

Шахрай Оксана Анатольевна

**ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИТОВ ИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
Классен Николай Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
зав. лабораторией спектроскопии молекулярных
структур ИФТТ РАН
Долганов Владимир Карлович

доктор физико-математических наук,
профессор,
зав. лабораторией локальной диагностики
полупроводниковых материалов ИПТМ РАН
Якимов Евгений Борисович

Ведущая организация: НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына,
МГУ имени М.В.Ломоносова

Защита состоится « ____ » _____ 2012 г. в __ ч. __ мин. на
заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при ИФТТ РАН по адресу:
142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Зверев В.Н

© Шахрай О.А., 2012
© ИФТТ РАН, 2012
© ИПХФ РАН, 2012

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Исследование физических свойств неоднородных конденсированных сред является важным в многочисленных задачах как фундаментального, так и прикладного характера. Среди них можно отметить изучение особенностей поведения электронных возбуждений в композитах из органических и неорганических материалов, возникающих при воздействии рентгеновского излучения.

С одной стороны, актуальность исследований оптических процессов в композитах из неорганических и органических сцинтилляторов определяется тем, что эти материалы характеризуются существенно различающимися характеристиками электронных структур, колебательных состояний, электронно – колебательных взаимодействий. Поэтому в приграничных областях неорганических и органических материалов, могут формироваться качественно новые «контактные» состояния и происходить такие процессы, изучение которых может внести существенный вклад в расширение и углубление представлений о физике конденсированных сред. Композиты из микро- и нанокomпонентов являются удобной средой для подобных исследований, так как в них относительные объемы приграничных областей имеют заметную величину.

Особенно важное значение имеет разработка сверхбыстрых эффективных сцинтилляторов с наносекундными временами высвечивания, так как они позволяют использовать в детекторах ионизирующих излучений режим счета фотонов, отличающийся особо высокой чувствительностью, а для определения трехмерных распределений источников радиации применять время – пролетную регистрацию. Чтобы обеспечить эффективное поглощение ионизирующего излучения в небольших толщинах сцинтиллятора, он должен иметь высокую плотность. Кристаллы ZnO:Ga, CdS:In, CuI, PbI₂ [1, 2] имеют малую длительность высвечивания – меньше 0,2 нс, достаточно высокую плотность, но очень малый световыход (меньше 1 % относительно CsI:Tl, обычно принимаемого за эталон). PbWO₄ имеет высокую плотность ~8,3 г/см³, малое время высвечивания ~5 нс и низкий световыход ~1 %. Активированные полимеры имеют малое время высвечивания (менее 2 нс), достаточно высокий световыход (~50 %), однако очень низкую плотность (~1 г/см³) [3, 4], недостаточную для поглощения жестких рентгеновских квантов в малых объемах материала.

Композиты из тяжелых неорганических микро- и наночастиц и сверхбыстрых органических люминофоров позволяют создать сцинтилляторы, в которых неорганические микрочастицы эффективно поглощают ионизирующие излучения, часть поглощенной энергии передается контактирующим с частицами органическим молекулам, в

которых затем индуцируются наносекундные сцинтилляционные вспышки.

Следует отметить, что попытки получения новых сцинтилляционных материалов на основе органических сцинтилляторов предпринимались в работах [5, 6]. 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 [6].

Основные цели и задачи работы:

1. Исследование сцинтилляционных свойств композитных материалов из неорганических и органических составляющих в зависимости от:
 - энергии возбуждающих рентгеновских квантов,
 - размера частиц неорганического материала в композите,
 - концентрации активаторов люминесценции в неорганической и органической составляющей композита,
 - состава органического связующего композита.
2. Изучение механизмов миграции энергии возбуждения, созданного при поглощении рентгеновских квантов, в исследуемых композитах.
3. Уточнение на основе полученных данных модели модели возбуждения излучательной рекомбинации на активаторах органической составляющей композитов.
4. Создание новых сцинтилляционных материалов на основе исследованных композитов.

Научную новизну составляют следующие положения, выносимые на защиту:

1. Проведено исследование рентгенолюминесцентных свойств композитов, состоящих из органических сцинтилляторов и неорганических частиц. Впервые установлено, что в композите при возбуждении рентгеновскими квантами возникает сверхбыстрая (~1 нс) интенсивная компонента рентгенолюминесценции, а в спектре - интенсивная полоса люминесценции органического активатора.
2. Обнаружено существенное влияние энергии рентгеновских квантов на механизм возбуждения сверхбыстрой компоненты рентгенолюминесценции композитов. При возбуждении квантами с энергией до 150 кэВ характеристики сверхбыстрой компоненты практически не зависят от наличия или отсутствия активатора люминесценции неорганических частиц. С другой стороны, при возбуждении квантами с энергией до 30 кэВ для появления интенсивной сверхбыстрой компоненты введение активаторов люминесценции в неорганические частицы необходимо, хотя сами эти активаторы высвечиваются намного медленнее.

3. Установлено возрастание сверхбыстрой (наносекундной) компоненты рентгенолюминесценции при уменьшении размеров неорганических частиц композита. При этом рост этой компоненты с уменьшением размеров частиц при 30 кэВ возбуждении выражен гораздо сильнее, чем при возбуждении квантами в 150 кэВ.
4. Исследовано влияние концентрации органического люминофора в полимерной связке и состава самого полимера на характеристики рентгенолюминесценции композитов. Обнаружено, что при концентрации активаторов люминесценции РРО 3 % (от массы полимера) в органической составляющей композита с $\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{Tl})$, доля быстрой компоненты рентгенолюминесценции композита и световыход органического активатора достигают максимумов, в то время как световыход органического активатора в полимерной связке без наполнителя монотонно растет в пределах исследованных концентраций органического активатора до 10 масс. %.
5. Установлено, что на эффективность возбуждения сверхбыстрой компоненты рентгенолюминесценции композита существенно влияет структура молекул органического связующего: увеличение доли алифатического мономера (метилметакрилат) в сополимере с ароматическим (полистиролом) сначала уменьшает быструю компоненту рентгенолюминесценции, что объясняется увеличением числа прерываний цепочек π – электронов ароматических цепей алифатическими вставками и соответствующим снижением подвижности электронных возбуждений. При достижении состава полимера, когда показатели преломления неорганических и органических компонентов совпадают, на общем фоне спада наблюдается локальный максимум интенсивности быстрой компоненты, что можно объяснить резким улучшением прозрачности композита.
6. Предложена модель, в соответствии с которой медленная компонента рентгенолюминесценции возникает при люминесценции как неорганического сцинтиллятора, так и органического активатора в полимерной связке в результате перепоглощения света, излучаемого неорганической частицей.
7. Предложена модель, которая объясняет появление быстрой компоненты двумя способами: прямое возбуждение (вторичными электронами и рентгеновскими квантами) и контактное (перенос энергии возбуждения через границу неорганического сцинтиллятора и активированной связки).
8. Впервые разработаны сцинтилляционные материалы на основе композитов из неорганических частиц и органических люминофоров, обладающие интенсивной сверхбыстрой компонентой высвечивания, по интегральному световыходу сопоставимой с эталонными сцинтилляторами, которые по времени высвечивания гораздо медленнее.

