминесценция, электронный парамагнитный резонанс для изучения свойств объектов исследования. Так, например, результатом термолюминесцентных измерений является зависимость интенсивности люминесценции от температуры (ТЛ кривая). ТЛ измерения могут дать представление о числе центров захвата и их относительной глубине.

**В третьей главе** представлены результаты спектрально-люминесцентных и ТЛ исследований галоборатов с общей формулой  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Ce}^{3+}$  (X=Br или Cl). В спектрах люминесценции были обнаружены два основных типа  $\text{Ce}^{3+}$  центров в  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9(\text{Br}, \text{Cl}):\text{Ce}^{3+}$ , которые могут быть связаны с изолированными центрами

( $\text{Ce}_1^{3+}$ ) и центрами с близлежащей зарядовой компенсацией ( $\text{Ce}_2^{3+}$ ), люминесцирующими в более длинноволновой области спектра. Линии от  $\text{Ce}_1^{3+}$  центров в ЭПР спектрах и спектрах возбуждения люминесценции хорошо разрешены. В спектре ЭПР снятом при 7 К отчетливо видны резонансы от изолированных  $\text{Ce}_1^{3+}$  центров в двух кристаллографических позициях (рисунок 2). При этом ЭПР резонанс  $\text{Ce}_2^{3+}$  центров значительно шире. Спектр возбуждения  $\text{Ce}_2^{3+}$  центров, измеренный при 10 К с использованием синхротронного излучения, не проявил какой-либо структуры. На основании этого был сделан вывод о том, что компенсация заряда  $\text{Ce}_2^{3+}$  центров осуществляется дефектами нескольких типов.



**Рисунок 2:** Экспериментальные спектры ЭПР поликристаллов  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в различных концентрациях, зарегистрированные при 7 К: (a) - 1 мол. %, (b) - 0.5 мол. %, (c) - 0.2 мол. %, (d) - 0.05 мол. %. Линии, отнесенные к  $\text{Ce}^{3+}$  обозначены стрелками.  $[\text{Ce}_1^{3+}]_I$  и  $[\text{Ce}_1^{3+}]_{II}$  - два типа изолированных  $\text{Ce}^{3+}$  центров, замещающих Sr в двух кристаллографических позициях.



**Рисунок 3:** Термолюминесцентные кривые  $\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Ce}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$  ( $x=0.01$ ) (1),  $\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$  ( $x=0.01$ ) (2),  $\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Ce}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  ( $x=0.01$ ) (3),  $\text{Sr}_{2(1-x)}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  ( $x=0.01$ ) (4), зарегистрированные при скорости нагрева  $1\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ .

В образцах, с дополнительной активацией ионами  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  был обнаружен только один тип  $\text{Ce}^{3+}$  центров. При этом спектральные и ЭПР характеристики этих центров соответствуют изолированным  $\text{Ce}_1^{3+}$  центрам.

Во всех изученных бромборатах регистрируются два пика в кривых термолюминесценции - при 350 и 430 К (рисунок 3). В хлорборатах высокотемпературный ТЛ пик сдвинут в сторону низких температур - 415 К. Интегральная интенсивность ТЛ удваивается при введении одновалентных катионов.

Установлено, что люминесценция низкотемпературного ТЛ пика при 350 К в  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9(\text{Br},\text{Cl}):\text{Ce}^{3+}$  вызвана  $\text{Ce}_1^{3+}$  центрами, а люминесценция при 430 К

обусловлена суперпозицией  $Ce_1^{3+}$  и  $Ce_2^{3+}$  центров. В образцах с дополнительным однозарядным катионом люминесценция, отвечающая обоим ТЛ пикам, вызвана одним типом  $Ce^{3+}$  центров.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований, направленных на выяснение физической природы дефектов, ответственных за захват носителей в галоборатах. Представлены результаты экспериментального исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) чистых и активированных церием галоборатов, проведено обсуждение спектров оптического поглощения образцов после радиационного облучения, проанализированы термолюминесцентные характеристики и спектры люминесценции галоборатов, активированных различными редкоземельными ионами.

