

Перспективы создания твердотельных радиолюминесцентных источников света на основе трития

© Е. В. Зеленина^{*а,б}, М. М. Сычев^б, А. И. Костылев^а, К. А. Огурцов^б

^а Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 197021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28;

* e-mail: elena.v.zelenina@gmail.com

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 199013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 28

Получена 10.01.2018, после доработки 19.02.2018, принята к публикации 20.02.2018 УДК 628.9.048:546.11.027*3

Представлена идея создания отечественных твердотельных радиолюминесцентных источников света (РИС) на основе связанного трития и описаны существующие варианты ее реализации. Проведены подбор и сравнительные испытания материалов для разработки твердотельных РИС. Представлены данные по интенсивности и яркости свечения для различных люминофоров при возбуждении связанным тритием и сравнительные статистические данные о поверхностной плотности распределения люминофоров.

Ключевые слова: радиолюминесценция, тритий, ZnS-люминофоры, катодлюминофоры, радиолюминесцентные источники света.

DOI: 10.1134/S0033831119010088

Явление радиолюминесценции – способности люминофоров светиться под действием ионизирующего излучения – вызвало исследовательский и промышленный интерес с момента своего открытия в начале XX века. Основными достоинствами радиолюминесцентных источников света (РИС) являются их долговечность, определяемая временем полураспада радиоизотопа, и автономность – отсутствие необходимости во внешнем источнике энергии.

Радиолюминесцентные источники света сегодня имеют большой потенциал для использования в общегражданских, медицинских и военных областях. К настоящему времени единственной промышленно освоенной технологией производства РИС в России является технология производства газонаполненных трубок. Однако использование газообразных радиоизотопов в современном мире уже не отвечает как требованиям радиационной безопасности, так и производственным запросам.

Основная конструкционная идея любого РИС состоит во взаимодействии излучающего радиоизотопа с люминофором, способным возбуждаться под его излучением. В разное время для РИС использовались различные изотопы, люминофоры и способы их соединения. На сегодняшний день радиолюминесцентные источники света известны в двух основных видах: как люминесцентные краски и как газонаполненные трубки.

Радиолюминесцентные краски обычно изготавливаются на основе радиоизотопа, внедренного в органические соединения (жирные кислоты, смолы, поверхностно-активные соединения) и смешанного с неорганическим люминофором (обычно ZnS). Яркость свечения таких красок колеблется от 0.05 до 0.2 кд/м², а активность трития, приходящаяся на 1 г

светосостава, достигает нескольких сотен милликюри [1].

Газонаполненные трубки представляют собой запаянные стеклянные либо стеклопластиковые трубки, заполненные газообразным тритием и покрытые с внутренней стороны слоем люминофора. Несмотря на отработанную технологию и широкое распространение, газонаполненные РИС имеют ряд недостатков: прежде всего это механическая непрочность стеклянных трубок, а также ограниченность РИС по яркости, которая сильно зависит от давления газообразного трития в трубке [3] и от качества нанесенного на поверхности трубки люминофора. Кроме того, яркость газонаполненных РИС ограничена эффектом самопоглощения тритиевого излучения и потерей энергии частицами внутри трубки еще до того, как они достигают слоя люминофора на поверхности стекла. В газообразных РИС практически очень сложно получить яркость, достигающую до 2 кд/м² [2].

Современные требования безопасности и производственные запросы ориентируют производство РИС на создание твердотельных изделий, в которых отсутствует газообразный радиоактивный материал. Как правило, это твердый полимерный материал (поликарбонат, полифенилен), содержащий органический или неорганический люминофор, тесно связанный с тритийсодержащим веществом. Подобные технологии разрабатывались и патентовались за рубежом в 1980–1990-х гг. [4–6], однако в России технология производства подобных источников до настоящего времени не разработана и не освоена, за исключением разработок Санкт-Петербургского технологического института по созданию твердотельных радиолюминесцентных источников для фотометрии [7].

Описанные в литературе существующие на данный момент варианты твердотельных радиолуминесцентных источников света (ТРИС) можно разделить на несколько типов.