Практическая значимость работы

Впервые разработан новый сверхбыстрый (~1 нс) композитный сцинтиллятор на основе частиц неорганического сцинтиллятора и полимера, активированного органическими люминофорами, со световыходом быстрой компоненты, сопоставимым с более медленными эталонными сцинтилляторами (~40 % от CsI (Tl)) и превышающим более чем на порядок световыход эталонных быстрых сцинтилляторов (~1300 % BaF₂). Это важно для дальнейшего улучшения чувствительности и временного разрешения радиационных детекторов, применяемых в ядерной физике, атомной энергетике, радиационном мониторинге, медицинской диагностике, дефектоскопии, досмотровой технике и др.

Преимущества композитных сцинтилляторов по сравнению с широко распространенными монокристаллическими, пластмассовыми и керамическими заключается в сочетании преимуществ каждого из них: эффективное поглощение рентгеновского излучения, сверхбыстрая кинетика сцинтилляций, а также технологичность и экономичность производства.

Проведенные исследования сцинтилляционных свойств композитных материалов позволяют сделать практические рекомендации по дальнейшему улучшению характеристик сцинтилляционных детекторов.

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в анализе литературных данных, в постановке задач исследований, выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и их подготовке к публикации.

Апробация работы и публикации:

Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: 39th Course “ Engineering of Crystalline Materials Properties: State-of-the-Art in Modelling, Design, Applications” (Erice, 2007); IEEE-9th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Industrial Applications SCINT 2007 (Wake Forest University, USA, 2007); III Международная школа – конференция “Физическое материаловедение” “Наноматериалы технического и медицинского назначения” (Тольятти, 2007); Photonics West Conference 2008, “Colloidal Quantum Dots for Biomedical Applications” (San Jose, USA); XII Международный Симпозиум "Нанопизика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, 2008); Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (Dresden, Germany, 2008); Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (Харьков, Украина, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий) (Москва, 2008); 5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Material ISLNOM -5 (Pisa, Italy, 2009);

10 th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications SCINT 2009 (Jeju, Korea, 2009); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ-10) (Санкт-Петербург, 2010); 11-th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT-2011 (Giessen, Germany, 2011).

Основное содержание работы изложено в 6 статьях в реферируемых научных журналах, в 1 патенте на полезную модель и 18 тезисах докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации:

Диссертационная работа объемом _____ страниц состоит из введения, шести глав и основных выводов. В работе содержится _____ рисунков, _____ таблиц, список литературы включает _____ библиографических ссылок.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели исследований, изложены новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные защищаемые положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор основных публикаций, дающих представление о состоянии проблемы, которой посвящена диссертация. В начале главы рассматриваются общие вопросы, связанные с взаимодействием ионизирующих излучений с твердыми телами, оптическими процессами, определяющими характеристики сцинтилляторов, а также с проблемами улучшения характеристик радиационных детекторов.

Далее отмечается, что в последние годы много внимания уделяется изучению взаимодействия неорганических микро- и наночастиц с органическими молекулами. Это обусловлено перспективами новых типов фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии и микроэлектронных устройств, созданием сенсоров и визуализаторов биоорганических объектов, потребностями фотодинамической терапии для доставки энергии к фотосенсибилизаторам и т.д. Отмечается, что при достаточно малых размерах частиц возникает сильное взаимовлияние электронных подсистем органических молекул и неорганических кристаллов. Это проявляется как в появлении новых каналов безызлучательной рекомбинации электронных возбуждений в приграничных областях кристаллов за счет эффективного размена их энергии на молекулярные колебания органики, так и передаче возбуждений от органических молекул в неорганические кристаллы. Упорядоченные системы органических и неорганических полупроводников являются перспективными для использования в опто- и микроэлектронике. Композиты из неорганических наночастиц и

органических молекул демонстрируют возможности создания новых типов элементов памяти с оптическим переключением и т.д. Во всех перечисленных выше системах важную роль играют процессы миграции электронных возбуждений - как внутри неорганических и органических компонентов, так и через интерфейсы между ними. Этим процессам в научных статьях и монографиях уделяется большое внимание. Подробно изучены модельные механизмы миграции возбуждений посредством диполь – дипольных (индуктивно-резонансных) и обменно – резонансных взаимодействий. Показано, что в органических системах активную роль в ускорении миграции играют непрерывные цепочки π -электронных связей, имеющиеся в полимерных молекулах ароматического типа. С другой стороны, в последнее время появилось большое число как теоретических, так и экспериментальных работ по особенностям атомно-структурных характеристик, оптических и электронных свойств неорганических наночастиц. Отмечаются возможности заметных изменений кристаллографической структуры, ширины запрещенной зоны, вероятности излучательной рекомбинации электронных возбуждений. В частности, особый интерес представляют данные по возможностям многократного усиления вероятности излучательной рекомбинации электронных возбуждений за счет электронных и фотонных резонансов с наночастицах.

С другой стороны, изучению возможностей улучшения характеристик радиационных детекторов за счет перехода к наномасштабным кристаллам и образования композитов из органических и неорганических компонентов уделялось, на наш взгляд, явно не достаточное внимание. Из известных нам публикаций по композиционным радиационным детекторам можно упомянуть лишь патент по композиционным сцинтилляторам для регистрации нейтронов, состоящим из поглощающего нейтроны и генерирующего вторичные ионизирующие частицы материала и жидкого сцинтиллятора. В то же время публикаций по композиционным сцинтилляторам по регистрации гамма- и рентгеновского излучений мы не обнаружили.

Вторая глава касается методических аспектов данной работы. Приведены исходные характеристики материалов, использованных в работе: композитные материалы, состоящие из наполнителя с высокой плотностью (от 4 г/см^3), эффективно поглощающего высокоэнергетическое рентгеновское излучение (от 20 – 30 кэВ), и полимерной связки, в состав которой входят ароматические и/или алифатические соединения (сополимеры), и органические люминофоры. В качестве неорганического наполнителя использовались соединения сульфат цезия Cs_2SO_4 , активированный и неактивированный таллием (Tl – 0,25 масс.%), со средними размерами частиц 1, 10, 100 – 500 мкм и монокристаллы, фторид лутеция LuF_3 , активированный и неактивированный гадолинием (Gd – 10 масс.%), со средним размером частиц 30 нм, и борат лутеция LuBO_3 ,

активированный и неактивированный церием (Ce – 1 масс.%), со средним размером частиц 60 нм. Для связки применялся полистирол, полиметилметакрилат (ПММА), и их сополимеры. Активаторами люминесценции полимерной связки являлись 2,5 –дифенилоксазол (РРО) и 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензол (РОРОР) (если не оговорено отдельно, РРО – 3 масс.% от полимерного связующего, РОРОР – 0,1 масс.%). Описана методика синтеза порошков неорганических сцинтилляторов: синтез порошков фторидов лютетия проводился обменной реакцией между растворимой в воде солью редкоземельного элемента (нитратом или хлоридом) и фтористым аммонием с последующим термическим разложением аммонийного комплекса $\text{LuF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$. Мелкодисперсные порошки сульфата цезия были получены из водного раствора. Порошки бората лютетия LuBO_3 были получены по реакции оксида лютетия Lu_2O_3 с бурой ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) с последующим выделением из раствора продуктов реакции в соляной кислоте. Композитные сцинтилляторы изготавливались из порошка «тяжелого» компонента и толуольного (бензольного) раствора органического связующего с последующим удалением растворителя. Количество связующего полимера в композитных сцинтилляторах варьировалось в диапазоне от 10 до 30 масс. %

