



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004138913/28, 30.12.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.12.2004

(45) Опубликовано: 10.05.2006 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2003119786 A1, 20.12.2004. RU
2058957 C1, 27.04.1996. GB 2012800 A,
01.08.1979. US 4450354 A, 22.05.1984.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, УГТУ-УПИ, центр
интеллектуальной собственности, Т.В. Маркс

(72) Автор(ы):

Ивановских Константин Васильевич (RU),
Иванов Владимир Юрьевич (RU),
Петров Владимир Леонидович (RU),
Черепанов Александр Николаевич (RU),
Шульгин Борис Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГОУ ВПО Уральский государственный
технический университет - УПИ (RU)

(54) СЦИНТИЛЛЯТОР ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ НЕЙТРОНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области радиационной
измерительной техники. Устройство включает
кристалл фторида кальция, активированный
фторидом европия, изотоп гелия. Отличительной
особенностью устройства является содержание внем водорода и определенное соотношение
ингредиентов. Техническим результатом
изобретения является повышение эффективности
регистрации нейтронов, селективность регистрации
нейтронов на γ -фоне и β -фоне.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004138913/28, 30.12.2004**

(24) Effective date for property rights: **30.12.2004**

(45) Date of publication: **10.05.2006 Bull. 13**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, UGTU-UPI,
tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Ivanovskikh Konstantin Vasil'evich (RU),
Ivanov Vladimir Jur'evich (RU),
Petrov Vladimir Leonidovich (RU),
Cherepanov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Shul'gin Boris Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**GOU VPO Ural'skij gosudarstvennyj
tekhnicheskij universitet - UPI (RU)**

(54) **SCINTILLATOR FOR REGISTRATION OF NEURONS**

(57) Abstract:

FIELD: radiation measuring equipment engineering.

SUBSTANCE: device has calcium fluoride crystal, activated by europium fluoride, helium isotope. Device stands out due to presence of

hydrogen and specific ratio of ingredients.

EFFECT: increased efficiency of registration of neutrons, selectivity of neutrons registration with γ -background and β -background.

5 ex

R U 2 2 7 6 3 8 7 C 1

R U 2 2 7 6 3 8 7 C 1

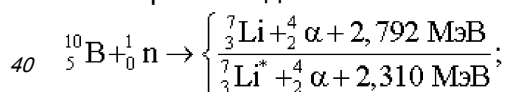
Изобретение относится к неорганическим сцинтилляционным материалам, предназначенным для регистрации как быстрых, так и тепловых нейтронов и пригодным для создания на их основе радиационных детекторов для радиоэкологического мониторинга территорий и акваторий, контроля подводных морских захоронений, контроля космического и техногенного нейтронного фона, для создания комплексов технического контроля за первичным ядерным топливом и за изделиями из делящихся материалов.

Для обнаружения и одновременного измерения плотности потока как быстрых, так и тепловых нейтронов сцинтилляционным методом необходимы специфические сцинтилляционные материалы. Они должны включать в свой состав водородсодержащие вещества, что необходимо для регистрации быстрых нейтронов по протонам отдачи, и одновременно содержать компоненты с повышенным сечением (вероятностью) взаимодействия с тепловыми нейтронами. К стандартным требованиям относятся следующие: сцинтилляционные материалы должны обладать длиной волны радиолюминесценции, согласующейся со спектральной чувствительностью фотоприемника, достаточно высоким световыходом сцинтилляций, малыми (нано- или микросекундными) временами высвечивания, а также достаточно широким диапазоном рабочих температур.