Первый тип – это целлюлозноорганические композиции. В подобных ТРИС тритий, включенный в органическую матрицу (дифенилвинилбензол, винилметилсилоксан), заключен в органическую же (как правило, стирольную) матрицу, содержащую органический люминофор (PDB, 3-HF, рубрен и т.п.). Органические соединения позволяют обеспечить высокий процент включения трития в матрицу-носитель (замещение на тритий до 97% всех атомов водорода), благодаря чему становится возможно аккумулярование в матрице-носителе достаточно большой включенной активности. Согласно исследованиям [8], яркость таких ТРИС может достигать 3 кд/м².

Однако целлюлозноорганические ТРИС характеризуются очень низкой радиационной стойкостью органических люминофоров, быстрой деградацией яркостных характеристик во времени, а также малой удерживающей способностью матрицы-носителя для высоких активностей. При этом даже начальная яркость таких ТРИС не превышает 3 кд/м², что является достижимой верхней границей для газовых РИС.

Второй тип – это так называемые гибридные ТРИС, в которых применяется либо неорганический люминофор, либо неорганическая матрица-носитель. В работах [4, 5] описан ТРИС, представляющий собой заключенные в полимерную матрицу цеолиты, модифицированные ионами редкоземельных металлов, на которых сорбирован тритий. Образцы с включенной активностью ³⁶Ki выдавали яркость 0.5–0.77 fL (2–3 кд/м²). Однако в литературе отсутствуют данные по испытаниям долговечности и радиационной стабильности таких ТРИС, а также данные по максимально возможной включенной активности.

Гибридные композиции на основе силоксана и полидиметилсилоксана с неорганическим люминофором, описанные в работе [8], также допускают высокий процент включения трития (до 91%) и обеспечивают создание однородных составов с люминофорами. Однако, хотя в целом неорганические люминофоры обладают более высокой радиационной устойчивостью, эти композиции показали невысокую радиационную стойкость и быстрое падение яркости за счет преобразования энергии в матрице и деградационных превращений в тритированном силоксане.

Также описаны композиции на основе аэрогелей с включенным неорганическим люминофором и неорганическим носителем [8]. Тритий в таких ТРИС

либо под давлением закачивается в гель из газообразного состояния, либо абсорбируется в аэрогель из тяжелой воды Т₂О. Такие ТРИС демонстрируют высокую радиационную стабильность при довольно невысокой яркости на уровне 1–1.5 кд/м². С ростом давления газообразного трития яркость ненамного возрастает. Однако в исследованиях нет данных по изменению яркости во времени и по количеству возможной включенной активности трития.

В настоящей работе отобраны материалы для создания отечественных ТРИС и проведены предварительные испытания этих материалов.

Критерии подбора материалов

Планируемый к созданию ТРИС на основе трития должен содержать тритий, сорбированный из газовой или жидкой фазы на неорганический носитель и связанный в твердой фазе, например на титане или в пористой структуре цеолита, образуя матрицу-носитель в виде тонкодисперсного тритийсодержащего порошка; а также порошок неорганического люминофора, который вместе с матрицей-носителем помещается в оптически прозрачную матрицу включения. Выбор радиоизотопа для РИС обусловлен прежде всего его энергией, длиной пробега частиц, периодом полураспада и биологической опасностью.

β -Активаторы имеют ряд преимуществ при использовании в РИС – широкий выбор β -излучающих изотопов с большими временами полураспада, малый уровень тормозного рентгеновского излучения вследствие малой энергии β -частиц и отсутствие нестабильных продуктов распада. Также преимущество использования β -излучателей заключается в том, что их излучение – электроны с различной энергией – легко задерживается даже тонкими защитными слоями и экранами и что они оказывают значительно меньшее разрушающее действие на основу люминофора. Практически полное поглощение β -частиц в материале РИС позволяет упростить конструкцию и обеспечить радиационную безопасность. В табл. 1 приведены характеристики основных β -изотопов, используемых в РИС.

На практике РИС на тритии получили наибольшее распространение благодаря низкой радиологической токсичности трития, отсутствию внешнего ионизирующего излучения от РИС, доступности трития в промышленных масштабах и его дешевизне.