Перечислены методики исследования характеристик материалов. Спектры пропускания материалов в видимом и ультрафиолетовом диапазоне длин волн были получены на двухлучевом спектрофотометре Hitachi. Изучение сцинтилляционных свойств композитов и их составляющих проводилось методами стационарной рентгенолюминесценции (к-Со, напряжение на трубке 30 – 40 кВ, анодный ток 15 – 30 мА, спектральный диапазон 200 – 700 нм) и импульсной рентгенолюминесценции (1-й метод – с длительностью импульса рентгеновского излучения (на полувысоте) ~ 17 нс, напряжение 150 – 180 кВ, частота повторения импульсов 100 Гц, область спектральной чувствительности ФЭУ 300 – 600 нм, 2-й метод – с длительностью импульса рентгеновского излучения (на полувысоте) ~ 0,5 нс, напряжение 30 кВ, частота повторения импульсов 100 кГц, область спектральной чувствительности ФЭУ 200 – 800 нм). Приведена схема экспериментальных установок для измерения рентгенолюминесценции, описана процедура проведения измерений.

В третьей главе приведены полученные в работе экспериментальные результаты по исследованию возбуждения органических люминофоров в композитах с неорганическими сцинтилляторами при энергии возбуждающих рентгеновских квантов 30 кэВ.

Используемые в исследуемых композитах неорганические сцинтилляторы имеют полосы рентгенолюминесценции в коротковолновой области. В соединении $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ наблюдается полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$ (рис. 1 а), соответствующая переходу ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ в

Gd^{3+} . Соединение $Cs_2SO_4:Tl$ демонстрирует широкую полосу рентгенолюминесценции $\lambda_{max} = 299$ nm (рис. 1 б), которая обусловлена переходом $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в ионе Tl^+ . В спектре рентгенолюминесценции материала $LuVO_3:Ce$ присутствуют две интенсивные перекрывающиеся полосы, отвечающие излучательным переходам $5d (^2D) \rightarrow ^2F_{5/2}$ и $5d (^2D) \rightarrow ^2F_{7/2}$ в Ce^{3+} -центрах свечения (рис. 1 в).

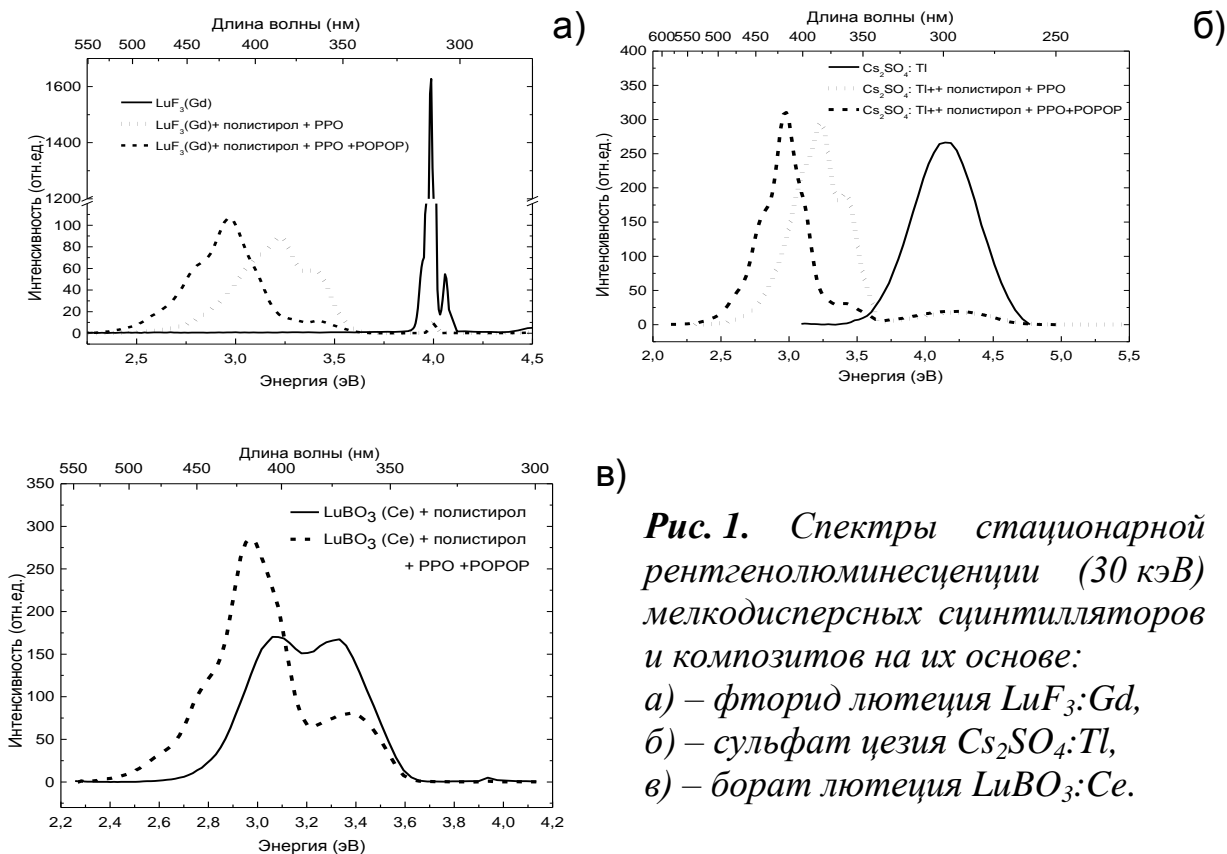


Рис. 1. Спектры стационарной рентгенолюминесценции (30 кэВ) мелкодисперсных сцинтилляторов и композитов на их основе:
 а) – фторид лутеция $LuF_3:Gd$,
 б) – сульфат цезия $Cs_2SO_4:Tl$,
 в) – борат лутеция $LuVO_3:Ce$.

В качестве активаторов люминесценции в органической составляющей композита были выбраны 2,5-дифенилоксазол (PPO) и 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензол (POPOP), обладающие сверхбыстрым временем высвечивания. PPO является одним из наиболее распространенных активаторов пластмассовых сцинтилляторов с максимумами полос поглощения 305 nm и люминесценции – 358 nm. Наряду с ним в качестве сместителя спектра используется POPOP с максимумами полос поглощения 362 nm и люминесценции – 418 nm.

На спектрах рентгенолюминесценции композитов на основе вышеперечисленных неорганических сцинтилляторов наблюдается значительное ослабление полос их люминесценции и появление интенсивных полос свечения органических активаторов, используемых в композите (рис. 1 а, б, в). Причем энергетический выход образцов с равной толщиной материалов неорганического наполнителя и связки в присутствии органических активаторов был на 25 % больше, чем без них

(рис. 1 в), а энергетический выход активированной полимерной пленки сопоставимой толщины составил $\sim 1\%$ от энергетического выхода композита с органическими активаторами.