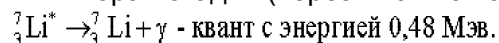
Известен неорганический сцинтиллятор на основе кристалла ${}^6\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ [патент РФ 2148837], пригодный для регистрации тепловых нейтронов. Он обладает быстрыми сцинтилляциями длительностью 90 нс с длиной волны 435-445 нм. Однако он нетехнологичен, поскольку проблема получения крупных однородных кристаллов ${}^6\text{LiKSO}_4$ не решена, обладает невысоким световыходом сцинтилляций (30% относительно световыхода кристаллов LiI-Eu) и, главное, недостаточно высоким сечением взаимодействия с тепловыми нейтронами, равным 940 барн, по реакции ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$, т.е. обладает невысокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов. Кроме того, сцинтиллятор ${}^6\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ непригоден для регистрации быстрых нейтронов, так как не содержит водородсодержащих компонент.

Известен комбинированный сцинтиллятор для регистрации тепловых нейтронов на основе кристалла NaI-Tl с чехлом-радиатором из борсодержащего материала, окружающего кристалл NaI-Tl [патент РФ 2189057]. Толщина радиатора, изготовленного из карбида или нитрида бора, должна быть достаточной для поглощения всех тепловых нейтронов ядрами ${}^{10}\text{B}$. Сечение захвата тепловых нейтронов естественной смесью изотопов бора составляет 767 барн, а для чистого изотопа ${}^{10}\text{B}$ - 3837 барн. Механизм регистрации тепловых нейтронов сводится к следующему. Вначале происходит захват тепловых нейтронов ядрами ${}^{10}\text{B}$, что вызывает ядерную реакцию $(n, \alpha\gamma)$ -типа, которая протекает в две стадии:

- первая стадия:



- вторая стадия (через $\sim 10^{-13}$ с после первой):



На первой стадии ядерной реакции часть ядер лития образуется в возбужденном состоянии ${}^7\text{Li}^*$, что обеспечивает протекание второй стадии реакции с испусканием γ -кванта с энергией 0,48 МэВ. Этот γ -квант, возникший вследствие реакции $(n, \alpha\gamma)$, регистрируется сцинтиллятором NaI-Tl . Быстрые нейтроны в известном комбинированном детекторе регистрируются по протонам отдачи органическим водородсодержащим сцинтиллятором, входящим в состав сцинтиблока. Недостатком известного сцинтиллятора [патент РФ 2189057] является высокая гигроскопичность применяемого кристалла NaI-Tl , что делает его ненадежным в эксплуатации. Недостатком известного детектора является также его многокомпонентность (органический сцинтиллятор и неорганический, чехол из карбида или нитрида бора), т.е. детектор не

является однокристалльным, что снижает светосбор сцинтилляций. Сцинтиллятор по патенту РФ 2189057 и другие борсодержащие сцинтилляторы обладают недостаточно высокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов, поскольку сечение реакции ($n, \alpha\gamma$) для естественной смеси изотопов бора не превышает 767 барн [Прайс В.

5 Регистрация ядерного излучения. М.: ИИЛ, 1964. 464 с.; Группен К. Детекторы элементарных частиц. Новосибирск: Сибирский хронограф, 1999. 408 с.; Огородников И.Н., Кружалов А.В. // Изв. ВУЗов, Физика. 1996. Т.39, №11. С.76-93].

Известен сцинтиллятор для регистрации медленных и промежуточных нейтронов на основе кристалла NaI-Tl с чехлом-радиатором из серебра (Прайс В. Регистрация ядерного
10 излучения, М.: ИИЛ, 1964. 464 с.). Серебро эффективно поглощает нейтроны резонансных энергий и испускает γ -кванты по реакции (n, γ). Испускаемые гамма-кванты регистрируются кристаллом NaI-Tl. Однако резонансные реакции (n, γ) на естественной смеси изотопов серебра имеют низкие сечения взаимодействия: 86,3 барн для медленных и
15 промежуточных нейтронов и 63,3 барн для тепловых нейтронов. Кроме того, стоимость такого детектора высока из-за высоких цен на серебро. Применение изотопа ^{109}Ag , обладающего поглощением тепловых нейтронов (сечение - 91 барн), для работы в сочетании с NaI-Tl нецелесообразно из-за малого периода его полураспада, равного всего 24,6 суткам. Кроме того, известный сцинтиллятор не обеспечивает регистрации
20 быстрых нейтронов.