Подбор люминофора для РИС осуществляется по энергетическому выходу люминофора и его температурной зависимости, по спектральному составу излучения, радиационной прочности к излучению активатора, химической активности и аккумулярующим свойствам в рабочем диапазоне температур.

Таблица 1. Основные характеристики изотопов для РИС

Изотоп	Период полураспада $T_{1/2}$, годы	Вид излучения	Средняя энергия $E_{ср}$, кэВ	Максимальная энергия $E_{макс}$, кэВ	Мощность излучения $P_{ср}$, мкВт/Ки
^3H	12.3	β^-	5.7	18.6	34
^{63}Ni	100	β^-	17.6	62	100
^{14}C	5710	β^-	59	156	290
^{147}Pm	2.7	β^- , слабое γ	62	224	367

Исследования большого числа люминофоров показали, что чаще всего эти требования противоречивы. Так, люминофоры на основе ZnS и CdS имеют высокую радиационную стойкость, но сильную зависимость интенсивности β -люминесценции от температуры [2]. У большинства щелочноземельных люминофоров, наоборот, очень мала зависимость оптических параметров от температуры, но мала и радиационная прочность [2]. Ряд люминофоров, активируемых редкоземельными элементами, имеет высокую аккумулярующую способность (сохранение накопленной при возбуждении энергии), что приводит к резким изменениям яркости при колебаниях температуры. В СССР для изготовления газонаполненных тритиевых РИС использовали в основном люминофоры типа ФК-106 и ФК-3 с высокой квантовой эффективностью (94%) при фотовозбуждении и энергетической эффективностью около 18–20%. Кроме этих люминофоров с успехом могут использоваться и катодолуинофоры типа К-74, К-78 и другие [3].

После изучения и анализа доступных литературных данных было принято решение отказаться от идеи использования органических матриц-носителей и органических люминофоров вследствие их низкой удерживающей способности и малой радиационной стойкости. В качестве матриц включения трития для настоящего эксперимента было решено использовать титановый порошок, на который тритий сорбируется под вакуумом из газовой фазы [9] и связывается в твердой фазе. Поскольку крупнозернистые люминофоры на основе ZnS с зеленым цветом свечения имеют наибольшую эффективность при возбуждении β -излучением трития [2, 10], а в темноте человеческий глаз наиболее восприимчив к излучению именно зеленого цвета, было решено использовать неорганические (преимущественно цинксulfидные) люминофоры, излучающие в диапазоне длин волн 450–550 нм.

Экспериментальная часть

Целью эксперимента являлся подбор люминофоров, оптимально подходящих для использования в ТРИС, на основании относительной интенсивности свечения люминофоров при фиксированной включенной активности трития. В ходе эксперимента определяли характеристики различных типов неорганических люминофоров под воздействием ионизирующего излучения. Спектры люминесценции об-

разцов получали на спектрофлуориметре AvaSpec-3648. Для люминофоров с наиболее интенсивными пиками люминесценции на радиометре IL 1700 измеряли абсолютные значения яркости при возбуждении ионизирующим излучением.

В качестве источников возбуждения использовали закрытые радиоактивные источники активностью 1 Ки, представляющие собой подложку с напыленным слоем титанового порошка толщиной ~0.5 мкм под защитным покрытием SiO₂. Тритий сорбировался на титановое покрытие из газовой фазы и связывался на твердотельном носителе. На этих источниках были испытаны следующие люминофоры: электролюминофоры длительного послесвечения состава $(\text{CaAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, где $x = 0.941-0.952$, различной дисперсности (N 1 – синий, 60 мкм; N 2 – синий, 30 мкм; N 3 – зеленый, 30 мкм; N 4 – зеленый, 60 мкм, предоставлены АО «Атоммед»); промышленные цинксulfидные радиoluminesцентные люминофоры ФК-2, ФК-3, ФК-4, з-3/11, з-16/3, ж-2/1 (производства НПФ «Люминофор», Ставрополь); промышленные цинксulfидные электро- и катодолуинофоры Э-455, Э-515 (производства НПФ «Люминофор», Ставрополь), Nemoto, P31-G1A (производства Японии).