Аналогичное соотношение интегральных интенсивностей продемонстрировали образцы при импульсном рентгеновском возбуждении той же энергии (30 кэВ) (рис. 2). При этом в кинетике рентгенолюминесценции композитов наблюдались медленная компонента свечения, отвечающая кинетике люминесценции активаторов в неорганическом сцинтилляторе ($\text{LuF}_3:\text{Gd} > 1 \text{ мс}$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl} \sim 500 \text{ нс}$, $\text{LuVO}_3:\text{Ce} \sim 30 \text{ нс}$), и интенсивная быстрая компонента, соответствующая люминесценции органического активатора.

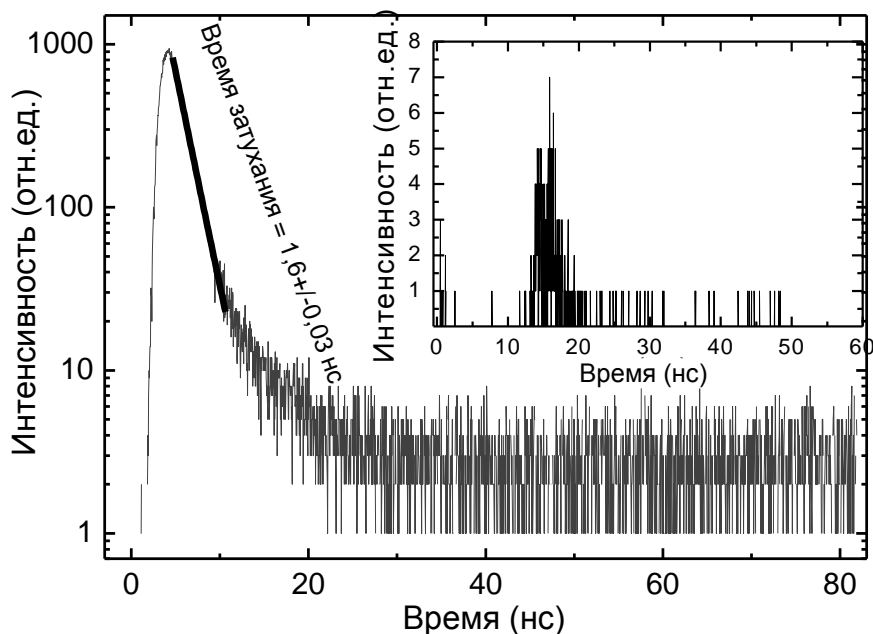


Рис. 2. Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композита на их основе сульфата цезия $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ (на вставке: PPO и POPOP, сопоставимой толщины с полимером в композите).

При исследовании композитов на основе неактивированных неорганических материалов было обнаружено отсутствие многократного усиления быстрой компоненты рентгенолюминесценции по сравнению с образцами на основе активированных органических материалов (рис. 3). Так, интенсивность быстрой компоненты композита на основе LuF_3 сопоставима по величине с интенсивностью рентгенолюминесценции активированной пленки полистирола. При появлении активатора гадолиния в LuF_3 композит демонстрирует усиление быстрой компоненты люминесценции в ~ 100 раз.

В композитах на основе LuVO_3 введение активатора в неорганическую составляющую композита усиливает быструю компоненту рентгенолюминесценции в ~ 3 раза. Стоит отметить, что борат лютетия по

сравнению с другими сцинтилляторами, используемыми в данной работе, имеет заметное отличие как по спектральным положениям полос люминесценции, так и по кинетике.

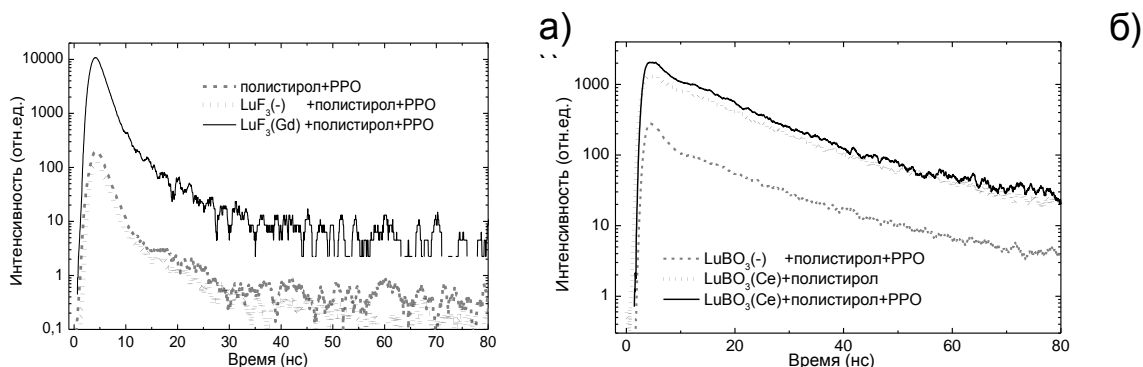


Рис. 3. Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композитов на основе: а) – фторида лантана LuF_3 активированного и неактивированного гадолинием, б) – бората лантана $LuBO_3$ активированного и неактивированного церием.

В заключительной части данной главы исследовалось влияние размера кристаллов неорганического сцинтилляционного наполнителя на кинетику люминесценции композитов при возбуждении рентгеновскими квантами до 30 кэВ. Для этого были изготовлены порошки сульфата цезия, активированного таллием с различным средним размером частиц: 1, 10, 100 – 500 мкм. Данный материал удобен еще и тем, что в режиме одного измерения можно одновременно наблюдать как быструю, так и медленную компоненту кинетики рентгенолюминесценции композита. Так было

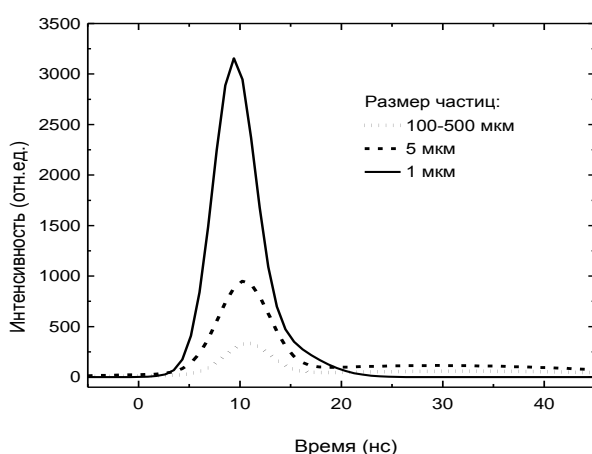


Рис. 4. Влияние размера кристаллов $Cs_2SO_4:Tl$ на быструю компоненту кинетики рентгенолюминесценции композита при возбуждении 30 кэВ.

обнаружено, что при уменьшении среднего размера частиц со 100 до 1 мкм, а, соответственно, и увеличении удельной доли поверхности, быстрая компонента усиливается в ~ 6,5 раз, а медленная – ослабляется в ~ 2,5 раза.

