

Спектроскопия композитных сцинтилляторов

© С.З. Шмурак, В.В. Кедров, Н.В. Классен, О.А. Шахрай

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2012 г.)

Исследованы спектральные и временные характеристики рентгенолюминесценции композитов, состоящих из микрочастиц „тяжелых“ компонентов (оксиды, фториды, сульфаты) и органического полимерного связующего, содержащего оптически активные примеси. При импульсном рентгеновском возбуждении композитов с энергией квантов 130–150 keV обнаружена быстрая компонента свечения ($\tau < 10$ ns), возникающая независимо от того, легирован или нет „тяжелый“ компонент композита оптически активной примесью. Предложен механизм возникновения быстрой компоненты свечения: электроны и низкоэнергетические рентгеновские кванты, рождающиеся при взаимодействии высокоэнергетического рентгеновского излучения с „тяжелым“ компонентом композита, эффективно поглощаются полимерным связующим, вызывая его свечение. Показано, что для создания на основе композита быстрого сцинтиллятора, имеющего высокий световыход, необходимо в качестве связующего использовать органический материал, имеющий малое время высвечивания, а в качестве другого компонента — соединение, в составе которого имеется элемент с большим атомным номером Z .

Работа выполнена в рамках программы РАН „Новые материалы и структуры“ № 01201066201.

1. Введение

В последние годы ведется поиск новых сцинтилляторов с возможно более коротким временем высвечивания в связи с широким использованием времяпролетных методик в различных системах диагностики в ядерной физике, физике элементарных частиц и медицине.

Из известных в настоящее время сцинтилляторов малые времена высвечивания имеют ZnO:Ga, CdS:In, CuI, PbI₂, PbWO₄, пластмассовые сцинтилляторы с органическими активаторами, например полистирол с 2,5-дифенилоксазолом (PPO) и 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензолом (POPOP) [1–6]. Как известно, „идеальный“ сцинтиллятор должен иметь большую эффективность преобразования ионизирующего излучения в свет (высокий световыход), быстрый фронт нарастания свечения и малое время высвечивания. Кроме того, чтобы можно было обеспечить эффективное поглощение ионизирующего излучения в небольших толщинах сцинтиллятора, он должен иметь высокую плотность. Кристаллы ZnO:Ga, CdS:In, CuI, PbI₂ (табл. 1) [1,2] имеют малую длительность высвечивания (меньше 0.2 ns), высокую плотность, но очень малый световыход (меньше 1% относительно CsI:Tl). PbWO₄ характеризуется высокой плотностью ~ 8.3 g/cm³, малым временем высвечивания ~ 5 ns, но низким световыходом $\sim 1\%$. Активированные полимеры имеют малое время высвечивания (менее 2 ns), высокий световыход ($\sim 50\%$), но очень низкую плотность (~ 1 g/cm³) [5,6].

Представляется заманчивым создать сцинтиллятор с характеристиками, близкими к „идеальным“. Такими сцинтилляторами могут стать композитные системы, состоящие из „тяжелого компонента“ и полимерного

связующего, содержащего оптически активные примеси, например полистирол, активированный PPO и POPOP. В композитах „тяжелый“ компонент будет играть роль поглотителя ионизирующего излучения, а активированный полимер — быстрого и эффективного излучателя (сцинтиллятора).

Следует отметить, что попытки получения новых сцинтилляционных материалов на основе органических сцинтилляторов предпринимались в [7,8]. В этих работах изучались гибридные сцинтилляторы на основе одно- и многокомпонентных смесей полимеров и незначительных концентраций оптически активных солей, например соли салициловой кислоты. Однако оптические характеристики синтезированных гибридных сцинтилляторов оказались хуже, чем у однокомпонентных систем [8].

В работах [9,10] показано, что при импульсном рентгеновском возбуждении композитов, содержащих „тяжелые“ компоненты, легированные оптически активными примесями, и органический полимер с активатором, наблюдается быстрая компонента свечения, интенсивность которой во много раз превосходит интенсивность свечения полимерной связки.

Таблица 1. Характеристики быстрых неорганических сцинтилляторов

Характеристика	Соединение			
	CdS:In	ZnO:Ga	CuI	PbI ₂
Время высвечивания, ps	170	210	250	150
Плотность, g/cm ³	4.83	5.61	5.67	6.16
Световыход относительно CsI:Tl, %	0.01	1.5	0.2	0.15

В настоящей работе проводится систематическое исследование временных и спектральных характеристик композитов, в состав которых входят „тяжелые“ компоненты разного химического состава (оксиды и соли тяжелых металлов). Показано, что амплитуда быстрой компоненты свечения практически не зависит от того, легирован или нет „тяжелый“ компонент композита. Исследование большого числа различных систем позволило найти композитные сцинтилляторы, имеющие высокую эффективность преобразования ионизирующего излучения в световое. В работе обсуждаются механизмы передачи энергии, поглощенной „тяжелым“ компонентом, к центрам свечения композитного сцинтиллятора.

2. Методические аспекты исследования

2.1. Способы приготовления образцов. Исследования проводились на ряде микрокристаллических образцов оксидов и солей металлов, как специально не легированных, так и легированных различными примесями: LuF_3 , $\text{LuF}_3:\text{Gd}$, LaF_3 , $\text{LaF}_3:\text{Gd}$, Lu_2O_3 , PbF_2 , HfO_2 , PbWO_4 , ZnWO_4 , Cs_2WO_4 , BaO , GdF_3 , $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$, Cs_2SO_4 , $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, а также на аморфных свинец- и висмутсодержащих оксидных стеклах составов $2.17\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5 + 0.44\text{SiO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$.

Все указанные соединения использовались в качестве „тяжелого“ компонента композита. Связующим компонентом служил органический полимер, содержащий оптически активную добавку.

Синтез порошков фторидов лантана и лютеция проводился путем обменной реакции между растворимой в воде солью редкоземельного элемента (нитратом или хлоридом) и фтористым аммонием с последующим термическим разложением образовавшегося комплекса [11]. При синтезе использовались реагенты марки осч. Микроскопические порошки стекол составов $2.17\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5 + 0.44\text{SiO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$ были получены отжигом смесей исходных оксидов, взятых в заданных молекулярных соотношениях, в закрытых Pt-тиглях при температурах $850\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение $1.5\text{--}2\text{ h}$ с последующим быстрым охлаждением расплавов и их механическим измельчением.