Для последней группы люминофоров исследовали влияние плазмохимического модифицирования люминофоров для повышения их яркости и стабильности световых характеристик на интенсивность при возбуждении ионизирующим излучением. Плазменное модифицирование осуществляли на ионно-плазменной камерной вакуумной установке ННВ-6.6-И1 (Булат) при варьировании различных параметров: рабочего газа, напряжения, времени обработки, расхода газа, давления в камере. Указанные образцы обрабатывали при экспериментально установленных оптимальных условиях: рабочий газ N₂, время обработки 240 с, давление $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Было установлено, что при плазменном модифицировании для электролюминофоров, в частности для люминофора Э-455, яркость повышается на 20% [11].

При испытаниях интенсивности и яркости образец люминофора тонким слоем наносили на клеящую поверхность прозрачной клейкой ленты, закрепляли на тритиевом источнике таким образом, чтобы обеспечить непосредственный контакт с плотным прилеганием слоя люминофора непосредственно к источнику ионизирующего излучения, и поме-

Таблица 2. Характеристики люминофоров, показавших наиболее высокий квантовый выход излучения в видимой части спектра при возбуждении тритиевым источником излучения активностью 1 Ки

Люминофор	Яркость, кд/м ²	I_{\max} , отн. ед.	Дисперсность, мкм	Поверхностная плотность $\rho_{\text{ср}}$, ^a мг/см ²	Среднее значение максимальной интенсивности $I_{\max, \text{ср}}$, ^a отн. ед.
з-3/11	0.031	9489	2–4	2.756	9521
P31-G1A	0.034	7833	2–4	1.664	7738
з-16/3	0.025	7049	15–20	5.17	7120
Э-455	0.011	6935	10	4.2	7004
Nemoto	0.008	6701	15–20	5.6	6671
ж-2/1	0.022	6009	10–15	5.2	5988
ФК-2	–	5319	5–10	1.25	5325
ФК-3	–	4526	15–25	6	4492
ФК-4	–	6664	2–4	2.05	6694

^a По результатам 10 опытов для каждого люминофора, стандартное отклонение для $\rho_{\text{ср}}$ и $I_{\max, \text{ср}}$ в пределах 10%.

щали в камеру спектрофлуориметра. Спектрофлуориметр регистрировал интенсивность люминесценции (выход квантов за единицу времени) в зависимости от длины волны в интервале 350–700 нм.

Для оценки эффекта поглощения излучения в слое люминофора требовалось определить параметры распределения люминофора по поверхности тритиевого источника. С этой целью для каждого люминофора весовым методом определяли поверхностную плотность и измеряли спектры интенсивности. Средние значения поверхностной плотности распределения и максимальной интенсивности получали по результатам 10 опытов.

Кроме того, для каждого из испытуемых люминофоров определяли размер зерна (дисперсность люминофора) с использованием электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 сопоставлены спектры люминесценции цинксульфидных радиолюминофоров и электролюминофоров длительного послесвечения при возбуждении на тритиевом источнике активностью 1 Ки. Из рис. 1 видно, что интенсивность люминесценции при возбуждении электролюминофоров тритием крайне невысока.

На рис. 2 сопоставлены спектры люминесценции цинксульфидных радиолюминофоров и промышленных электро- и катодолюминофоров. Можно видеть, что радио- и катодолюминофоры демонстрируют одинаково высокую интенсивность.

После сравнения спектров люминесценции всех исследованных образцов нами были отобраны шесть лучших образцов, показавших наиболее высокую интенсивность люминесценции. Для этих образцов измерили значения яркости, представленные в табл. 2. Также в таблице приведены средние значения плотности распределения люминофора по поверхности источника. Из полученных данных видно, что по-

верхностная плотность слоя люминофора растет с увеличением его размера зерна (рис. 3).

