

На правах рукописи

**ШАХРАЙ Оксана Анатольевна**

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

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

Черноголовка 2011

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ</b>	<b>12</b>
1.1 Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами	12
1.2 Основные оптические процессы, определяющие характеристики сцинтилляторов и радиационных детекторов	20
1.3 Современное состояние и проблемы сцинтилляционных детекторов	27
1.4 Особенности структурных и оптических характеристик наночастиц	34
1.5 Взаимодействие неорганических нано- и микрочастиц с органическими молекулами	39
1.6 Выводы и постановка задачи работы	44
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	<b>46</b>
2.1 Материалы, использованные в работе	46
2.2 Методика получения экспериментальных образцов композитных материалов	48
2.3 Измерение оптических характеристик материалов	50
2.4 Измерение рентгенолюминесценции	51

### **ГЛАВА 3.**

#### **РЕНГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ 55**

3.1 Стационарная рентгенолюминесценция при возбуждении  
рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ 56

3.2 Импульсная рентгенолюминесценция при возбуждении  
рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ 65

3.3 Влияние активатора неорганического компонента на  
рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении  
рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ 70

3.4 Влияние размера кристаллов неорганического компонента на  
рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении  
рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ 75

Выводы к главе 3 78

### **ГЛАВА 4.**

#### **РЕНГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭНЕРГИЕЙ 150 кэВ 79**

4.1 Влияние активатора неорганического компонента на  
рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении  
рентгеновскими квантами энергией 150 кэВ 79

4.2 Влияние размера кристаллов неорганического компонента на  
рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении  
рентгеновскими квантами энергией 150 кэВ 85

Выводы к главе 4 88

## **ГЛАВА 5.**

### **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА НА**

#### **РЕНГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПОЗИТОВ 89**

5.1 Влияние концентрации РРО в полистироле на спектральные характеристики ренгенолюминесценции композитов 89

5.2 Влияние концентрации РРО в полистироле на кинетику ренгенолюминесценции композитов 91

5.3 Зависимость ренгенолюминесцентных характеристик композитов от состава полимерного связующего 95

Выводы к главе 5 99

### **ГЛАВА 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 100**

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 108**

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 113**

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

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 нанокомпонентов 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, PbI<sub>2</sub> [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). PbWO<sub>4</sub> имеет высокую плотность ~8,3 г/см<sup>3</sup>, 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/см<sup>3</sup>) [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 ( $\sim 1$  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 PPO 3 % (от массы полимера) в органической составляющей композита с  $Cs_2SO_4:Tl$ , 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  $\pi$  – 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 ( $\sim 1$  нс) композитный сцинтиллятор на основе частиц неорганического сцинтиллятора и полимера, активированного органическими люминофорами, со световыходом быстрой компоненты, сопоставимым с более медленными эталонными сцинтилляторами ( $\sim 40$  % от CsI:Tl) и превышающим более чем на порядок световыход эталонных быстрых сцинтилляторов ( $\sim 1300$  % BaF<sub>2</sub>). 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 124 страницы состоит из введения, шести глав и основных выводов. В работе содержится 45 рисунков, 2 таблицы, список литературы включает 118 библиографических ссылок.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

### 1.1 Взаимодействие ионизирующих излучений с твердыми телами

Со времени открытий электромагнитных и корпускулярных ионизирующих излучений, происходивших в конце XIX – начале XX веков, накоплен большой объем экспериментальных и теоретических результатов по взаимодействию этих излучений с материалами. Это касается возбуждения сцинтилляций (то есть световых вспышек, возникающих при облучении материалов), а также других способов регистрации этих излучений, формирования радиационных дефектов и связанной с этим проблемы радиационной прочности, радиационно – стимулированных диффузии и химических реакций в конденсированных средах, ионной имплантации, рентгеновской и электронно – лучевой литографии и т.д. В основе всех этих явлений лежат процессы возбуждения электронной и атомарной подсистем материалов ионизирующими излучениями.

Для тематики данной диссертационной работы в первую очередь важны взаимодействия электромагнитного излучения с электронной подсистемой. В научной литературе по этому направлению в качестве первичных описываются следующие процессы: фотоэлектрическое поглощение  $\gamma$  и рентгеновских квантов локализованными электронными состояниями, комптоновское рассеяние  $\gamma$ -квантов на электронах, рождение электронно – позитронных пар [1 - 16]. В результате любого из этих процессов в материале возникают быстрые электроны, релаксация энергии и перемещения которых в значительной степени определяют характеристики сцинтиллятора [10 – 16].

Во всех экспериментах, выполнявшихся в данной работе, энергия квантов электромагнитного излучения не превышала 150 кэВ, когда комптоновское рассеяние еще не играет существенной роли, а рождения

пар вообще не происходит. Поэтому далее основное внимание будет уделяться процессам фотоэлектрического поглощения рентгеновских квантов.

При этом поглощении происходит выброс электрона с одной из глубоких оболочек электронного остова в свободное состояние, то есть при поглощении рентгеновского фотона атомом, входящим в состав кристалла, поглотивший этот фотон электрон оказывается в зоне проводимости. В силу закона сохранения энергии кинетическая энергия этого электрона равна разнице между энергией поглощенного кванта и глубиной залегания его исходного энергетического уровня относительно дна зоны проводимости, то есть потенциалу ионизации [7 – 13]. Как правило, эта разница значительно превышает тепловую энергию при данной температуре, поэтому возбужденный поглощением рентгеновского кванта электрон оказывается горячим. Первоначально, когда кинетическая энергия этого первичного электрона заметно выше ширины запрещенной зоны сцинтилляционного кристалла, эта энергия расходуется на возбуждение в зону проводимости с локализованных состояний других (вторичных) электронов посредством ударной ионизации и на тормозное рентгеновское излучение (возникающее при столкновениях электронов с атомами). Процесс ударной ионизации действует до тех пор, пока кинетические энергии электронов не станут меньше двух или трех ширин запрещенной зоны. При меньших энергиях он уже становится запрещенным из-за требования сохранения суммарного импульса, так как для создания ударной ионизацией свободных электрона и дырки необходимо не только преодолеть вышеуказанную энергетическую щель, но и передать новым квазичастицам суммарный импульс, утраченный первичным электроном при этом столкновении [14 – 16]. Далее избыточные (относительно теплового уровня) кинетические энергии электронов расходуются в основном на возбуждение атомных колебаний (для кристаллических сцинтилляторов – фононов).

Релаксация энергии горячих электронов посредством ударной ионизации и генерации тормозного излучения происходит за фемтосекундные времена, а последующая термализация (то есть передача оставшейся энергии атомным колебаниям) – за пикосекундные. В итоге в течение первых  $10^{-12}$  секунд свободные электроны, возникшие при поглощении первичного рентгеновского фотона, оказываются термализованными у дна зоны проводимости с тепловой энергией. Схема описанного выше процесса, приведенная в работе [13], показана на рисунке 1.1.

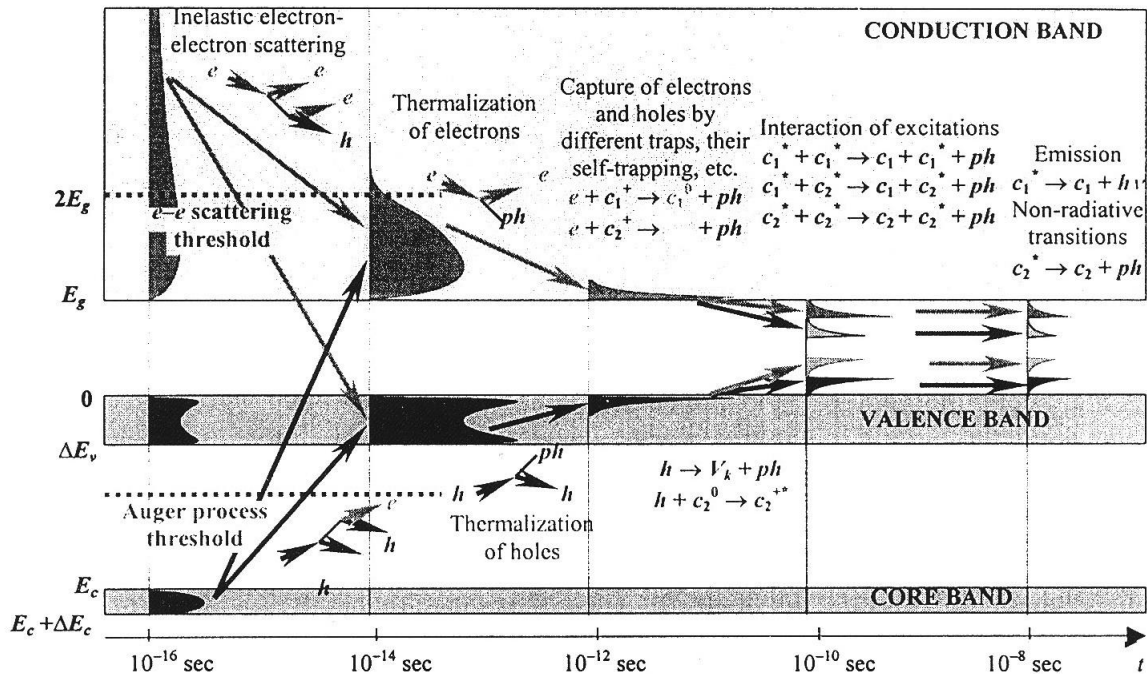


Рисунок 1.1 – Схема релаксации электронных возбуждений с двумя каналами релаксации

Характерные времена излучательной рекомбинации возбужденных электронных состояний – не менее долей наносекунды [1 – 9, 14]. В течение временного интервала от момента термализации до светового излучения происходят процессы связывания свободных электронов и дырок в экситоны, захвата их на локальные уровни в запрещенной зоне, безлучательной рекомбинации (путем передачи энергии колебаниям атомов при наличии способствующих этому факторов – например, на

поверхности кристалла или на каком – либо структурном дефекте). После этого развиваются оптические процессы, определяющие в значительной мере параметры сцинтиллятора (о них пойдет речь в следующем параграфе).

Происходящие до излучения света процессы поглощения рентгеновских квантов и миграции горячих электронов, которые тоже играют большую роль в формировании свойств сцинтилляторов, изучены достаточно подробно как аналитически, так и экспериментально [1 - 16]. Для понимания особенностей свойств композиционных сцинтилляторов из неорганических и органических материалов важное значение имеют сильные зависимости вероятности поглощения рентгеновских квантов от атомных номеров химических элементов [10, 11] (это выражение было получено Крамерсом, стр. 179 [10]):

$$\tau = \frac{g \cdot 0,1004 \cdot Z^4 \cdot \lambda^3 \cdot z_n}{n^4 (n + 1)}, \quad (1)$$

где  $g$  – коэффициент порядка единицы,

$n$  – главное квантовое число исходного электронного состояния, участвующего в поглощении,

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,

$z_n$  – число электронов в данном состоянии.

В реальной ситуации показатель степени  $u$  атомного номера изменяется от 4 до 5 [11]. Гладкий ход показателя поглощения, описываемый выражением (1), нарушается при резонансном совпадении энергии кванта с потенциалом ионизации того или иного уровня, где поглощение испытывает скачок. Так как атомные номера элементов, составляющих основу неорганических сцинтилляторов, в нашем случае намного больше, чем у органических материалов, при одной и той же длине волны рентгеновского излучения поглощение в неорганическом веществе должно быть на несколько порядков больше, чем в

органическом. Например, номер типичного для органики углерода – 6, а типичного для неорганики цезия – 55. Отношение соответствующих вероятностей поглощения при равных концентрациях атомов составит  $(55/6)^4$ , то есть более пяти тысяч.

С другой стороны, те же квантовомеханические оценки (1) показывают резкую зависимость поглощения от длины волны излучения (пропорционально третьей степени).

Не менее важное значение для анализа свойств композитных сцинтилляторов имеет зависимость поведения горячих электронов от их энергии [10 - 17]. При энергиях в десятки киловольт свободные электроны активно создают новые горячие электроны путем ударной ионизации, а также генерируют рентгеновские кванты тормозного излучения. Важно отметить, что с ростом энергии интенсивность этих процессов возрастает нелинейно. Например, зависимость интенсивности тормозного излучения имеет вид:

$$I = \frac{C \cdot c^2 \cdot Z(\lambda - \lambda_0)}{\lambda_0 \cdot \lambda^3}, \quad (2)$$

где  $C$  – некоторая константа,

$c$  – скорость света,

$Z$  – номер атома, на котором тормозится электрон,

$\lambda$  – длина волны тормозного излучения,

$\lambda_0$  – предельная длина волны, определяемая равенством энергии соответствующего кванта начальной кинетической энергии электрона.

На рисунке 1.2 показаны экспериментальные зависимости интенсивностей тормозного рентгеновского излучения от начальной энергии электрона и длины волны излучения при столкновениях электронов с атомами вольфрама. Обращает на себя внимание многократное возрастание «удельной интенсивности» тормозного излучения (то есть проинтегрированной по всему спектру излучаемой



энергии в расчете на единицу энергии электрона) при увеличении начальной энергии электронов. Спектры, приведенные на рисунке 1.2, находятся в удовлетворительном согласии с выражением (2) [10].

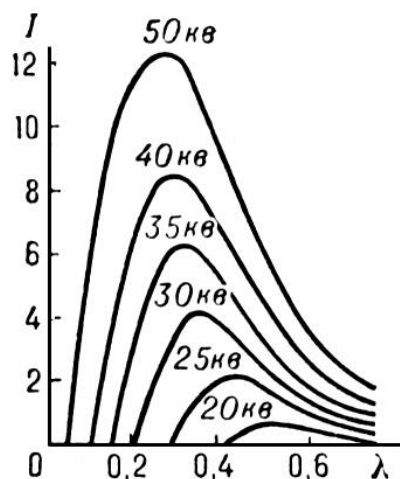


Рисунок 1.2 – Спектральные зависимости тормозного излучения электронов разных начальных энергий при столкновениях с атомами вольфрама

Скорость генерации электрон-дырочных пар посредством ударной ионизации горячими электронами с увеличением кинетической энергии электронов также возрастает нелинейно. При пренебрежении взаимодействием создаваемых электронов и дырок эта зависимость имеет квадратичный вид [12 - 16]:

$$W_{e-h} \sim (E - E_{th})^2, \quad (3)$$

где  $E$  – кинетическая энергия электрона,

$E_{th}$  – пороговая энергия генерации электрон – дырочных пар (которая составляет от 2 до 3 ширины запрещенной зоны данного кристалла).

Следует отметить, что приведенные выше выражения получены для однородного и бесконечного кристалла, когда должно выполняться требование сохранения импульса. Для кристаллитов огарниченного размера (с особенностями – наноскопического) должно сильно сказываться

влияние поверхности. В частности, в той или иной степени вблизи поверхности требование сохранения импульса ослабляется.

С другой стороны, для кристаллитов ограниченных размеров большое значение приобретает зависимость длины пробега горячих электронов от их энергии. Из исследований рассеяния электронов и методики растровой микроскопии хорошо известно, что при энергиях электронов в несколько кэВ длина пробега электрона зависит от энергии нелинейно [11, 17]. На рисунке 1.3 показана зависимость длины пробега электронов для малых энергий.

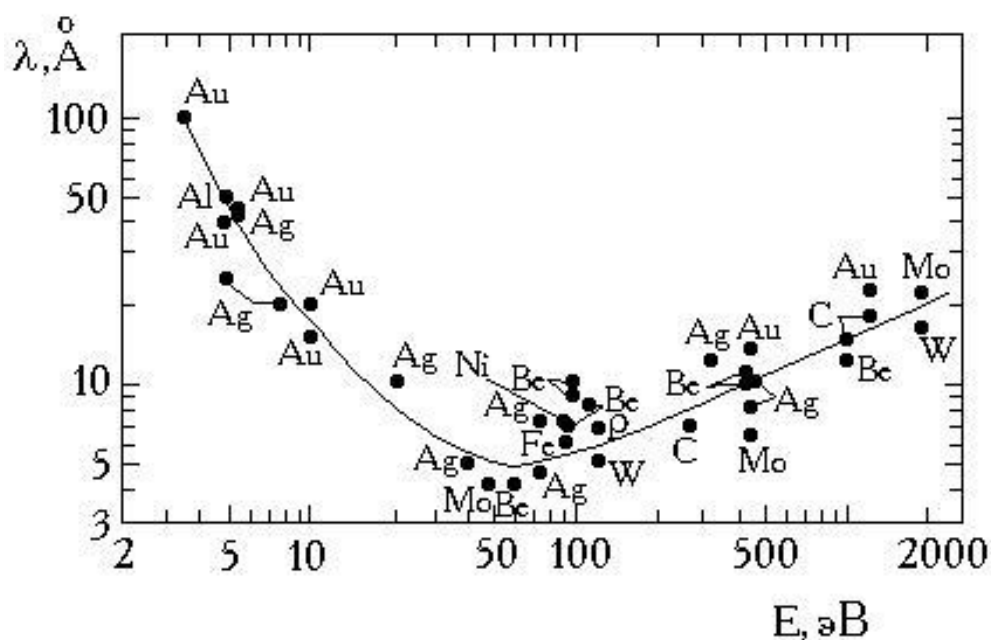


Рисунок 1.3 – Экспериментальные зависимости длин пробега электронов от их энергий для разных материалов

Для энергий электронов порядка 50 кэВ выполняется формула Фламмерсфильда [11], связывающая длину полной остановки электрона с его начальной энергией:

$$E = 1.92(R^2 + 0.22 \cdot R)^{1/2}. \quad (4)$$

Из нее для полной длины пробега легко получается выражение:

$$R = -0.11 + (0.0121 + 0.27 \cdot E^2)^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь полная длина пробега электрона  $R$  измеряется в приведенных единицах ( $\text{г}/\text{см}^2$ ). Для получения реальной длины пробега электрона эту величину надо разделить на плотность материала. Энергия электронов измеряется в МэВ. Из выражения (4) и (5) видно, что достаточно больших энергиях полная длина пробега в  $\text{г}/\text{см}^2$  равна половине энергии в МэВ. Но зависимость полной длины от энергии приближается к линейной только при энергиях выше 200 кэВ. По формуле (5) для хорошо известного сцинтиллятора иодида цезия ( $\text{CsI}$ ) с плотностью  $4,51 \text{ г}/\text{см}^3$  для электронов с энергией 100 кэВ полная длина пробега (то есть расстояние, которое электрон проходит до полной потери кинетической энергии) составит величину порядка 20 мкм. С другой стороны, экспериментальный опыт просвечивающей электронной микроскопии показывает, что для энергий электронов порядка 100 кэВ толщина образцов не должна превышать 0,2 мкм [17, 18]. Столь большое расхождение можно объяснить тем, что для надежной защиты от радиации на полной длине пробега поток электронов должен ослабляться в десятки тысяч раз. В то время как для электронной микроскопии приемлемо ослабление этого потока всего в несколько раз. Вероятно, для задач, связанных с эффективным переносом энергии электронами более адекватна электронно – микроскопическая оценка длины пробега. Поэтому при энергиях электронов от 1 кэВ до 100 кэВ распределение эффективных длин их пробегов по порядку величины можно оценить интервалом от 0,01 до 0,2 мкм.

Для сравнения следует указать, что длины проникновения рентгеновских квантов аналогичных энергий в тех же веществах значительно больше. Например, для иодида цезия радиационная длина рентгеновских фотонов с энергией в 10 кэВ (то есть расстояние, на котором их поток ослабится в  $e$  раз) составит величину порядка 20 мкм [10].

## 1.2 Основные оптические процессы, определяющие характеристики сцинтилляторов и радиационных детекторов

Как было показано выше, за времена порядка  $10^{-12}$  с неравновесные электроны и дырки, образованные в результате поглощения первичного  $\gamma$  или рентгеновского кванта неорганическим сцинтиллятором, оказываются в термализованном состоянии на дне зоны проводимости (или на потолке валентной зоны – в случае дырок). Способы их дальнейшей рекомбинации можно разделить на три группы [19 - 21]:

- 1) прямая излучательная рекомбинация с излучением фотона с энергией порядка ширины запрещенной зоны;
- 2) захват электронно – дырочной пары в локализованное состояние с последующей излучательной рекомбинацией с энергией фотона, меньшей ширины запрещенной зоны;
- 3) захват в локализованное состояние с безызлучательной рекомбинацией и разменом энергии на колебания атомарной подсистемы.

Отметим, что в данном случае рассматриваются только гомогенные системы, для которых вопрос о способах переноса энергии из одного материала в другой не возникает (об этом варианте речь пойдет позже).

Первый вариант излучательной рекомбинации не подходит для формирования сцинтилляторов, так как для эффективного поглощения ионизирующих излучений материал должен иметь достаточную толщину. С другой стороны, фотоны, излучаемые с энергией, равной ширине запрещенной зоны, будут самим же излучающим материалом быстро перепоглощаться. Следовательно, до регистрирующего фотоприемника дойдет относительно малая их доля. В этой связи гораздо предпочтительнее второй вариант, который и используется на практике.

Необходимые для его реализации центры излучательной рекомбинации либо вводятся целенаправленно путем легирования материала специально подобранным активатором, либо же образуются спонтанно в процессе получения сцинтилляторов (которые в таком случае

называются самоактивированными). В такой ситуации в качестве «самоактиваторов» выступают какие-либо собственные структурные дефекты (вакансии, междоузлия, их сочетания и т.д.). На рисунке 1.4 показана схема процесса, взятая из обзора М. Никла [8], который разделен на три стадии. Первая стадия, состоящая в образовании и релаксации неравновесных носителей заряда, была описана в предыдущем разделе. Вторая стадия включает в себя либо непосредственную транспортировку электронных возбуждений к центрам рекомбинации, либо с перехватом неравновесных носителей на ловушки (с которых они могут возвращаться в зоны с последующей доставкой к центрам рекомбинации). Третья стадия – собственно процессы рекомбинации (излучательной или безызлучательной в зависимости от характеристик центра, захватившего электрон-дырочную пару).

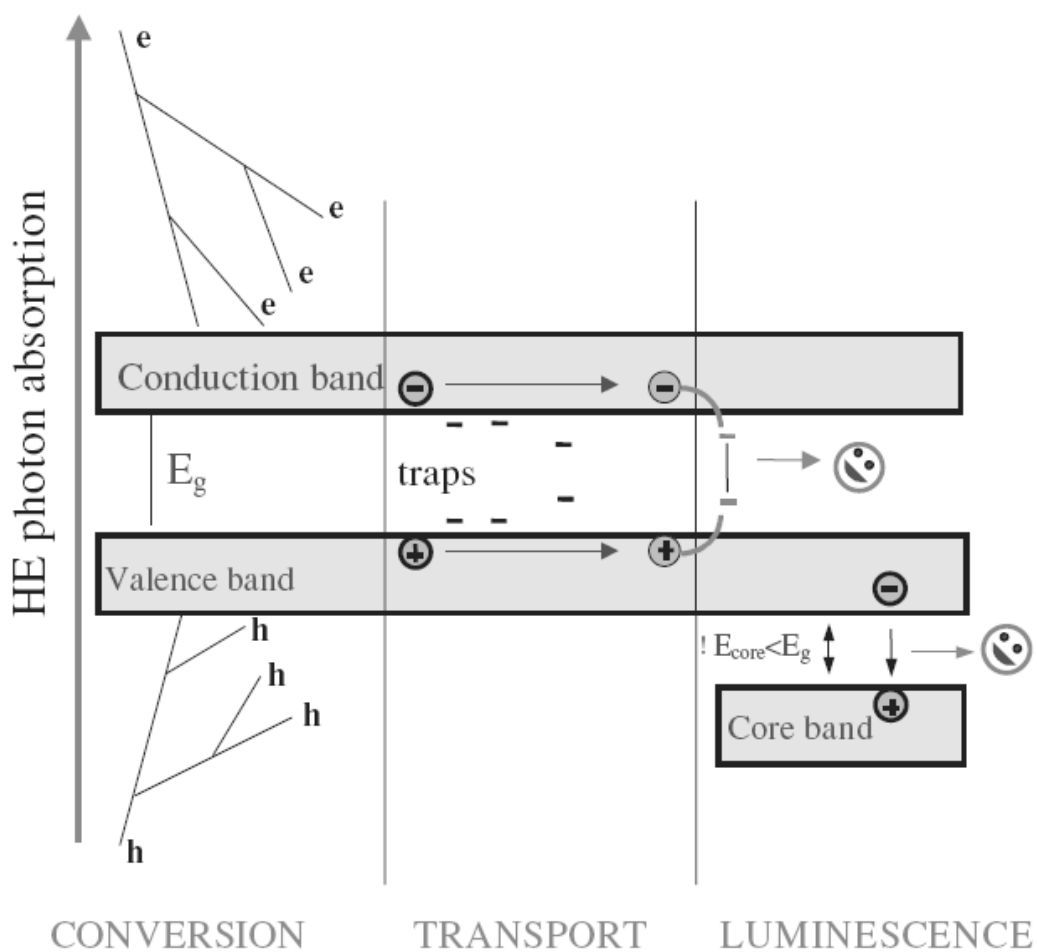


Рисунок 1.4 – Схема процесса формирования сцинтилляций

Качество сцинтиллятора определяется следующими факторами:

1) Эффективность поглощения ионизирующего излучения (в нашем случае – рентгеновского диапазона), так называемая “stopping power”. Как было показано выше, чем больше атомные номера составляющих материал химических элементов, тем эффективнее происходит поглощение. Поэтому в данное время наиболее актуальна проблема разработки тяжелых сцинтилляторов.