Размер частиц „тяжелого“ компонента композита составлял $1\text{--}20\ \mu\text{m}$. Композитные сцинтилляторы изготавливались из порошка „тяжелого“ компонента и толуольного (бензольного) раствора органического связующего с последующим удалением растворителя. В качестве связующего в композитах использовался полистирол или его сополимеры с полиметилметакрилатом, активированные РРО и РОРОР. Количество связующего полимера в композитных сцинтилляторах варьировалось в диапазоне от 10 до 30 wt.%.

2.2. Методика исследования рентгенолюминесценции. Изучение стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) проводилось на установке, состо-

ящей из источника рентгеновского излучения (трубка БСВ-29 (Co)), светосильного монохроматора „Хитачи“ (спектральный диапазон $200\text{--}700\ \text{nm}$, апертура $1:2$, спектральная ширина щели $1\ \text{nm}$), фотоумножителя ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности $200\text{--}800\ \text{nm}$) и усилителя. В качестве источника питания рентгеновской трубки использовался высоковольтный источник DF3 (SPELLMAN), позволяющий регулировать напряжение на трубке в диапазоне $10\text{--}60\ \text{kV}$, а ток в пределах $5\text{--}80\ \text{mA}$. Мощность источника DF3 составляла $2.5\ \text{kW}$. Обычно используемый нами режим работы рентгеновской трубки: $30\text{--}40\ \text{kV}$, анодный ток $15\text{--}30\ \text{mA}$. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

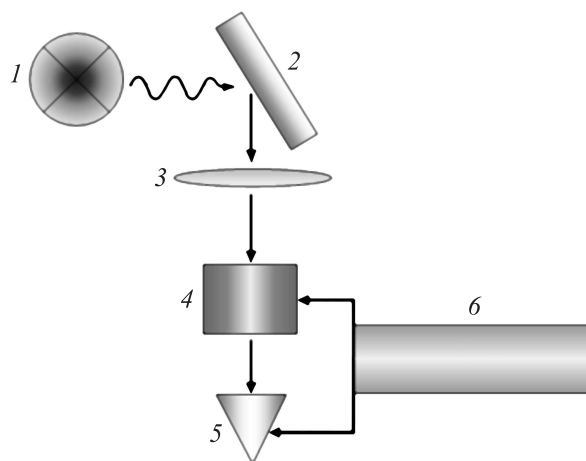


Рис. 1. Схема установки для исследования стационарной рентгенолюминесценции. 1 — рентгеновская трубка БСВ-29 (Co), 2 — образец, 3 — линзовая система, 4 — монохроматор „Хитачи“, 5 — фотоумножитель ФЭУ-106, 6 — регистрирующая система.

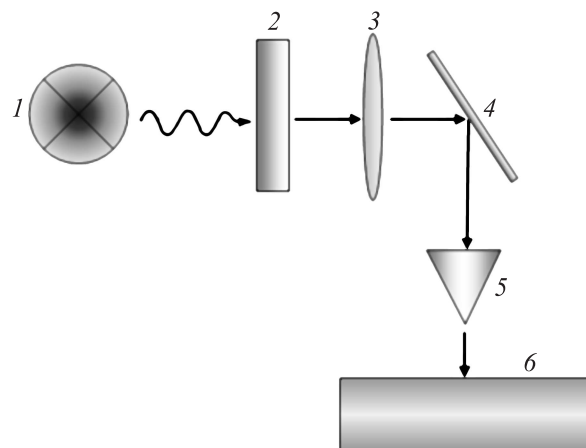


Рис. 2. Схема установки для исследования импульсной рентгенолюминесценции. 1 — источник импульсного рентгеновского излучения ($E = 130\text{--}150\ \text{keV}$, $\tau \approx 17\ \text{ns}$), 2 — образец, 3 — линзовая система, 4 — зеркало, 5 — фотоумножитель ФЭУ-87, 6 — осциллограф „Bordo“ ($150\ \text{MHz}$).

Импульсная РЛ изучалась на установке, состоящей из импульсного источника рентгеновского излучения, фотоумножителя ФЭУ-87 и осциллографа „Bordo“ с шириной полосы 150 МГц (рис. 2). Длительность импульса рентгеновского излучения (на полувысоте) составляла ~ 17 ns, частота повторения импульсов 100 Hz, энергия квантов 130–150 keV. Зеркало 4 (рис. 2) использовалось для того, чтобы исключить попадание рентгеновского излучения на фотокатод и диоды ФЭУ. Кроме того, для уменьшения влияния импульсного источника рентгеновского излучения на ФЭУ последний дополнительно помещался в свинцовый кожух.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Стационарная рентгенолюминесценция „тяжелых“ компонентов композитов. В работе изучались как специально не легированные, так и активированные оптически активными примесями соединения. Исследованные нами нелегированные образцы можно разделить на две группы. К одной группе относятся образцы, в которых стационарная РЛ отсутствует, а к другой — образцы, в которых она наблюдается.

Стационарная РЛ в нелегированных образцах LaF_3 , LuF_3 , PbF_2 , Lu_2O_3 , HfO_2 , Cs_2SO_4 , BaO , GdF_3 не наблюдается. Спектры стационарной РЛ PbWO_4 , ZnWO_4 и $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ содержат полосы, соответствующие собственному свечению материала. В качестве примера на рис. 3 (кривая 1) приведен спектр стационарной РЛ ZnWO_4 , в котором наблюдается широкая полоса с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 478$ nm (2.59 eV) и полушириной 0.62 eV. Как показано в работах [3,4], ответственными за свечение в соединениях ZnWO_4 и PbWO_4 являются тетраэдры WO_4^{2-} .

В табл. 2 для исследованных нами образцов приведены положения максимумов полос, их относительные интенсивности, а также интегральные интенсивности свечения, равные площади под кривой стационарной РЛ.

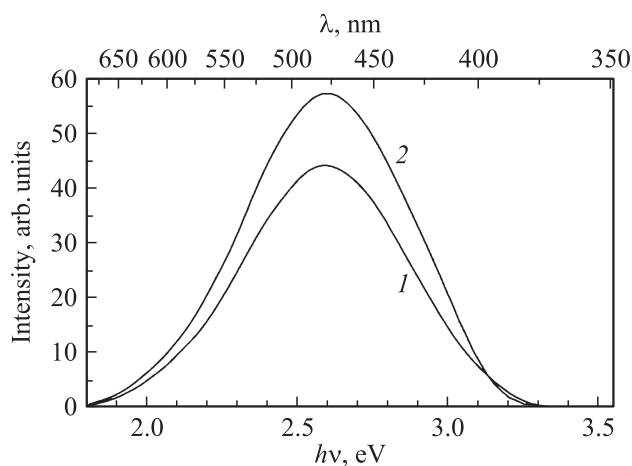


Рис. 3. Спектры стационарной рентгенолюминесценции. 1 — ZnWO_4 , 2 — композит на основе ZnWO_4 .