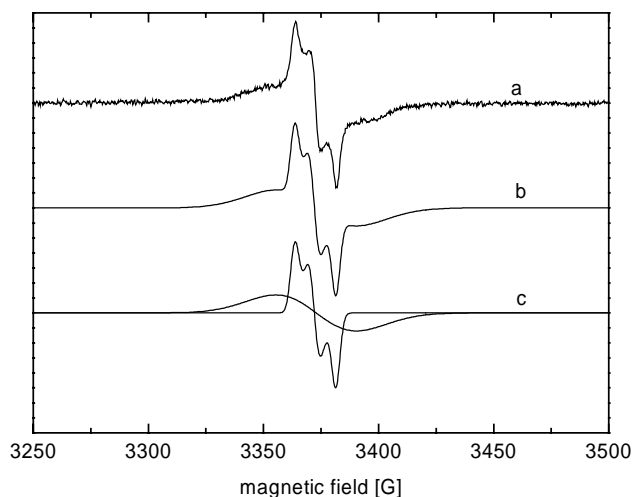
Мы изучили свойства запоминания нескольких серий боратов -  $SrB_4O_7:Ce^{3+}$ ,  $SrB_6O_{10}:Ce^{3+}$ ,  $Sr_2B_2O_5:Ce^{3+}$ ,  $Li_6Y(BO_3)_3:Ce^{3+}$ . Другие бораты, такие как метабораты  $LnB_3O_6$  и ортобораты  $LnBO_3$ , активированные ионами  $Ce^{3+}$ , обладающие интенсивной люминесценцией по сравнению с  $BaF_2$  сцинтилляторами, излучались ранее. Во всех этих образцах сигнал термолюминесценции был крайне низок, что связано, по-видимому, с отсутствием галоидных ионов в анионах.

ЭПР измерения облученных чистых  $Sr_2B_5O_9Br$  образцов показали присутствие дефекта, который стабилен при комнатной температуре и дает узкую ЭПР линию при 3600 G (рисунок 4). Положительный сдвиг величины  $g$  (по сравнению с величиной  $g=2.002$  для электрона) соответствует дырочной структуре дефекта. Данный дефект был приписан  $O_{Br^-}$  центрам, то есть дыркам, захваченным ионами кислорода, находящимися в узлах брома. Если ион кислорода попадает в узел брома во время синтеза, то требуется анионная вакансия для зарядовой компенсации. После облучения анионная вакансия может захватить электрон и образовывать  $F$ -центр. Полоса оптического поглощения после радиационного облучения при 560 нм может быть вызвана  $1s \rightarrow 2p$  переходами  $F(Br^-)$  центра (рисунок 5). Полосы оптического поглощения после радиационного облучения были зарегистрированы при 365 и 560 нм. Интенсивность обеих полос уменьшается на 35% через 2 дня после облучения. Однако интенсивности этих полос относительно друг друга не меняется. Следовательно, дефекты, ответственные за эти полосы скоррелированы, и представляют собой пару захваченного электрона и дырки. Полоса поглощения при 365 нм была приписана поглощению  $O^-$  центров.

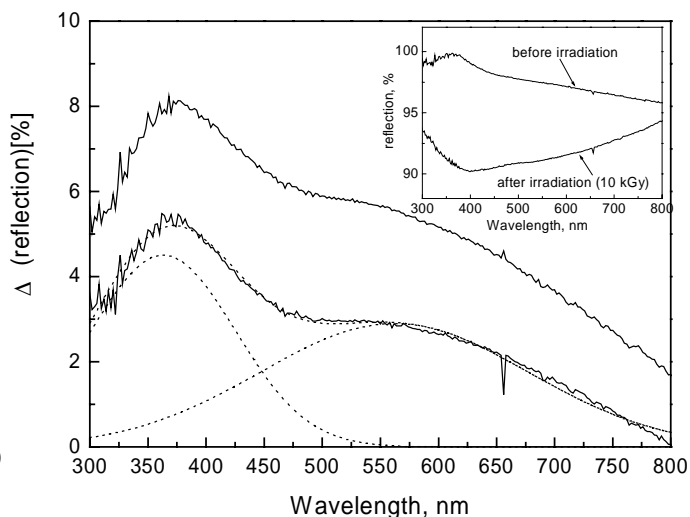
Таким образом, электроны и дырки в чистом  $Sr_2B_5O_9Br$  захватываются в  $V_{Br^-} - O_{Br^-}^{2-}$  комплексах, которые создаются во время синтеза.

В ЭПР спектрах и спектрах оптического поглощения  $Sr_2B_5O_9Br:Ce^{3+}$  образцов были обнаружены те же полосы, что и в чистом  $Sr_2B_5O_9Br$  образце.