Четвертая глава посвящена изучению возбуждения органических люминофоров в композитах с неорганическими наполнителями при энергии возбуждающих

рентгеновских квантов 150 кэВ.

Исследования проводились на установке с импульсным источником рентгеновского излучения с энергией квантов 130 – 150 кэВ и длительностью импульса ~ 17 нс. Было обнаружено, что при данной энергии возбуждающих квантов, в противовес результатам из предыдущей главы, полученным при возбуждении 30 кэВ квантами, любой композитный материал, имеющий в своем составе полимер с органическими активаторами и неорганический наполнитель, не зависимо от того, активирован он или нет, имеет быструю компоненту люминесценции. Длительность импульсной рентгенолюминесценции этих композитов совпадает с длительностью возбуждающего импульса рентгеновского излучения. Это свидетельствует о том, что длительность свечения исследуемых композитов значительно меньше длительности импульса рентгеновского излучения, что продемонстрировано на рисунке 5, на примере композита с сульфатом цезия. В присутствии или в отсутствии таллия интенсивность быстрой компоненты не изменяется. В композите с сульфатом цезия, неактивированным таллием, в чистом виде не имеющем ни стационарной, ни импульсной рентгенолюминесценции, медленная компонента со временем спада сцинтилляций 460 нс отсутствует.

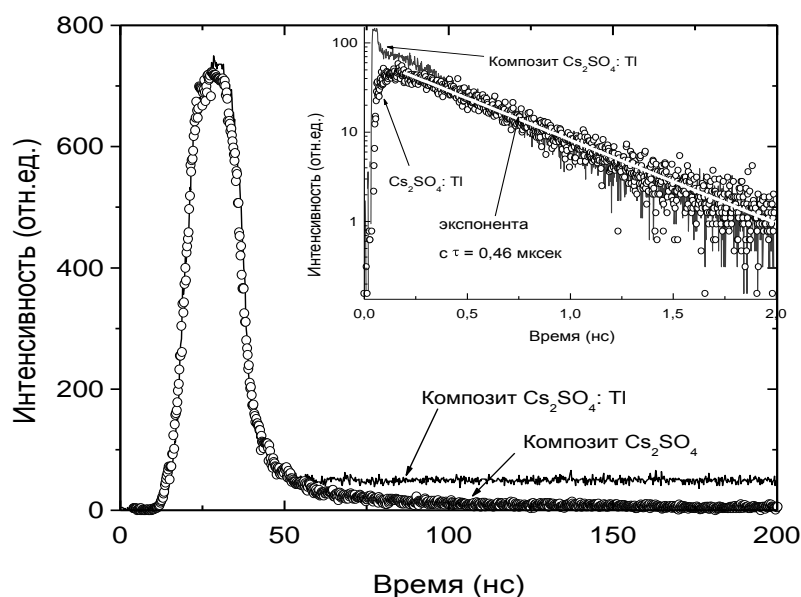


Рис. 5. Импульсная рентгенолюминесценция (150 кэВ) композитов на основе сульфата цезия Cs_2SO_4 активированного и неактивированного таллием.

Интерпретация результатов импульсной рентгенолюминесценции композитов на основе бората лютетия затруднена в связи с тем, что длительность возбуждающего импульса, а соответственно, и длительность быстрой компоненты люминесценции, отвечающей органическому

активатору, соизмеримы с кинетикой рентгенолюминесценции активатора Ce^{3+} . Тем не менее, путем арифметического сложения было определено, что в композитах на основе LuBO_3 введение активатора в неорганическую составляющую быструю компоненту не усиливает: сумма спектров композитов только с органическим или только с неорганическим активатором практически совпадает со спектром композита и с тем, и с другим активатором (рис. 6).

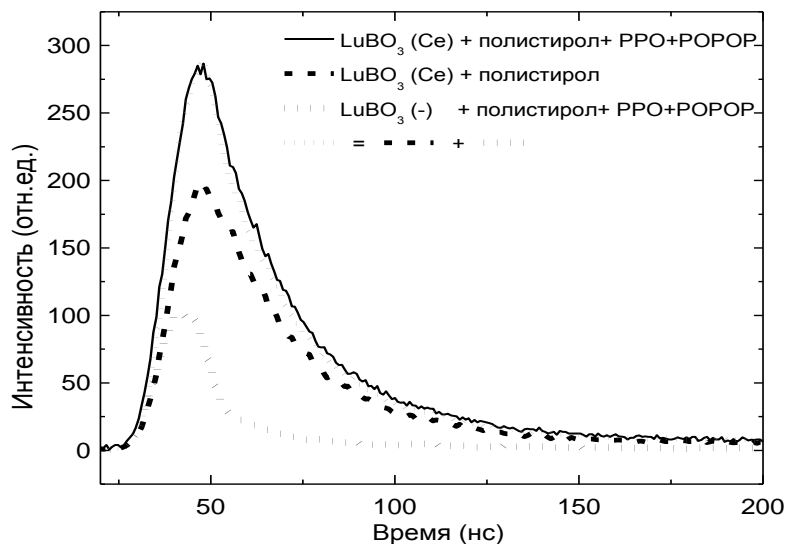


Рис. 6. Импульсная рентгенолюминесценция (150 кэВ) композитов на основе бората лутеция LuBO_3 активированного и неактивированного церием.

Как и в предыдущей главе было проведено исследование влияния размера кристаллов неорганического сцинтилляционного наполнителя на кинетику люминесценции композитов, но уже при возбуждении рентгеновскими квантами до 150 кэВ. Обнаружено, что при уменьшении среднего размера частиц со 100 до 1 мкм, как и при 30 кэВ возбуждении, быстрая компонента усиливается, но менее резко: в $\sim 1,5$ раза, а медленная – ослабляется в $\sim 2,5$ раза (рис. 7)

Пятая глава посвящена исследованию характеристик рентгенолюминесценции композитов в зависимости от состава полимерной связки. Эти исследования проводились на композитах с участием $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, который обладает сильно отличающимися друг от друга быстрой и медленной компонентой рентгенолюминесценции, измеряемыми одновременно.

Были изготовлены два ряда композиционных материалов на основе сульфата цезия: 1-й – со средним размером частиц 1-5 мкм, 2-й – 10-50 мкм. В пределах ряда изменялась массовая доля PPO в полистироле от 0,01 до 9 масс. %. Полученные образцы исследовались методами стационарной (30 кэВ) и импульсной (150 кэВ) рентгенолюминесценции.