Известен однокристалльный сцинтиллятор [патент США №4482808] для регистрации нейтронов и γ -лучей. Однако этот известный сцинтиллятор пригоден для регистрации только быстрых нейтронов и непригоден для регистрации тепловых нейтронов.

Известны сцинтилляторы на основе $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, изготавливаемые, как правило, в виде монокристаллов [Ставиский Ю.Я., Шопарь А.В. // ПТЭ. 1962. №5. С.177-178.; Шульгин Б.В. и др. // Атомная энергия. 1993. Т.75, вып.1. С.28-32.; Рогожин А.А. и др. // Закономерности распределения примесных центров в ионных кристаллах: сб. науч. тр. ВИМС. М.: ВИМС, 1977. С.40-49.; Викторов Л.В., Шульгин Б.В. и др.// Неорг. материалы. 1991. Т.27, №10. С.2005-2029.; Scintillation Detectors. Harshaw, Catalogue. 1982. 112
25 р.]. Согласно вышеприведенным источникам кристаллы $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ (плотность 3,19 г/см³; температура плавления 1407°C; коэффициент преломления света 1,44; твердость по Моосу 4; $Z_{\text{эфф}}=16,5$) относятся к классу перспективных сцинтилляционных материалов для регистрации, дозиметрии и спектрометрии рентгеновского и β -излучения. Они обладают достаточно высоким абсолютным энергетическим выходом сцинтилляций 8,4% или 29,103
30 фотон/МэВ (что составляет ~50% эффективности относительно NaI-Tl), обладают длиной волны радиолюминесценции 435 нм, длительностью β -сцинтилляций 800 нс и энергетическим разрешением 9-10,5% (по линии ^{137}Cs) и 26-30% (по линии ^{241}Am). Оптимальная концентрация примесей в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, обеспечивающая наибольший абсолютный выход сцинтилляций, равна 0,5-0,7 мас.% [Викторов Л.В., Шульгин Б.В. и др. // Неорг. материалы. 1991. Т.27, №10. С.2005-2029.]. Для известных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ световыход сцинтилляций практически стабилен в диапазоне температур от -60°C до +20°C; температурный коэффициент спада световыхода сцинтилляций при $T>20^\circ\text{C}$ равен 0,4-0,5%/°C; послесвечение, измеренное с задержкой 1 мс, составляет 0,6·10⁻⁶%,
35 через 30 мс его величина становится меньше, чем 10⁻⁹%; эффективный коэффициент поглощения на длине волны излучения (435 нм) составляет 0,3±0,05 см⁻¹. Однако кристалл-сцинтиллятор $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, обладающий весьма высокими показателями по световыходу сцинтилляций, был разработан и применялся лишь для
40 регистрации β -излучения и γ -излучения. Применение кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ в качестве сцинтиллятора для регистрации тепловых или быстрых нейтронов в выше приведенных источниках не описано.
50

Известны детекторы быстрых нейтронов с введенным в решетку материала детектора водородом [Шавер И.Х., Кронгауз В.Г. в сб.: Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Наука. Сибирское отделение. Новосибирск,

1985. С.61-72]. Внедрение водорода в люминофор может осуществляться несколькими путями: выращиванием кристаллов, например, LiF с контролируемой примесью OH или контролируемой диффузией водорода в решетку кристалла. В частности, известен детектор быстрых нейтронов на основе CaF₂ с внедренным в решетку водородом [Morato S.P., Nambi K.S., Development of hydrogen-doped TL phosphors for neutron dosimetry. Proceedings of the 5th Int. Conf. On Luminescence Dosimetry. SanPaulo, 1977, p.288-297]. Однако известный детектор CaF₂-H известен только как термолюминесцентный детектор, работающий в режиме запоминания дозиметрической информации, а не в режиме реального времени. Сведения об использовании кристаллов CaF₂-H в качестве

сцинтиллятора в работе Morato S.P. и Nambi K.S. отсутствуют.