В  $Sr_2B_5O_9Br:Ce^{3+}$  регистрировалось два ТЛ пика при 350 и 430 К, каждому из которых соответствуют центры захвата, имеющие разную природу.



**Рисунок 4:** Экспериментальный спектр ЭПР  $Sr_2B_5O_9Br$ , облученного рентгеновскими лучами. Спектр зарегистрирован при комнатной температуре (кривая a). Моделирование кривой (a) с разделением ее на две линии ЭПР (кривая c) и их сумма (кривая b).  $g$ -тензор узкой линии на кривой (c) имеет компоненты  $g_1 = 2.009$  (5),  $g_2 = 2.015$  (1),  $g_3 = 2.02$ . Значения  $g$  широкой линии -  $g_1 \sim g_2 \sim g_3 \sim 2.014$ , а ширина линии 30 Гс.



**Рисунок 5:** Дифференциальный ( $\Delta$ ) спектр отражения облученного чистого  $Sr_2B_5O_9Br$ : верхняя кривая – непосредственно после облучения, нижняя кривая – через два дня после облучения. Пунктирные кривые представляют аппроксимацию нижней кривой двумя Гауссианами. На вставке: соответствующие спектры отражения.

ТЛ кривые галоборатов, активированных различными редкоземельными ионами  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$  и  $Eu^{2+}$  содержат ТЛ пик при 350 К. Положение этого ТЛ пика не изменяется с типом окружения аниона (Cl или Br) (Рисунок 3). Таким образом, мы можем заключить, что любые виды дефектов, связанных с анионом или его вакансией (то есть в форме  $F$  центра) не участвуют в захвате зарядов. В главе 3 было установлено, что люминесценция низкотемпературного ТЛ пика при 350 К в  $Sr_2B_5O_9(Br,Cl):Ce^{3+}$  вызвана только  $Ce_1^{3+}$  центрами. Изолированные  $Ce^{3+}$  центры имеют локальный положительный дополнительный заряд. При термическом возбуждении образуются квази-свободные электроны, которые притягиваются изолированными  $Ce^{3+}$  центрами с большей вероятностью, чем центрами с зарядовой компенсацией. Таким образом, вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар на изолированном центре намного выше. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее в  $CsBr:Ga^+$  и  $RbBr:Ga^+$  запоминающих люминофорах, где ФСЛ  $(Ga^{2+})^1$  центров, то есть положительно заряженных центров без близлежащей вакансии катиона, явно доминируют над ФСЛ  $(Ga^{2+})^2$  центров с близлежащей зарядовой компенсацией. Необходимо отметить, что низкотемпературный ТЛ пик в галоборатах, не важен с практической точки зрения, так как ему соответствуют центры захвата, неустойчивые при комнатной температуре.

Из литературы известно, что создание пар  $O_F^-$  - анионная вакансия в процессе синтеза было обнаружено в стехиометрическом  $BaFBr:Eu^{2+}$ . Более того, была установлена пространственная корреляция между  $O_F^-$ , анионной вакансией и  $Eu^{2+}$  активатором в процессе синтеза. Подобные процессы могут протекать в изучаемых галоборатах.

Положение высокотемпературного пика зависит от типа лиганда, то есть Br или Cl (Рисунок 3). Следовательно, этот пик так или иначе вызван дефектами, связанными с анионом или его вакансией. Такие дефекты стабильны при комнатной температуре. Найденные в чистом  $Sr_2B_5O_9Br$   $F(Br^-)-O_{Br^-}$  дефекты также стабильны при комнатной температуре. Эти же дефекты отвечают за высокотемпературный пик в  $Ce^{3+}$  активированном  $Sr_2B_5O_9Br$ .

**В пятой главе** представлены результаты количественного сравнения и анализа пригодности борсодержащих ЗЛ с общей формулой  $M_2B_5O_9X:Ce^{3+}$  ( $M=Sr$  или  $Ca$ ;  $X=Br$  или  $Cl$ ) для обнаружения тепловых нейтронов. Приведены характеристики запоминания, такие как: выход ТЛ и ФСЛ, эффективность фотостимуляции, выцветание. Проведено сравнение свойств запоминания изучаемых систем с коммерческим Gd-ЛЭ после  $\beta$ - и нейтронного облучения и обсуждены результаты экспериментов. Образцы галоборатов представляли собой порошки, спрессованные в таблетки диаметром 5 мм. Из коммерческого Gd-ЛЭ был вырезан диск диаметром 5 мм.