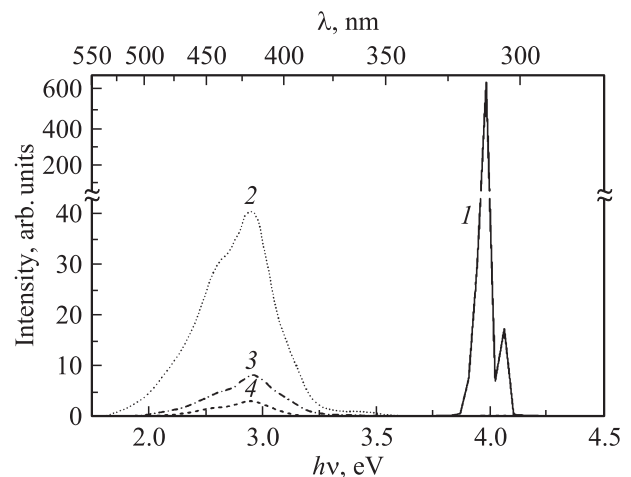


Рис. 4. Спектры стационарной рентгенолюминесценции. 1 — $\text{LuF}_3:\text{Gd}$, 2 — композит, содержащий $\text{LuF}_3:\text{Gd}$, 3 — композит, содержащий LuF_3 , 4 — полимер, активированный РРО + РОРОР, в количестве, используемом в композите.

В соединениях, легированных Gd ($\text{LuF}_3:\text{Gd}$; $\text{LaF}_3:\text{Gd}$), наблюдается полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} = 311$ nm (рис. 4, кривая 1), соответствующая переходу ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в Gd^{3+} [12–15]. Положение максимума полосы РЛ и ее полуширина практически не зависят от соединения, в котором находится активатор (Gd^{3+}). Это связано с тем, что свечение редкоземельных (Re^{3+}) ионов (в том числе и Gd^{3+}) обусловлено переходами внутри $4f^n$ -электронной конфигурации. Переходы в $4f^n$ -электронной оболочке в значительной степени экранируются внешними замкнутыми $5s^2$ - и $5p^6$ -электронными оболочками. Это обстоятельство определяет малую ширину линий свечения и слабое влияние матрицы, в которой находится Re^{3+} -ион, на положение спектральных линий и их ширину.

Следует также отметить, что электрические дипольные переходы между состояниями свободных ионов, принадлежащих одной (в нашем случае $4f^n$) электронной конфигурации, запрещены по четности [12]. Однако кристаллическое поле соединения, в котором находится Re^{3+} -ион, частично снимает запрет, и свечение Re^{3+} -ионов все же наблюдается.

Спектр стационарной РЛ $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ содержит широкую полосу с $\lambda_{\text{max}} = 299$ nm (4.15 eV) и полушириной $\Delta = 0.58$ eV (рис. 5, кривая 1), которая обусловлена переходом ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в ионе Tl^+ [16]. Аналогичные полосы свечения наблюдаются, например, в кристаллах $\text{NaCl}:\text{Tl}$ и $\text{KCl}:\text{Tl}$ [16–18]. Максимумы и полуширины полос, обусловленные переходом ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в ионе Tl^+ , в этих образцах равны соответственно 292 nm (4.25 eV), $\Delta = 0.5$ eV и 305 nm (4.06 eV), $\Delta = 0.63$ eV.

В состав композита в качестве связующего входит органический полимер на основе полистирола, активированный РРО и РОРОР. Как известно [5,6,19], максимум поглощения РРО находится при $\lambda \sim 305$ nm, а макси-

Таблица 2. Импульсная и стационарная рентгенолюминесценция исследованных соединений

№ п/п	Вещество	Импульсная рентгенолюминесценция		Стационарная рентгенолюминесценция			
		Быстрая компонента	Медленная компонента	Интегральная интенсивность, arb. units	Основные полосы		
		Амплитуда, arb. units	τ , μ s		$h\nu$, eV	λ , nm	Амплитуда, arb. units
1	LuF ₃ :Gd			2870	3.99	311	665
2	LuF ₃ :Gd + P _{act}	625		1645	2.95	420	47.5
3	LuF ₃ + P _{act}	675		315	2.95	420	9
4	LaF ₃ :Gd			882	3.99	311	205
5	LaF ₃ :Gd + P _{act}	810		550	2.95	420	16
6	LaF ₃ + P _{act}	880		235	2.96	419	7
7	GdF ₃ + P _{act}	700		310	2.95	420	9
8	PbF ₂ + P _{act}	620		220	2.95	420	6.5
9	BaO + P _{act}	475		124	2.94	421	3.5
10	Lu ₂ O ₃ + P _{act}	800		312	2.95	420	9
11	HfO ₂ + P _{act}	520		350	2.95	420	10
12	Cs ₂ WO ₄ + P _{act}	620		290	2.96	419	8.5
13	ZnWO ₄		1.77	3020	2.59	478	44
			17.2				
14	ZnWO ₄ + P _{act}	365	1.7	3927	2.59	478	57.3
			17.3				
15	PbWO ₄	96		800	2.53	489	10.9
16	PbWO ₄ + P _{act}	780		1023	2.53	483	13.7
17	Cs ₂ SO ₄ :Tl		0.46	11500	4.15	299	181
18	Cs ₂ SO ₄ :Tl + P _{act}	730	0.46	7600	2.95	420	220
19	Cs ₂ SO ₄ + P _{act}	720		172	1.95	420	5
20	Zn ₃ B ₂ O ₆			636	3.54	350	4.6
					3.19	389	6.4
					2.13	583	4.7
21	Zn ₃ B ₂ O ₆ + P _{act}	260		866	2.95	420	18.7
					2.13	583	4
22	Pb-стекло + P _{act}	350		131	2.95	420	4
23	Bi-стекло + P _{act}	180		115	2.95	420	3.5
24	P _{act}	7		102	2.95	420	3
25	CsI:Tl		1.0	12430	2.25	550	148

Примечание. Для образца № 22 стекло имеет состав PbO + B₂O₃ + SiO₂, для образца № 23 — Bi₂O₃ + B₂O₃. P_{act} — активированная полимерная связка.

мум свечения — при $\lambda \sim 365$ nm. Поскольку максимум свечения PPO практически совпадает с максимумом поглощения POROP ($\lambda_{\max} \sim 360-370$ nm), в системе PPO—POROP происходит эффективная передача энергии от PPO к POROP. Максимум люминесценции POROP находится при $\lambda \sim 420$ nm — в области максимальной чувствительности фотоэлектронного умножителя. Поэтому система PPO—POROP широко используется для активации пластмассовых сцинтилляторов, имеющих малое время высвечивания.