2) Эффективность преобразования энергии первичного ионизирующего кванта в неравновесные электронные возбуждения. Из сказанного выше следует, что из законов сохранения энергии и импульса количество неравновесных электрон-дырочных пар в однородном кристалле не может быть выше, чем отношение энергии первичного ионизирующего кванта к ширине запрещенной зоны, умноженной на коэффициент от 2 до 3 (в зависимости от конкретных характеристик электронных и дырочных зон) [12 – 14]. С этой точки зрения предпочтительнее сцинтилляционные материалы с меньшей шириной запрещенной зоны.

3) На второй стадии, где происходит транспортировка неравновесных электронов и дырок к центрам рекомбинации, проявляется отрицательная роль ловушечных состояний. Они захватывают электроны или дырки на сравнительно неглубокие относительно зон уровни. Это означает, что захваченные носители с большей вероятностью будут термически активированы назад в зону, чем «дождутся» второго носителя противоположного знака для окончательной рекомбинации. Подобные ловушки затягивают процесс высвечивания. Помимо того, что удлинение времен высвечивания ухудшает, вообще говоря, временное разрешение сцинтилляционного детектора, затягивание процесса высвечивания может быть настолько большим, что интенсивность светового сигнала за счет высвобождаемых с ловушек носителей станет ниже уровня приборного шума. В таком случае носители, захваченные на ловушки, будут вообще

выведены из процесса формирования полезного сигнала. Поэтому для повышения качества сцинтилляторов ловушки необходимо либо вообще ликвидировать в процессе изготовления материала, либо уменьшить их сечение захвата целенаправленным размещением еще одного структурного дефекта рядом с ловушкой. В практике сцинтилляторов известны несколько таких удачных приемов [22 - 30],

4) В конечном итоге реальная эффективность сцинтиллятора определяется долей электронных возбуждений, рекомбинировавших излучательно через соответствующие центры. С этим процессом конкурируют два других: рекомбинация через те же центры, но безызлучательно и рекомбинация через другие центры, действующие только лишь безызлучательно. С точки зрения этой конкуренции выгодны такие центры, которые обеспечивают и быстрый захват, и быструю излучательную рекомбинацию электронных возбуждений. Сочетание и того, и другого факторов на практике осуществляется весьма редко. Например, редкоземельные активаторы типа ионов  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$  имеют большие сечения захвата, но очень медленную излучательную рекомбинацию (время высвечивания - более миллисекунды, что объясняется тем, что переходы между уровнями, на которые захватываются неравновесные электроны и дырки, в изолированных ионах запрещены). Запрет частично снимается относительно слабым возмущением со стороны кристаллического поля соседних ионов, поэтому высвечивание идет с очень медленной скоростью [19, 20, 31, 32].

С точки зрения скорости высвечивания гораздо выгоднее другие редкоземельные активаторы –  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , в которых излучательными работают разрешенные переходы  $5d - 4f$  [33 - 35]. Эти активаторы имеют и быстрые времена высвечивания (20 – 50 нс в разных материалах), и относительно большие сечения захвата. Благодаря этому в сцинтилляторах, активированных церием (бромиде лантана и иодиде

лютеция) достигнуты наибольшие на сегодняшний день световыходы сцинтилляций среди монокристаллов [36 - 39].

С точки зрения времен высвечивания таллий, используемый как активатор щелочно – галоидных кристаллов, занимает промежуточное положение между двумя названными выше видами редкоземельных активаторов. Его времена высвечивания в разных материалах находятся в диапазоне от 250 до 500 наносекунд, что объясняется наличием частичных запретом переходов, происходящих с изменением суммарного спина. Видимо, поэтому и световыходы сцинтилляций находятся на промежуточном уровне [19, 20, 40, 41].

5) Казалось бы, для повышения доли потока электронных возбуждений в каналы излучательной рекомбинации и, соответственно, увеличения их эффективности, надо просто увеличивать концентрацию активаторов сцинтилляций. Но оказывается, что имеются весьма жесткие ограничения по этой концентрации, после превышения которых световыход сцинтилляций начинает падать. Это явление известно под названием концентрационного тушения [8, 19, 42]. Оно объясняется тем, что при уменьшении среднего расстояния между активаторами электронные возбуждения начинают мигрировать от активатора к активатору, причем времена таких перескоков намного меньше, чем времена высвечивания. Поэтому в конце концов мигрирующее возбуждение попадает на «испорченный» активатор, отличающийся тем, что за счет его особого окружения вероятность безызлучательной рекомбинации на нем гораздо выше, чем излучательной. В этом месте существование электронного возбуждения прерывается безызлучательно.

В концентрационном тушении отчетливо проявляются процессы миграции электронных возбуждений не по зонам свободного движения носителей заряда (которыми являются зона проводимости и валентная зона неорганических кристаллов), а по системе локализованных состояний. Скорость подобной миграции значительно выше той, что наблюдалась бы



при простом сочетании последовательных актов излучения света возбужденными состояниями и перепоглощения его соседними невозбужденными. Следовательно, в данном случае миграция происходит безызлучательным путем.

Изучению процессов безызлучательной миграции уделялось и уделяется много внимания и в теоретических, и в экспериментальных работах. Ферстером был предложен механизм так называемого индуктивно – резонансного переноса электронных возбуждений [43]. Суть этого процесса состоит в том, что, если у двух расположенных относительно недалеко друг от друга электронных состояний перекрываются спектральные полосы дипольного излучения и поглощения, между этими состояниями становится возможным перенос возбуждения от возбужденного состояния ко второму безызлучательным путем. Вероятность этого переноса определяется диполь-дипольным взаимодействием и в первом порядке теории возмущений обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами:

$$K_{dd} = \frac{Const \cdot q}{\tau \cdot R^6} \int I_D(\nu) \varepsilon(\nu) \nu^{-4} d\nu. \quad (6)$$

Столь сильная зависимость от расстояния объясняется тем, что вероятность энергообмена пропорциональна квадрату матричного элемента диполь – дипольного взаимодействия [44, 45]. Потенциальная же энергия этого взаимодействия, определяющая этот матричный элемент, пропорциональна электрическому полю диполя, которое, в свою очередь обратно пропорционально третьей степени междипольного расстояния [46]. На языке классической физики появление  $R^6$  в знаменателе объясняется тем, что электростатическая энергия диполя, наведенного электрическом полем, равна произведению этого поля на величину наведенного дипольного момента. В итоге получается произведение квадрата поля на поляризуемость объекта, убывающее с расстоянием

пропорционально его шестой степени. Поэтому существует такое граничное расстояние, на котором вероятности излучательного переноса (которая определяется квадратом расстояния) и безызлучательного становятся равными друг другу, а при меньших расстояниях перенос превалирует безызлучательный перенос.

Таким образом, в случае дипольно – разрешенных излучательных переходов при межцентровых расстояниях значительно меньше длины волны излучаемого света безызлучательный перенос может происходить значительно быстрее излучательных процессов, то есть за времена значительно меньше 1 нс. Так как в вероятность этого процесса входит и интеграл перекрытия спектров излучения и поглощения участвующих в переносе центров, для быстрого переноса необходимо значительное перекрытие указанных полос.

Позднее механизм Ферстера (индуктивно – резонансного переноса) был расширен Декстером на случай обменно - резонансного взаимодействия и мультипольных взаимодействий. В обменно – резонансном случае перенос энергии происходит благодаря реальному перекрытию волновых функций взаимодействующих центров [4, 47]. В отличие от ферстеровского зависимость декстеровского варианта от расстояния имеет экспоненциальный вид:

$$K_{ex} = Const \cdot \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int I_D(E) \varepsilon(E) dE. \quad (7)$$

Поэтому декстеровский перенос реально проявляется только на малых межцентровых расстояниях, сравнимых с размерами электронных состояний. Исследованиям безызлучательного переноса локализованных электронных возбуждений в гомогенных диэлектрических и полупроводниковых кристаллах посвящено большое количество публикаций [48 - 52]. По мере развития исследований гетерогенных

структур оптического назначения стали появляться работы по безызлучательному переносу и в такого рода материалах [53].

Безызлучательный перенос возбуждений, которому в сцинтилляторах и люминофорах уделяется большой интерес по причине концентрационного тушения люминесценции, в случае композитов имеет особое значение, так как в этой ситуации этот процесс в значительной мере определяет миграцию энергии через границы раздела контактирующих материалов [53]. В формировании светоизлучательных свойств композитов из органических и неорганических сцинтилляторов в равной степени важны процессы, происходящие в обоих компонентах. Если в неорганических кристаллах процессы миграции энергии электронных возбуждений и переноса зарядов исследованы с позиций и оптических, и электрических, то для органических материалов явления миграции электронных возбуждений подробно изучены только с оптической точки зрения [49 - 54]. поэтому представления о процессах переноса в органических материалах пока еще не столь детальны. Хотя в последние годы благодаря расширяющемуся интересу к разработке электронных, оптоэлектронных устройств и электропреобразователей солнечной энергии на основе органических материалов процессам внимание к изучению переноса заряда в органике непрерывно возрастает [55 – 61].

### **1.3 Современное состояние и проблемы сцинтилляционных детекторов**

Начиная с 90-х годов прошлого века происходит активное расширение интереса к исследованиям и технологическим разработкам новых сцинтилляционных материалов. Это, в частности, подтверждается тем, что международные конференции по теме «Неорганические сцинтилляторы и их применения в науке и технике» проводятся регулярно с 1992 года, собирая 300 – 400 участников. В сентябре 2011 года в Гессене (Германия) состоялась уже 11-я конференция по этой тематике. На

конференциях рассматриваются результаты теоретических и экспериментальных исследований по физическим процессам, определяющим характеристики сцинтилляторов, новым видам материалов и новым технологическим приемам их получения, разнообразным аспектам применения сцинтилляторов в физике ядра и элементарных частиц. астрофизике, медицинской диагностике, дефектоскопии, антитеррористическом инспектировании и т.д. Сохраняющаяся актуальность исследований и разработок по сцинтилляторам во многом определяется тем, что в этой области имеется обширный набор научно – технологических проблем, требующих решения [4, 8, 19, 20, 36, 62 - 67]. Это обусловлено тем, что эксплуатационные и экономические параметры сцинтилляционных детекторов, применяющихся в перечисленных выше направлениях, пока в тех или иных аспектах не удовлетворяют пользователей. Вообще говоря, при характеристике сцинтилляционных материалов используются следующие параметры:

- *плотность и элементный состав* (определяющие способности сцинтилляторов поглощать те или иные виды ионизирующих излучений - *stopping power*);
- *радиационная длина* – такая толщина материала, при прохождении которой интенсивность ионизирующего потока уменьшается в  $e$  раз;
- *удельная интенсивность сцинтилляционных вспышек* (измеряемая обычно в количестве излучаемых световых фотонов на МэВ поглощенной энергии и называемая световыходом – *light yield*);
- *спектральный состав* сцинтилляционного света;
- *кинетика высвечивания* сцинтилляционной вспышки;
- *уровень послесвечения* по окончании основной вспышки (измеряемый измеряемый в процентах от интенсивности основной вспышки – *afterglow*);
- *энергетическое разрешение*, выраженное в процентах отношение ширины статистического распределения сцинтилляционных сигналов,

измеренной на половине высоты, к величине сигнала с максимуме распределения ( при возбуждении сцинтиллятора монохроматическими ионизирующими квантами)

- *линейность* светового сигнала как *функция энергии* возбуждающих квантов;
- *радиационная прочность*, определяемая предельной величиной дозы радиации, поглощенной сцинтиллятором, при которой его характеристики еще сохраняют исходные значения в пределах имеющегося статистического разброса.

Кроме того, для практических применений важное значение имеют степень гигроскопичности материала, возможные размеры сцинтилляторов, уровень прозрачности на длине волны сцинтилляций.

В разных типах радиационных детекторов в зависимости от их назначения степень важности приведенных выше параметров изменяется. Например, если сцинтилляционный сигнал регистрируется на фотопленку, важен световыход, а кинетика высвечивания, энергетическое разрешение, линейность не имеют практического значения. Для качественной фотоэлектрической спектрометрии  $\gamma$ -излучения важны световыход, кинетика, энергетическое разрешение. При регистрации интенсивных потоков радиации первостепенное значение имеет радиационная прочность, в то время как световыход не так важен.

Из всего набора приведенных выше параметров только первые два, характеризующие уровень поглощения ионизирующего излучения, являются структурно нечувствительными (то есть их значения не зависят от содержания структурных дефектов в материале). Остальные сильно зависят от реальной атомарной структуры материала [68]. Например, световыход сцинтилляций непосредственно связан с характеристиками примесного центра, активирующего люминесценцию.

Энергетическое разрешение прежде всего определяется степенью пространственной однородности сцинтиллятора и степенью полноты

сбора сцинтилляционного света фотодетектором. Кинетика сцинтилляций зависит от соотношения скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации и т.д. Размеры и себестоимость определяются исходными материалами и характеристиками технологического процесса изготовления сцинтилляторов и т.д.

Использование твердотельных сцинтилляторов началось в 1903 г., когда В. Крукс впервые наблюдал свечение экрана из порошка ZnS под действием катодных лучей [69]. До конца 40-х гг. прошлого века в качестве твердотельных сцинтилляторов использовались порошки вышеуказанного сульфида цинка, а также вольфрамата кальция  $\text{CaWO}_4$ . Начало работ по атомной проблеме стимулировало исследования по созданию новых сцинтилляторов улучшенного качества [36, 68, 70]. В результате появились несколько монокристаллических сцинтилляторов, из которых иодид натрия  $\text{NaI:Tl}$ , благодаря относительно высоким эксплуатационным параметрам, до сих пор остается самым распространенным сцинтиллятором. Несколькими годами позже был получен еще один щелочно-галогидный сцинтиллятор, легированный таллием: иодид цезия  $\text{CsI:Tl}$ . Он выгодно отличается от своего собрата  $\text{NaI:Tl}$  многократно пониженной гигроскопичностью и в полтора раза увеличенной плотностью. Его световыход также выше, чем у  $\text{NaI:Tl}$  ( $\text{NaI:Tl}$  – 38000 фот/МэВ,  $\text{CsI:Tl}$  – 52000 фот/МэВ [19, 36]). Иодид цезия с таллием стал настолько популярен как сцинтиллятор, что в последние десятилетия он считается эталоном и в публикациях по другим сцинтилляторам их световыходы приводятся в процентах относительно  $\text{CsI:Tl}$ . Вероятно, отчасти это связано с тем, что этот материал относительно дешев, легко доступен, хорошо обрабатывается и поэтому удобен для практического использования в качестве образца сравнения.

Если в части световыхода  $\text{NaI:Tl}$  и  $\text{CsI:Tl}$  до сих пор относятся к хорошим сцинтилляторам, для уменьшения радиационной длины требовались материалы с большей плотностью. Эти потребности привели

к разработке германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , кратко называемого BGO, и вольфрамата кадмия  $\text{CdWO}_4$  (CWO) с плотностями 7,13 и 7,79 г/см<sup>3</sup>, соответственно (плотность иодида цезия 4,51 г/см<sup>3</sup>). Эти два кристалла относятся к числу самоактивированных, то есть легирование специальным активатором в этом случае не требуется. Схематические варианты излучательных сцинтилляционных переходов представлены на рис.1.5.

Но все перечисленные выше материалы характеризуются временами высвечивания более 200 наносекунд:  $\text{NaI:Tl}$  – 230 нс,  $\text{CsI:Tl}$  – 500 нс, BGO – 300 нс, CWO – 10 мкс. Для ряда применений, требующих хорошего разрешения по времени, столь медленные времена неприемлемы. Поэтому активно ведутся поиски эффективных сцинтилляторов с короткими временами высвечивания. С этой целью был применен новый активатор – трехзарядный ион церия  $\text{Ce}^{3+}$ , который используется в качестве примеси замещения в сцинтилляторах, где основу составляют редкоземельные элементы (Lu, Gd, La и др.). На данный момент таких материалов насчитывается более десятка. Среди них наиболее известны ортосиликат лютеция  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  (LSO), лютеций – алюминиевый перовскит  $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$  (LuAP), а в последние годы к ним прибавился бромид лантана  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ . Времена высвечивания у этих материалов находятся в интервале от 20 до 40 нс. При этом они имеют удовлетворительные световыходы относительно  $\text{CsI:Tl}$ : (LSO – 50 %, LuAP – 25 %,  $\text{LaBr}_3$  – даже 150 %). Плотности этих материалов тоже достаточно велики: бромид лантана – самый легкий из них – имеет плотность 5,06 г/см<sup>3</sup>. При этом он имеет рекордное среди сцинтилляторов энергетическое разрешение – менее 3 % для излучения изотопа  $\text{Cs}^{137}$  (662 кэВ). Благодаря сочетанию рекордного разрешения и высокого световыхода этот сцинтиллятор в последнее время приобретает все большую популярность, хотя и является одним из самых дорогих и из-за уникально высокой гигроскопичности нуждается в защите от влажности в виде хорошо герметизированного пенала [37 - 39 ].

Но по световыходу  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  не является рекордсменом. В сцинтилляционных экранах для рентгеновских кассет, электронно – лучевых трубок и в ряде других случаев используются порошковые оксисульфиды гадолиния и иттрия, легированные тербием (зеленое свечение) или европием (красное свечение) –  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:(\text{Tb}, \text{Eu})$  и  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:(\text{Tb}, \text{Eu})$ . Их световыходы находятся на уровне 250 % от  $\text{CsI:Tl}$  [71 -72]. Но излучательные переходы в редкоземельных тербии и европии в первом приближении запрещены, поэтому высвечивание – очень медленное ( $> 1$  мс). Для электронной регистрации сцинтилляций это – большой недостаток. Кроме того, из-за структурных превращений при изменении температуры эти материалы до сих пор не получены в монокристаллическом виде.

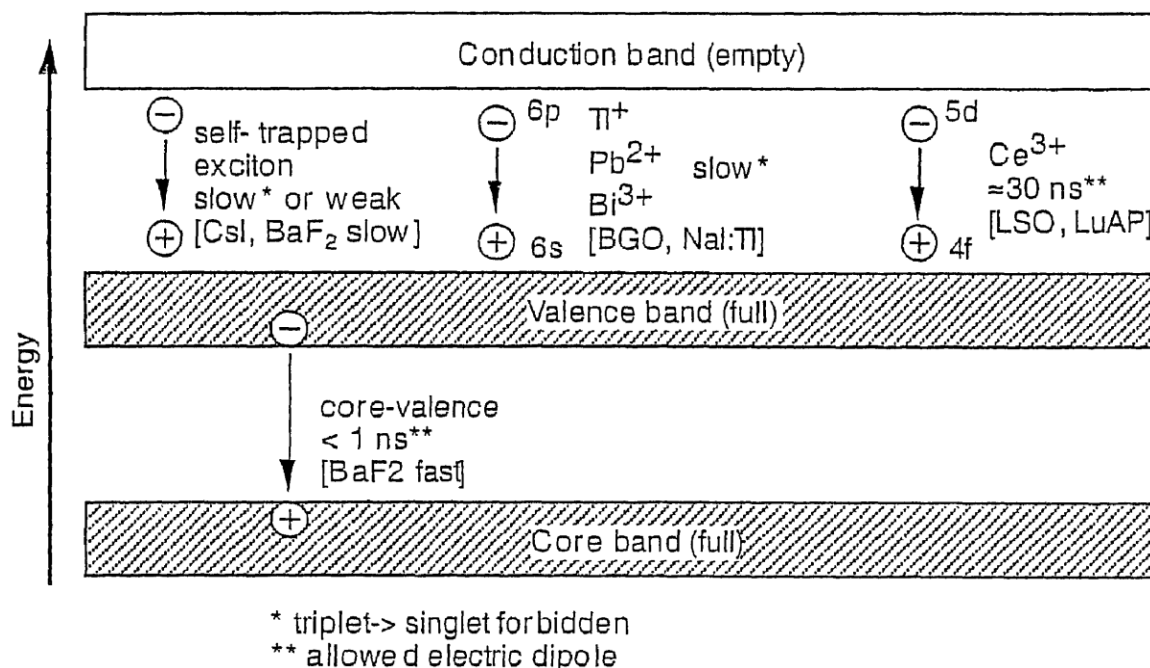


Рисунок 1.5 – Схемы сцинтилляционных переходов в разных материалах [8]

С другой стороны, известны сцинтилляторы со сверхбыстрыми компонентами высвечивания ( $\tau < 1$  нс). К ним относятся фторид (флюорит) бария  $\text{BaF}_2$  [64], а также прямозонные полупроводники группы  $\text{A}_2\text{B}_6$  ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ), легированные парными сочетаниями доноров и акцепторов ( $\text{In}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Na}$  и др.) для организации излучательной



рекомбинации электронно – дырочных пар из донорной (акцепторной) зоны на одиночные акцепторы (доноры) по типу излучательных переходов донор – акцептор (рис. 1.6) [21, 71, 72].

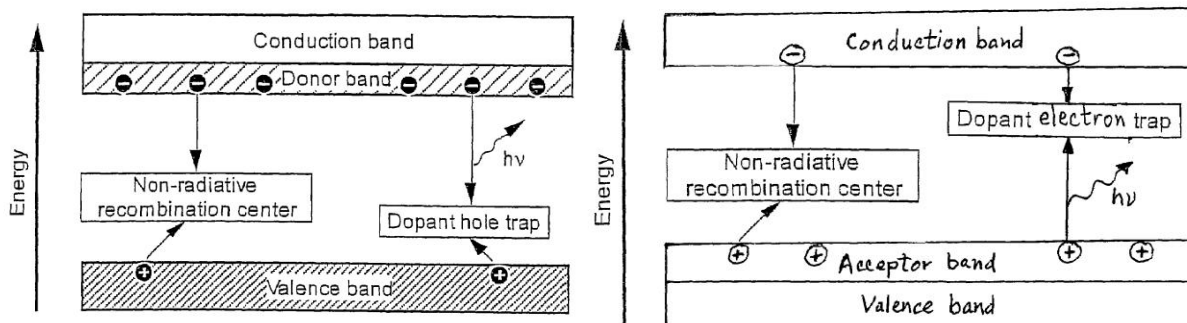


Рисунок 1.6 – Схемы сверхбыстрых скинтилляционных переходов в полупроводниковых кристаллах [71,72]

Экспериментальные данные по таким скинтилляторам показывают, что они действительно характеризуются суб-наносекундными временами, но световыходы при этом не превышают нескольких процентов от CsI:Tl.