Из всех известных сцинтилляторов наиболее близким к заявляемому является сцинтиллятор для регистрации тепловых нейтронов [патент РФ по признанной изобретением заявке №2003119786/28 (020975) от 30.06.2003] на основе фторида кальция (99,25-99,59 ат.%), содержащий в своем составе фторид европия (0,4-0,7 ат.%) и изотоп гелия ³He (0,01-0,05 ат.%). Известный сцинтиллятор имеет повышенный световыход сцинтилляций со спектром свечения в синей области с максимумом при 450 нм, он имеет повышенную чувствительность к тепловым нейтронам благодаря наличию в нем изотопа ³He с сечением захвата тепловых нейтронов 4000 барн. Однако известный сцинтиллятор CaF₂-(Eu, ³He) обладает низкой эффективностью регистрации быстрых нейтронов, не выше 0,01-0,015, из-за низкого сечения взаимодействия быстрых нейтронов с ядрами ³He.

Сущность изобретения заключается в том, что предлагаемый сцинтиллятор на основе CaF₂-(Eu, ³He) включает в свой состав дополнительно водород, что делает сцинтиллятор чувствительным одновременно как к тепловым, так и быстрым нейтронам. Состав предлагаемого сцинтиллятора, ат. %:

| | |
|------------------|-------------|
| CaF ₂ | 99,25-99,59 |
| EuF ₃ | 0,39-0,66 |
| ³ He | 0,01-0,05 |
| H | 0,01-0,04 |

Регистрация быстрых нейтронов происходит в результате их рассеяния на ядрах водорода и образования протонов отдачи, а регистрация тепловых нейтронов происходит благодаря реакции (n, α) на ядрах Eu и реакции (n, p) на ядрах ³He. Продукты этих реакций (протон отдачи, α-частица (n, α) и протон (n, p) вызывают в кристалле-матрице CaF₂-(Eu, ³He, H) генерацию и миграцию электронных возбуждений по кристаллу с последующим возбуждением центров свечения, которыми являются ионы Eu²⁺. По этой причине сцинтилляции, являющиеся следствием различных ядерных реакций, имеют одинаковый спектр свечения с максимумом при 435 нм (4f⁶5d → 4f⁷(⁸S_{7/2}) переход в ионе Eu²⁺) и примерно одинаковую длительность сцинтилляций 700-800 нс.

Уменьшение содержания активатора фторида европия до уровня ниже 0,39 ат.% или его увеличение сверх 0,66 ат.% ведет к уменьшению световыхода сцинтилляций кристаллов CaF₂-(Eu, ³He, H). Уменьшение содержания изотопа ³He ниже 0,01 ат.% (10¹⁹ ат/см²) ведет к снижению общей эффективности регистрации тепловых нейтронов ядрами гелия из-за уменьшения их количества. Увеличение содержания изотопа ³He в кристаллах CaF₂-(Eu, ³He) выше 0,05 ат.%, проводимое методом термодиффузии, в принципе возможно, но требует большого времени и технически трудно достижимо. В целом эффективность регистрации тепловых нейтронов предлагаемым сцинтиллятором остается на уровне эффективности регистрации, которым обладает прототип. Однако предлагаемый сцинтиллятор с дополнительно введенным в решетку кристаллов CaF₂ водородом (состав CaF₂-(Eu, ³He, H)), в отличие от известного CaF₂-(Eu, ³He) становится на порядок более чувствительным к быстрым нейтронам. Эффективность регистрации быстрых нейтронов

предлагаемым сцинтиллятором достигает уровня 0,2-0,25.