Поскольку максимум поглощения PPO находится при $\lambda \sim 305$ nm, люминесценция активированного полимерного связующего будет эффективно возбуждаться излучением соединений, содержащих в качестве примесей ионы Gd³⁺ и Tl⁺, максимумы свечения которых при возбуждении рентгеновским излучением находятся, как отмечалось выше, при $\lambda \sim 311$ и ~ 299 nm соответственно.

На рис. 5 (кривая 3) представлен спектр стационарной РЛ полистирола, легированного PPO и POROP. Как видно из рисунка, в спектре доминирует полоса с $\lambda_{\max} \sim 420$ nm и наблюдается плечо при $\lambda \sim 445$ nm.

3.2. Стационарная рентгенолюминесценция композитов. Стационарная РЛ композитов, состоящих из нелегированных „тяжелых“ компонентов (LuF₃, LaF₃, GdF₃, PbF₂, BaO, Lu₂O₃, HfO₂, Cs₂WO₄, Cs₂SO₄), рентгенолюминесценция которых не наблюдается, и органического связующего, легированного PPO и POROP, содержит слабую полосу, соответствующую максимуму свечения активатора (POROP) полимерной связки. Интегральная интенсивность свечения этих композитов составляет от 1 до 3% от РЛ тестового образца CsI:Tl (табл. 2, образцы № 3, 6–12, 19 и 25). Спектр РЛ указанных выше композитов практически полностью совпадает со спектром РЛ активированного связующего.

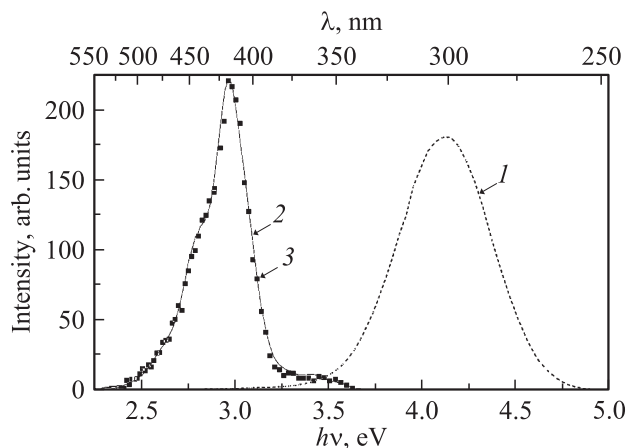


Рис. 5. Спектры стационарной рентгенолюминесценции. 1 — $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, 2 — композит, на основе $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, 3 (точки) — полимер, активированный $\text{PPO} + \text{POPOP}$, интенсивность его свечения (см. рис. 4, кривая 4; табл. 2) увеличена в 73 раза.

На рис. 4 (кривые 3 и 4) в качестве примера приведены спектры стационарной РЛ активированной полимерной связки и композита, содержащего LuF_3 . Следует отметить, что интегральная интенсивность свечения композитов, в состав которых входят „тяжелые“ компоненты, РЛ которых не наблюдается, практически всегда несколько выше интегральной интенсивности свечения связующего, использованного в композите (табл. 2, образец № 24).

Спектры РЛ композитов, состоящих из „тяжелых“ компонентов ZnWO_4 , PbWO_4 и $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$, свечение которых находится в области прозрачности связующего, содержат полосы, характерные для свечения этих соединений (рис. 3, табл. 2).

Следует отметить, что интегральная интенсивность стационарной РЛ композитов, в состав которых входят эти „тяжелые“ компоненты, заметно выше (в ~ 1.3 раза), чем интегральная интенсивность „тяжелых“ компонентов (табл. 2, образцы № 13 и 14, 15 и 16, 20 и 21). Возможно, это обусловлено тем, что в спектральной области, в которой наблюдается свечение „тяжелого“ компонента, композит более прозрачен, чем мелкодисперсный порошок „тяжелого“ компонента.

В спектрах стационарной РЛ композитных сцинтилляторов, содержащих „тяжелые“ компоненты, легированные Tl или Gd , с P_{act} — доминирует полоса с $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, характерная для активированного связующего. На рис. 4 и 5 (кривые 2) представлены типичные спектры РЛ этих композитов. Свечение с $\lambda_{\text{max}} \sim 299$ и 311 nm , обусловленное переходами ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в Tl^+ -ионе и ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в Gd^{3+} -ионе соответственно, практически полностью поглощается активированной связкой. При этом интегральная интенсивность РЛ композитов во много раз превосходит свечение активированного связующего (табл. 2, образец № 24) и составляет 0.6–0.7 от

интегральной интенсивности РЛ „тяжелого“ компонента (табл. 2, образцы № 1 и 2, 4 и 5, 17 и 18).

3.3. Импульсная рентгенолюминесценция „тяжелых“ компонентов композитов. Импульсная РЛ „тяжелых“ компонентов композитов LuF_3 , LaF_3 , GdF_3 , PbF_2 , BaO , Lu_2O_3 , HfO_2 , Cs_2WO_4 , Cs_2SO_4 в пределах точности нашего эксперимента не наблюдается. В этих же образцах, как отмечалось в подразделе 3.1, отсутствует и стационарная РЛ.

Импульсная РЛ наблюдается в некоторых нелегированных соединениях, используемых нами в композитах в качестве „тяжелого“ компонента, например в PbWO_4 и ZnWO_4 . В этих же соединениях, как отмечалось выше, наблюдается и стационарная РЛ. Импульсная РЛ одного из исследованных нами соединений — ZnWO_4 — представлена на рис. 6 (кривая 1). Как видно из рисунка, кривая затухания импульсной РЛ в ZnWO_4 хорошо аппроксимируется суммой двух экспонент с временами $\tau \sim 1.7$ и $\sim 17.2 \mu\text{s}$. Близкие времена затухания свечения ~ 2 и $23 \mu\text{s}$ для кристалла $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ наблюдались в работе [20]. В табл. 2 приведены времена затухания импульсной РЛ для всех исследованных нами соединений.