На рис. 4 показано влияние плазмохимической обработки электро- и катодолюминофоров на интенсивность люминесценции при возбуждении ионизирующим излучением. Видно, что модифицирование электролюминофоров (рис. 4, а) не приводит к уве-

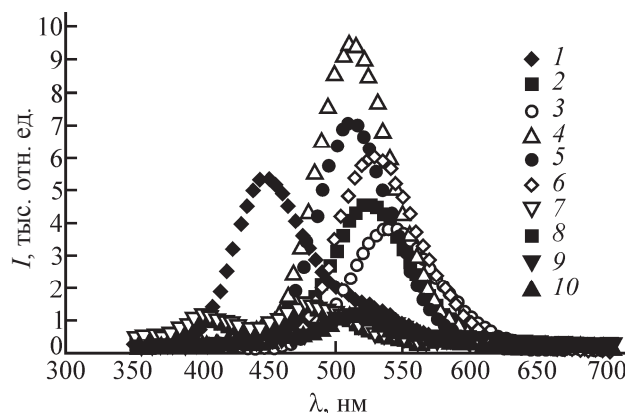


Рис. 1. Спектры люминесценции цинксульфидных радиолюминофоров и электролюминофоров длительного послесвечения при возбуждении на тритиевом источнике активностью 1 Ки. 1 – ФК-2, 2 – ФК-3, 3 – ФК-4, 4 – з-3/11, 5 – з-16/3, 6 – ж-2/1, 7 – N 1, 8 – N 2, 9 – N 3, 10 – N 4.

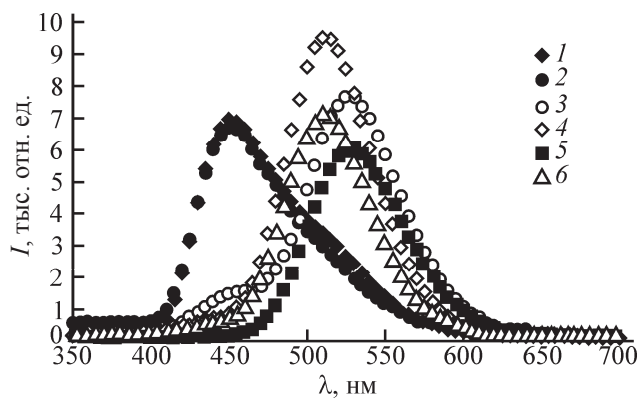


Рис. 2. Спектры люминесценции цинксульфидных радиолюминофоров и промышленных электро- и катодолюминофоров при возбуждении на тритиевом источнике активностью 1 Ки. 1 – Э-445, 2 – Nemoto, 3 – P31-G1A (исходный), 4 – з-3/21, 5 – ж-2/1, 6 – з-16/3.

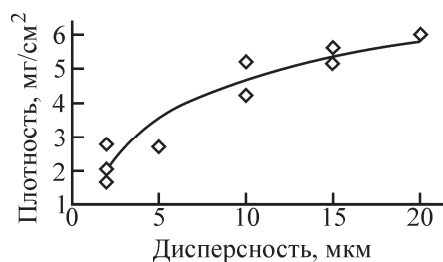


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности люминофорного покрытия от дисперсности люминофоров.

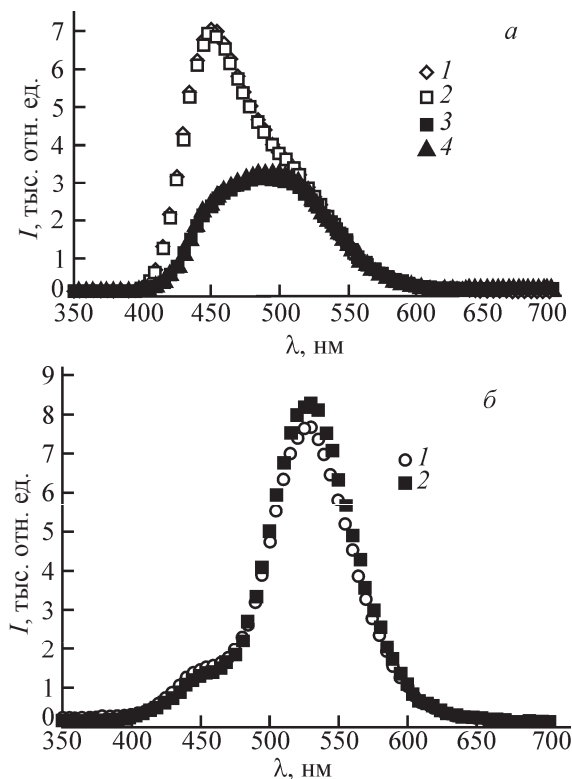


Рис. 4. Влияние модифицирования цинксulfидных люминофоров на интенсивность свечения при возбуждении на тритиевом источнике активностью 1 Ки. *а* – электролюминофоры Э-455 (1, 2) и Э-515 (3, 4), исходные (1, 3) и модифицированные в одинаковых условиях (2, 4); *б* – катодлюминофор P31-G1A, исходный (1) и модифицированный в азотной плазме (2).