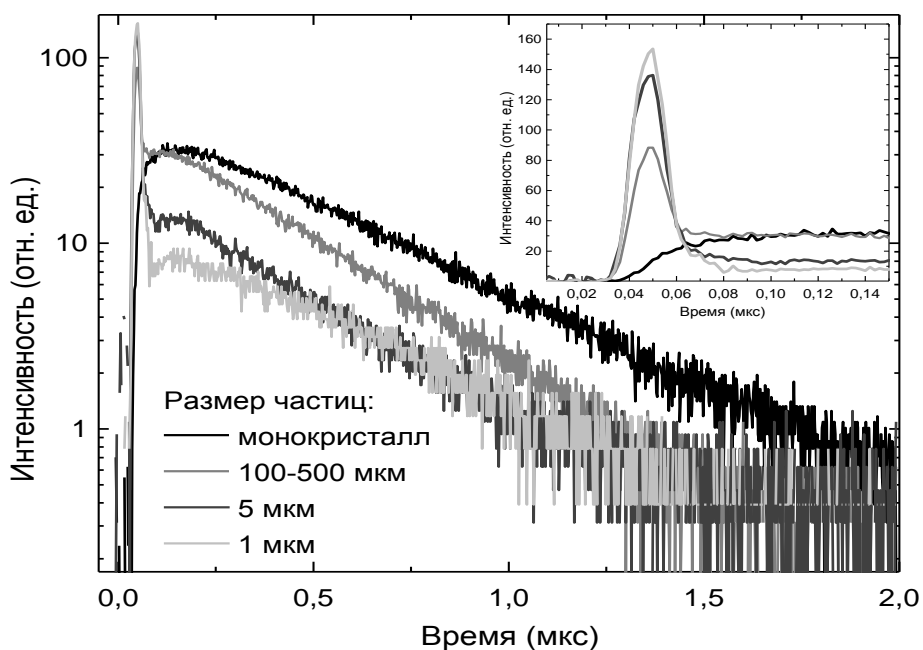


Рис. 7 Влияние размера кристаллов $Cs_2SO_4:Tl$ на кинетику рентгенолюминесценции композита при возбуждении 150 кэВ. (на вставке другой масштаб времени).

При измерении спектров стационарной рентгенолюминесценции композитов обнаружено монотонное ослабление полосы люминесценции активатора Tl^+ при росте вклада органического люминофора РРО в люминесценцию образца. В этих экспериментах также отмечено влияние размера частиц (рис. 8): для композитов с меньшим размером частиц неорганического сцинтиллятора процесс ослабления люминесценции таллиевого активатора и усиления РРО происходит быстрее при росте концентрации РРО в полистироле.

Стоит отметить, что все кривые на рисунке 8 достигают своего предела при сопоставимых значениях концентрации РРО: 2 – 3 масс. %. Но в таком же диапазоне концентраций РРО (от 0,01 до 9 масс. %) пленки активированного полистирола сопоставимой толщины демонстрируют линейный рост относительно слабой рентгенолюминесценции.

При изучении результатов измерения импульсной рентгенолюминесценции вышеуказанных композитных материалов обнаружено нелинейное увеличение доли быстрой компоненты люминесценции (рис. 9) с ростом концентрации РРО, достигающее предела при 2 – 3 % РРО.

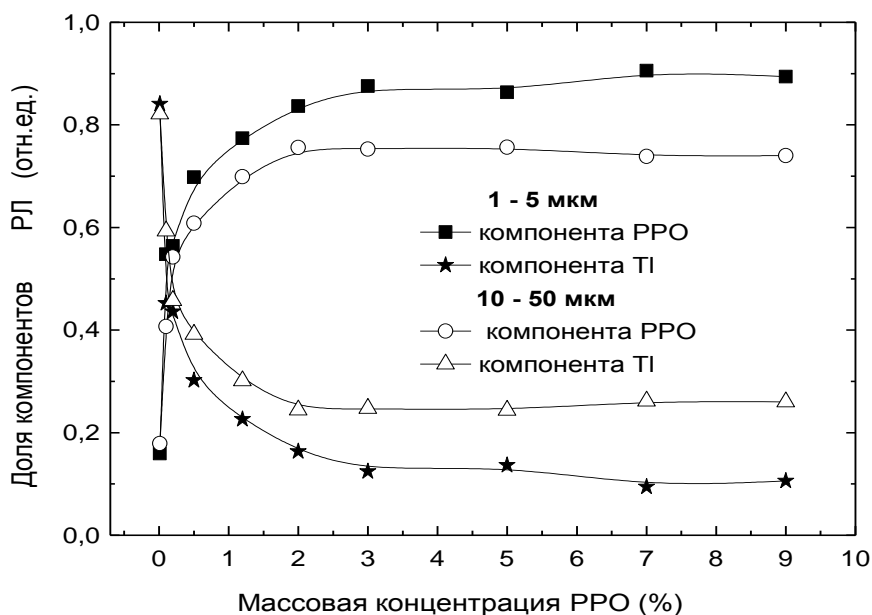


Рис. 8 Влияние концентрации РРО в полимерной связке на соотношение интегральных интенсивностей полос люминесценции композитов на основе сульфата цезия $Cs_2SO_4:Tl$ (30 кэВ).

Также отмечено, что доля быстрой компоненты рентгенолюминесценции выше в $\sim 1,5$ раза для материалов с размером частиц 1 – 5 мкм по сравнению с композитами на основе частиц, больших на порядок.

В пятой главе также приводятся результаты исследования характеристик рентгенолюминесценции композитов в зависимости от содержания алифатического ароматического компонентов

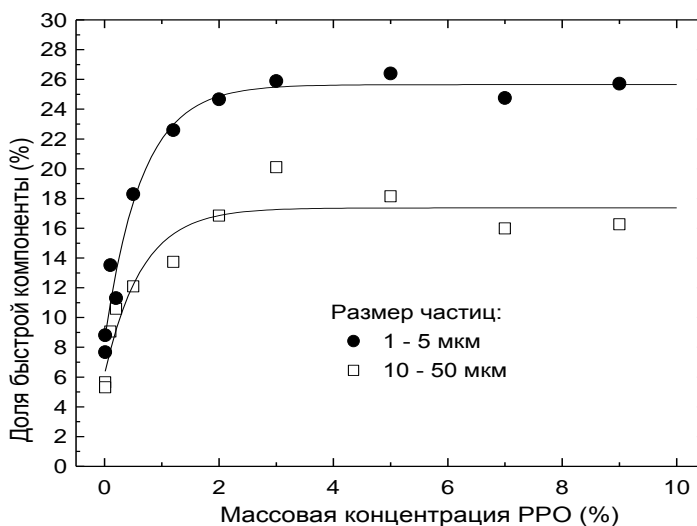


Рис. 9 Влияние концентрации РРО в полимерной связке на долю быстрой компоненты рентгенолюминесценции композитов на основе сульфата цезия $Cs_2SO_4:Tl$ (150 кэВ), неактивированного таллием

полимерной цепи связующего. В данном случае в качестве полимерного связующего композита использовался ряд полимеров с различной концентрацией сополимеров имеющих в своей структуре бензольные кольца с π -электронами (стирол) и не имеющих их (метилметакрилат) (рис. 10).

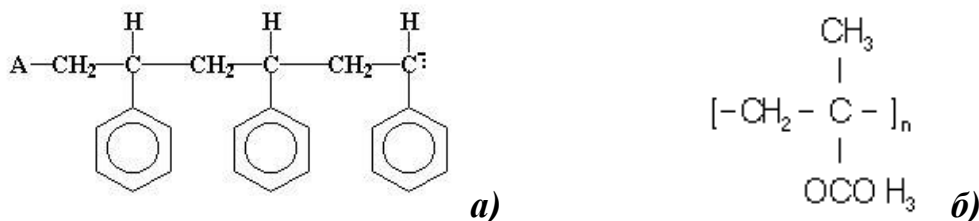


Рис. 10 Структура молекул сополимеров связующего:
а) полистирол, б) метилметакрилат.