Импульсная РЛ „тяжелых“ компонентов, легированных оптически активными примесями, определяется временными параметрами активаторов, входящих в состав „тяжелого“ компонента. Например, время затухания свечения в образцах $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ составляет $\sim 0.46 \mu\text{s}$ (рис. 7, кривая 3). В то же время длительность свечения активированной связки практически полностью совпадает с длительностью возбуждающего рентгеновского импульса (рис. 8). Это свидетельствует о том, что длительность свечения активированного связующего значительно меньше длительности импульса рентгеновского излучения. Действительно, как отмечалось ранее, согласно [5,6], длительность свечения полистирола, легированного PPO и POPOP , составляет $\sim 2 \text{ ns}$, в то

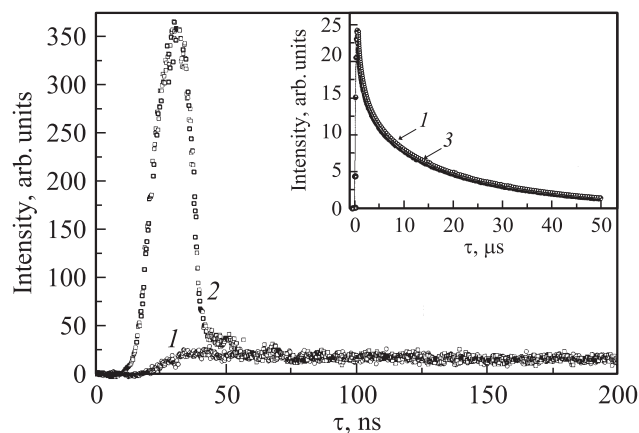


Рис. 6. Импульсная рентгенолюминесценция. 1 — ZnWO_4 , 2 — композит на основе ZnWO_4 . На вставке: 1 (широкая кривая из точек) — ZnWO_4 , 3 (светлая кривая) — сумма двух экспонент ($\tau_1 = 1.7 \mu\text{s}$, $A = 10.76$, $\tau_2 = 17.2 \mu\text{s}$, $A = 12.63$, A — амплитуда).

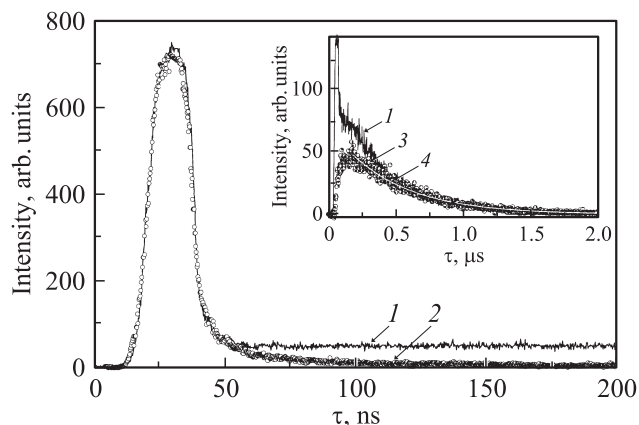


Рис. 7. Импульсная рентгенолюминесценция. 1 — композит на основе $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, 2 — композит на основе Cs_2SO_4 . На вставке: 1 — композит на основе $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, 3 — $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, 4 (светлая кривая) — экспонента с $\tau = 0.46 \mu\text{s}$.

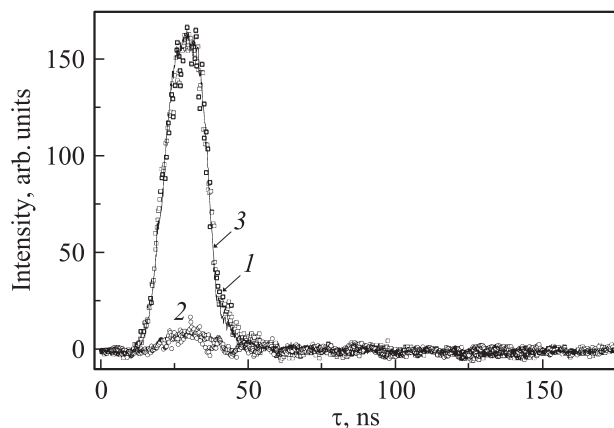


Рис. 8. Импульсная рентгенолюминесценция. 1 — полимер, активированный PPO + POPOP, объем которого в ~ 23 раза превышает количество активированного полимера в композите, 2 — активированный полимер в количестве, используемом в композите, 3 — импульс рентгеновского излучения.

время как длительность импульса рентгеновского излучения (на полувысоте) ~ 17 ns. Амплитуда импульсной РЛ связующего, находящегося в композите, всего в 2–3 раза превышает шумы регистрирующей системы (рис. 8).

3.4. Импульсная рентгенолюминесценция композитных сцинтилляторов. Обнаружена импульсная РЛ композитов, содержащих „тяжелые“ компоненты (LuF_3 , LaF_3 , GdF_3 , PbF_2 , BaO , Lu_2O_3 , HfO_2 , Cs_2WO_4 , Cs_2SO_4), в которых ни стационарная, ни импульсная РЛ не наблюдаются. Длительность импульсной РЛ этих композитов совпадает с длительностью возбуждающего импульса рентгеновского излучения. Это свидетельствует о том, что длительность свечения исследуемых композитов значительно меньше длительности импульса рентгеновского излучения. На рис. 7 и 9 в качестве примера приведены импульсные характеристики

свечения композитов, содержащих Cs_2SO_4 , LuF_3 , Lu_2O_3 и PbF_2 .

Важно отметить, что амплитуда короткой компоненты импульсной РЛ композитов, в состав которых входят перечисленные в этом подразделе „тяжелые“ компоненты, в 50–100 раз превосходит интенсивность импульсной РЛ связующего, входящего в состав этих композитов (табл. 2, образцы № 3, 6–12, 19 и 24). В то же время, как отмечалось в подразделе 3.2, интенсивность стационарной РЛ обсуждаемых в этом подразделе композитов всего лишь в 1.5–3 раза выше интенсивности стационарной РЛ полимерной связи.

Таким образом, в композитах, в состав которых входят нелегированные „тяжелые“ компоненты и полимер, активированный PPO и POPOP, наблюдается только короткое свечение, длительность которого значительно меньше 17 ns, а интенсивность во много раз превышает интенсивность импульсной РЛ активированного связующего. Важно отметить, что длинновременная компонента в свечении этих композитов отсутствует.