С другой стороны, органические скинтилляторы известны тем, что они имеют высокие световыходы на уровне нескольких десятков процентов от CsI:Tl и наносекундные времена высвечивания [4, 73]. К настоящему времени опубликовано большое количество экспериментальных данных о светоизлучательных характеристиках пластмассовых скинтилляторов, образованных многообразными сочетаниями полимерных связок и органических люминофоров [4, 74, 75, 76]. В качестве связок применяются полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилен, поликарбонат, их сополимеры и другие материалы. В данном случае есть принципиальная разница между ароматическими полимерами (т.е. имеющими непрерывные цепочки бензольных колец с  $\pi$ -связями) и алифатическими (не имеющие таковых цепочек). Наличие цепочек  $\pi$ -электронов в ароматических полимерах обеспечивает быстрый перенос возбуждений от звена к звену, в то время как в алифатических материалах этот процесс заторможен [75]. Люминофорами служат *p*-терфенил,

нафталин, фенатрен, дифенилантрацен, 2,5-дифенилоксазол (РРО), 1,4-ди-(5-фенил-2-оксализоллил-бензол) (РОРОР) [4, 74 - 77]. Помимо указанных выше высокого световыхода и быстрой кинетики высвечивания в качестве преимуществ пластмассовых сцинтилляторов отмечается их сравнительно высокая радиационная прочность [4, 76]. Но, с другой стороны, из-за малой плотности и малых атомных номеров составляющих органику элементов поглощение органическими сцинтилляторами ионизирующих излучений как минимум на порядок слабее. Это делает необходимым для регистрации жестких излучений применять органические сцинтилляторы длиной в десятки сантиметров, что далеко не всегда приемлемо.

Таким образом, проблема создания идеального сцинтиллятора с высокой плотностью, хорошим световыходом и быстрой кинетикой (как главными определяющими качество сцинтиллятора параметрами) еще далека от решения. Поэтому попытка совмещения описанных выше преимуществ неорганических и органических сцинтилляторов в композите из этих компонентов, где компенсировались бы их недостатки, представляется с практической точки зрения обоснованной.

#### **1.4 Особенности структурных и оптических характеристик наночастиц**

При формировании композитов из неорганических частиц и органических материалов наиболее выраженные особенности их свойств следует ожидать при наноскопических размерах твердотельных компонентов (то есть когда они имеют размеры ~ 100 нм и менее). Это связано с тем, что переходе к наноразмерам многие структурные и оптические характеристики материалов сильно изменяются [78]. Некоторые особенности оптических свойств наночастиц практически использовались задолго до того, как появилась формулировка «наночастицы». Наноскопические включения металлов (например, коллоидное золото) давно применяются для окраски стекла. За счет

резонансного поглощения света поверхностными плазмонами, приходящегося на зеленую часть спектра, коллоидные растворы золота имеют красный цвет. Приблизительно 30 лет назад начались активные и систематические исследования особенностей структурных и оптических свойств наночастиц, которые дали обширную информацию о многочисленных особенностях их свойств. При наноразмерах приповерхностные атомы занимают существенную долю объема частицы и в силу того, что их энергия изменена близостью поверхности, общие термодинамические характеристики подобных объектов могут заметно модифицироваться. Например, известно достаточно много теоретических и экспериментальных данных об изменениях фазовых диаграмм материалов при наномасштабировании [79 – 81]. У наночастиц многих полиморфных веществ фазовые превращения происходят совсем не при тех температурах, какие наблюдаются в их объемных образцах [82, 83].

В наночастицах существенно изменяется поведение структурных дефектов – как собственных, так и примесных. За счет того, что на свободной поверхности нормальные компоненты напряжений должны быть равны нулю, дефекты, упруго деформирующие кристаллическую решетку, должны испытывать силу притяжения к поверхности за счет того, что по мере приближения к ней связанная с дефектами упругая энергия уменьшается. Поэтому при достаточно малых размерах частиц многие дефекты должны за сравнительно короткие времена выходить на поверхность. Это, в частности, относится к дислокациям. Поэтому ниже некоторых размеров наночастиц того или иного материала введение и существование в них дислокаций и других деформирующих дефектов становится маловероятным [84].

Относительно особенностей оптических свойств наночастиц к настоящему времени накоплена весьма обширная информация. Так как при переходе к наномасштабам резко возрастает доля приповерхностных атомов, простая экстраполяция общепринятых и многократно

подтвержденных экспериментально на объемных образцах положений об активной роли поверхности в безызлучательной рекомбинации электронных возбуждений должна была бы дать заметное снижение световых люминесценции при наномасштабировании светоизлучательных материалов. Но эксперименты на наночастицах показывают, что это далеко не так. В частности, в наностержнях субмикронных диаметров из арсенида галлия наблюдается резкое усиление интенсивности люминесценции, что свидетельствует о существенном возрастании вероятности излучательной рекомбинации электронных возбуждений относительно безызлучательной [85].

Это усиление объясняется резонансным возрастанием плотности виртуальных фотонов в резонаторе, в данном случае представляющем собой цилиндр арсенида галлия, когда размеры этого резонатора становятся соизмеримы с длиной волны света. Впервые подобное явление было обнаружено и проанализировано Пурселлом [86] и поэтому носит название эффекта Пурселла. Так как формы и размеры наночастиц для разных случаев варьируются в широких пределах, виды резонансов, приводящих к проявлению эффекта Пурселла, весьма многообразны. Например, в наночастицах бората лутеция, активированных церием (рис. 1.7), наблюдалась немонотонная зависимость интегральной интенсивности рентгенолюминесценции от среднего размера частиц (рис. 1.8). Авторы предполагают, что максимум интенсивности соответствует такому диаметру, когда периметр наночастицы совпадает с длиной волны излучаемого света, приводя к резонансу световых поверхностных волн [87].

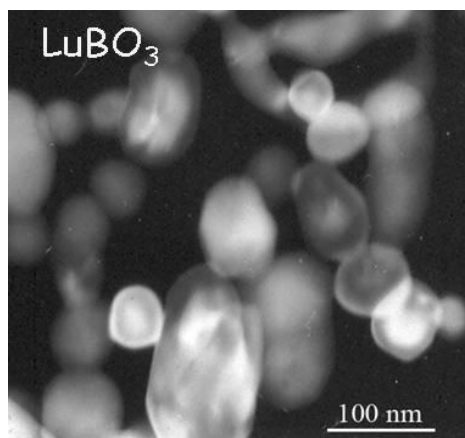


Рисунок 1.7 – Электронная микроскопия наночастиц бората лутеция

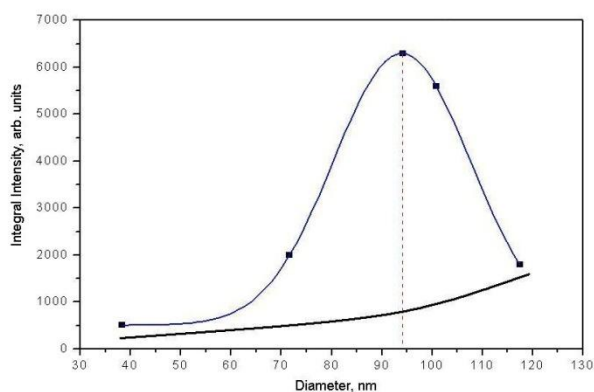


Рисунок 1.8 – Немонотонная зависимость рентгенолюминесценции наночастиц бората лутеция от их размера (верхняя кривая)

Отметим, что для наночастиц фторида лутеция размерная зависимость рентгенолюминесценции ведет себя монотонно, плавно возрастая с увеличением размера наночастиц. В данном случае отсутствие следов резонанса можно объяснить тем, что эти наночастицы имеют неправильные угловатые формы (см. гл. 2), что препятствует формированию резонанса.

Еще одна особенность рентгенолюминесценции наночастиц боратов лутеция и гадолиния, активированных церием, состоит в существенном уменьшении (не менее чем на порядок) времени нарастания люминесценции по сравнению с объемными образцами [88]. По мнению авторов, столь серьезное сжатие кинетики свидетельствует об ускорении

процессов захвата электронных возбуждений в светоизлучательные состояния церия.

Наибольшее количество публикаций по особенностям оптических свойств полупроводниковых и диэлектрических наночастиц связано с проявлениями в том или ином виде квантового конфайнмента (confinement). Суть этого явления состоит в модификации формы волновых функций электронных и колебательных состояний кристаллов, когда при уменьшении размеров кристалла они становятся сопоставимыми с протяженностью этих функций [89 - 92]. Например, когда размер кристаллита становится соизмеримым с борновским радиусом экситона, ограничение перемещений электронов и дырок приводит к увеличению экситонной энергии связи за счет усиления кулоновского взаимодействия между ними. За счет ограничения размеров волновой функции электрона растет его кинетическая энергия, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны кристалла при сокращении его размера. В электронном спектре намечается немонотонное распределение плотности состояний. В этом случае в спектрах поглощения и люминесценции полупроводниковых наночастиц (называемых в этом случае квантовыми точками) формируется квазидискретная картина [90, 91].

При уменьшении размеров квантовых точек наблюдается монотонное смещение края поглощения в коротковолновую сторону. В ту же сторону смещаются и полосы междузонной люминесценции. Тем самым появляется реальная возможность регулировать положение спектров поглощения и люминесценции одного и того же кристалла, управляя размерами квантовых точек из этого материала.

За счет большего перекрытия волновых функций электронов и дырок увеличиваются силы осциллятора экситонных переходов. В результате становится возможным наблюдение при комнатной температуре экситонных спектров тех материалов, для объемных состояний которых это возможно только при пониженных температурах.

Наряду с электронными волновыми функциями за счет конфинмента приобретают дискретный вид и фононные волновые функции, что вносит особенности в характер электрон – колебательных взаимодействий в наночастицах. Их усиление способно увеличивать ширины спектральных полос и величины их стоксовых сдвигов. Это, например, наблюдается в модифицировании спектра люминесценции марганца в наночастицах ZnS:Mn [93, 94].

Во влиянии размеров частиц на интенсивность люминесценции при зона – зонных и экситонных переходах конкурируют два фактора: увеличение сил осциллятора, приводящее к росту интенсивности, и ослабление интенсивности за счет захвата возбуждений в электронные состояния на поверхности, являющиеся каналами безызлучательной рекомбинации. Поэтому итоговый результат зависит от состава кристалла, его формы и размеров и т.д. [95].

### **1.5 Взаимодействие неорганических нано- и микрочастиц с органическими молекулами**

Взаимодействие неорганических частиц с органическими молекулами стало активно изучаться во второй половине XX века, когда быстрое развитие технологий и применений полимеров поставило проблему улучшения их свойств с помощью введения различных наполнителей. В зависимости от функционального назначения данного полимера введение наполнителей преследовало цели повышения механической стойкости, термостойкости и сопротивления горению, диэлектрической проницаемости и т.д. [96]. За последние 20 лет акценты исследований взаимодействия органических молекул с инородными частицами сместились к более тонкой микроскопике формирования гетерогенных связей, переноса зарядов, миграции электронных возбуждений и других видов энергии и т.д. в композитах из неорганических частиц и органических молекул. Это обусловлено

потребностями разработки эффективных и в то же время экономичных материалов для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, светодиодов и фотодиодов, микроэлектронных устройств, создания сенсоров и визуализаторов биоорганических объектов, дисплеев, новых каталитических процессов. Быстро растущий интерес к изучению композитов неорганика – органика с перечисленными выше функциями можно объяснить, с одной стороны, высокой технологичностью и сравнительно низкой себестоимостью изделий из полимерных материалов и, с другой стороны, поиском возможностей получения качественно новых свойств этих композитов за счет формирования особых состояний на границах между неорганическими частицами и органическими молекулами.

За последние годы получен большой объем информации по взаимодействию неорганических и органических микро- и нанообъектов по перечисленным выше тематикам, а также по фотодинамической терапии внутренних патологий организма, связанных с процессами доставки к фотосенсибилизаторам и т.д. [97]. В этой связи можно отметить накопление экспериментальных данных и модельных представлений об атомно-молекулярной и электронной структурах контактных областей между наночастицами и органическими молекулами. их зависимостях от химических составов и морфологий контактирующих объектов, механизмах переноса возбуждений и зарядов внутри них и через контактные интерфейсы, а также механизмах других процессов, определяющих функционирование композитных систем подобного рода.

Среди результатов, демонстрирующие возможности появления качественно новых свойств в нанокompозитах неорганика - органика появлении качественно новых свойств композитов можно, например, назвать следующие.

Особенности светоизлучательных свойств светодиода из наночастиц CdSe и полупроводящего полимера p – парафенилен- винилен. Существенные различия электронных структур наночастиц и полимера



привели к появлению зависимости цвета люминесценции этого светодиода от приложенной разности потенциалов: при малых напряжениях преобладает желтая люминесценция селенида кадмия, в то время как по мере увеличения разности потенциалов спектр перестраивается и в конечном итоге становится зеленым, соответствуя свечению полимера [98]. Этот эффект объясняется перемещением зоны излучательной рекомбинации под действием разности потенциалов от слоя наночастиц селенида кадмия к слою полимера.

Наноконпозиты из неорганических и органических полупроводников, имеющие регулярную наноструктуру, в которой неорганические наностержни перемежаются полимерными нанопрослойками, показывают высокую фотовольтаическую эффективность преобразования солнечного излучения. Этот эффект объясняется быстротой миграции экситонов, возбужденных светом, к наноинтерфейсу с последующей их диссоциацией на свободные электроны и дырки (рис. 1.9).

При исследованиях возможностей использования полупроводниковых квантовых точек в качестве люминесцентных меток различных биомолекул были разработаны эффективные методики прикрепления молекул определенного типа к наночастицам. Например, при прикреплении к наночастицам молекулярных антител на те или иные органические образования античастицы становятся люминесцентными сенсорами, выявляющими эти образования. Удобство квантовых точек для этих задач состоит в том, что спектры люминесценции их наноконпозитов с определенного сорта антителами могут легко перестраиваться с одной длины волны на другую изменением размера квантовых точек.

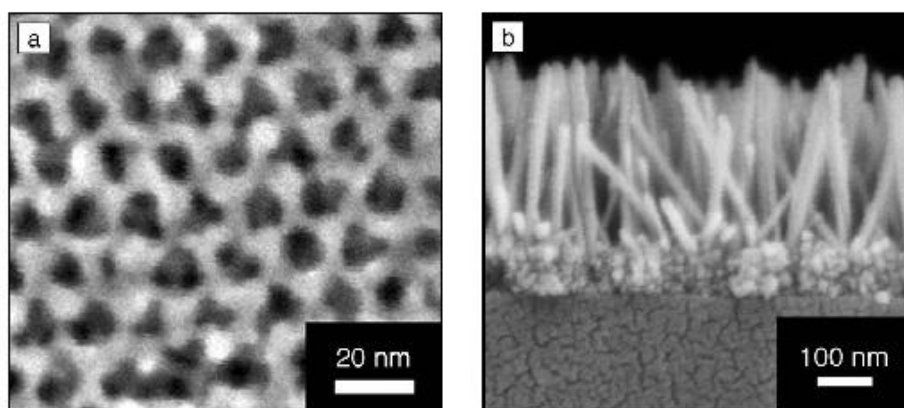
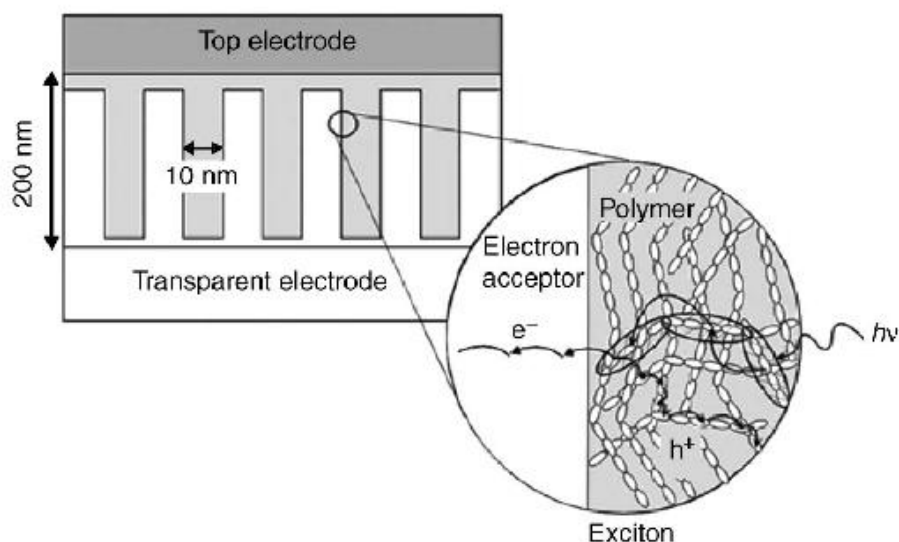


Рисунок 1.9 – Схема и электронная микроскопия композитного фотоэлектрического преобразователя с диаметром волокон 10 нм

При этом спектры возбуждения квантовых точек остаются широкими, так что нанолуминофоры различных размеров могут возбуждаться одним и тем же световым излучением. Но при этом спектры их люминесценции являются достаточно узкими для того, чтобы легко было различать наночастицы по их размерам. В этом случае скрепление разных наночастиц с разными антителами позволяет при обработке обследуемого материала на наличие биообъектов, соответствующих этим антителам, по интенсивности той или иной спектральной полосы люминесценции дифференцированно определять содержание биообъектов различных типов.

Приведенные выше примеры практического использования оптических свойств нанокompозитов органика – неорганика ни в коей мере не дают полного описания этой обширной области, являясь лишь иллюстрациями полезности развития исследований в этом направлении. С другой стороны, следует отметить, что при разработках новых типов радиационных детекторов композиты неорганических и органических сцинтилляторов до последнего времени не рассматривались.

Среди доступных литературных источников нам удалось обнаружить только одну публикацию на эту тему в виде патента на композитный сцинтилляционный материал для регистрации нейтронов. Композит состоит из неорганической матрицы, в которую введены материал, поглощающий нейтроны, и мицеллы с жидким сцинтиллятором. При поглощении нейтрона поглотивший его материал испускает либо электрон, либо протон, либо  $\alpha$ -частицу или какой – нибудь другой «осколок» деления. Эти частицы, попадая в жидкий сцинтиллятор, индуцируют вспышку света. С другой стороны, идея композиционного сцинтилляционного детектора широко обсуждалась в течение ряда лет при выборе вариантов детекторов Большого Адронного Коллайдера, который сейчас работает в Европейском центре ядерных исследований (ЦЕРН, Женева). Этот вариант известен под названием «шашлык». Частицы высоких энергий поглощаются листами свинца, между которыми размещены слои сцинтилляторов. Электроны и мягкий рентген, выбиваемые из свинца, попадают в сцинтиллятор и возбуждают его свечение.

## 1.6 Выводы и постановка задачи работы

Представленный выше обзор литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

В последние годы происходит активизация исследований электронных и оптических процессов в композитных системах из неорганических и органических микро- и нанокomпонентов, обусловленная прежде всего потребностями развития экономичных и эффективных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, светодиодных источников света, микроэлектронных устройств, фотодетекторов, каталитических систем, методик медицинской диагностики и терапии и т.д.

С другой стороны, эти исследования перспективны с точки зрения обнаружения качественно новых электронных и оптических явлений физических явлений в ранее не изучавшихся по этим характеристикам композитных системах.

К моменту начала работы над данной диссертацией систематические исследования сцинтилляционных процессов в композитах из неорганических и органических материалов практически не проводились, хотя поиск новых путей создания новых видов сцинтилляционных материалов с улучшенными параметрами представляет собой актуальную проблему.

На основании вышеизложенного задачу диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Исследовать сцинтилляционные характеристики 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.

При этом следует измерить следующие характеристики:

- спектры рентгенолюминесценции композитов,
  - кинетику люминесцентных сигналов при двух видах рентгеновского возбуждения (импульсы с максимальными энергиями 150 кэВ и 30 кэВ),
  - эффективность рентгенолюминесценции относительно эталонного иодида цезия, активированного таллием.
2. На основе проведенных экспериментов сформулировать возможные варианты механизмов миграции энергии возбуждения, созданного при поглощении рентгеновских квантов, в исследуемых композитах.
  3. Уточнить на основе полученных данных модели возбуждения излучательной рекомбинации на активаторах органической составляющей композитов.
  4. Оценить перспективы создания новых сцинтилляционных материалов на основе исследованных композитов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы, использованные в работе

Все исследования в данной работе были выполнены на образцах, представляющих собой композитные материалы из наполнителя с высокой плотностью (от 4 г/см<sup>3</sup>), 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 три вида соединений:

1) сульфат цезия Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, активированный и неактивированный таллием (Тl – 0,25 масс. %), плотностью 4.25 г/см<sup>3</sup>, со средними размерами частиц ~ 1, 10, 100 – 500 мкм и монокристаллы (рис. 2.1),

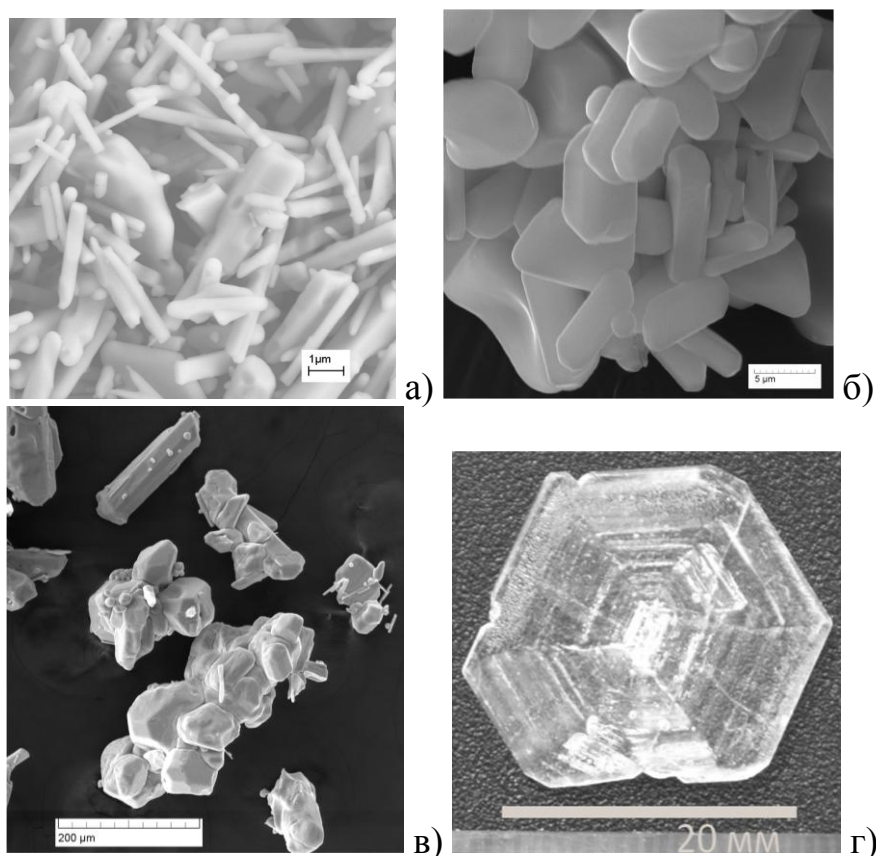


Рисунок 2.1 — СЭМ кристаллов Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> а) ~ 1 мкм, б) ~ 10 мкм, в) 100 – 150 мкм и г) фотография монокристалла Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2) фторид лютеция  $\text{LuF}_3$ , активированный и неактивированный гадолинием ( $\text{Gd} - 10$  масс. %), плотностью  $8.3 \text{ г/см}^3$ , со средним размером частиц  $30 \text{ нм}$  (рис. 2.2),

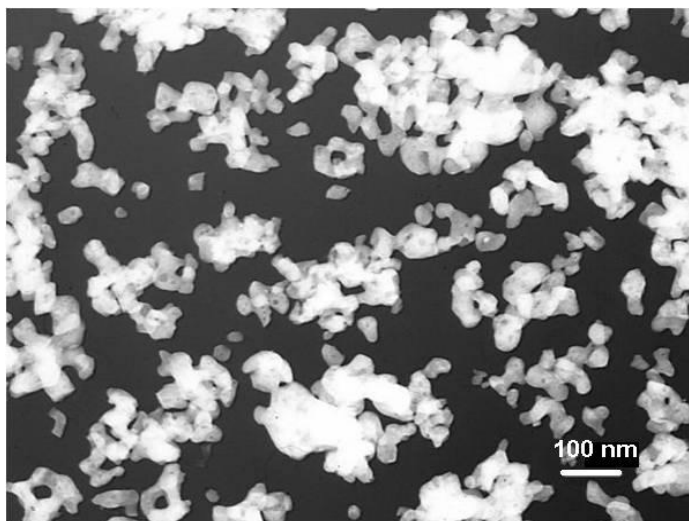


Рисунок 2.2 — ПЭМ кристаллов  $\text{LuF}_3$  ( $\sim 30 \text{ нм}$ )

3) борат лютеция  $\text{LuVO}_3$ , активированный и неактивированный церием ( $\text{Ce} - 1$  масс. %), фаза кальцита, плотностью  $6.9 \text{ г/см}^3$ , со средним размером частиц  $5 \text{ мкм}$  (рис. 2.3).