Показано, что увеличение концентрации  $Ce^{3+}$  в стронциевом и кальциевом галоборатах приводит к увеличению выхода ТЛ и ФСЛ. Установлено, что оптимальная концентрация  $Ce^{3+}$  находится в диапазоне 1 - 2 мол. %. Соединения с одновалентными ионами (дополнительными активаторами) показывают в 2 раза более высокие ТЛ и ФСЛ выходы по сравнению с составами без дополнительных активаторов, что обусловлено большей растворимостью  $Ce^{3+}$  ионов в галоборатной матрице в присутствии моновалентных катионов.

Установлено, что соединение  $Ca_2B_5O_9Cl:Ce^{3+},Na^+$  наиболее перспективно из всего изученного ряда составов для регистрации медленных нейтронов, так как оно имеет самое низкое атомное число  $Z$  и показывает высокий выход ФСЛ по сравнению с другими изученными образцами.

Суммарный ФСЛ выход исследованных составов сопоставим с таковым для Gd-ЗЛ, но эффективность стимуляции галоборатов в 14 раз меньше при стимуляции лазером с длиной волны  $\lambda=470$  нм.

Разность между ФСЛ выходами галоборатов с естественной концентрацией  $^{10}B$  и Gd-ЗЛ не изменяется после  $\beta$ - и нейтронного облучения. Однако, перенос энергии к люминофору в результате реакции  $^{10}B(n,\alpha)^7Li$  в 40 раз выше чем в случае реакции  $Gd(n,\gamma)$ . Объяснение полученных результатов проведено с учетом более низкой эффективности поглощения нейтронов в галоборатах и поглощения создаваемых фотонов слоем люминофора. Поглощение фотонов связано с их многократным рассеянием на зернах (границах) люминофора.

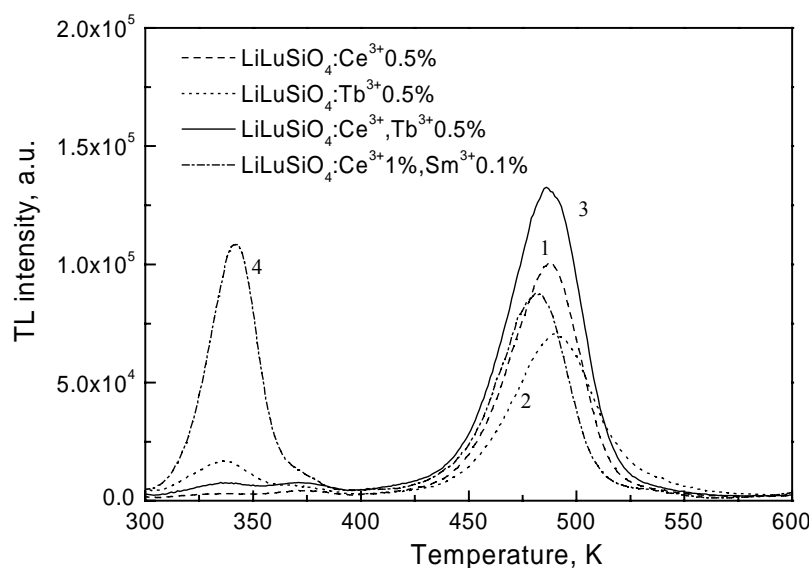
Коэффициент поглощения ФСЛ в образцах галоборатов -  $\mu \sim 150 \text{ см}^{-1}$  был получен экспериментально в предположении экспоненциальной зависимости поглощения фотонов, проходящих через слой люминофора, от толщины слоя. Было показано, что выход ФСЛ в люминесцентном экране толщиной  $d$ , приходящийся на иницирующий нейтрон определяется вероятностью поглощения этого нейтрона в слое люминофора -  $P_{\text{погл}}$ , числом созданных ФСЛ фотонов  $N_{\text{ФСЛ/нейтрон}}$  при последующей фотостимуляции, и вероятностью того, что ФСЛ фотон выйдет из поверхности слоя люминофора. В результате было получено следующее выражение:

$$I_{\text{ФСЛ}}(d) \sim N_{\text{ФСЛ/нейтрон}} \int_0^d e^{-\mu x} \cdot \frac{\partial P_{\text{погл}}(x)}{\partial x} dx$$