В прямой зависимости с концентрацией сополимеров находится показатель преломления полимера. Так, полистиролу соответствует показатель преломления $n = 1,6$, полиметилметакрилату – $1,499$, а полимеру на основе обоих сополимеров – значение n , разделяющее промежуток между крайними точками пропорционально вкладу сополимера.

На рисунке 11 представлена зависимость доли быстрой компоненты рентгенолюминесценции при возбуждении 150 кэВ от показателя преломления полимерного связующего композита на основе $Cs_2SO_4:Tl$. При введении метилметакрилата в качестве сополимера в связующее композита наблюдается резкое уменьшение доли быстрой компоненты люминесценции.

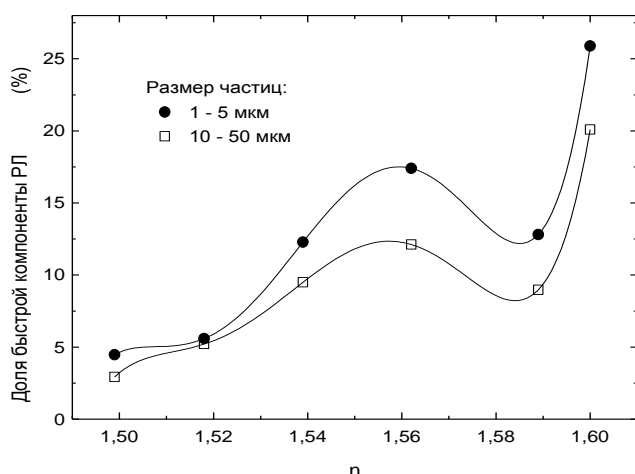


Рис. 11 Зависимость доли быстрой компоненты рентгенолюминесценции (150 кэВ) композитов на основе сульфата цезия $Cs_2SO_4:Tl$ от показателя преломления полимерного связующего.

При совпадении показателей преломления полимерной связки и неорганического наполнителя композита $Cs_2SO_4:Tl$ ($n = 1,56$), и соответственно, при достижении максимальной прозрачности материала наблюдается локальное увеличение световыхода и доли быстрой компоненты люминесценции.

Шестая глава посвящена резюмированию и обсуждению полученных экспериментальных результатов. Среди них выделяются следующие: появление интенсивной сверхбыстрой компоненты рентгенолюминесценции (с временем высвечивания порядка наносекунды) в композитах неорганических и органических сцинтилляторов, независимость этой компоненты от присутствия или отсутствия активаторов люминесценции неорганических частиц при энергии возбуждающих рентгеновских квантов до 150 кэВ и необходимость присутствия этих активаторов при энергиях квантов до 30 кэВ, усиление сверхбыстрой компоненты при уменьшении размеров неорганических частиц, значительно заметнее проявляющееся при рентгеновских энергиях до 30 кэВ, полное отсутствие медленной компоненты рентгенолюминесценции в композитах с неактивированными неорганическими частицами, существенная зависимость интенсивности сверхбыстрой компоненты от состава полимерной связки, формирование максимума доли быстрой компоненты в композите при концентрации органического активатора порядка 3 %.

Сам факт появления интенсивной сверхбыстрой компоненты рентгенолюминесценции в исследованных композитах объясняется эффективной передачей энергии электронных возбуждений, образованных в неорганических частицах при поглощении ими рентгеновских квантов, органическим компонентам (в которых прямое поглощение таких квантов намного слабее). Но механизмы этой передачи при возбуждении квантами в 150 и в 30 кэВ существенно отличаются. Энергия квантов в 150 кэВ значительно превышает потенциалы ионизации всех атомов, составляющих изучаемые материалы. Поэтому электроны, возбуждаемые при их поглощении, имеют большую кинетическую энергию (порядка 100 кэВ). При ее релаксации формируется большое количество вторичных быстрых электронов и интенсивное тормозное рентгеновское излучение с более низкими энергиями. Эти электроны и мягкие рентгеновские фотоны за фемтосекундные времена проникают в органические сцинтилляторы и непосредственным образом возбуждают их люминесценцию. В этом случае наличие или отсутствие активаторов люминесценции в неорганических частицах не влияет на процесс передачи энергии. С другой стороны, при поглощении квантов в 30 кэВ возбуждаются электроны со значительно меньшими кинетическими энергиями, при которых образование вторичных электронов и мягких рентгеновских фотонов происходит гораздо слабее. В такой ситуации релаксация энергии горячих электронов идет только в неорганических частицах. И если в них присутствуют активаторы, способные сформировать такие электронные возбуждения, энергия которых будет транслироваться в органические молекулы контактным путем на границе между частицей неорганического материала и полимерной связкой композита, люминесценция органических компонентов наблюдается. Если же активаторов такого рода нет – возбуждения органических сцинтилляторов не происходит. Важно

подчеркнуть, что создаваемые при участии неорганических активаторов электронные состояния, передающие возбуждения в органику, имеют энергии заметно выше, чем у излучательных состояний тех же активаторов. Это следует из того, что в передаче возбуждения органическим люминофорам активное участие принимает полистирол, спектр поглощения которого начинается на длинах волн короче, чем спектры излучения неорганических активаторов. Важная роль полистирола в передаче электронных возбуждений и, соответственно, формировании быстрой компоненты объясняется наличием непрерывных цепочек π – электронов. При введении алифатического сополимера метилметакрилата доставка затрудняется и быстрая компонента рентгенолюминесценции ослабляется. Так как полиметилметакрилат не содержит ароматических ядер, то он не может эффективно передавать энергию возбуждения активирующей добавке.

О косвенной роли неорганических активаторов, состоящей в формировании более высоких по энергии электронных состояний, которые активно участвуют в захвате и быстрой передаче электронных возбуждений, указывается в целом ряде публикаций. Контактный механизм передачи энергии органическим молекулам, действующий при возбуждении квантами 30 кэВ, объясняет заметное возрастание быстрой компоненты при уменьшении размеров неорганических частиц, так как при этом увеличивается удельная площадь поверхности и повышается вероятность доставки к поверхности электронных возбуждений из объема частиц. С другой стороны, световое излучение этих активаторов, происходящее гораздо медленнее, чем прямая безызлучательная передача энергии, может перепоглощаться органическими активаторами, также возбуждая их люминесценцию. Этим объясняется появление медленной компоненты свечения органических люминофоров, которая при отсутствии неорганических активаторов не наблюдается.

Отметим, что поверхности раздела между органикой и неорганикой играют двойную роль: как указывалось выше, они усиливают контактную передачу электронных возбуждений. Но, с другой стороны, в экспериментах по зависимости рентгенолюминесценции от концентрации органического активатора, когда с концентрации 3 % начинается спад интенсивности, проявляется роль поверхности в формировании каналов безызлучательной рекомбинации. В этом случае возрастает вероятность попадания электронных возбуждений, мигрирующих в органике, в места безызлучательных потерь, чем и объясняется начало концентрационного тушения люминесценции уже при 3 % концентрации активатора.