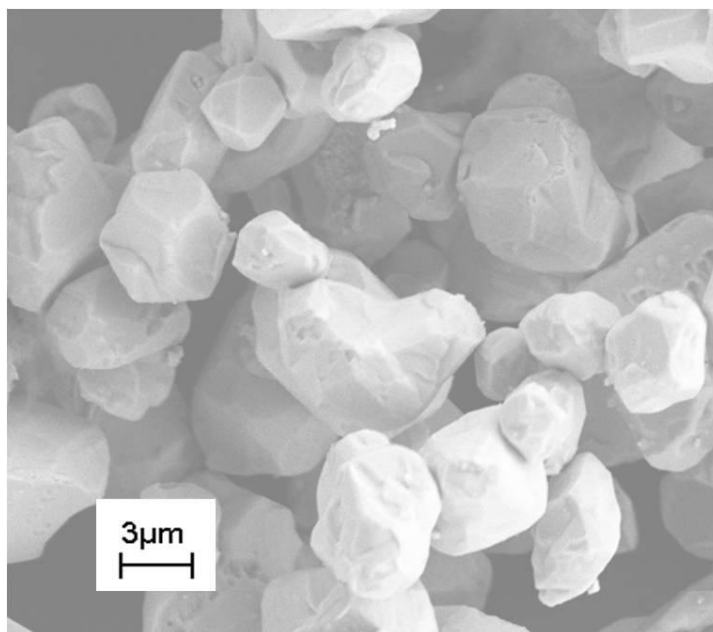


Рисунок 2.3 — СЭМ кристаллов  $\text{LuVO}_3$  ( $\sim 5 \text{ мкм}$ )

Синтез порошков фторида лутеция проводился обменной реакцией между растворимой в воде солью редкоземельного элемента (нитратом или хлоридом) и фтористым аммонием с последующим термическим разложением аммонийного комплекса  $\text{LuF}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$  [99]. Мелкодисперсные порошки сульфата цезия были получены из водного раствора. Порошки бората лутеция  $\text{LuBO}_3$  были получены по реакции оксида лутеция  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  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 [100]. При синтезах использовались реагенты марки «ОСЧ».

Для связки применялся полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), и их сополимеры. Активаторами люминесценции полимерной связки являлись 2,5-дифенилоксазол (PPO) (рис. 2.4, а) и 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензол (POPOP) (рис. 2.4, б).

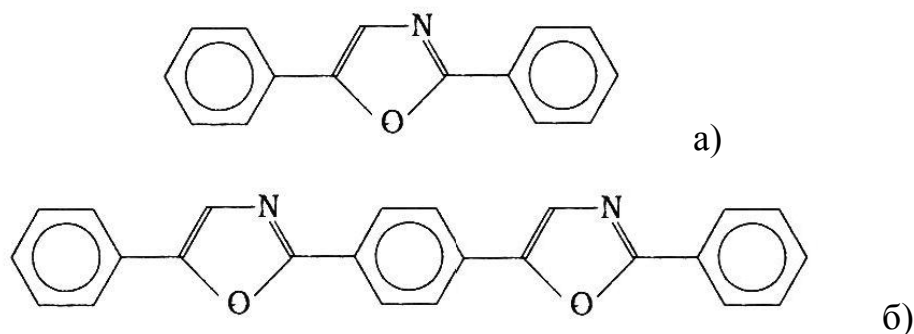


Рисунок 2.4 — Структура молекул PPO (а) и POPOP (б)

## 2.2 Методика получения экспериментальных образцов композитных материалов

Композитные материалы изготавливались из порошка «тяжелого» компонента и толуольного (бензольного) раствора органического связующего с последующим удалением растворителя под тягой.

Приблизительно равная толщина образцов (~ 500 мкм) достигалась за счет равных масс составляющих композита в разных образцах и за счет их одинаковой площади.



Количество связующего полимера в композитных сцинтилляторах варьировалось в диапазоне от 10 до 30 масс. %. Концентрация органических активаторов в полимерном связующем образцов составляла (кроме образцов, исследованных в гл. 5) РРО – 3 масс. % от полимерного связующего, РОРОР – 0,1 масс. %.

Изучение влияния концентрации органических активаторов на характеристики рентгенолюминесценции (гл. 5) проводилось на образцах с концентрациями РРО в полистироле от 0 масс. % до 9 масс. %. В качестве неорганического наполнителя композитов использовался сульфат цезия  $Cs_2SO_4:Tl$  с двумя средними размерами частиц 1 – 5 и 10 – 50 мкм. Каждый образец композита состоял из  $Cs_2SO_4:Tl$  массой 300 мг (80 %) и органической составляющей массой 75 мг (20 %). Концентрации и массы полистирола и РРО в конечных навесках органической составляющей композитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчет состава органической составляющей композитов

№ образца	Концентрация ПС, масс. %	Масса ПС, мг	Концентрация РРО, масс. %	Масса РРО, мг
1	100	75	0	0
2	99.9	74.93	0.1	0.08
3	99.8	74.85	0.2	0.15
4	99.5	74.63	0.5	0.38
5	98.8	74.1	1.2	0.15
6	98	73.5	2	1.5
7	97	72.75	3	2.25
8	95	71.25	5	3.75
9	93	69.75	7	5.25
10	91	68.25	9	6.75

## 2.3 Измерение оптических характеристик материалов

Спектры пропускания материалов в видимом и ультрафиолетовом диапазоне длин волн были получены на двухлучевом спектрофотометре Hitachi EPS – 3, позволяющем производить измерения в диапазоне длин волн от 185 до 2500 нм. Спектрофотометр оснащен двумя источниками света: водородной лампой для УФ–области до 360 нм и лампой с вольфрамовой нитью накаливания для видимого диапазона от 340 нм. Сигнал из сравнительного (100 %) и измерительного каналов спектрофотометра измерялся ФЭУ с областью чувствительности до 650 нм. Вывод информации осуществлялся на внешний ПК.

Показатель преломления полимерных пленок измерялся с помощью лабораторного рефрактометра ИРФ – 454 Б2М, действующего по принципу рефрактометра Аббе, основанном на измерении предельного угла преломления на плоской границе раздела прозрачных сред (исследуемой и известной) при распространении света из среды с меньшим показателем преломления  $n_1$  в среду с большим показателем –  $n_2$  (по углу выхода луча, проходящего из образца в измерительную призму).

Рефрактометр состоит из коллимирующей системы и двух прямоугольных призм, между гипотенузными гранями которых находится небольшой зазор (около 0,1 мм) для исследуемого материала. Обе призмы должны иметь высокий показатель преломления ( $n = 1.7$  для жёлтой линии натрия  $\lambda = 589.3$  нм). Свет проникает через верхнюю призму, чья гипотенузная грань матовая. После неё свет рассеивается и проходит сквозь исследуемую жидкость в большом интервале углов. В этом интервале луч, скользящий по поверхности нижней призмы, соответствует предельному углу преломления. Лучи с большими углами преломления отсутствуют. Поэтому выходящий из нижней призмы свет будет иметь резкую границу, если его источник был монохроматичным. Так как обычно источники света не монохроматичны, до окуляра располагают

компенсатор из двух одинаковых призм Амичи. Рефрактометр ИРФ – 454 Б2М оснащен шкалой показателей преломления с ценой деления  $5 \cdot 10^{-4}$ . Показатель преломления при отсутствии шкалы показателей преломления рассчитывают по формуле [101] с параметрами  $\varphi$  (угол преломления измерительной призмы),  $N_\lambda$  (показатель преломления измерительной призмы),  $\varepsilon_\lambda$  (предельный угол выхода луча):

$$n(\lambda) = \sin \varphi \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2 \varepsilon_\lambda} + \cos \varphi \cdot \sin \varepsilon_\lambda \quad (8)$$

#### **2.4 Измерение рентгенолюминесценции.**

Изучение сцинтилляционных свойств композитов и их составляющих проводилось методами стационарной рентгенолюминесценции и импульсной рентгенолюминесценции.

Измерение стационарной рентгенолюминесценции проводилось на установке (рис. 2.5), состоящей из источника рентгеновского излучения (трубка БСВ-29 (Co)), светосильного монохроматора «Хитачи» (спектральный диапазон 200 - 700 нм, апертура 1:2, спектральная ширина щели 1 нм), фотоумножителя ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности 200 - 800 нм) и усилителя. В качестве источника питания рентгеновской трубки использовался высоковольтный источник DF3 (SPELLMAN), позволяющий регулировать напряжение на трубке в диапазоне 10 - 60 kV, а ток в пределах 5 - 80 mA. Мощность источника DF3 составляла 2.5 kW. Обычно используемый нами режим работы рентгеновской трубки: 30 - 40 kV, анодный ток 15 - 30 mA.

Измерение импульсной рентгенолюминесценции проводилось на двух установках.

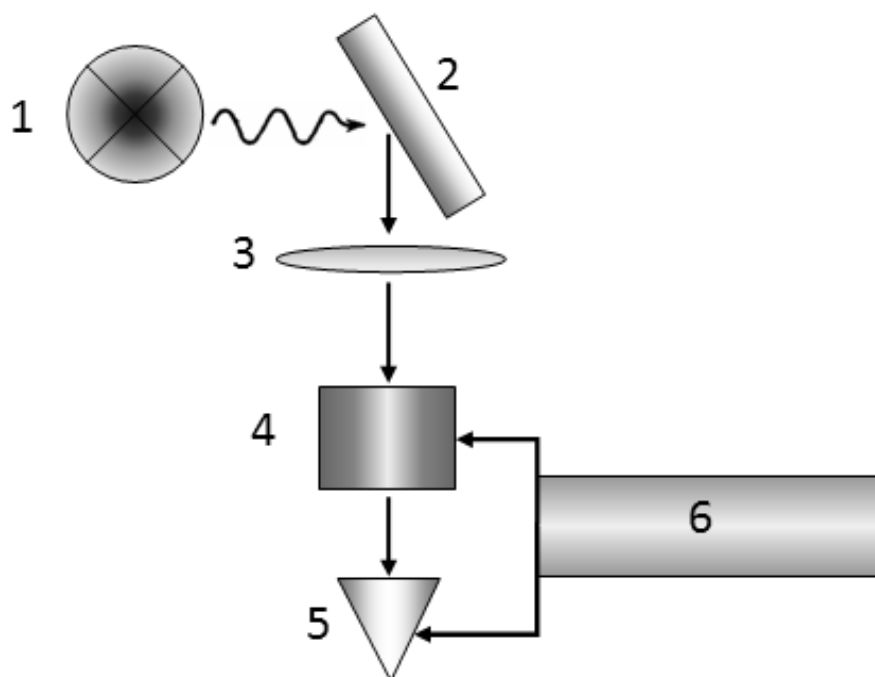


Рисунок 2.5 — Схема установки для измерения стационарной рентгенолюминесценции,

где 1 – рентгеновская трубка БСВ-29 (Co),

2 – образец,

3 – линзовая система,

4 – монохроматор (Хитачи),

5 – фотоумножитель ФЭУ-106,

6 – регистрирующая система

Первая установка (рис. 2.6) состоит из компактного короткоимпульсного рентгеновского источника [102]. Его основные компоненты - рентгеновская трехэлектродная трубка RTI2-0.05 с вольфрамовым анодом (напряжение 30 кВ, ток 0.5 А), и GaAs модулятор (светоизлучающая пара диод-тиристор, которая посылает контрольный импульс с амплитудой до 300 В и полушириной в максимуме 0.5 нс под нагрузкой 50 Ом), связанный с катодом рентгеновской трубки. Схема источника обеспечивает следующие выходные параметры:

продолжительность импульса – 0.5 нс, частота повторений импульсов – 100 кГц. Регистрирующая система позволяет проводить измерения в спектральном диапазоне от 200 до 800 нм, с временным разрешением не хуже, чем 0.1 нс и временным интервалом от 0.5 нс до 50 мкс.

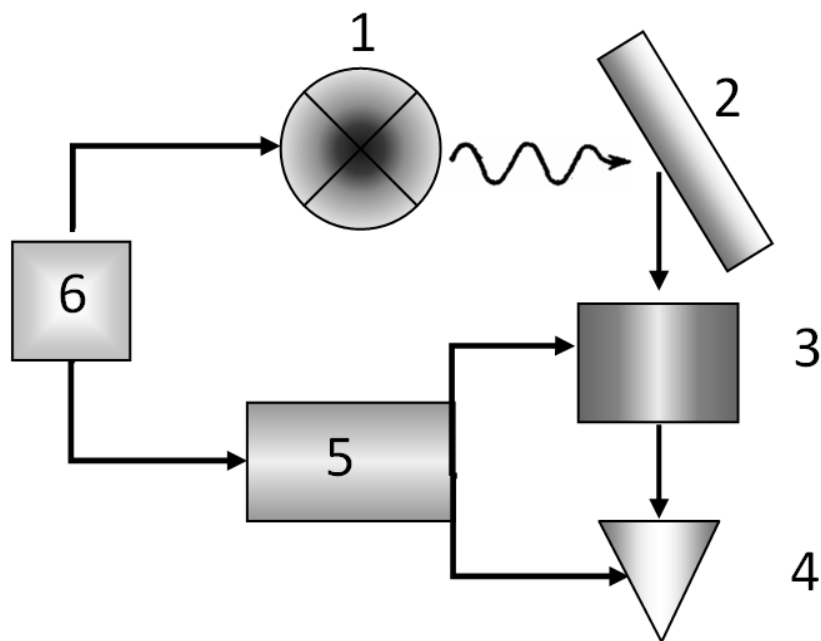


Рисунок 2.6 — Схема установки для измерения импульсной рентгенолюминесценции (30 кэВ),

где 1 – рентгеновский источник (W),

2 – образец,

3 – монохроматор,

4 – фотоумножитель,

5 – ПК,

6 – генератор импульсов

Второй метод применялся на установке, состоящей из импульсного источника рентгеновского излучения, фотоумножителя ФЭУ-87 и осциллографа «Bordo» с шириной полосы 150 МГц (рис. 2.7). Длительность импульса рентгеновского излучения (на полувысоте)

составляла  $\sim 17$  нс, частота повторения импульсов 100 Гц, энергия квантов 130 - 150 кэВ. Зеркало (4) 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.

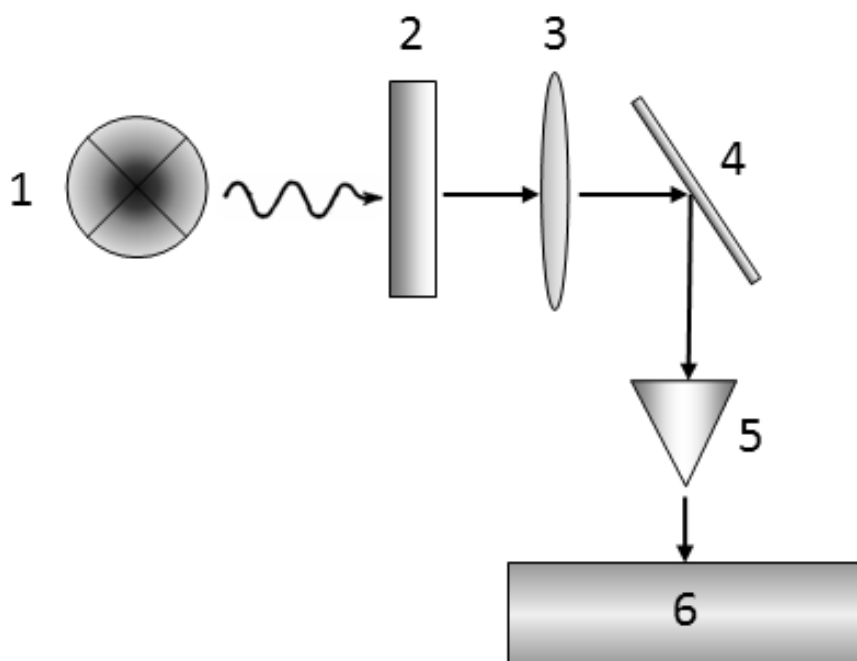


Рисунок 2.7 — Схема установки для измерения импульсной рентгенолюминесценции (150 кэВ),

где 1 – источник импульсного рентгеновского излучения ( $E = 130 - 150$  кэВ,  $\tau \approx 17$  нс),

2 – образец,

3 – линзовая система,

4 – зеркало,

5 – фотоумножитель ФЭУ-87,

6 – осциллограф «Bordo» (150 МГц)

### **ГЛАВА 3.**

## **РЕНГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ**

Для исследования был выбран ряд неорганических сцинтилляционных материалов, которые можно получить в виде порошка с размерами частиц менее 100 нм. Это выгодно с точки зрения создания композиционных материалов с улучшенной прозрачностью за счет уменьшения рассеяния света видимого диапазона на неоднородностях среды по показателю преломления, на много меньших длины волны света.

При изготовлении композитного материала на основе полимера и порошка тяжелого неорганического сцинтиллятора в массовом соотношении 1 : 4 объемное соотношение компонентов составляло приблизительно 1 : 1 (например, для Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). В таком случае, в приближении равновероятного распределения частиц в полимере расстояние между частицами должно составлять ~ 0.25 от среднего размера частиц, что также на много меньше длин волн видимого диапазона.

Из-за нерегулярного распределения материала, образования прочных агломератов частиц и вероятного образования микропор внутри них идеально прозрачные композиты на данном этапе работ не использовались. Изучение влияния каких-либо параметров на характеристики рентгенолюминесценции композитов проводились на технологически одинаково приготовленных образцах с равными геометрическими параметрами для уравнивания влияния рассеяния света на полученные результаты.

Стоит отметить, что, используя различные технологические процессы, такие как, например, горячее и холодное прессование, влияние

которых на сцинтилляционные свойства композитов в данной работе не рассматривается, можно получить достаточно прозрачный композитный сцинтиллятор, один из которых представлен на рисунке 3.1 (материал неорганического наполнителя  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ , диаметр 10 мм, толщина ~ 1 мм).

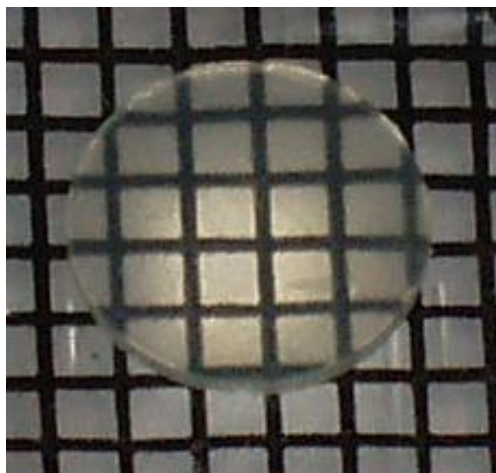


Рисунок 3.1 — Композитный сцинтиллятор на основе  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$

### **3.1 Стационарная рентгенолюминесценция при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ**

Неорганические сцинтилляторы, на основе которых изготовлены исследуемые композитные материалы, имеют полосы рентгенолюминесценции в коротковолновой области.

Соединение  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  ранее не упоминалось в литературе в качестве сцинтилляционного материала. Сульфат цезия имеет орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой  $\text{Pnma}$ . Хорошо растворим в воде, гидротермальным методом можно вырастить достаточно большие монокристаллы (рис. 2.1, г).

$\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  демонстрирует широкую полосу рентгенолюминесценции  $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ нм}$  (4.15 эВ) с полушириной  $\Delta = 0.58 \text{ эВ}$  (рис. 3.2), которая обусловлена переходом  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  в ионе  $\text{Tl}^+$  [103]. Аналогичные полосы свечения наблюдаются, например, в кристаллах  $\text{NaCl}:\text{Tl}$  и  $\text{KCl}:\text{Tl}$  [103 - 105]. Максимумы и полуширины полос, обусловленные переходом



$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в  $Tl^+$  ионе в этих образцах равны, соответственно, 292 нм (4.25 эВ),  $\Delta = 0.5$  эВ и 305 нм (4.06 эВ),  $\Delta = 0.63$  эВ.

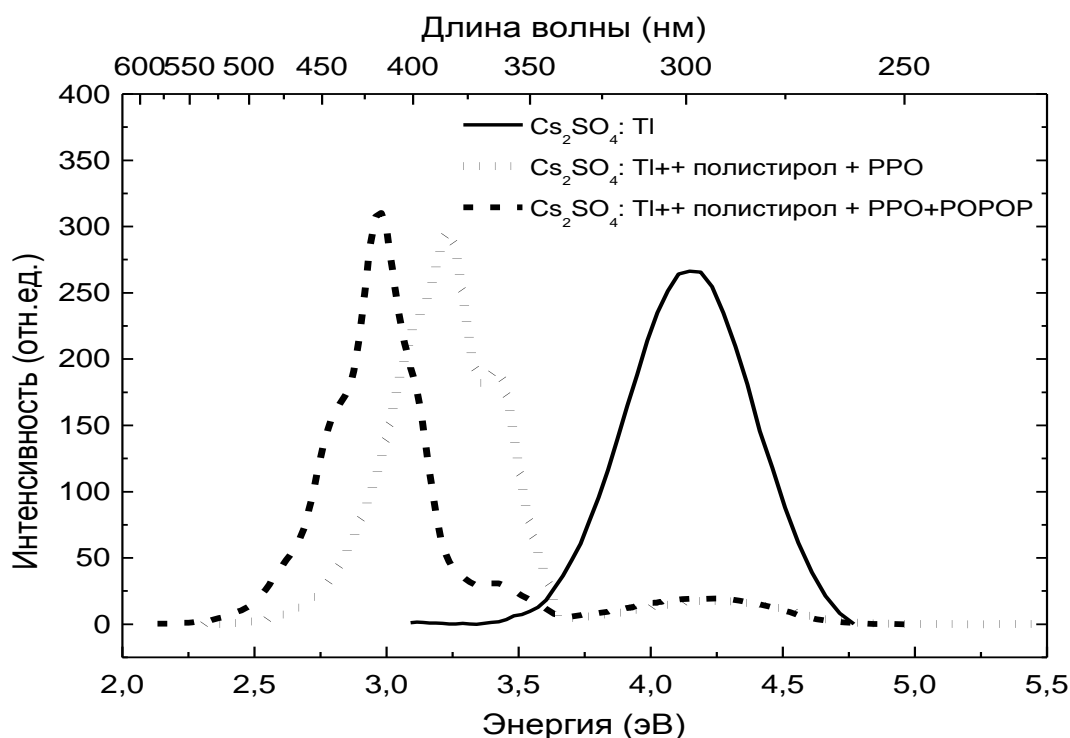


Рисунок 3.2 — Спектры стационарной рентгенолюминесценции (30 кэВ) мелкодисперсного сцинтиллятора сульфата цезия  $Cs_2SO_4:Tl$  и композитов на его основе

Фторид лютеция — один из самых тяжелых сцинтилляционных материалов, по плотности сопоставимый с вольфрамом свинца  $PbWO_4$  ( $\rho = 8.28$  г/см<sup>3</sup>). Соответственно, фторид лютеция имеет малую радиационную длину и на его основе можно создать компактные радиационные детекторы.