личению интенсивности, а азотное модифицирование катодлюминофора P31-G1A (рис. 4, б) дает 10%-ное увеличение интенсивности. Это значительно меньше, чем при электролюминесценции, где модифицирование дает 20%-ное увеличение интенсивности [12].

По итогам проведенного эксперимента видно (табл. 2), что при возбуждении на тритиевом источнике активностью 1 Ки яркость образцов не превышает 0.034 кд/м^2 .

Согласно литературным данным, для получения яркости выше 3.4 кд/м^2 (1 fL) необходимо включить значительно более высокой активности трития, чем 1 Ки. В работе [8] для создания ТРИС яркостью в 3 кд/м^2 потребовалась включенная активность трития 36 Ки. Экстраполяция представленной в работе

[8] линейной зависимости яркости от включенной активности дает яркость 0.025 кд/м^2 для включенной активности 1 Ки, что значительно ниже, чем в нашем эксперименте.

Таким образом, нами показана практическая возможность создания действующих образцов ТРИС с лучшими яркостными характеристиками, чем у зарубежных аналогов. Установлено, что кальций-алюминат-оксидные электролюминофоры длительного послесвечения состава $(\text{CaAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ непригодны для РИС. Напротив, катодлюминофоры, а также электролюминофоры эффективны для РИС. Из всех испытанных образцов катодлюминофоров наилучшими показателями обладает люминофор марки P31-G1A – 0.034 кд/м^2 при активности источника 1 Ки. В отличие от электролюминесценции плазмохимическое модифицирование незначительно сказывается на яркостных характеристиках люминофоров при возбуждении ионизирующим излучением.

Полученные результаты показали необходимость дальнейших исследований ТРИС на основе трития. Для более корректной оценки эффективности люминесценции при заданной включенной активности планируется проведение испытаний на источниках различной активности без защитного покрытия. Необходимо более детально определить степень влияния характеристик люминофоров на яркость и интенсивность свечения при изменениях включенной активности источника ионизирующего излучения. Также для проверки того факта, что объемная люминесценция эффективнее, чем поверхностная, необходимо проведение испытаний на образце, в котором титан не напылен на подложку, а находится в виде тритированного порошка в смеси с порошком люминофора в твердой матрице.

Список литературы

- [1] *Polymers, Phosphors, and Voltatics for Radioisotope Microbatteries* / Eds K. E. Bower et al. CRC, 2002. P. 477.
- [2] Твердохлебов Е. Н., Чечевичкин В. Н., Карклит Л. В. // ПТЭ. 1990. N 5. С. 23–30.
- [3] Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
- [4] Patent US 4997597. 1991.
- [5] Patent US 5100587. 1992.
- [6] Patent US 4889660. 1989.
- [7] Михальченко А. Г. // Опт. журн. 2011. Т. 78, N 7. С. 44–47.
- [8] Renschler C. L., Gill J. T., Walko R. J. et al. // Radiat. Phys. Chem. 1994. Vol. 44, N 6. P. 629–644.
- [9] Инструкция по эксплуатации установки вакуумной для работ с тритием РИ 47.Г66.03.095 ТИ. Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 2003.
- [10] Михальченко А. Г., Шихарев В. А., Рубинов В. А. и др. Патент RU 2087992. 1990.
- [11] Огурцов К. А. Синтез цинксulfидных электролюминофоров повышенной яркости: Автореф. дис. ... к.т.н. СПб., 2011. 20 с.
- [12] Sychoy M. M., Ogurtsov K. A., Ponyaev A. N. et al. // J. Luminescence. 2014. Vol. 156. P. 69–73.