Основываясь на вышесказанном, было показано, что ослабление ФСЛ после облучения нейтронами с  $\lambda=1.8 \text{ \AA}$  в Gd-ЗЛ в 10 раз меньше чем в галоборатах. Ослабление ФСЛ в галоборатах со 100 % обогащением  $^{10}\text{B}$ , как показывают оценки, будет только в 2.4 раза меньше, чем в Gd-ЗЛ. Поэтому, ФСЛ свойства галоборатов со 100 % обогащением  $^{10}\text{B}$ , как ожидается, будет сопоставимым с Gd-ЗЛ, в то время как их  $\gamma$ -чувствительность должна быть намного ниже.

**В шестой главе** исследован новый тип ЗЛ с общей формулой  $\text{LiLnSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ . В случае ЗЛ  $\text{LiLnSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}$  был обнаружен сильный эффект запоминания

ТЛ кривые  $\text{LiLnSiO}_4$  с разными типами активаторов представлены на рисунке 6. Для образцов, активированных  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{3+}$  хорошо выражен ТЛ пик при 480 К, положение пика не зависит от типа активатора: Се или Тб. ТЛ сигнал от образца  $\text{LiLuSiO}_4$ , активированного  $\text{Sm}^{3+}$  очень слаб, а ТЛ пик при 480 К отсутствует. Последнее подтверждает, что ТЛ пик при 480 К в образцах, активированных Се или Тб, обусловлен захватом дырок редкоземельными активаторами. Электрон, покинувший центры Се или Тб должен быть захвачен где-нибудь в решетке, лучшим кандидатом для этого является вакансия



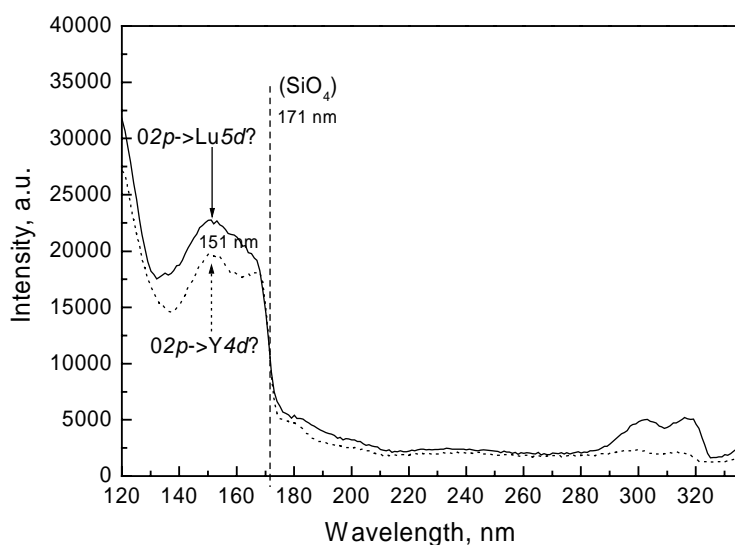
**Рисунок 6:** ТЛ кривые  $\text{LiLuSiO}_4:0.5\%\text{Ce}^{3+}$  (1),  $\text{LiLuSiO}_4:0.5\%\text{Ce}^{3+},0.5\%\text{Tb}^{3+}$  (2),  $\text{LiLuSiO}_4:0.5\%\text{Tb}^{3+}$  (3) и  $\text{LiLuSiO}_4:1\%\text{Ce}^{3+},0.1\%\text{Sm}^{3+}$  (4) после 20-секундного  $\beta$ -облучения. Все образцы имели одинаковые размеры. При измерениях использовался фильтр BG-39, скорость нагрева:  $1\text{ Кс}^{-1}$ .

кислорода в силикатной группе. Дополнительный отжиг образцов в атмосфере кислорода приводит к понижению содержания кислородных вакансий в образце, и ТЛ пик не наблюдается.

В  $\text{LiLuSiO}_4:1\%\text{Ce}^{3+},0.2\%\text{Sm}^{3+}$  наблюдается интенсивный ТЛ пик при 340 К. Таким образом, дополнительное активирование ионами  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к появлению дополнительного канала захвата электронов.