В соединении  $LuF_3:Gd$  наблюдается полоса свечения с  $\lambda_{max} = 311$  нм (3.99 эВ) (рис. 3.3), соответствующая переходу  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  в  $Gd^{3+}$  [31, 106 - 108]. Свечение редкоземельных ионов ( $Re^{3+}$ ), (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.

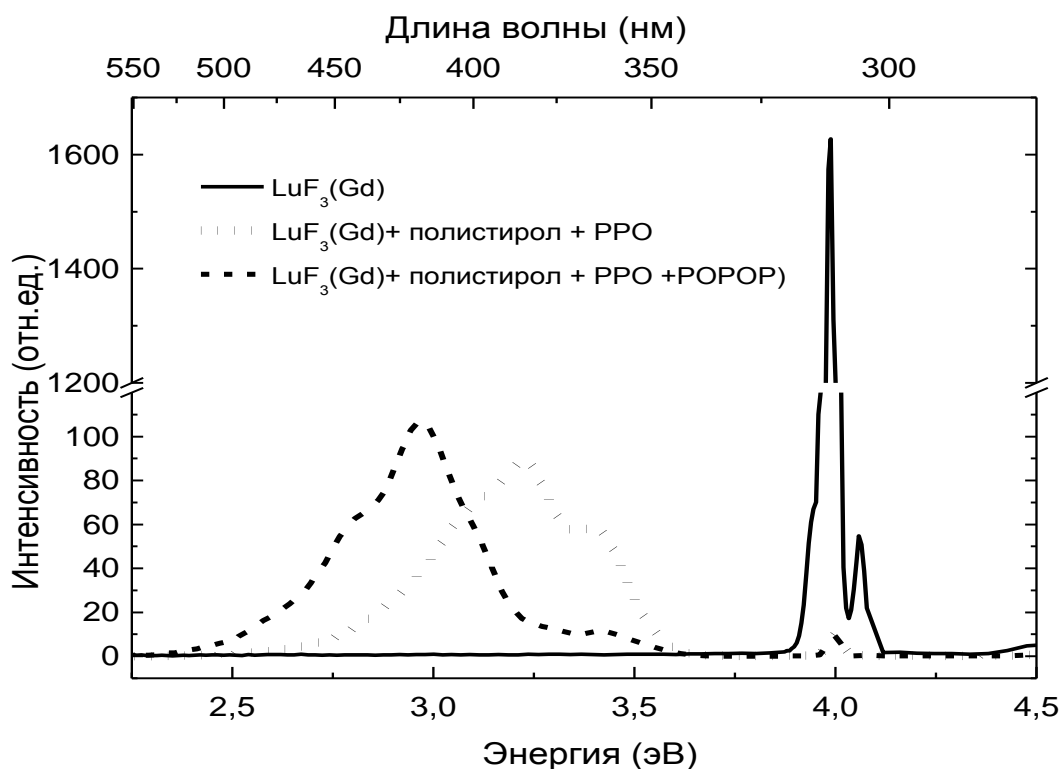


Рисунок 3.3 — Спектры стационарной рентгенолюминесценции (30 кэВ) мелкодисперсного сцинтиллятора фторида лантана  $LuF_3:Gd$  и композитов на его основе

Следует также отметить, что электрические дипольные переходы между состояниями свободных ионов, принадлежащих одной, в нашем случае  $4f^n$  электронной конфигурации, запрещены по четности [31]. Однако, кристаллическое поле соединения, в котором находится  $Re^{3+}$ -ион, частично снимает запрет, и свечение  $Re^{3+}$  ионов все же наблюдается.

Борат лютеция, активированный церием, является одним из потенциально перспективных сцинтилляционных материалов [109] по величине световыхода (27000 фот./МэВ) и кинетике люминесценции [110]. Но это соединение имеет две фазы: низкотемпературную фазу кальцита ( $\rho = 6.9 \text{ г/см}^3$ , устойчивую до  $1310^\circ \text{C}$ ) и высокотемпературную фазу ватерита ( $\rho = 7.4 \text{ г/см}^3$ , устойчивую выше  $1310^\circ \text{C}$ ) [111]. Фазовый переход при атмосферном давлении происходит более чем на  $300^\circ \text{C}$  ниже температуры плавления  $T_{\text{пл}} = 1650^\circ \text{C}$ . Так как у этих двух фаз плотности и структуры существенно отличаются, распространенные методы роста кристаллов из расплава (такие как метод Чохральского или Бриджмена) вряд ли будут успешны в производстве прозрачных монокристаллов бората лютеция без добавления стабилизирующих присадок.

Поэтому в настоящее время много внимания уделяется созданию поликристаллических сцинтилляторов на основе  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ , например, в виде сцинтилляционных пленок [112 – 114].

В спектре рентгенолюминесценции исследуемого материала  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$  присутствуют две интенсивные перекрывающиеся полосы  $\lambda_{1 \text{ max}} = 372 \text{ нм}$  (3.33 эВ) и  $\lambda_{2 \text{ max}} = 405 \text{ нм}$  (3.06 эВ). На рисунке 3.4 приведен спектр композита на основе  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$  и полистирола, который не искажает вид спектра бората лютеция.

Перечисленные полосы отвечают излучательным переходам  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ -центрах свечения. Но в спектрах люминесценции разных фаз  $\text{LuVO}_3$  положение этих полос отличается: в фазе ватерита полосы имеют максимум при 395 и 425 нм [110], в то время как фаза кальцита имеет полосы люминесценции при 365 и 400 нм, что согласуется с нашими экспериментальными данными.

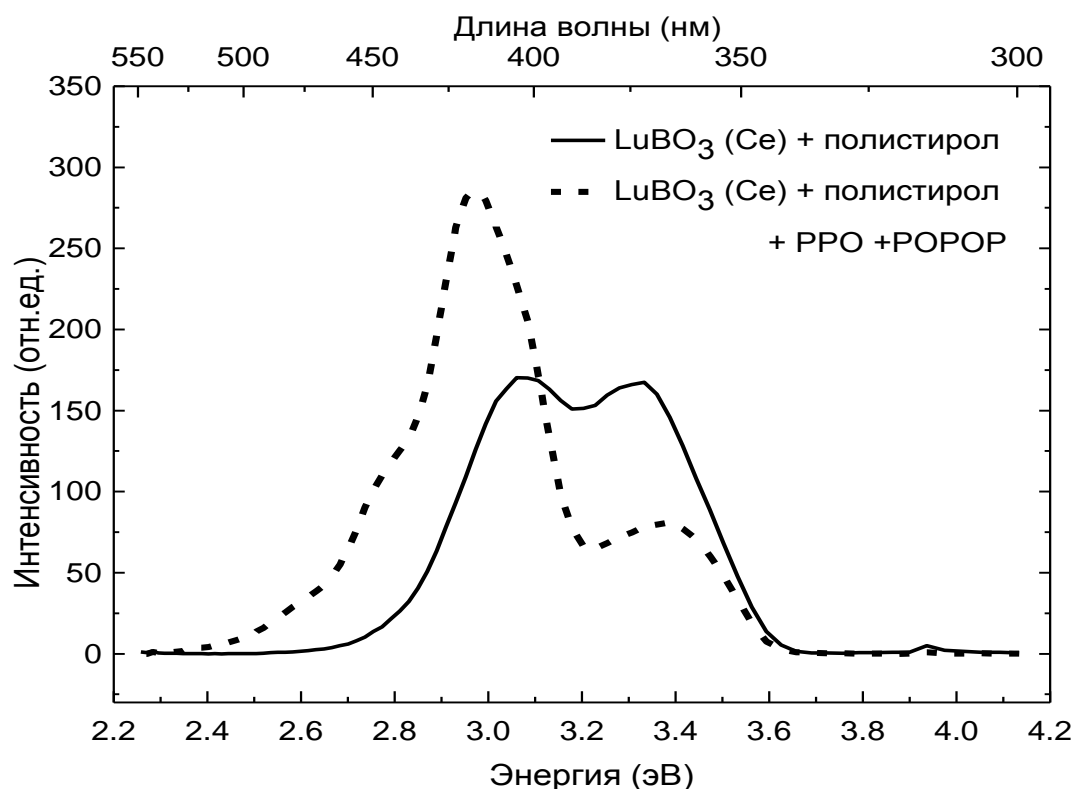


Рисунок 3.4 — Спектры стационарной рентгенолюминесценции (30 кэВ) мелкодисперсного сцинтиллятора бората лютеция  $\text{LuBO}_3:\text{Ce}$  и композитов на его основе

В состав композита помимо неорганического сцинтилляционного наполнителя в качестве связующего входит органический полимер на основе полистирола с активаторами люминесценции 2,5-дифенилоксазолом (PPO) и 1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензолом (POPOP) [75], имеющих малое время высвечивания.

PPO является одним из наиболее распространенных активаторов пластмассовых сцинтилляторов с максимумами полос поглощения 305 нм и люминесценции – 365 нм [3, 4, 115]. Так как максимум свечения PPO практически совпадает с максимумом поглощения POPOP ( $\lambda_{\text{max}} \sim 360 - 370$  нм), то в системе PPO – POPOP происходит эффективная передача энергии от PPO к POPOP. Поэтому POPOP традиционно используется в

качестве сместителя спектра в область максимальной чувствительности распространенных фотоэлектронных умножителей: максимум люминесценции РОРОР находится при  $\lambda \sim 420$  нм.

На рисунке 3.5 представлены спектры пропускания слабых растворов органических активаторов РРО и РОРОР в толуоле. Как видно, значения длин волн с минимумами на кривых пропускания хорошо согласуются с литературными данными: для РРО – 306 нм, а для РОРОР – 363 нм.

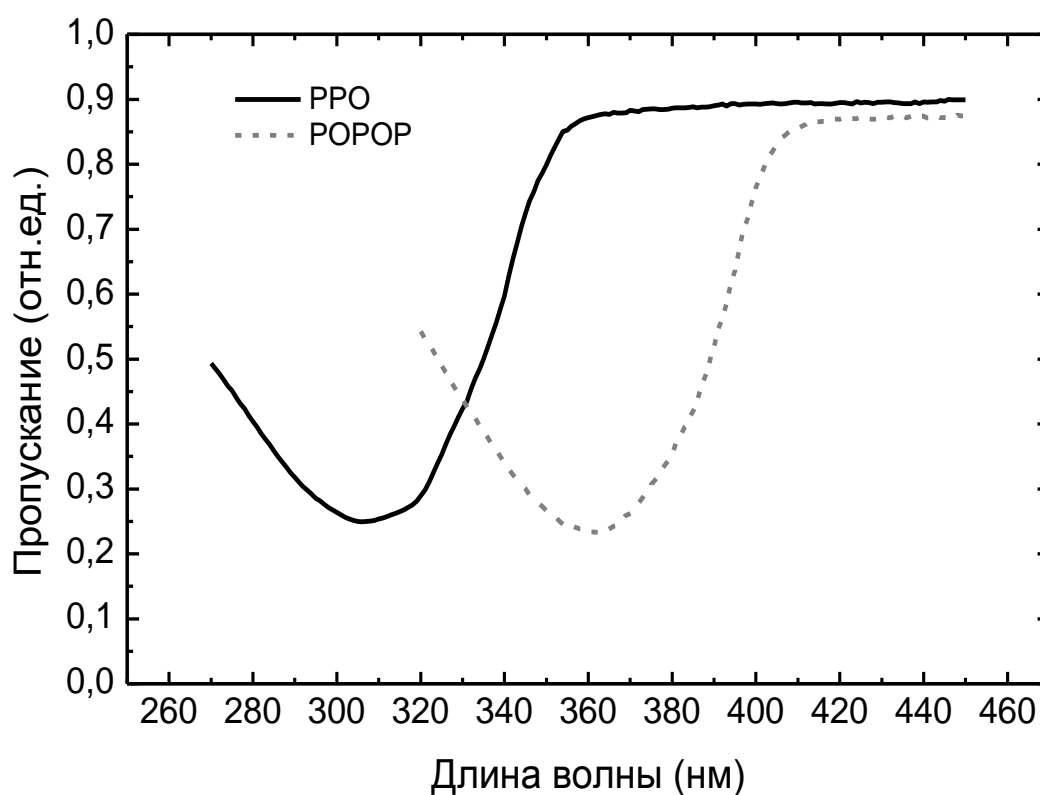


Рисунок 3.5 — Спектры пропускания растворов РРО и РОРОР в толуоле

Спектр стационарной рентгенолюминесценции при возбуждении квантами до 30 кэВ пленки полистирола, активированного 3 масс. % РРО, имеющей равные геометрические размеры с полимером, использованном в композите представлен на рисунке 3.6. Малая интегральная интенсивность люминесценции данного образца, имеющего стандартные концентрации

активатора, равная площади под кривой стационарной рентгенолюминесценции, свидетельствует о недостаточной его толщине для эффективного поглощения используемого рентгеновского излучения и генерации большого количества возбуждений, переходящих в люминесценцию органического активатора PPO.

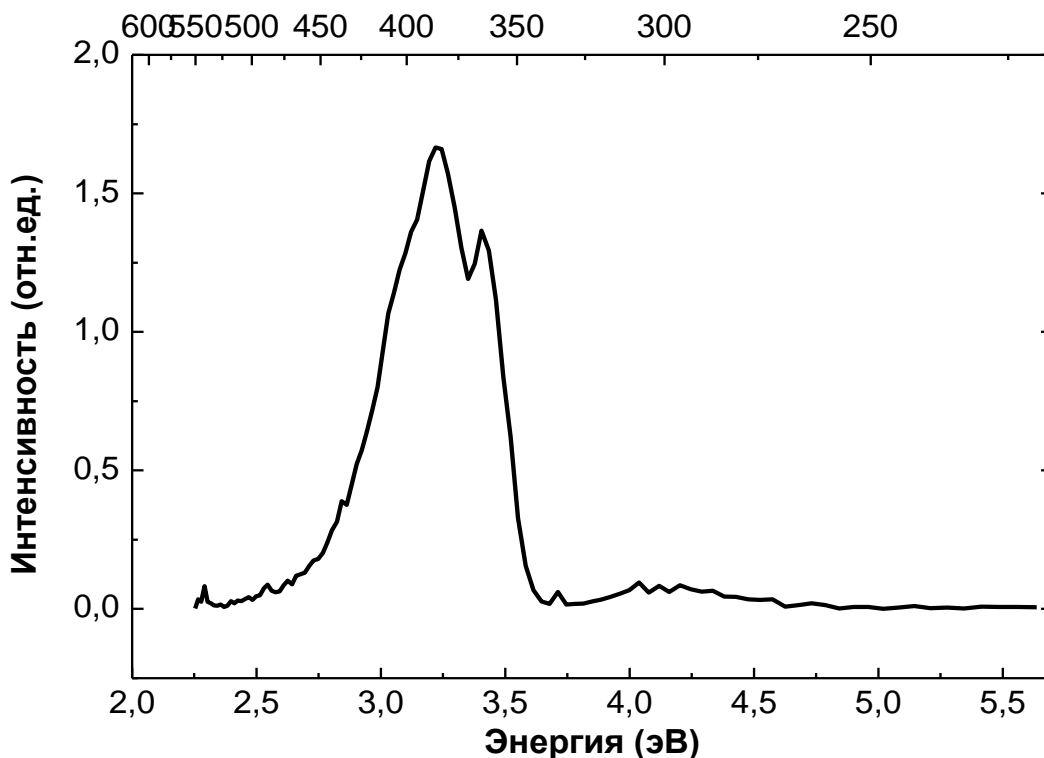


Рисунок 3.6 — Спектры стационарной рентгенолюминесценции (30 кэВ) пленки полистирола с 3 масс. % PPO

Пластмассовые сцинтилляторы наряду со своими рекордными кинетическими характеристиками люминесценции и широким спектральным диапазоном обладают главным недостатком – малым сечением поглощения жестких ионизирующих излучений. В их состав входят легкие элементы – углерод и водород, поэтому пластмассовые сцинтилляторы имеют низкий средний эффективный атомный номер  $Z_{\text{эфф}} = 5.7$  [4].

Как говорилось в обзоре, зависимость вероятности поглощения рентгеновских квантов от атомного номера  $Z$  вещества поглотителя сильное:  $\tau \sim Z^4$  [10]. Таким образом, у пластмассовых сцинтилляторов практически не наблюдается эффект фотоэлектрического поглощения, характерный для атомов тяжелых элементов. Эффективный атомный номер неорганических наполнителей исследуемых композитов на порядок выше  $Z_{\text{эфф}}$  одного из самых распространенных полимеров, используемого в пластмассовых сцинтилляторах, полистирола:  $Z_{\text{эфф}}(\text{LuF}_3) = 61.1$ ,  $Z_{\text{эфф}}(\text{LuVO}_3) = 64.5$ , соответственно, сечение поглощения больше в  $\sim 10^4$  раз.

Также известно, что плотность полистирола лежит в пределах от 1,05 до 1,08 г/см<sup>3</sup>, что в  $\sim 4 - 8$  раз меньше плотности неорганических наполнителей исследуемых композитов, а его радиационная длина, то есть толщина материала, на которой интенсивность возбуждающего излучения ослабляется в  $e$  раз, меньше радиационной длины неорганических сцинтилляторов в  $\sim 250$  раз для энергий возбуждения 30 кэВ и в  $\sim 15$  раз для энергий возбуждения 150 кэВ, и составляет 5 см и 0.02 см соответственно [4, 36].

Изначально предполагалось, что люминесценция активированного полимерного связующего композита будет эффективно возбуждаться излучением соединений, содержащих в качестве примесей ионы  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$  или  $\text{Ce}^{3+}$ , так как максимум поглощения РРО ( $\lambda \sim 305$  нм) приходится на максимумы свечения примесных ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$  при возбуждении рентгеновским излучением ( $\lambda \sim 311$  и  $\sim 299$  нм соответственно), а максимум поглощения РОРОР ( $\lambda \sim 363$  нм) – на один из максимумов свечения иона  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{1\text{max}} = 372$  нм).

Исходя из общей толщины образца композита, соотношений компонентов и их плотностей, приходим к выводу, что общая толщина полимера в образцах составляет 250 – 300 мкм. Из литературных источников [4, 36] известно, что длина ослабления света длиной волны

380 нм в пластмассовом сцинтилляторе, активированном 0.1 % РОРОР, составляет 100 мкм. Свет с длиной волны, близкой к максимуму поглощения РОРОР ( $\lambda \sim 363$  нм), ослабляется в  $e$  раз на более меньших толщинах. Таким образом, предполагаем, что излучение от частиц неорганического сцинтиллятора в композите, по спектру перекрывающееся с полосой поглощения органического активатора, как минимум на 75 – 80 % должно поглощаться в активированном полимерном связующем.

Соответственно, на спектрах рентгенолюминесценции исследуемых композитов, представленных на рисунках 3.2, 3.3, 3.4, представленных ранее, наблюдается значительное ослабление полос люминесценции неорганических сцинтилляционных наполнителей и появление интенсивных полос свечения органических активаторов, используемых в композите.

Ослабление полосы люминесценции ионов  $Tl^+$  в сульфате цезия происходит в 12 раз, ослабление полосы люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  во фториде лютеция – в 110 раз. Подобное соотношение для люминесценции  $Ce^{3+}$ -центров в борате лютеция провести затруднительно из-за большого перекрытия полос люминесценции  $LuVO_3:Ce$  и органических активаторов.

Тем не менее на рисунке 3.4 видно, что энергетический выход (равный площади под кривыми) образцов с одинаковой толщиной материалов неорганического наполнителя  $LuVO_3:Ce$  и связки в присутствии органических активаторов на 25 % больше, чем без них. Что сложно объяснить с точки зрения обычного переизлучения свечения  $Ce^{3+}$ -центров органическими активаторами, учитывая что эффективность энергетического преобразования, меньшая 1, с каждым последующим переизлучающим компонентом, должна уменьшать энергетический выход.

На рисунках 3.2 и 3.3 этот эффект проявлен слабее из-за большей разница толщин сравниваемых образцов, но эффективность все равно больше ожидаемой.



Также, сравнивая рисунки 3.2, 3.3, 3.4 и 3.5, отчетливо видно, что энергетический выход активированной полимерной пленки толщиной, сопоставимой с толщиной полимера, использованного в композитах, составил ~ 1 % от энергетического выхода композита с органическими активаторами. Это свидетельствует об увеличении степени возбуждения (сенсбилизации) активированного полимера за счет возбуждения рентгеновским излучением неорганического наполнителя композита.

### **3.2 Импульсная рентгенолюминесценция при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ**

Следующим шагом было исследование импульсной рентгенолюминесценции композитов и их компонентов при той же энергии возбуждающих квантов (до 30 кэВ) для получения информации о кинетических параметрах люминесценции.

Также как и при стационарном возбуждении, сигнал от пленки активированного PPO и PPOP полимера, представленный на вставке рисунка 3.7, очень слабый. Это еще раз подтверждает результаты измерений из предыдущего параграфа.

При увеличении накопления сигнала до интегральных 20000 фотонов профиль импульса имеет вид, подходящий для анализа. Легко вычислить время спада сцинтилляций исследуемой пленки, которое составляет  $\tau = 1.5 \pm 0.05$  нс. В действительности, учитывая длительность возбуждающего импульса, составляющую на полуширине 0.5 нс, можно сказать, что полимерная пленка, активированная PPO и PPOP, обладает сверхбыстрым временем высвечивания  $< 1$  нс.

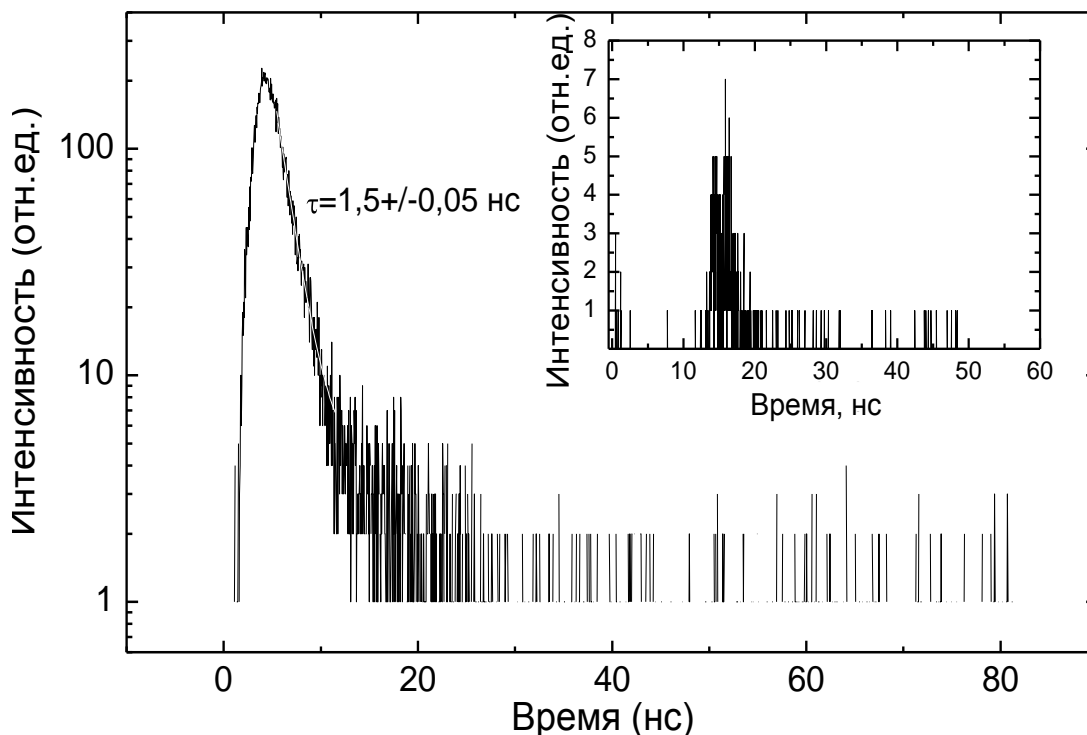


Рисунок 3.7 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) пленки полистирола с 3 масс. % PPO и 1 масс. % POPOP, сопоставимой толщины с полимером в композите, измеренная в режиме накопления (в вставке: реальный сигнал)

Сульфат цезия, активированный ионами  $Tl^+$ , продемонстрировал время спада сцинтилляций  $\tau \sim 580$  нс (рис. 3.8). Как говорилось выше, люминесценция этого материала обусловлена переходом  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в ионе  $Tl^+$ . Этот переход относительно медленный, что связано с изменением суммарного спина.