Импульсная РЛ композитов, в состав которых входят нелегированные „тяжелые“ сцинтилляторы (ZnWO_4 , PbWO_4), стационарная и импульсная РЛ которых наблюдается экспериментально, состоит из двух временных составляющих: одна определяется временем высвечи-

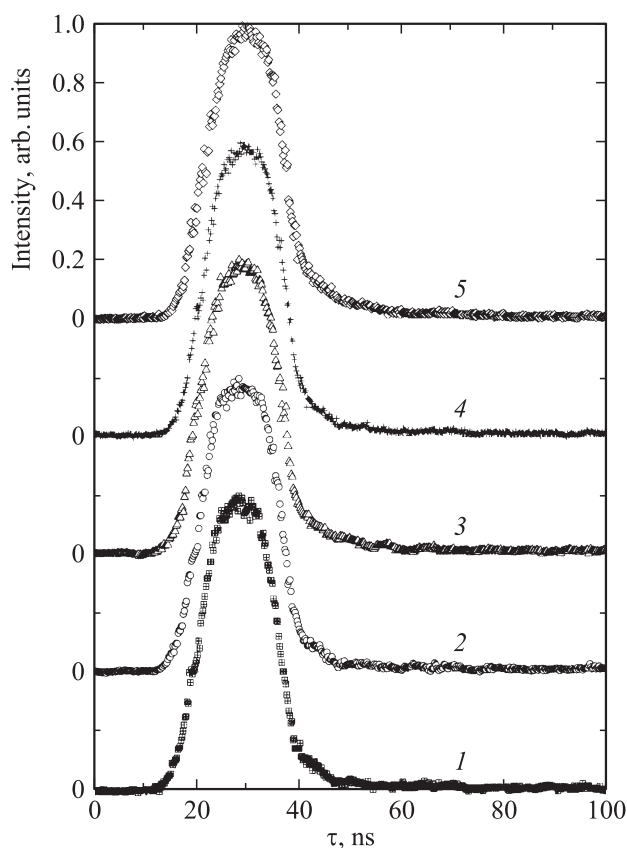


Рис. 9. Импульсная рентгенолюминесценция. Нормированные кривые: 1 — импульс рентгеновского излучения, 2–5 — композиты на основе $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ (2), LuF_3 (3), PbF_2 (4) и Lu_2O_3 (5).

вания „тяжелого“ компонента, а вторая — временем высвечивания полимерной связки. Как видно из рис. 6, на котором приведена временная характеристика свечения одного из исследованных нами композитов, содержащего $ZnWO_4$, быстрая компонента свечения совпадает с длительностью возбуждающего импульса. Медленные компоненты определяются длительностью свечения „тяжелого“ компонента композита и составляют ~ 1.7 и $\sim 17.2 \mu s$.

В табл. 2 приведены амплитуды быстрой и времена медленной компонент импульсной РЛ исследованных нами композитов, содержащих $ZnWO_4$ и $PbWO_4$ (образцы № 13–16).

Импульсная РЛ композитов, в состав которых входят легированные оптически активными примесями (Tl, Gd) „тяжелые“ компоненты, содержит быструю составляющую, длительность которой совпадает с длительностью возбуждающего импульса рентгеновского излучения (рис. 7, 9). При этом интенсивность быстрой компоненты свечения, как и в композитах, содержащих специально не легированные „тяжелые“ компоненты, на два порядка превышает интенсивность импульсной РЛ полимерного связующего, входящего в состав композита (табл. 2).

Как видно из рис. 9, в композитах, содержащих легированные Gd „тяжелые“ компоненты, проявляется только быстрая компонента свечения, а медленная составляющая нами не фиксируется.

В композите, состоящем из „тяжелого“ компонента, легированного Tl ($Cs_2SO_4:Tl$), наряду с быстрой наблюдается также и медленная составляющая свечения, длительность которой близка к длительности свечения $Cs_2SO_4:Tl$ и равна $\sim 0.46 \mu s$ (рис. 7).

Следует отметить, что интенсивность быстрой компоненты свечения композитов, в состав которых входит „тяжелый“ компонент, легированный оптически активной примесью (Tl, Gd), практически полностью совпадает с интенсивностью импульсной РЛ композита, содержащего нелегированный „тяжелый“ компонент (табл. 2, образцы № 2, 3, 5, 6, 18, 19). Действительно, как видно из табл. 2, амплитуды быстрой компоненты для композитов на основе $LuF_3:Gd$, $LaF_3:Gd$, $Cs_2SO_4:Tl$ близки к амплитудам короткого свечения композитов, содержащих соответственно LuF_3 , LaF_3 , Cs_2SO_4 . Этот неожиданный результат является весьма важным для понимания механизма возникновения быстрой компоненты свечения композитов.

4. Обсуждение результатов

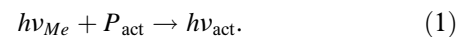
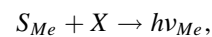
4.1. Стационарная рентгенолюминесценция композитов. Согласно полученным в настоящей работе результатам, композитные сцинтилляторы по спектральным характеристикам стационарной РЛ можно разделить на две группы: композиты, спектры стационарной РЛ которых совпадают со спектрами РЛ

связующего, и композиты, спектры стационарной РЛ которых отличаются от спектров РЛ связующего.

К первой группе относятся композиты двух типов. Композиты первого типа содержат „тяжелый“ компонент, стационарная РЛ которого не наблюдается. В этих композитах, как отмечалось выше, интегральная интенсивность свечения в 1.5–3 раза больше свечения полимерной связки и составляет всего несколько процентов (1–3%) от наблюдаемой в $CsI:Tl$. Возможные причины такого увеличения стационарной РЛ этих композитов обсуждаются далее.

Ко второму типу относятся композиты, состоящие из „тяжелых“ компонентов, легированных оптически активными примесями, свечение которых лежит в области эффективного возбуждения фотолюминесценции полимерной связки. Такими примесями в исследованных в настоящей работе соединениях являются Tl^+ в Cs_2SO_4 и Gd^{3+} в LaF_3 и LuF_3 , полосы РЛ которых находятся при $\lambda \sim 299 \text{ nm}$ и 311 nm соответственно.

Можно предположить, что процесс возбуждения стационарной РЛ композитов, относящихся ко второму типу, осуществляется в два этапа. На первом этапе рентгеновское излучение (X) возбуждает свечение ($h\nu_{Me}$) „тяжелого“ компонента, легированного оптически активной примесью (S_{Me} , $Me-Tl$, Gd). На втором этапе это излучение поглощается активированной полимерной связкой (P_{act}) и возбуждает фотолюминесценцию активатора ($h\nu_{act}$). Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



Интегральная интенсивность свечения композитов, относящихся ко второму типу, в десятки раз превосходит свечение композитов первого типа. Световыход в некоторых композитах, например, содержащих $Cs_2SO_4:Tl$, весьма значителен и составляет ~ 0.8 от интегральной интенсивности сцинтиллятора $CsI:Tl$. Следует отметить, что интегральная интенсивность свечения композита на основе $Cs_2SO_4:Tl$ составляет ~ 0.7 от интенсивности свечения ($Cs_2SO_4:Tl$). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что эффективность возбуждения полимерной связки (второй этап в соотношении (1)) достаточно велика, что согласуется с литературными данными [5,6].