Проведенное исследование показало, что энергия оптического поглощения, связанная с переносом заряда ( $E_{\text{ПЗ}}: \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ) определяет положение основного состояния  $\text{Sm}^{2+}$  иона относительно валентной зоны. Из литературы известно, что  $E_{\text{ПЗSm}}$  в  $\text{LiLuSiO}_4$  больше чем в  $E_{\text{ПЗSm}}$  в  $\text{LiYSiO}_4$ .

На рисунке 7 представлены спектры возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  люминесценции с использованием синхротронного излучения. Спектральная полоса при  $\lambda=171$  нм отнесена к порогу фундаментального поглощения в силикатной группе  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Следовательно, ширины запрещенной зоны у  $\text{LiYSiO}_4$  и  $\text{LiLuSiO}_4$  одинаковы. Таким образом, поскольку  $E_{\text{ПЗSm}}(\text{LiLuSiO}_4) > E_{\text{ПЗSm}}(\text{LiYSiO}_4)$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  центры в  $\text{LiYSiO}_4$  должны быть более стабильны, чем в  $\text{LiLuSiO}_4$ . Это подтверждается тем фактом, что ТЛ пик в  $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  сдвинут в сторону высоких температур.



**Рисунок 7:** Спектры возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  люминесценции при  $\lambda=390$  нм  $\text{LiLuSiO}_4:1\%\text{Ce}^{3+}$  (сплошная кривая) и  $\text{LiYSiO}_4:1\%\text{Ce}^{3+}$  (пунктирная кривая). Измерения проведены при 10 К с использованием синхротронного облучения (без кварцевого окна). Представленные кривые не скорректированы на спектр возбуждающего излучения.

В процессе термовозбуждения облученных  $\text{LiLnSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$  образцов, электрон из  $\text{Sm}^{2+}$  переходит в зону проводимости, образованную  $\text{SiO}_4$  группами, с дальнейшей миграцией к центрам  $\text{Ce}^{4+}$ . Это приводит к появлению ТЛ пиков при 340 К в  $\text{LiLuSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  и при 400 К в  $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ .

В спектрах возбуждения ФСЛ  $\text{LiLuSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  была обнаружена полоса вблизи 580 нм, которая может быть отнесена к переходам  $4f \rightarrow 5d$  в  $\text{Sm}^{2+}$  или к возбуждению электрона и переходу его из  $\text{Sm}^{2+}$  в зону проводимости, образованную Y или Lu орбиталями. Однако кинетика ФСЛ сопровождающая возбуждение в районе 580 нм очень медленная. Для того,

чтобы установить, какой именно из этих процессов происходит во время оптического возбуждения, требуются дальнейшие исследования.

Сигналы ФСЛ  $\text{LiLuSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{LiYSiO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  сравнимы по величине с сигналом коммерческого Agfa ЛЭ ( $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ ) при стимуляции ИК диодом ( $\lambda \sim 830$  нм).

**Глава 7.** Основная цель данной главы показать перспективы практического применения полученных в работе результатов. Представлены результаты измерений выходов ФСЛ изучаемых галоборатов и силикатов в “полевых” условиях. В качестве эталона использовался коммерческий Fuji Gd-ЛЭ. Для облучения применялся пучок нейтронов, используемый в действующей установке для нейтронной кристаллографии. Считывание ЗЛ проводилось с помощью коммерческого ЛЭ-сканера, который укомплектован He-Ne лазером ( $\lambda = 635$  нм) в качестве источника фотостимуляции и полосовым фильтром ( $\lambda \sim 390$  нм) перед окном ФЭУ для отрезания рассеянного лазерного излучения. Лазерный пучок ( $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$ ) сканирует поверхность ЛЭ пиксель за пикселем.

Эффективность поглощения нейтронов в  $\text{LiLuSiO}_4:\text{Ce},\text{Sm}$  образце очень низка (19% при толщине образца в 200 мкм). Доля  ${}^6\text{Li}$  в образце примерно 6%. При использовании образца с 100% содержанием  ${}^6\text{Li}$ , выход ФСЛ может быть увеличен более чем в 15 раз. Таким образом, он может достичь величины 3750 счетов на пиксел (для Gd-ЛЭ это значение равно 40000). Спектр излучения  $\text{LiLuSiO}_4:\text{Ce},\text{Sm}$  имеет максимум при 390 нм. Однако, в соответствии с данными, приведенными в главе 6, стимуляция фотонами с  $\lambda = 635$  нм приводит к очень слабому сигналу ФСЛ. При использовании ИК возбуждения можно достичь значительного увеличения ФСЛ выхода. Увеличения ФСЛ выхода можно также достичь оптимизацией химического синтеза образцов.