При этом в кинетике рентгенолюминесценции композита на основе  $Cs_2SO_4:Tl$  наблюдается и медленная компонента свечения, и интенсивная сверхбыстрая компонента со временем спада сцинтилляций  $\tau = 1.6 \pm 0.03$  нс, которую, согласно данным предыдущего параграфа, можно отнести к люминесценции органических активаторов в полимерном связующем композита.

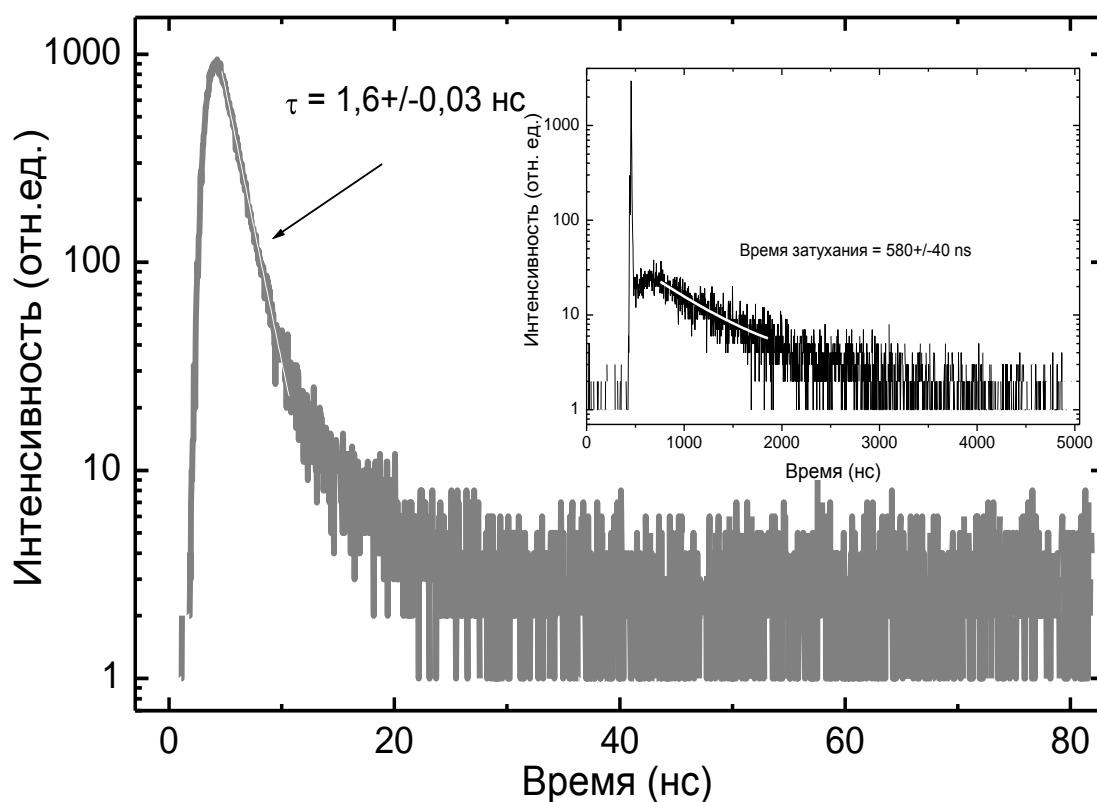


Рисунок 3.8 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композита на основе сульфата цезия  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$

Люминесценция фторида лютетия, активированного ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , обусловлена переходом в  $4f^n$  электронной оболочке. Этот переход относится к орбитально запрещенным ( $\Delta n=0$ ), но люминесценция наблюдается из-за частичного снятия запрета вследствие сильных локальных искажений кристаллической решетки. Поэтому этот переход медленный с  $\tau > 1$  мс.

Используемая установка позволяет проводить измерения во временном интервале до 50 мкс, из-за этого кинетику люминесценции  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$  измерить не возможно.

Но, как и в предыдущем случае, в кинетике рентгенолюминесценции композита на основе  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$  (рис. 3.9) наблюдается интенсивная сверхбыстрая компонента со временем спада сцинтилляций  $\tau = 0.8 \pm 0.08$  нс на фоне обнуляемого плато, относящемуся

к «квазинепрерывному» (в режиме данного измерения) свечению неорганического наполнителя  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ .

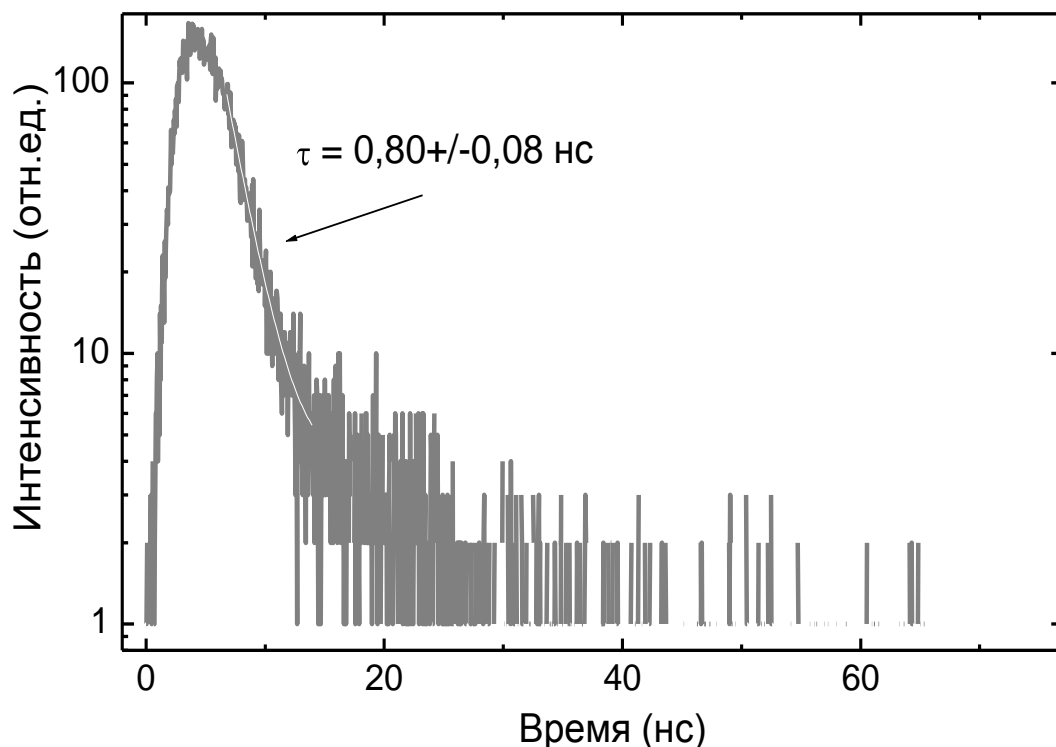


Рисунок 3.9 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композита на основе фторида лютеция  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$

По данным работы [110] борат лютеция в фазе кальцита, активированный церием имеет кинетику спада сцинтилляций с четырьмя экспоненциальными компонентами — 10 %  $\tau_1 = 9.4$  нс, 69 % 23 нс, 10 %  $\tau_3 = 245$  нс и 6%  $\tau_4 = 1640$  нс.

Борат лютеция, активированный церием, используемый в нашей работе, показал два основных времени спада сцинтилляций: 62 %  $\tau_1 \sim 14$  нс, 38 %  $\tau_2 \sim 340$  нс. Люминесценция обуславливается излучательными переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ -центрах свечения, которые не попадают под запрет и, соответственно, являются быстрыми.

На кривой импульсной рентгенолюминесценции композита на основе  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ , представленной на рисунке 3.10, отчетливо видна быстрая компонента спада сцинтилляций  $\tau_1 \sim 2.5$  нс.

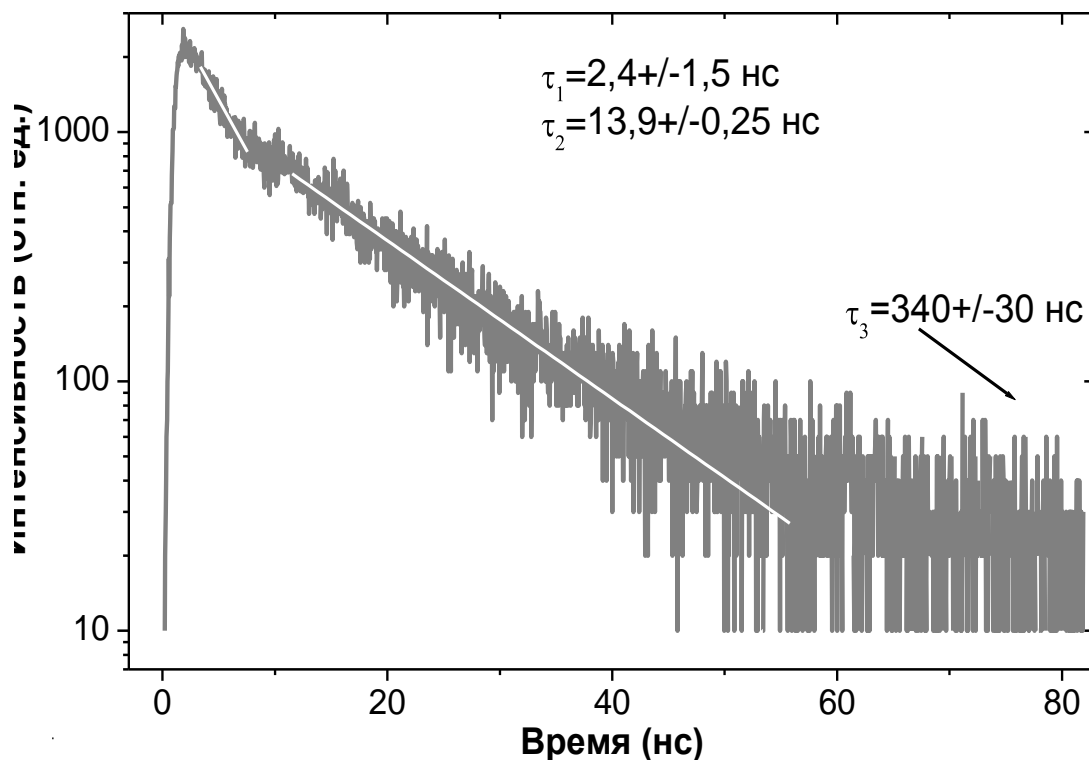


Рисунок 3.10 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композита на основе бората лютеция  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$

В отличие от спектра рентгенолюминесценции композита, на котором трудно разделить вклады люминесценции органических активаторов и неорганического сцинтиллятора из-за перекрытия полос, на временном профиле сцинтилляций можно вычислить доли быстрой и медленной компоненты. Их соотношение составляет  $\sim 1 : 2$ .

### 3.3 Влияние активатора неорганического компонента на рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ

На этом этапе работы были произведены измерения рентгенолюминесценции композитов с участием неорганических неактивированных наполнителей:  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ ,  $\text{LuF}_3$ ,  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ ,  $\text{LuVO}_3$ ,  $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ .

Сульфат цезия, неактивированный таллием, обладает очень слабым свечением, составляющим единицы процентов от люминесценции активированного сульфата цезия. Спектр  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  представляет собой широкую полосу рентгенолюминесценции  $\lambda_{\text{max}} = 359 \text{ нм}$  (3.45 эВ) с полушириной  $\Delta \sim 1 \text{ эВ}$ .

На рисунке 3.11 изображена кинетика рентгенолюминесценции композита с неактивированным сульфатом цезия в сравнении с активированным.

Полный интеграл свечения композита со слабо люминесцирующим  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  равен 12 % от интеграла люминесценции композита с сульфатом цезия, активированным таллием. Соотношение быстрой и медленной компоненты в первом композите составляет 3 : 1, во втором – 1 : 1.

При этом быстрая компонента люминесценции в композите с активированным сульфатом цезия больше в 5.5 раз по сравнению с неактивированным. А усиление быстрой компоненты по сравнению с сигналом от полимерной активированной пленки (тех же геометрических размеров, что и в композите) составило для композита с  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  4.5 раза, а для композита  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  – 25 раз.

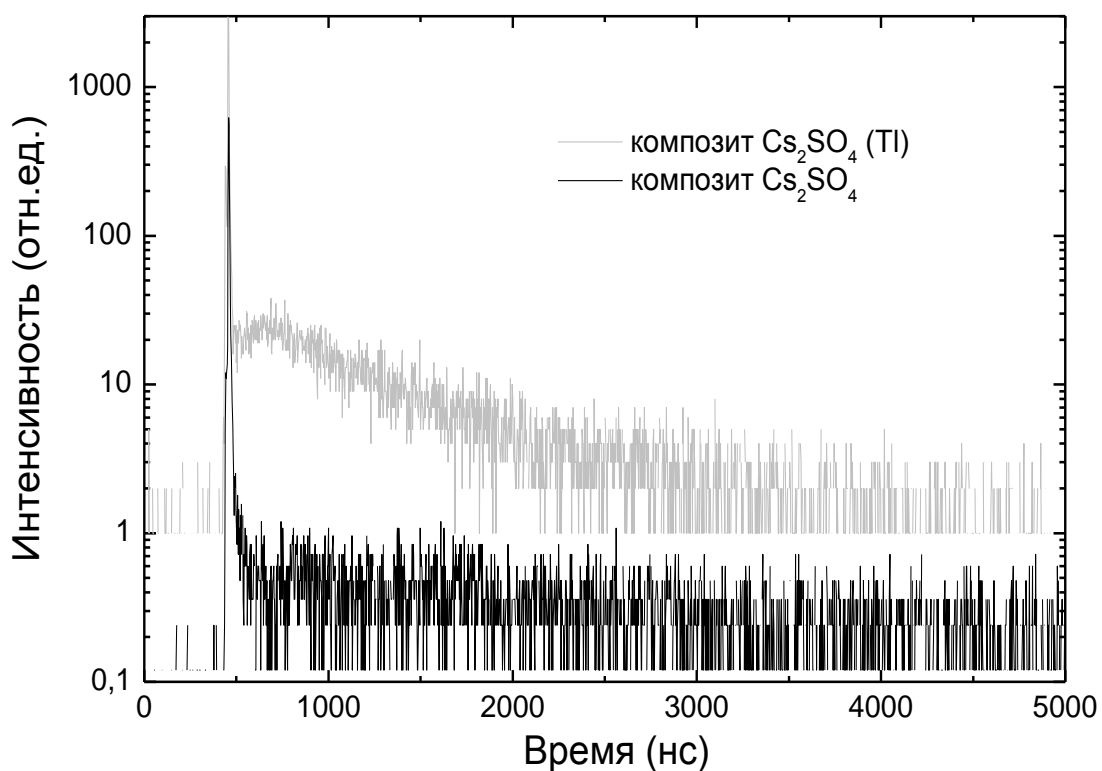


Рисунок 3.11 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композитов на основе сульфата цезия  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , активированного и неактивированного таллием

При измерении рентгенолюминесценции композитов на основе активированного и неактивированного  $\text{LuF}_3$  обнаружили следующие данные.

Интегральная интенсивность быстрой компоненты люминесценции композита на основе неактивированного  $\text{LuF}_3$ , изображенной на рисунке 3.12, в пределах ошибки эксперимента совпадает с интегральной интенсивностью рентгенолюминесценции активированной пленки полистирола, а сам  $\text{LuF}_3$  не люминесцирует.

При появлении активатора гадолиния во фториде лютетия быстрая компонента люминесценции композита претерпевает усиление в  $\sim 100$  раз по сравнению с быстрой компонентой активированного полимера и,

соответственно, по сравнению с быстрой компонентой люминесценции композита, на основе  $\text{LuF}_3$ .

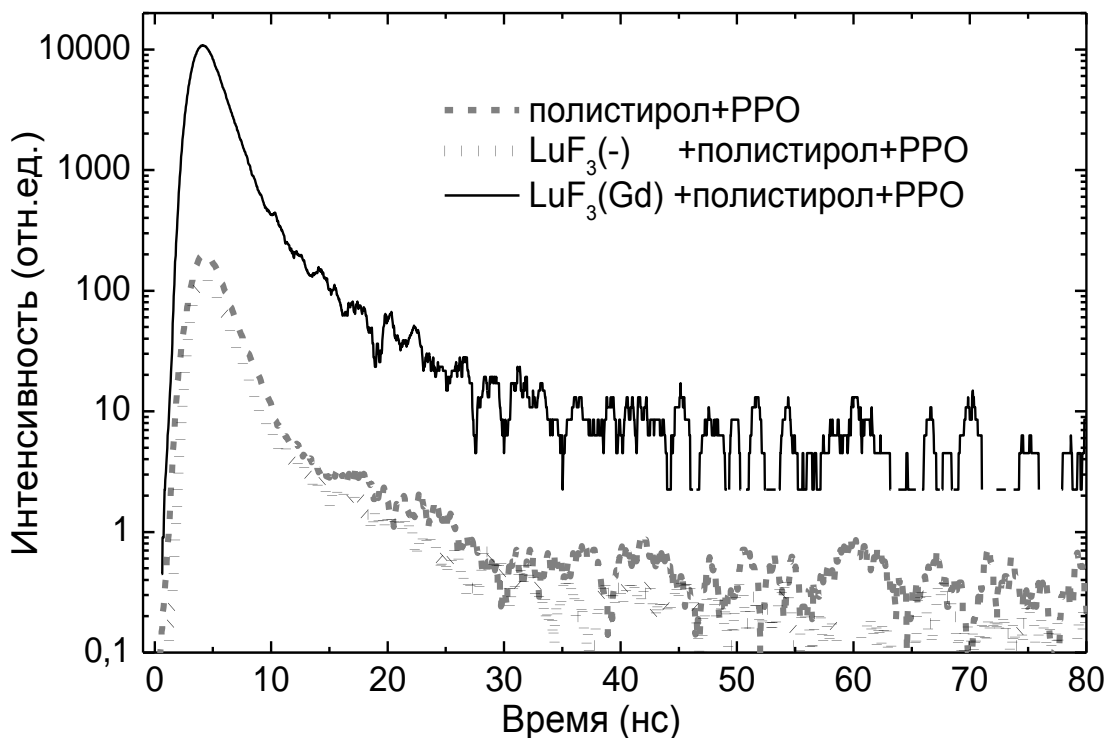


Рисунок 3.12 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композитов на основе фторида лютеция  $\text{LuF}_3$ , активированного и неактивированного гадолинием

По литературным данным неактивированный церием борат лютеция в фазе ватерита не люминесцирует. В отличие от него неактивированная кальцитная фаза бората лютеция обладает люминесценцией 11000 фот./МэВ с одной широкой полосой с максимумом  $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ нм}$  (3.76 эВ) и спадом сцинтилляций в виде суммы двух экспонент: 60 % = 30 нс и 40 % = 1400 нс [110].

Как оказалось, композит с исследуемым в данной работе боратом лютеция в кальцитной фазе, неактивированным церием, обладает достаточно интенсивной люминесценцией. Его спектр представлен на рисунке 3.13 в сравнение с ранее описанными материалами.



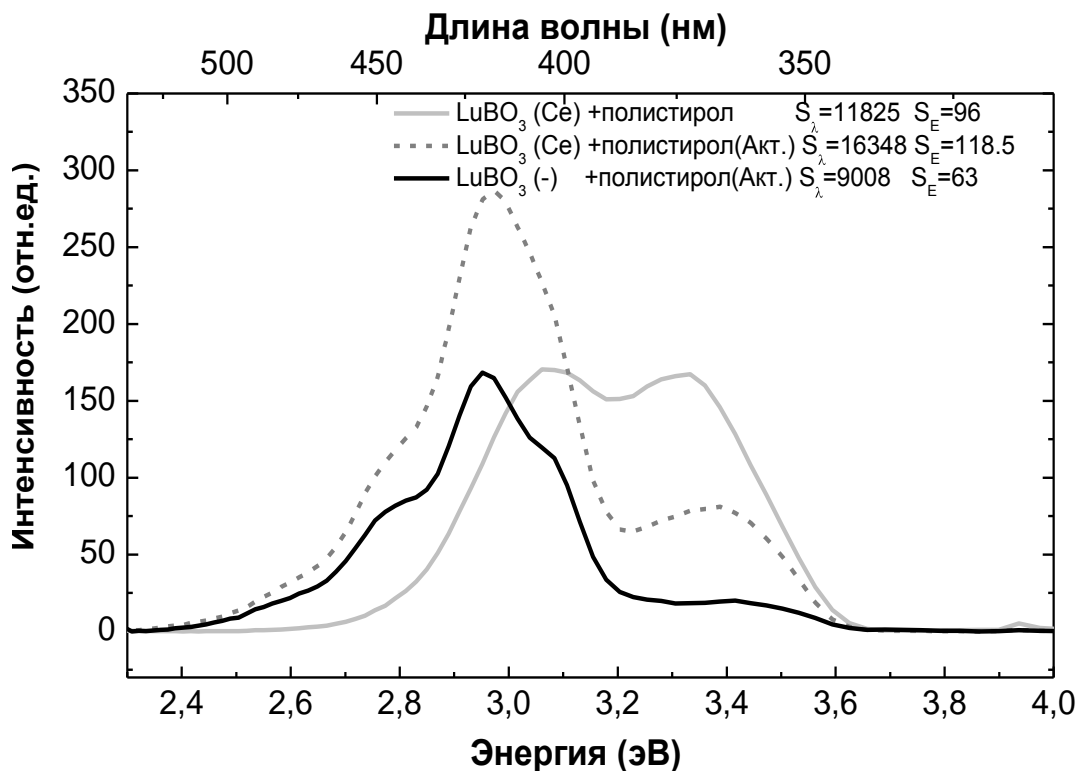


Рисунок 3.13 — Спектры рентгенолюминесценции (30 кэВ) композитов на основе бората лутеция LuBO<sub>3</sub>, активированного и неактивированного церием

Наблюдается широкая полоса, соответствующая люминесценции органических активаторов PPO и POPOP. Интегральная интенсивность этой полосы меньше интегральной интенсивности композита с активированным боратом лутеция всего лишь в 1.9 раза.

Введение активатора церия в LuBO<sub>3</sub> усиливает быструю компоненту рентгенолюминесценции по сравнению с быстрой компонентой активированного полимера в ~ 12.5 раза и по сравнению с быстрой компонентой люминесценции композита, на основе неактивированного LuBO<sub>3</sub> – в ~ 3.5 раза (рис. 3.14). А усиление быстрой компоненты композита с неактивированным LuBO<sub>3</sub> по сравнению с полимерной

активированной пленкой (тех же геометрических размеров, что и в композите) составило 3.5 раза.