С точки зрения эффективности полученных и исследованных композитных сцинтилляторов надо отметить, что одним из лучших исследованных в работе новых сцинтилляционных материалов является композит на основе мелкодисперсных частиц $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$, имеющий световыход быстрой компоненты, сопоставимый со световыходом более медленных эталонных сцинтилляторов (~40 % от $\text{CsI}(\text{Tl})$) и превышающий

более чем на порядок световыход эталонных быстрых сцинтилляторов (~1300 % BaF₂).

Основные результаты работы

1. Установлено, что в композите, состоящем из тяжелых неорганических сцинтилляторов и органических люминофоров при возбуждении рентгеновскими квантами возникает сверхбыстрая интенсивная наносекундная компонента свечения, а в спектре - полоса люминесценции органического активатора.
2. Для возбуждения наносекундной компоненты свечения в композите при 30 кэВ необходимо наличие активатора неорганического сцинтилляционного материала, формирующего электронные состояния с энергией, достаточной для контактного возбуждения активированного полимера.
3. Установлено возрастание доли сверхбыстрой (наносекундной) компоненты светоизлучения при уменьшении размеров частиц тяжелого наполнителя композита.
4. Для возбуждения наносекундной компоненты свечения в композите при рентгеновском возбуждении 150 кэВ наличие активатора в неорганическом сцинтилляционном материале не требуется и при этом интенсивность быстрой компоненты не зависит от наличия активатора.
5. В композитах с неактивированным тяжелым наполнителем отсутствует медленная компонента люминесценции.
6. Влияние размеров частиц на долю быстрой компоненты при 150 кэВ возбуждении имеет менее выраженный характер, чем при 30 кэВ.
7. Установлено, что в композите при росте концентрации органического активатора в связке достигается максимальный предел доли быстрой компоненты свечения (РРО - 3 масс. %).
8. Обнаружено, что на эффективность переноса возбуждения существенно влияет структура молекул органического связующего. Добавление алифатического сополимера (РММА) в связку оказывает двойное действие: доля быстрой компоненты свечения снижается, так что при использовании чистого алифатического связующего быстрая компонента отсутствует, а при выравнивании показателя преломления наполнителя и активированной связки наблюдается локальный максимум общего световыхода и доли быстрой компоненты свечения.
9. Для объяснения полученных экспериментальных результатов привлекаются 3 механизма передачи энергии от тяжелых неорганических частиц, поглощающих рентгеновское излучение, к легким органическим люминофорам:
 - Прямое возбуждение органического люминофора вторичными электронами и мягкими рентгеновскими квантами, возникающими в неорганических частицах при релаксации энергии горячего электрона,

возбужденного жестким рентгеновским квантом. Для этого механизма не требуется наличие неорганического активатора.

- Перепоглощение света активатора неорганического сцинтиллятора органическим с последующей его люминесценцией с медленной кинетикой, соответствующей кинетике сцинтилляций неорганического активатора.

- Контактное возбуждение органических люминофоров при относительно низких энергиях рентгеновских фотонов посредством миграции электронного возбуждения, созданного в неорганической частице, к органическому люминофору. Предположительно, миграция электронного возбуждения осуществляется с ловушечных уровней, индуцированных неорганическим активатором через приповерхностный контакт с полимерным связующим, а далее по π – электронным связям к органическому люминофору.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Klassen N.V., Kedrov V.V., Kurlov V.N., Ossipyan Yu.A., Shmurak S.Z., Shmyt'ko I.M., Strukova G.K., Kobelev N.P., Kudrenko E.A., Krivko (Shakhray) O.A., Kiselev A.P., Bazhenov A.V., Fursova T.N. "Advantages and Problems of Nanocrystalline Scintillators". IEEE Transactions on Nuclear Science, 2008, V. 55, No 3, p. 1536 - 1541.
2. Klassen N.V., Kedrov V.V., Ossipyan Yu.A., Shmurak S.Z., Shmyt'ko I.M., Krivko (Shakhray) O.A., Kudrenko E.A., Kurlov V.N., Kobelev N.P., Kiselev A.P., Bozhko S.I. «Nanoscintillators for Microscopic Diagnostics of Biological and Medical Objects and Medical Therapy». IEEE Transactions on Nanobioscience, 2009, V. 8, No 1, p. 20 - 32.
3. Классен Н.В., Курлов В.Н., Россоленко С.Н., Кривко (Шахрай) О.А., Орлов А.Д., Шмурак С.З. «Сцинтилляционные волокна и наносцинтилляторы для улучшения пространственного, спектрметрического и временного разрешения», Известия РАН, Серия физическая, 2009, Т.73, №10, с. 1451-1456.
4. Классен Н.В., В.В.Кедров, В.Н. Курлов, Д.О. Стрюков, С.З. Шмурак, И.М. Шмытько, О.А. Шахрай, «Нанокристаллические сцинтилляторы и волоконный сапфир для контроля ионизирующих излучений» материалов», Ядерные измерительно – информационные технологии, 2011, Т. 38, №4, с. 30-35.
5. Н.В. Классен, В.В.Кедров, С.З. Шмурак, И.М. Шмытько, О.А. Шахрай, В.Н. Курлов, А.Е. Ершов, С.В. Кошелев, «Новые радиационно – прочные устройства для контроля ионизирующих излучений и прямого преобразования радиации в электроэнергию на основе наноструктурированных материалов», Ядерные измерительно – информационные технологии, 2011, Т. 38, №4, с. 36 – 41.

6. Н.В. Классен, В.В. Кедров, В.Н. Курлов, О.А. Кривко (Шахрай), С.З. Шмурак, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, , А.П. Киселев, Н.П. Кобелев, А.В. Шехтман «Наносцинтилляторы для новых методик медицинской диагностики и терапии», Биотехносфера, 2009, № 3, с. 2 – 11.
7. Патент на полезную модель «Широкоапертурный сцинтилляционный детектор для определения параметров нейтронного потока в нейтронном генераторе» №85679 (16.08.2009) по заявке №2008151841 (29.12.2008)

Цитируемая литература:

- [1] S.E. Derenzo, E. Bourret-Courchesne, M.J. Weber, M.K. Klintonberg, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research – 2005. – A 537. – V. 261
- [2] S.E. Derenso, M.J. Weber, M.R. Kleinterberg, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Reserch – 2002. – A 486. – V. 214
- [3] И.М. Розман, С.Ф. Килин, // УФН – 1959. LXIX. – Вып.3. – № 11. – 459
- [4] Б.В. Гриднев, В.Г. Сенчишин, / Пластмассовые сцинтилляторы. – АКТА, Харьков, 2003. – 320 с.
- [5] И.Г. Бритвич, В.Г. Васильченко, В.Н. Кириченко. // ПТЭ, – 2002. – Т.45. – вып 5, 66
- [6] В.Г. Васильченко, В.Н. Кириченко, А.П. Солдатов, С.К. Черниченко, // ПТЭ, – 2003. – Т.46. – вып 4, 39