Ко второй группе относятся композиты, содержащие специально не легированные „тяжелые“ компоненты, спектр стационарной РЛ которых находится в области прозрачности связующего, например $ZnWO_4$, $PbWO_4$. В этом случае свечение „тяжелого“ компонента не поглощается активированной связкой, и спектр стационарной РЛ этих композитов практически совпадает со спектром РЛ „тяжелого“ компонента (рис. 3, табл. 2).

4.2. Импульсная рентгенолюминесценция композитов. Во всех исследованных нами композитах наблюдается быстрая компонента свечения, дли-

тельность которой практически совпадает с импульсом рентгеновского излучения. В некоторых композитах проявляются и быстрая, и медленная компоненты свечения.

Мы располагаем следующим набором экспериментальных результатов.

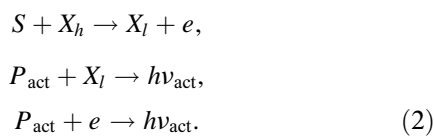
1. Быстрая компонента РЛ наблюдается при импульсном возбуждении всех исследованных нами композитов независимо от наличия или отсутствия импульсной и (или) стационарной РЛ у „тяжелых“ компонентов.

2. Интенсивность быстрой компоненты импульсной РЛ не зависит от того, содержит „тяжелый“ компонент оптически активную примесь или нет.

3. Интенсивность быстрой компоненты люминесценции композита почти на два порядка выше интенсивности свечения импульсной РЛ находящегося в композите полимерного связующего.

На основании перечисленных выше экспериментальных данных можно предложить следующий механизм возникновения быстрой компоненты импульсной РЛ композита. При взаимодействии высокоэнергетического рентгеновского излучения (X_h) с „тяжелым“ компонентом (S) композита в результате фотоэффекта и рассеяния рентгеновского излучения рождаются электроны (e) и низкоэнергетические рентгеновские кванты (X_l) [21–23], которые эффективно поглощаются полимерной связкой (P_{act}), вызывая ее люминесценцию (h_{act}). Поскольку время высвечивания активатора полимерной связки составляет ~ 2 ns [6], что значительно меньше длительности используемого нами импульса рентгеновского излучения, длительность импульса свечения практически совпадает с длительностью импульса рентгеновского излучения, возбуждающего люминесценцию композита.

Схематически процесс возбуждения быстрой компоненты импульсной РЛ композитов можно представить следующим образом:



Как известно, эффективность поглощения рентгеновского излучения пропорциональна Z^3 (Z — атомный номер элемента) [21–23]. Поскольку величины Z атомов, входящих в полимерное связующее, значительно меньше, чем Z „тяжелого“ компонента, высокоэнергетическое рентгеновское излучение крайне слабо поглощается полимером и интенсивность его свечения мала. В то же время „тяжелые“ компоненты композита эффективно поглощают рентгеновское излучение.

Описанный механизм возникновения быстрой компоненты свечения при импульсном возбуждении композитов рентгеновскими квантами с энергией 130–150 keV непротиворечиво объясняет все полученные в работе экспериментальные факты. Действительно, для возникновения быстрой компоненты люминесценции не имеет значения, легирован или нет „тяжелый“ компонент

композита. Важно лишь наличие в композите „тяжелого“ компонента. Поскольку эффективность поглощения рентгеновского излучения „тяжелым“ компонентом композита в десятки раз превышает поглощение рентгеновского излучения полимерной связкой, интенсивность свечения композита также значительно выше РЛ полимерной связки, что и наблюдается экспериментально.

Предложенный в работе механизм возникновения быстрой компоненты свечения композита должен осуществляться вне зависимости от того, в каком структурном состоянии находится „тяжелый“ компонент композита. Действительно, быстрая компонента свечения наблюдается также и в композитах, в которых в качестве „тяжелого“ компонента использовались аморфные свинец- и висмутсодержащие оксидные стекла (табл. 2, образцы № 22, 23). Это обстоятельство также подтверждает предложенный механизм возникновения быстрой компоненты свечения при импульсном рентгеновском возбуждении композитов, состоящих из „тяжелых“ компонентов и органического связующего.

Следует отметить, что процессы взаимодействия ионизирующих излучений с веществом хорошо изучены [21–23]. Рождение электронов и низкоэнергетических рентгеновских квантов при поглощении рентгеновского излучения материалом, имеющим большой атомный номер, известно давно. Эти процессы лежат в основе работы многих устройств, например усиливающих рентгеновских экранов, в которых поглощающим рентгеновское излучение материалом является свинцовая фольга.

В полученных нами композитах каждая частица „тяжелого“ компонента окружена активированной полимерной связкой, поэтому преобразование рентгеновского излучения в световые кванты происходит с высокой эффективностью. Этот процесс можно оптимизировать, изменяя размер частиц „тяжелого“ компонента и количественное соотношение между „тяжелыми“ компонентами и полимерной связкой.

Процессы рождения электронов и низкоэнергетических рентгеновских квантов могут происходить и при меньших энергиях рентгеновского излучения, однако при низкой энергии вклад этих процессов в люминесценцию композита незначителен.

Как отмечалось выше (см. подраздел 4.1), интегральная интенсивность стационарной РЛ композитов, содержащих „тяжелые“ компоненты, люминесценция которых не наблюдается, превосходит интенсивность свечения полимерной связки. Это обусловлено, скорее всего, возбуждением дополнительного свечения активированного связующего под действием электронов и низкоэнергетических рентгеновских квантов, рожденных при взаимодействии рентгеновского излучения с „тяжелыми“ компонентами. Схематически эти процессы описываются соотношениями (2).

Как указывалось в подразделе 3.4, медленная компонента импульсной РЛ композитов возникает только в композитах, содержащих „тяжелые“ компоненты, при импульсном рентгеновском возбуждении которых

наблюдается медленная компонента свечения. Исследованные нами композиты исходя из спектров люминесценции входящих в их состав „тяжелых“ компонентов можно разделить на две группы, для которых спектры РЛ „тяжелых“ компонентов находятся соответственно в области прозрачности полимерной связки и в области поглощения активированного полимера.