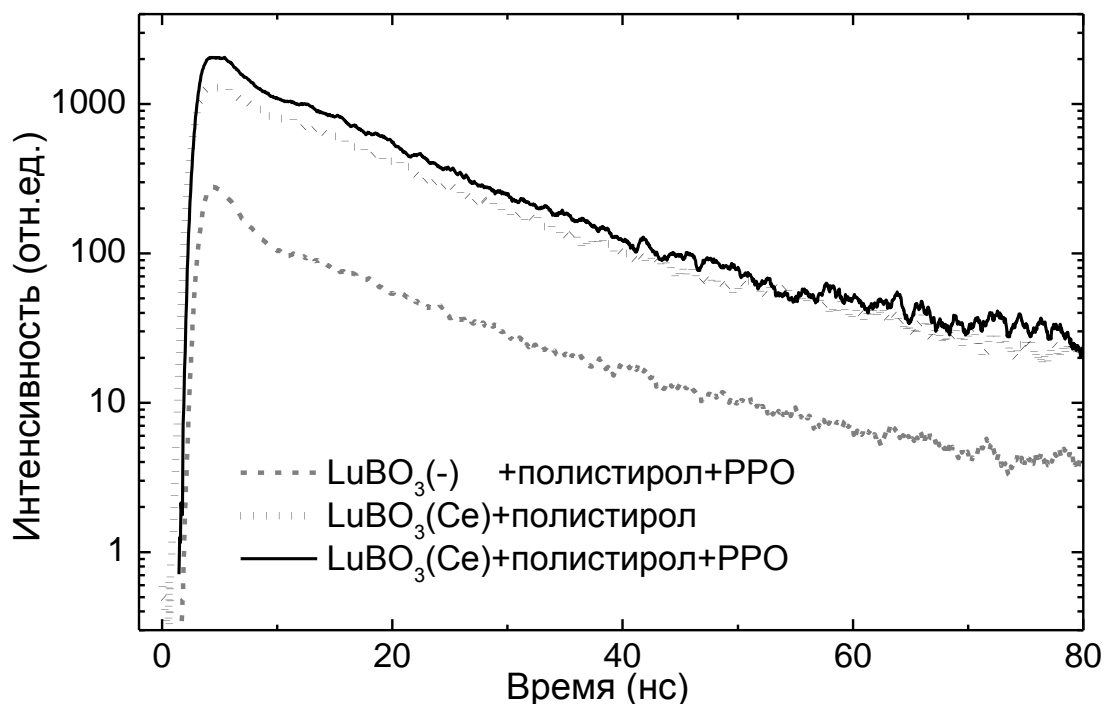


Рисунок 3.14 — Импульсная рентгенолюминесценция (30 кэВ) композитов на основе бората лютетия  $\text{LuBO}_3$ , активированного и неактивированного церием

Итак, при исследовании композитов на основе неактивированных неорганических материалов было обнаружено отсутствие многократного усиления быстрой компоненты рентгенолюминесценции (усиление от 1 до 4.5 раз) по сравнению с образцами на основе активированных органических материалов. Активированные неорганические материалы увеличивают интеграл быстрой компоненты рентгенолюминесценции по сравнению с образцами на основе активированных органических материалов от 12,5 до ~ 100 раз.

### **3.4 Влияние размера кристаллов неорганического компонента на рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ**

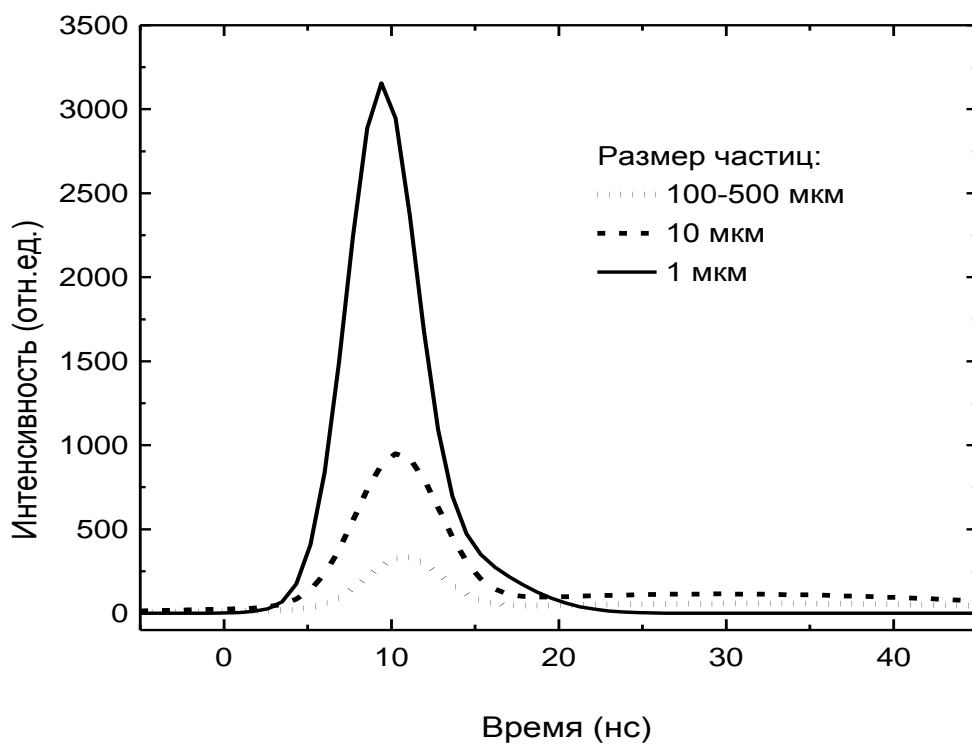
В заключительной части данной главы исследовалось влияние размера кристаллов неорганического сцинтилляционного наполнителя на кинетику люминесценции композитов при возбуждении рентгеновскими квантами до 30 кэВ.

Для этого исследования использовался неорганический сцинтилляционный материал сульфат цезия, активированный таллием, имеющий возможность синтеза с различным средним размером частиц. Данный материал удобен еще и тем, что в режиме одного измерения можно одновременно наблюдать как быструю, так и медленную компоненту кинетики рентгенолюминесценции композита с активированным PPO и POPOP полистиролом.

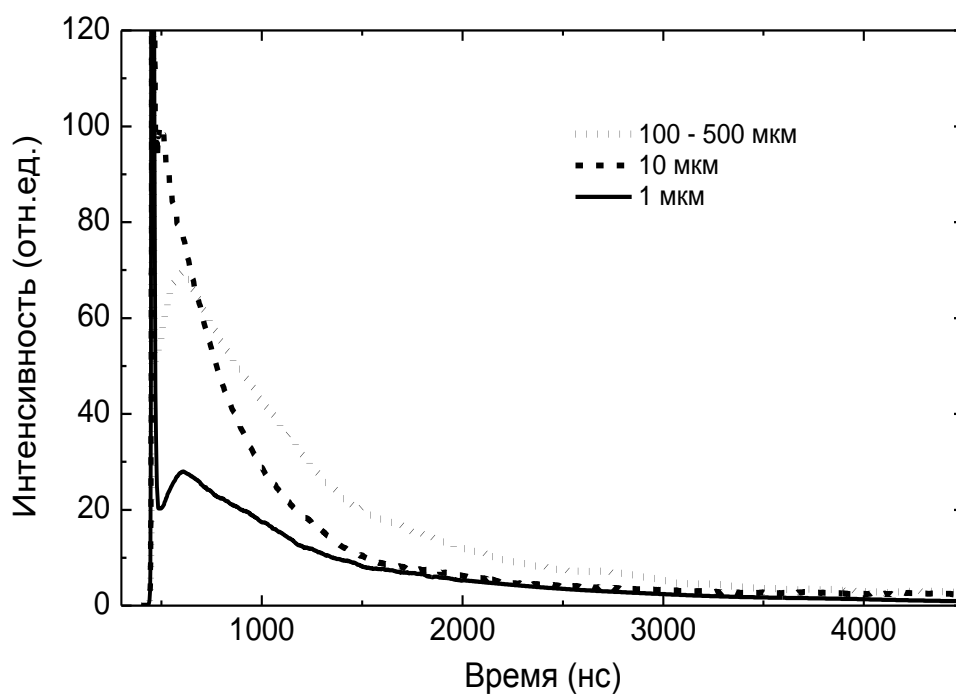
На рисунке 3.15 (а) представлена быстрая компонента таких образцов со средним размером частиц неорганического наполнителя 1, 10, 100 – 500 мкм. Значения интегральной интенсивности быстрой компоненты данных образцов: 18400, 6700, 2300 отн. ед., соответственно.

Таким образом, при уменьшении среднего размера частиц на порядок со 100 мкм до 10 мкм интегральная интенсивность быстрой компоненты увеличивается в 2.91 раза, с 10 мкм до 1 мкм – в 2.75 раза. Оба вычисленных коэффициента близки, их среднее значение составляет 2.83.

Медленная компонента этих же образцов увеличивается напротив с ростом размера частиц, что отображено на рисунке 3.15 (б). Значения интегральной интенсивности медленной компоненты составляют: 27210, 52050, 66830 отн. ед., для композитов со средним размером частиц неорганического наполнителя 1, 10, 100 – 500 мкм, соответственно.



а)



б)

Рисунок 3.15 — Влияние размера кристаллов  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  на быструю (а) медленную (б) компоненту кинетики рентгенолюминесценции композита при возбуждении 30 кэВ

Отсюда определено, что при уменьшении среднего размера частиц на порядок со 100 мкм до 10 мкм интегральная интенсивность медленной компоненты уменьшается в 1.28 раза, с 10 мкм до 1 мкм – в 1.91 раза. Оба вычисленных коэффициента так же близки, их среднее значение составляет 1.6.

В заключение отметим, что доля быстрой компоненты при уменьшении среднего размера частиц на порядок со 100 мкм до 10 мкм увеличивается в 3.43 раза (с 3.33 % до 11.40 %), с 10 мкм до 1 мкм – в 3.54 раза (с 11.40 % до 40.34 %). Оба вычисленных коэффициента так же близки, их среднее значение составляет 3.48.

Таким образом, обнаружено усиление возбуждения органических активаторов полимерной составляющей композита при уменьшении размера частиц неорганической составляющей на примере  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , активированного таллием. С размером частиц связана удельная доля поверхности, а, соответственно, и количество контактов органики с неорганическим наполнителем.

### Выводы к главе 3

Обобщая результаты проведенных в данной главе исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Проведено детальное исследование сцинтилляционных свойств композитов на основе  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ ,  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ ,  $\text{LuBO}_3:\text{Ce}$  и активированного PPO и POPOP полистирола при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ. Показано, что в спектрах данных композитов присутствует полоса люминесценции органических активаторов PPO и POPOP, хотя сам активированный полистирол в аналогичных условиях не возбуждается.

2. Обнаружено, что энергетический выход образцов с одинаковой толщиной материалов неорганического наполнителя и связки в присутствии органических активаторов на ~ 25 % больше, чем без них.

3. Наряду с появлением спектральной полосы люминесценции органических активаторов в кинетике рентгенолюминесценции (30 кэВ) композита возникает интенсивная сверхбыстрая (~ 1 нс) компонента, также относящаяся к органическим активаторам. При этом усиление ее интегральной интенсивности по сравнению с активированным полистиролом без наполнителя составляет до ~ 100 раз.

4. Композиты на основе неактивированных неорганических материалов не проявляют столь существенного усиления быстрой компоненты рентгенолюминесценции по сравнению с органическим сцинтиллятором без наполнителя (усиление всего от 1 до 4.5 раз).

5. Доля быстрой компоненты рентгенолюминесценции композита сильно зависит от размера частиц неорганического сцинтиллятора. Например, в случае сульфата цезия при уменьшении среднего размера от 100 микрон до 1 микрона доли быстрой компоненты возрастает на порядок.

## **ГЛАВА 4.**

### **РЕНГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭНЕРГИЕЙ 150 кэВ**

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.

Помимо длительности возбуждающего импульса этот метод исследования кинетики рентгенолюминесценции имеет принципиальное отличие от предыдущего (возбуждение квантами 30 кэВ): при взаимодействии высокоэнергетического рентгеновского излучения, значительно превышающего порог ионизации, с «тяжелым» неорганическим компонентом композита в результате фотоэффекта и рассеяния рентгеновского излучения рождаются низкоэнергетические рентгеновские кванты и лавина электронов [116 - 118], количество которых на много больше, чем при 30 кэВ возбуждении, близком к энергии ионизации.

#### **4.1 Влияние активатора неорганического компонента на рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 150 кэВ**

В данной части работы были произведены измерения рентгенолюминесценции при рентгеновском возбуждении 150 кэВ композитов и их компонентов: неорганических неактивированных

наполнителей  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ ,  $\text{LuF}_3$ ,  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ ,  $\text{LuBO}_3$ ,  $\text{LuBO}_3:\text{Ce}$  и полимерных связующих. Были получены следующие данные.

Длительность свечения активированной полимерной связки практически полностью совпадает с длительностью возбуждающего рентгеновского импульса (на полувысоте) и составляет  $\sim 17$  нс. Это еще раз подтверждает, что длительность свечения активированного связующего значительно меньше длительности импульса рентгеновского излучения.

Амплитуда импульсной рентгенолюминесценции связующего, находящегося в композите мала и всего в 2 - 3 раза превышает шумы регистрирующей системы.

Импульсная рентгенолюминесценция неактивированных неорганических компонентов композитов  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LuF}_3$  в пределах точности нашего эксперимента, не наблюдается. В этих же образцах, как отмечалось в разделе 3.3, рентгенолюминесценция практически отсутствует и при 30 кэВ возбуждении.

Импульсная рентгенолюминесценция неорганических компонентов, легированных оптически активными примесями, определяется временными параметрами этих активаторов. Например, время затухания свечения в образцах  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  составляет  $\sim 460$  нс (рис. 4.1).

При измерении обнаружена быстрая рентгенолюминесценция композитов с участием неорганических наполнителей  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LuF}_3$ , в которых рентгенолюминесценция практически не наблюдается ни при 30, ни при 150 кэВ возбуждении. Длительность свечения этих композитов совпадает с длительностью возбуждающего импульса рентгеновского излучения. Это свидетельствует о том, что длительность свечения перечисленных композитов значительно меньше длительности импульса рентгеновского излучения. На рисунках 4.1 и 4.2 приведены импульсные характеристики свечения композитов, содержащих  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LuF}_3$ .



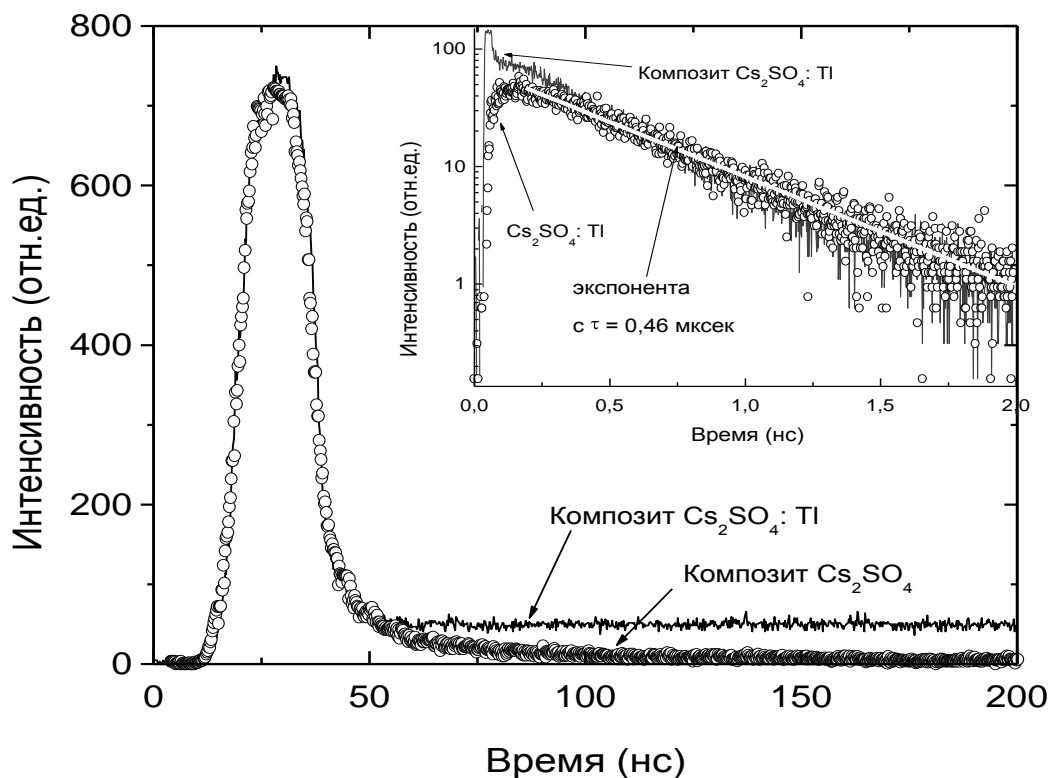


Рисунок 4.1 — Импульсная рентгенолюминесценция (150 кэВ) композитов на основе сульфата цезия  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , активированного и неактивированного таллием

Важно отметить, что амплитуда быстрой компоненты импульсной рентгенолюминесценции композитов с неактивированными неорганическими компонентами  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LuF}_3$  в 50 – 100 раз превосходит интенсивность импульсной рентгенолюминесценции активированного связующего композита. В то время как при возбуждении 30 кэВ рентгеновскими квантами интенсивность рентгенолюминесценции этих композитов всего лишь в  $\sim 4$  раза выше интенсивности рентгенолюминесценции полимерной связки. При этом медленная компонента свечения этих композитов отсутствует.

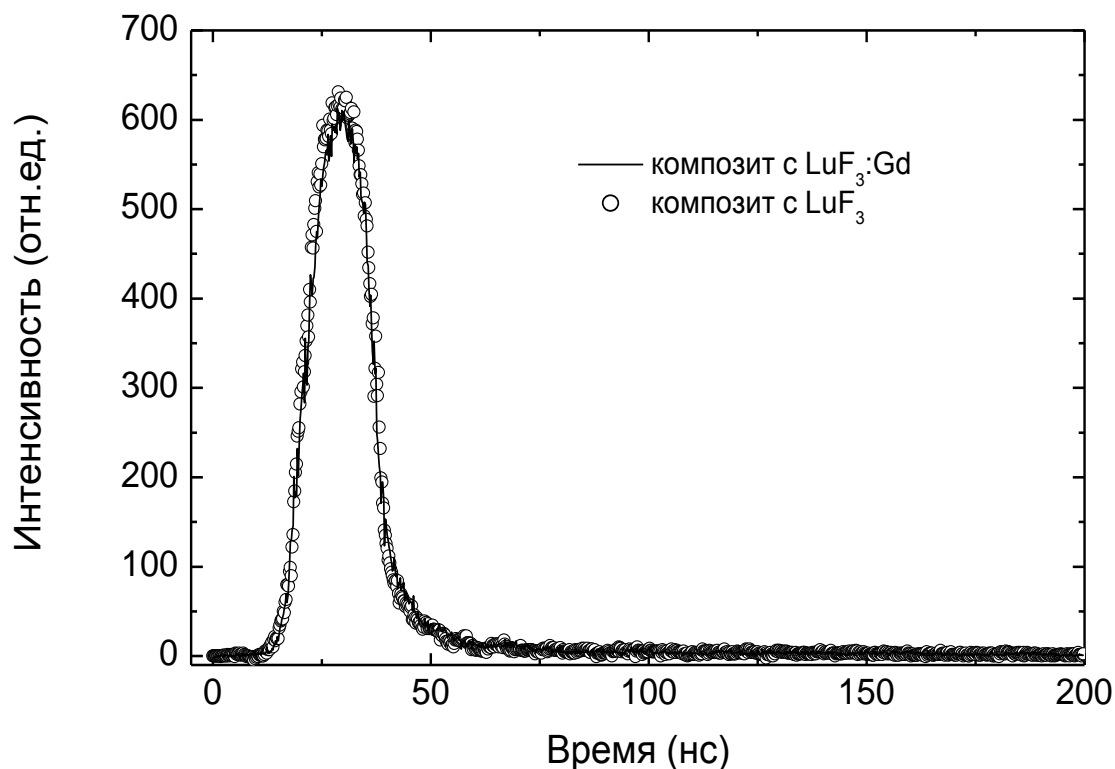


Рисунок 4.2 — Импульсная рентгенолюминесценция (150 кэВ) композитов на основе фторида лантана  $\text{LuF}_3$ , активированного и неактивированного гадолинием

Импульсная рентгенолюминесценция композитов, в состав которых входят легированные оптически активными примесями ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) неорганические компоненты, содержит быструю составляющую, длительность которой совпадает с длительностью возбуждающего импульса рентгеновского излучения (рис. 4.1, 4.2). При этом интенсивность быстрой компоненты свечения, как и в композитах, содержащих специально не легированные неорганические компоненты, на два порядка превышает интенсивность импульсной рентгенолюминесценции полимерного связующего, входящего в состав композита

В композите, содержащем  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ , наряду с быстрой, наблюдается также и медленная компонента люминесценции, длительность которой близка к длительности свечения  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  и составляет  $\sim 460$  нс (рис. 4.1).

Следует отметить, что интенсивности быстрой компоненты свечения композитов, содержащих активированный ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) и неактивированный неорганический компонент  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  или  $\text{LuF}_3$  практически полностью совпадают. Действительно, как видно из рисунков 4.1 и 4.2, амплитуды быстрой компоненты для композитов на основе  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$  и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  близки к амплитудам быстрой компоненты композитов, содержащих, соответственно,  $\text{LuF}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

Также из рисунка 4.2 видно, что в композите на основе  $\text{LuF}_3:\text{Gd}$ , проявляется только быстрая компонента свечения. В этом случае медленная составляющая рентгенолюминесценции ( $> 1$  мс) лежит за пределами методических возможностей и не фиксируется.

Как ранее отмечалось в главе 3, композит на основе бората лютетия – особый случай.

Борат лютетия в фазе кальцита, неактивированный атомами  $\text{Ce}^{3+}$ , принимающий участие в исследовании, обладает собственной рентгенолюминесценцией со временем основного спада сцинтилляций при 150 кэВ возбуждении  $\tau = 27.5 \pm 3.3$  нс, что согласуется с данными работы [110].

Борат лютетия в фазе кальцита, активированный атомами  $\text{Ce}^{3+}$ , демонстрирует время основного спада сцинтилляций при 150 кэВ возбуждении  $\tau = 22,8.5 \pm 0.3$  нс, что также согласуется с данными работы [110].

Импульсная рентгенолюминесценция композитов, в состав которых входят легированный и нелегированный  $\text{LuVO}_3$ , стационарная и импульсная рентгенолюминесценция которых наблюдается экспериментально, состоит из двух временных составляющих: одна

определяется временем высвечивания неорганического компонента; а вторая – временем высвечивания полимерной связки (рис. 4.3).

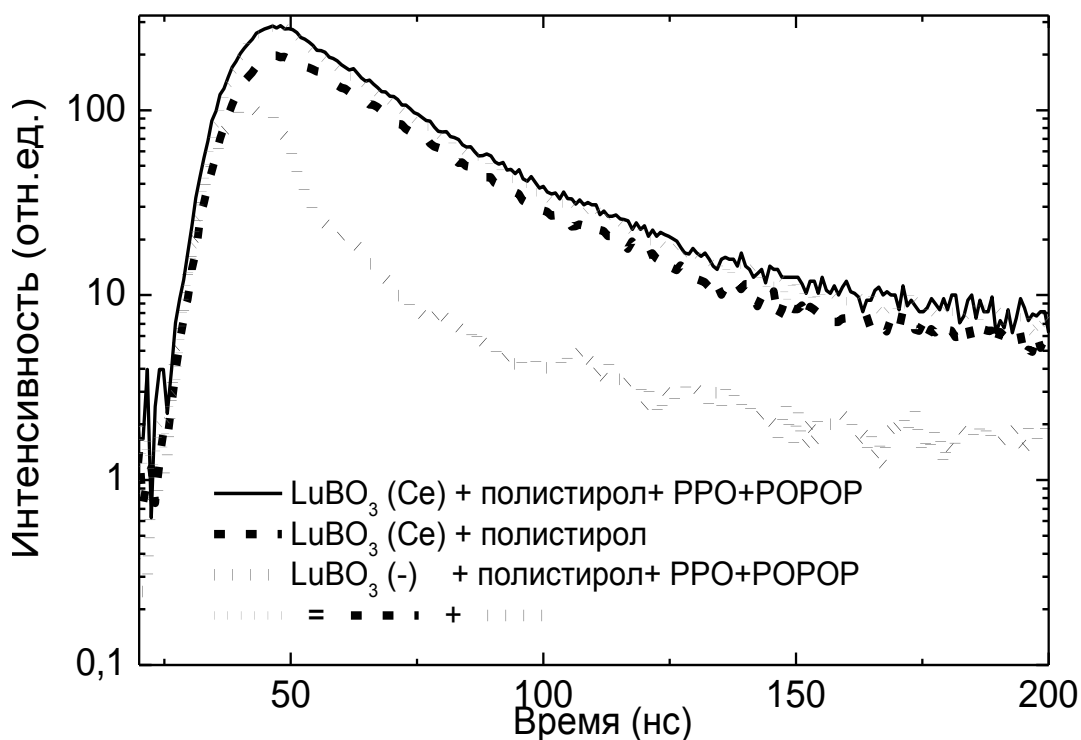


Рисунок 4.3 — Импульсная рентгенолюминесценция (150 кэВ) композитов на основе бората лютетия  $\text{LuBO}_3$ , активированного и неактивированного церием

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 кинетиками рентгенолюминесценции активатора  $\text{Ce}^{3+}$  и собственной люминесценции  $\text{LuBO}_3$ .