Галобораты обладают очень низким выходом ФСЛ по сравнению с Gd-ЛЭ при считывании ФСЛ с помощью коммерческого ЛЭ-сканера -  $10 \div 90$  счетов на пиксель в зависимости от типа галобората. Однако возбуждение ФСЛ при  $\lambda \sim 470$  нм может быть примерно в 10 раз более эффективным, чем при  $\lambda \sim 630$  нм (глава 5). Также применение другого отрезающего фильтра (необходимого для подавления сигнала от рассеянных стимулирующих фотонов), например U-340 может увеличить ФСЛ поток на приемник (ФЭУ) в 50 раз (глава 3). Кроме того, использование образцов со 100% содержанием  ${}^{10}\text{B}$  может увеличить интенсивность ФСЛ еще в 4 раза (глава 5). Следовательно, можно получить усиление сигнала ФСЛ в  $10 \times 50 \times 4 = 2000$  раз – это предполагаемое увеличение сигнала ФСЛ галоборатов при использовании оптимальных параметров считывания. Таким образом, значение сигнала ФСЛ может достигнуть величины, сравнимой с соответствующим параметром для Gd-ЛЭ (40000).

**Основные результаты работы заключаются в следующем:**

1. Предложен принципиально новый путь разработки нейтронных запоминающих люминофоров, основанный на выборе матрицы, содержащей чувствительный к нейтронам элемент в своей структуре.



2. Проведено исследование спектроскопических и запоминающих свойств семейства галоборатов и установлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на эти свойства. Результаты этих исследований показывают, что найденные и изученные галобораты потенциально могут заменить существующие на сегодняшний день коммерческие нейтронные люминесцентные экраны. При этом в считывающей системе обычно используемый лазер с длиной волны  $\lambda=638$  нм должен быть заменен на лазер, излучающий в сине-зеленой области.
3. Разработан метод, основанный на двойном активировании люминофора редкоземельными ионами, который позволяет контролировать количество и свойства электронных и дырочных ловушек.
4. Проведено обширное исследование спектроскопических и запоминающих свойств семейства силикатов, активированных одновременно двумя редкоземельными ионами. Установлена природа ловушек и построена физическая модель процессов термо- и фото стимулированной люминесценции в силикатах активированных одновременно двумя редкоземельными ионами. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых рентгеновских и нейтронных запоминающих люминофоров.

#### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Sidorenko A. V., Bos A.J.J., Dorenbos P., Le-Masson N.J.M., Rodnyi P.A., van Eijk C.W.E., Berezovskaya I.V., Dotsenko V.P. Storage phosphors for thermal neutron detection // Nucl. Instr. And Meth.- 2002.-A 486 –N(1-2)- P.160-163
2. Dotsenko V.P., Berezovskaya I.V., Pyrogenko P.V., Efryushina N.P., Rodnyi P.A., van Eijk C.W.E., Sidorenko A.V. Valence states and luminescence properties of ytterbium ions in strontium haloborates // J. Sol. State Chem. – 2002.- 166- N2- P. 271-276
3. Sidorenko A.V., Bos A.J.J., Dorenbos P., Rodnyi P.A., van Eijk C.W.E., Berezovskaya I.V., Dotsenko V.P. Luminescence and thermoluminescence of  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Ce}^{3+},\text{A}^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) phosphors // J. Phys. Cond. Mat- 2003.-15-N20-P.3471-3480
4. Сидоренко А.В., Родный П.А., Guillot-Noel O., Gourier D., van Eijk C.W.E. Спектры электронного парамагнитного резонанса ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в поликристаллическом  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$  //ФТТ.- 2003.- Т.45 – Вып.9-С.1597-1599
5. Сидоренко А.В., Родный П.А., van Eijk C.W.E. Новые люминофоры для регистрации нейтронных потоков // ПЖТФ.- 2003.- Т.29- Вып.14 – С.33-38
6. Mishin A.N., Rodnyi P.A., Sidorenko A.V., Voloshinovskii A.S., Dorenbos P. Search for new scintillators for X- and  $\gamma$ -ray detectors // Proc. of SPIE.-2001.- 4348- P.47-51