Типичным представителем первой группы является композит на основе $ZnWO_4$, спектр РЛ которого имеет максимум при $\lambda \sim 478$ nm. При импульсном возбуждении этого композита наблюдается уже обсуждавшаяся ранее быстрая компонента свечения, а также медленная компонента РЛ, характерная для $ZnWO_4$. В области длин волн с $\lambda > 420$ nm полимерная связка прозрачна и излучение с $\lambda_{max} \sim 478$ nm практически не поглощается, поэтому импульсная РЛ композита, содержащего $ZnWO_4$, состоит из нескольких составляющих: быстрой ($\tau < 17$ ns) и медленных ($\tau \sim 1.7$ и ~ 17.2 μ s) (рис. 6).

Ко второй группе относится композит на основе $Cs_2SO_4:Tl$. Максимум спектра рентгенолюминесценции $Cs_2SO_4:Tl$ находится при $\lambda \sim 299$ nm. Свет с $\lambda \sim 299$ nm поглощается активированным связующим, вызывая его люминесценцию. Этот процесс описывается схемой (1), как и в случае стационарной РЛ. При этом длительность медленной компоненты импульсного свечения будет определяться временем высвечивания „тяжелого“ компонента — $Cs_2SO_4:Tl$, длительность которого, как отмечалось выше, составляет $\tau \sim 0.46$ μ s.

Таким образом, медленная компонента импульсной РЛ наблюдается только в композитах, содержащих „тяжелый“ компонент, РЛ которого имеет медленную компоненту.

Следует обратить внимание на то, что в композитах, содержащих легированные Gd „тяжелые“, компоненты, должна наблюдаться не только быстрая, но и медленная составляющая свечения. Однако, поскольку длительность свечения Gd^{3+} -иона составляет ~ 1 ms, в тех условиях, при которых нами производилась регистрация быстрой компоненты, медленная составляющая не наблюдалась, так как ее интенсивность на порядок меньше шумов регистрирующей системы.

5. Заключение

Полученные в настоящей работе результаты исследований открывают пути создания нового типа преобразователя ионизирующего излучения в кванты света — композитного сцинтиллятора, имеющего малое время высвечивания и высокий световыход. Композитный сцинтиллятор должен состоять из органического связующего, имеющего малое время высвечивания, и любого соединения, в составе которого имеется элемент с большим атомным номером Z (оксиды и соли тяжелых металлов). Благодаря большой плотности „тяжелого“ компонента композита обеспечивается высокая эффективность поглощения рентгеновского излучения и

преобразования его в электроны и низкоэнергетические рентгеновские кванты, которые поглощаются органической связкой и возбуждают ее свечение.

Среди исследованных в настоящей работе композитов наибольший световыход был достигнут для системы LaF_3 с полистиролом, активированным $PPO + POPOP$.

Следует отметить, что в качестве органических активаторов могут быть использованы не только PPO и $POPOP$, но и другие соединения, например стильбен, p -терфенил и др. [19].

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Обнаружена быстрая компонента свечения при импульсном рентгеновском возбуждении композитов, состоящих из микрочастиц „тяжелого“ компонента и органического полимерного связующего, содержащего оптически активные примеси.

2. Быстрая компонента свечения композита возникает независимо от того, легирован или нет „тяжелый“ компонент оптически активными примесями.

3. Предложен механизм возникновения быстрой компоненты свечения при импульсном рентгеновском возбуждении композиционных сцинтилляторов. Электроны и низкоэнергетические рентгеновские кванты, рождающиеся при взаимодействии рентгеновского излучения с „тяжелым“ компонентом композита, имеющим высокий атомный номер Z , возбуждают свечение связующего, содержащего атомы с малыми атомными номерами.

4. Быстрая компонента свечения наблюдается при импульсном рентгеновском возбуждении большого набора композитов, содержащих „тяжелые“ компоненты, независимо от их химического состава (оксиды, вольфраматы, сульфаты, фториды) и структурного состояния (кристаллы, стекла).

Список литературы

- [1] S.E. Derenzo, E. Bourret-Courchesne, M.J. Weber, M.K. Klintonberg. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 261 (2005).
- [2] S.E. Derenzo, M.J. Weber, M.R. Kleinterberg. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **486**, 214 (2002).
- [3] М.В. Коржик. Физика сцинтилляторов на основе кислотных монокристаллов. БГУ, Минск (2003). 263 с.
- [4] Yu.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, T.N. Nikolaenko. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 36 (2005).
- [5] И.М. Розман, С.Ф. Килин. УФН **69**, 459 (1959).
- [6] Б.В. Гриднев, В.Г. Сенчишин. Пластмассовые сцинтилляторы. АКТА, Харьков (2003). 320 с.
- [7] И.Г. Бритвич, В.Г. Васильченко, В.Н. Кириченко. ПТЭ **5**, 66 (2002).
- [8] В.Г. Васильченко, В.Н. Кириченко, А.П. Солдатов, С.К. Черниченко. ПТЭ **4**, 39 (2003).
- [9] N. Klassen, O. Krivko, V. Kedrov, S. Shmurak, I. Shmyt'ko, E. Kudrenko, V. Dunin, V. Beloglasov, Yu. Skibina. Book of abstracts. 10th Int. Conf. on inorganic scintillators and their applications (SCINT-2009). Yeju, Korea (2009). P. 131.

- [10] N. Klassen, V. Kedrov, S. Shmurak, I. Shmyt'ko, O. Krivko, A. Ganin, D. McDaniel, J. Voigt, V. Loschenov, V. Volkov. Book of abstracts. 5th Int. Symp. on laser, scintillator and non linear optical material (ISLNOM-5). Pisa, Italy (2009). P. 38.
- [11] Э.Г. Раков, Е.И. Мельниченко. Успехи химии **53**, 9, 1465 (1984).
- [12] М.А. Ельяшевич. Спектроскопия редких земель. ГИТТЛ, М. (1953). 456 с.
- [13] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher. J. Lumin. **69**, 203 (1996).
- [14] А.А. Каплянский, А.Б. Куликин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская. ФТТ **40**, 1442 (1998).
- [15] P. Dorenbos. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 8417 (2003).
- [16] D.P. Patterson, C. Klick. Phys. Rev. **105**, 401 (1957).
- [17] Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик. Тр. ИФА ЭССР 7, 153 (1958).
- [18] Н.Е. Лущик. Тр. ИФА ЭССР 10, 68 (1959).
- [19] U. Brackmann. Laser dyes. Lambda Physik, Gottingen, Germany (2000). 284 p.
- [20] S. Chernov, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Watterich. Phys. Status Solidi B **241**, 8, 1945 (2004).
- [21] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. МИСИС, М. (2002). 360 с.
- [22] Г.Б. Бокий, И.А. Порай-Кошиц. Рентгеноструктурный анализ. Изд-во МГУ, М. (1964). Т. 1. 492 с.
- [23] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд-во МГУ, М. (1978). 278 с.