Пример 1

Сцинтиллятор состава CaF_2 - 99,25 ат.%, EuF_3 - 0,66 ат.%, ^3He - 0,05 ат.%, H - 0,04 ат.% получают в две стадии. На первой стадии выращивают кристаллы $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ в виде
 5 були диаметром до 45 мм и длиной 80 мм в графитовых тиглях методом Стокбаргера в вакууме. Для удаления следов кислорода в шихту добавляют фторид свинца в количестве 1 мас.%. Из центральных частей выращенной були вырезают кристалл диаметром 40 мм и высотой 6 мм. На второй стадии подготовленный кристалл ($\varnothing=40$ мм, $h=6$ мм) помещают в
 10 специальную барокамеру, в которой в него вначале вводят изотоп ^3He с помощью термодиффузии по методу А.Я.Купряжкина [Купряжкин А.Я., Куркин А.Д. // ФТТ. 1990. Т.32, №8. С.2349-2354], а затем вводят водород методом контролируемой диффузии по методу Морато-Намби [Morato S.P., Nambi K.S., Development of hydrogen-doped TL
 15 phosphors for neutron dosimetry. Proceedings of the 5th Int. Conf. On Luminescence Dosimetry. SanPaulo, 1977, p.288-297]. В кристаллах фторида кальция реализуются междоузельные и вакансионные механизмы диффузии гелия с достаточно низкими энергиями активации - 1,16 эВ по примесным и 2,24 эВ по собственным вакансиям - и с еще более низкими энергиями растворения - 0,5 и 0,81 эВ соответственно. Выбор режимов термодиффузии сделан по известной температурной зависимости растворимости гелия и
 20 водорода по известным зависимостям растворимости гелия и водорода в кристаллах CaF_2 от давления насыщения [Купряжкин А.Я., Куркин А.Д. // ФТТ. 1990. Т.32, №8. С.2349-2354]. Режим термодиффузии был выбран таким, чтобы содержание гелия ^3He в кристалле $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ было доведено до 0,05 ат.%, а водорода - до 0,04 ат.%. Полученные кристаллы $\text{CaF}_2\text{-(Eu, } ^3\text{He, H)}$ обладали следующими свойствами: эффективность регистрации тепловых нейтронов - 95%, а быстрых нейтронов - 25%; эффективный
 25 атомный номер - $Z_{\text{эфф}}=16,5$; относительная сцинтилляционная эффективность в сравнении с NaI-Tl (по γ -линии 662 кэВ изотопа ^{137}Cs) - 52%; спектр свечения имеет максимум при 425 нм, длительность сцинтилляций - 780 нс, причем форма кривой затухания сцинтилляций описывается одной экспонентой; энергетическое разрешение по линии ^{137}Cs - 12%.
 30 Влияние температуры на спектр свечения монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-(Eu, } ^3\text{He, H)}$ незначительно: в диапазоне от -50 до $+50^\circ\text{C}$ положение максимума полосы излучения сдвигается не более чем на 5 нм, полуширина увеличивается с ростом температуры от 25 до 30 нм соответственно, длительность нейтронных сцинтилляций (в качестве нейтронного источника использовали ^{252}Cf с замедлителем), также как и α -сцинтилляций, составляла
 35 780 нс. Срок службы $t_{\text{службы}}$ сцинтилляционных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-(Eu, } ^3\text{He, H)}$ определяется временем релаксации $t_{\text{рел}}$, в течение которого содержание гелия в кристаллах убывает в e (экспонента) раз за счет процессов диффузии. Для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu, } ^3\text{He, H}$ при 300 К коэффициент междоузельной диффузии гелия $10^{-8}\text{-}10^{-9}$ см/с. Время релаксации оценивалось по формуле

$$t_{\text{рел}} = \frac{\pi r^2}{D},$$

где r - радиус сцинтилляционного кристалла.

Для $r=2$ см получаем, что $t_{\text{службы}}=t_{\text{рел}} \cong 1,3 \cdot 10^9\text{-}1,3 \cdot 10^{10}$ с, т.е. от 40 до 400 лет. Таким
 45 образом, оценка даже по нижнему пределу дает срок службы сцинтилляционных кристаллов ~ 40 лет, а средний срок службы не менее 60 лет с учетом времени релаксации (убывания содержания) водорода.

Пример 2

Сцинтиллятор состава CaF_2 - 99,59 ат.%, EuF_3 - 0,39 ат.% и ^3He - 0,01 ат.%, H - 0,01
 50 ат.%. Выращивание монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ с последующим введением в них изотопа ^3He и водорода методом термодиффузии проведено в тех же режимах, что были описаны в примере 1. Размеры кристалла: $\varnothing=40$ мм, $h=6$ мм. Сцинтиллятор обладает следующими свойствами: эффективность регистрации тепловых нейтронов $\sim 90\%$; а

быстрых нейтронов ~20%; эффективный атомный номер $Z_{эфф}=16,5$; относительная сцинтилляционная эффективность в сравнении с NaI-Tl (по γ -линии 662 кэВ изотопа ^{137}Cs) ~45%; максимум спектра свечения - 425 нм; длительность сцинтилляций - 800 нс; энергетическое разрешение по линии 662 кэВ изотопа ^{137}Cs - 11%. Рабочий диапазон температур от -50 до +50°C.

Пример 3

Сцинтиллятор состава CaF_2 - 99,4 ат.%, EuF_3 - 0,56%, ^3He - 0,02 ат.%, H - 0,02 ат.% получают также в две стадии: выращивание монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, введение в $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ изотопа ^3He и водорода методом термодиффузии. Размеры кристалла: $\varnothing=40$ мм, $h=8$ мм. Условия получения такие же, как и в примере 1. Сцинтиллятор обладает следующими свойствами: эффективность регистрации тепловых нейтронов - 92%, а быстрых нейтронов ~22; световыход сцинтилляций относительно NaI-Tl - 0,5; эффективный атомный номер - $Z_{эфф}=16,5$; максимум спектра свечения - 433 нм; длительность сцинтилляций - 800 нс; энергетическое разрешение по линии 662 кэВ изотопа ^{137}Cs - 12%.

Дополнительным преимуществом предлагаемых сцинтилляторов, описанных в примерах 1-3, является:

- высокая эффективность регистрации β -излучения из-за несущественных потерь на обратное рассеяние, обусловленное низким эффективным атомным номером $Z_{эфф}=16,5$;
- способность селективно регистрировать нейтроны на γ -фоне (вероятность регистрации гамма-излучения при малых толщинах кристалла $\text{CaF}_2\text{-(Eu, } ^3\text{He, H)}$ невелика вследствие низкого $Z_{эфф}=16,5$).

Примеры 4 и 5

Сцинтилляторы состава ^3He - 0,2 ат.%, H - 0,02 ат.%, EuF_3 - 0,01 ат.% (пример 4) или EuF_3 - 2 ат.% (пример 5), CaF_2 - остальное. Сцинтилляторы были получены так же, как и в примерах 1-3, в две стадии и в тех же режимах.

Сцинтилляторы на основе $\text{CaF}_2\text{-(Eu, } ^3\text{He, H)}$ с содержанием EuF_3 0,01 ат.% или 2 ат.% уступают сцинтилляторам с содержанием EuF_3 в пределах 0,39-0,66 ат.% (примеры 1-3) по величине световыхода сцинтилляций в 1,2-1,5 раза.

Формула изобретения

Сцинтиллятор для регистрации нейтронов, включающий фторид кальция, активированный фторидом европия, изотоп гелия ^3He , отличающийся тем, что он дополнительно содержит водород при следующем соотношении ингредиентов, ат.%:

| | |
|----------------------------|-------------|
| Фторид кальция | 99,25-99,59 |
| Фторид европия | 0,39-0,66 |
| Изотоп гелия ^3He | 0,01-0,05 |
| Водород H | 0,01-0,04 |