Тем не менее, путем арифметического сложения было определено, что в композитах на основе  $\text{LuBO}_3$  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.

#### **4.2 Влияние размера кристаллов неорганического компонента на рентгенолюминесценцию композитов при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 150 кэВ**

Как и в предыдущей главе было проведено исследование влияния размера кристаллов того же неорганического сцинтилляционного наполнителя  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  на кинетику люминесценции композитов, но уже при возбуждении рентгеновскими квантами до 150 кэВ.

На рисунке 4.4 (а) представлена быстрая компонента композитов со средним размером частиц неорганического наполнителя 1, 10, 100 – 500 мкм и монокристалл в оболочке активированного полимера. Значения интегральной интенсивности быстрой компоненты данных образцов: 2675, 2490, 1720 и 0 отн. ед., соответственно.

Таким образом, при уменьшении среднего размера частиц на порядок со 100 мкм до 10 мкм интегральная интенсивность быстрой компоненты увеличивается в 1.45 раза, с 10 мкм до 1 мкм – практически не меняется, увеличивается в 1.07 раза.

Быстрая компонента рентгенолюминесценции монокристалла  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  в оболочке из активированного полистирола отсутствует.

Медленная компонента этих же образцов увеличивается с ростом размера частиц, что отображено на рисунке 4.4 (б). Значения интегральной интенсивности медленной компоненты составляют: 4730, 5975, 12620 и 12645 отн. ед., для композитов со средним размером частиц неорганического наполнителя 1, 10, 100 – 500 мкм и монокристалла, соответственно.

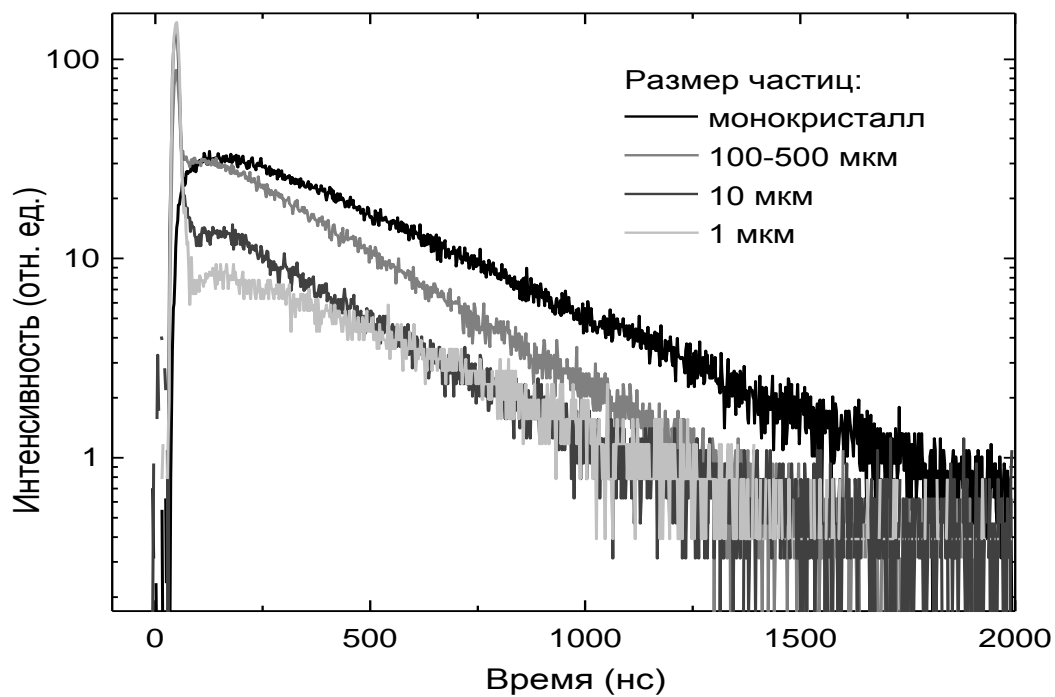
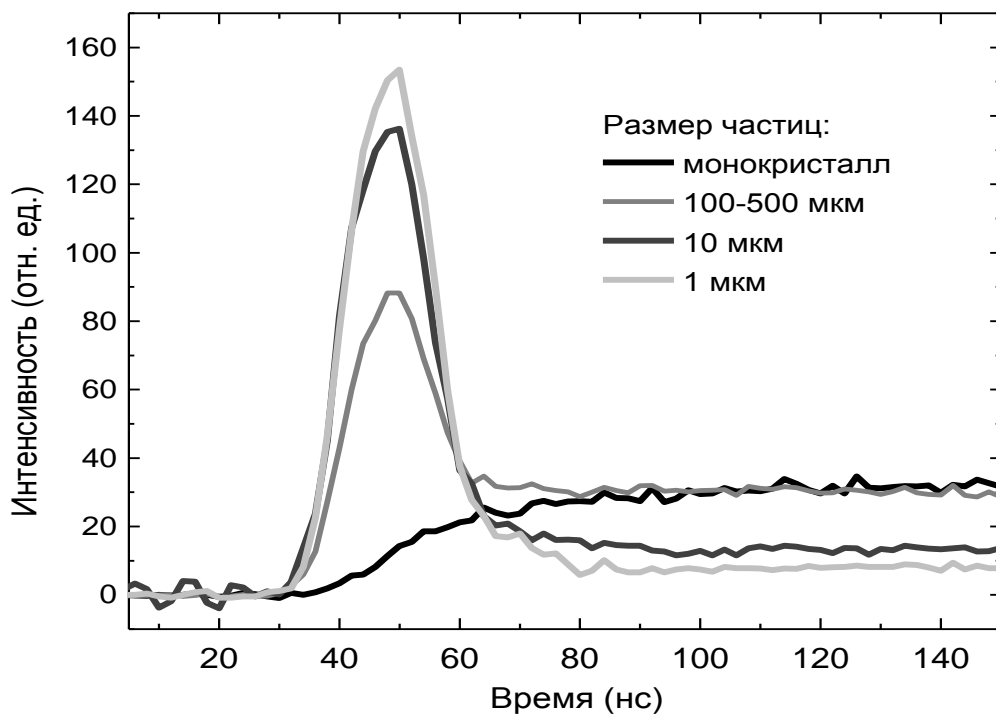


Рисунок 4.4 — Влияние размера кристаллов  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  на быструю (а) и медленную (б) компоненту кинетики рентгенолюминесценции композита при возбуждении 150 кэВ

Отсюда определено, что при уменьшении среднего размера частиц на порядок со 100 мкм до 10 мкм интегральная интенсивность медленной компоненты уменьшается в 2.11 раза, с 10 мкм до 1 мкм – в 1.26 раза.

Доля быстрой компоненты при уменьшении среднего размера частиц на порядок со 100 мкм до 10 мкм увеличивается в 2.45 раза (с 12 % до 30 %), с 10 мкм до 1 мкм – в 1.23 раза (с 30 % до 36 %).

Таким образом, 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 ~ 1.5 раза, а медленная – ослабляется в ~ 2.5 раза.

## Выводы к главе 4

Обобщая результаты проведенных в данной главе исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Было обнаружено, что при энергии возбуждающих квантов 150 кэВ, в противовес результатам из предыдущей главы (возбуждение 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 интенсивную быструю компоненту люминесценции, во много раз превышающую интенсивность импульсной ренгенолюминесценции активированного связующего.

2. В присутствии или в отсутствии активатора неорганического компонента композита интенсивность быстрой компоненты не изменяется.

3. В отсутствии примесной и собственной ренгенолюминесценции неорганического компонента медленная компонента отсутствует и появляется с введением в композит соответствующих активаторов.

4. Доля быстрой компоненты ренгенолюминесценции композита при 150 кэВ возбуждении сильно зависит от размера частиц неорганического сцинтиллятора, но менее резко, чем при 30 кэВ воздействии.



## **ГЛАВА 5.**

### **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА НА РЕНГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПОЗИТОВ**

Пятая глава посвящена исследованию характеристик рентгенолюминесценции композитов в зависимости от состава полимерной связки. Эти исследования проводились на композитах с участием  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  и PPO, которые обладают сильно отличающимися друг от друга быстрой и медленной компонентой рентгенолюминесценции, измеряемыми одновременно, и не перекрывающимися полосами люминесценции органической и неорганической составляющих композита.

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.

#### **5.1 Влияние концентрации PPO в полистироле на спектральные характеристики рентгенолюминесценции композитов**

При измерении спектров стационарной рентгенолюминесценции композитов, продемонстрированных на рисунке 5.1, обнаружено монотонное ослабление полосы люминесценции активатора  $\text{Tl}^+$  при росте вклада органического люминофора PPO в люминесценцию образца.

В этих экспериментах также отмечено влияние размера частиц (рис. 5.2): для композитов с меньшим размером частиц неорганического сцинтиллятора процесс ослабления люминесценции активатора  $\text{Tl}^+$  и усиления PPO происходит быстрее при росте концентрации PPO в полистироле.

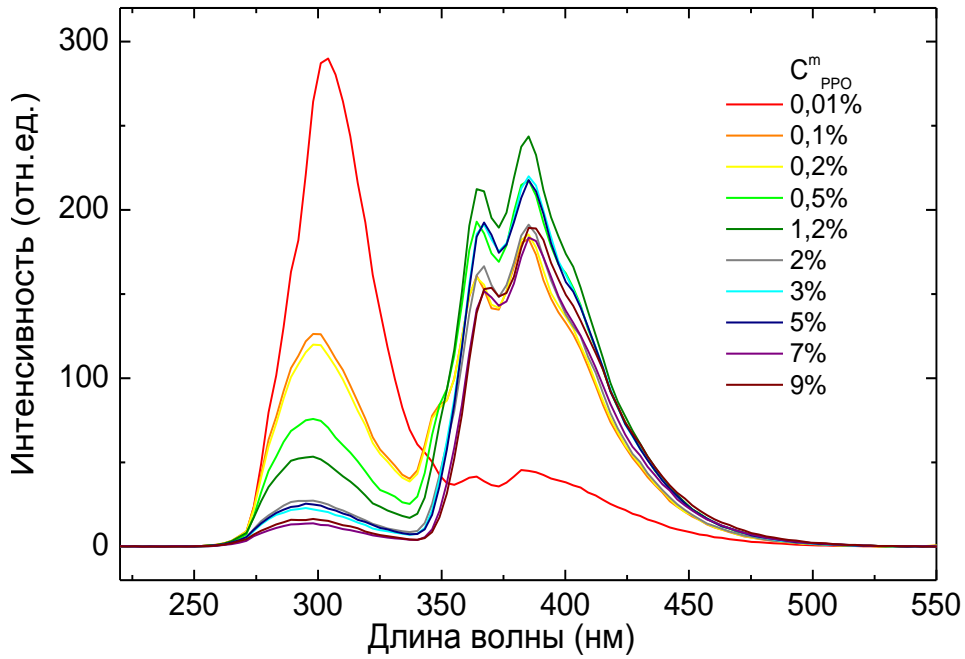


Рисунок 5.1 — Влияние концентрации PPO в полимерной связке на спектры ренгенолюминесценции композитов на основе  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  (30 кэВ)

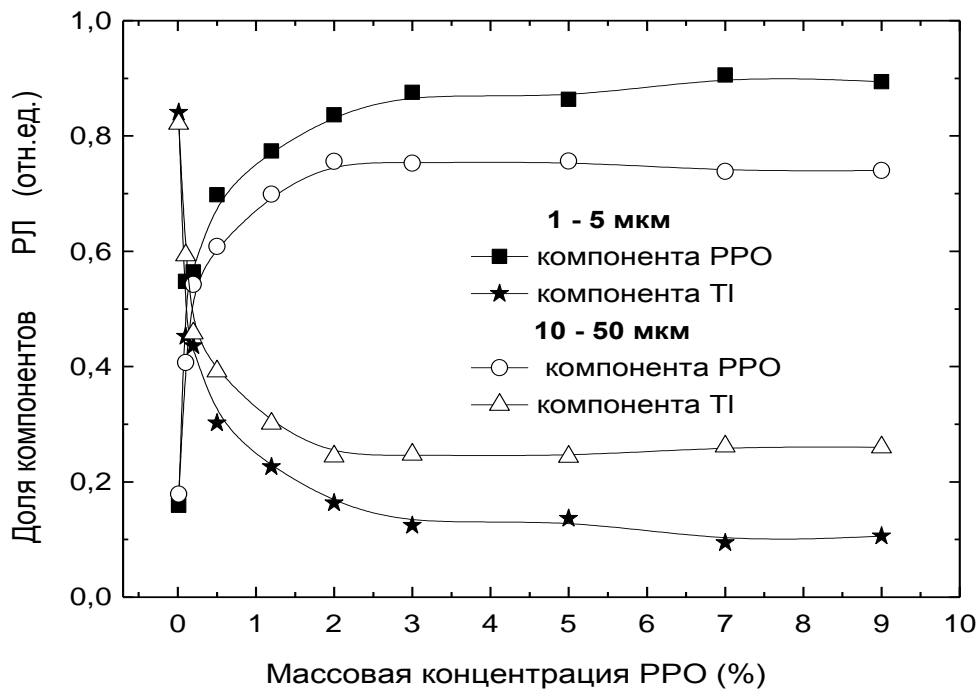


Рисунок 5.2 — Влияние концентрации PPO в полимерной связке на соотношение интегральных интенсивностей полос люминесценции композитов на основе сульфата цезия  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  (30 кэВ)

Стоит отметить, что все кривые на рисунке 5.2 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, что представлено на рисунке 5.3.

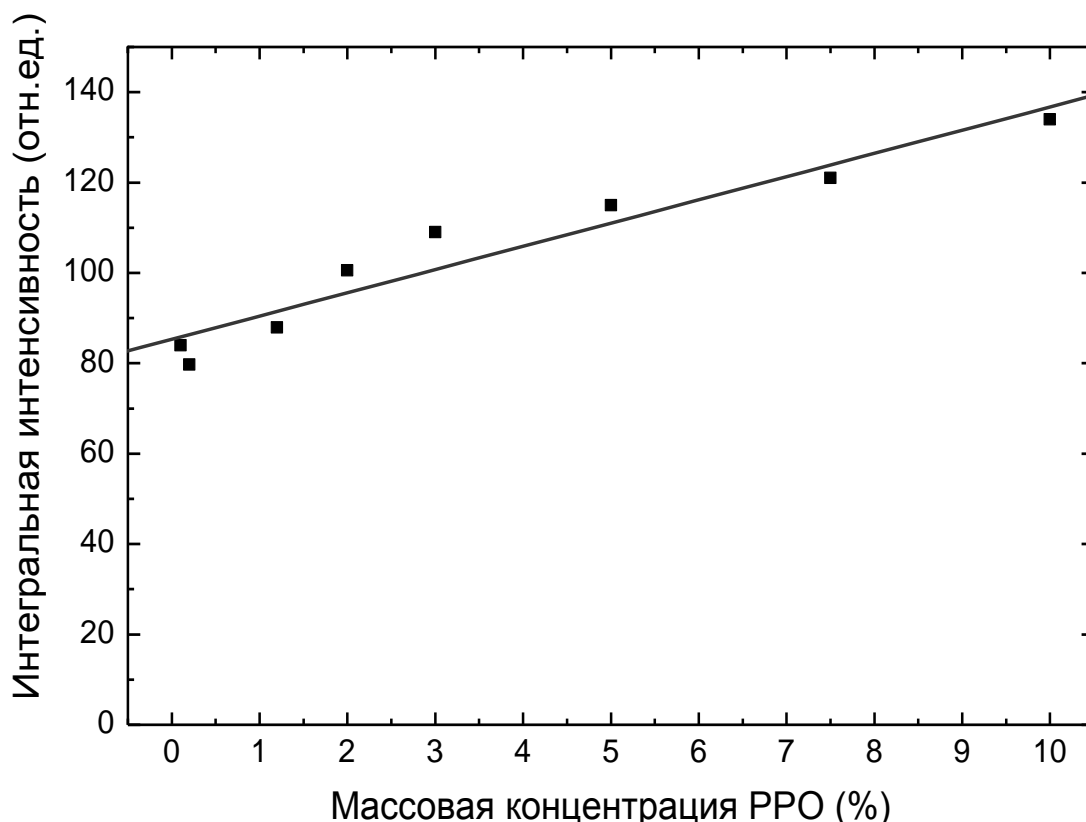


Рисунок 5.3 — Влияние концентрации РРО на интегральную интенсивность рентгенолюминесценции пленки активированного полистирола (30 кэВ)

## 5.2 Влияние концентрации РРО в полистироле на кинетику рентгенолюминесценции композитов

При изучении результатов измерения импульсной рентгенолюминесценции вышеуказанных композитных материалов

(рис. 5.4) обнаружено сильное отличие кинетического профиля люминесценции образцов композитов со следовой концентрацией PPO 0.01 масс. % от аналогичных профилей других образцов в этом же ряду (с одинаковым размером неорганических частиц).

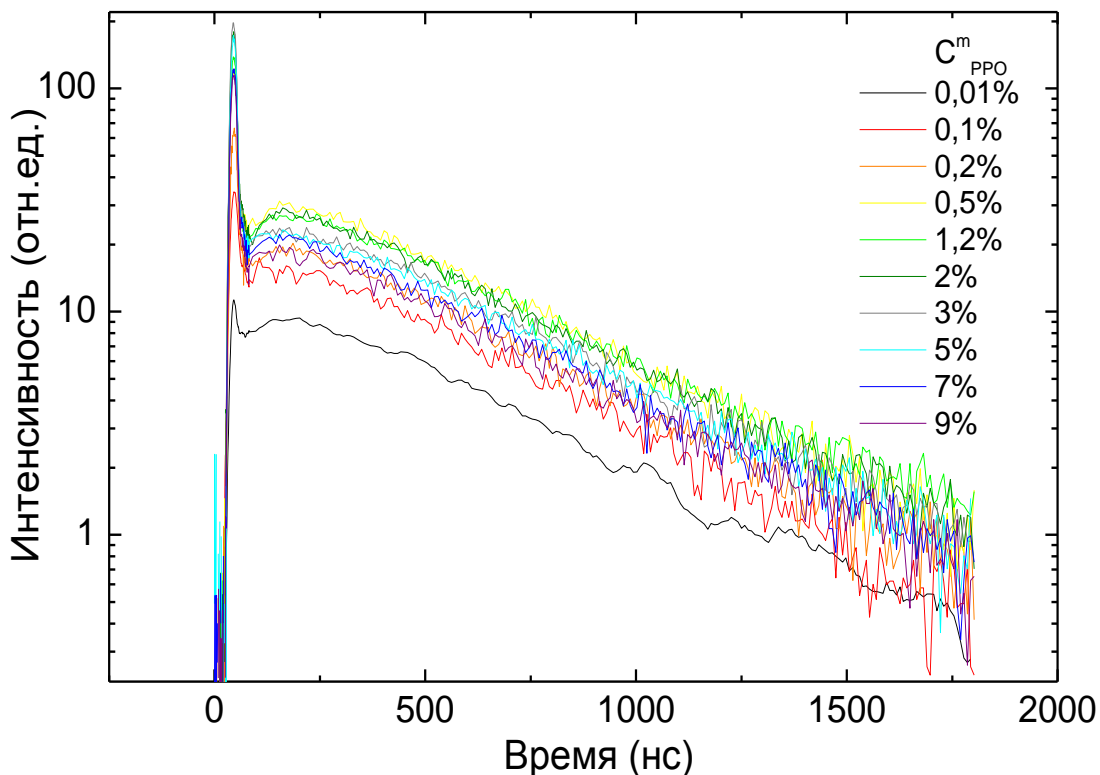


Рисунок 5.4 — Влияние концентрации PPO в полимерной связке на кинетику рентгенолюминесценции композитов на основе  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  (150 кэВ)

Дело в том, что спектр этих двух образцов состоит в основном из полосы люминесценции атомов  $\text{Tl}^+$ , лежащей в большей степени за краем области спектральной чувствительности используемого для регистрации ФЭУ – 87: 300 – 600 нм. А полоса люминесценции PPO лежит в области максимальной спектральной чувствительности ФЭУ – 87: 380 – 460 нм.

Тем самым мы регистрируем при импульсной рентгенолюминесценции коротковолновую полосу композита не полностью. А в образцах с концентрацией PPO > 0.01 % мы наблюдаем

медленную компоненту рентгенолюминесценции, состоящую из двух: медленное свечение атомов  $Tl^+$  и медленное свечение PPO, которое является результатом переизлучения.

Для определения соотношения между двумя медленными компонентами был произведен второй ряд измерений с использованием оптического фильтра СЗС – 23, отсекающего компоненту люминесценции  $Tl^+$  (рис. 5.5).

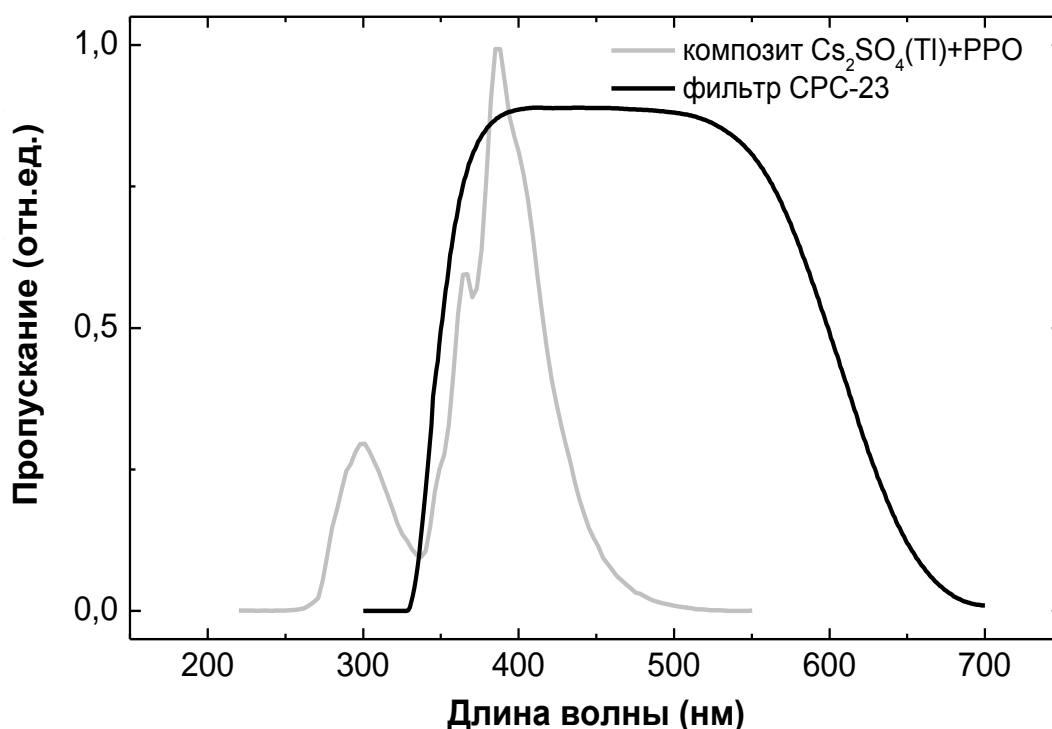


Рисунок 5.5 — Нормированные спектры рентгенолюминесценции композита на основе  $Cs_2SO_4:Tl$  и PPO и пропускания оптического фильтра СЗС – 23

В результате были получены новые профили кинетики рентгенолюминесценции (рис. 5.6). При их анализе, с учетом отражения от двух поверхностей фильтра (4 % от каждой грани), определено, что медленная компонента рентгенолюминесценции при данном методе измерения практически на 100 % относится к свечению PPO. Из этих данных можно вычислить вероятность переизлучения молекулами PPO

свечения атомов  $Tl^+$ , и соответственно, вероятность сверхбыстрого возбуждения PPO без участия световых фотонов.

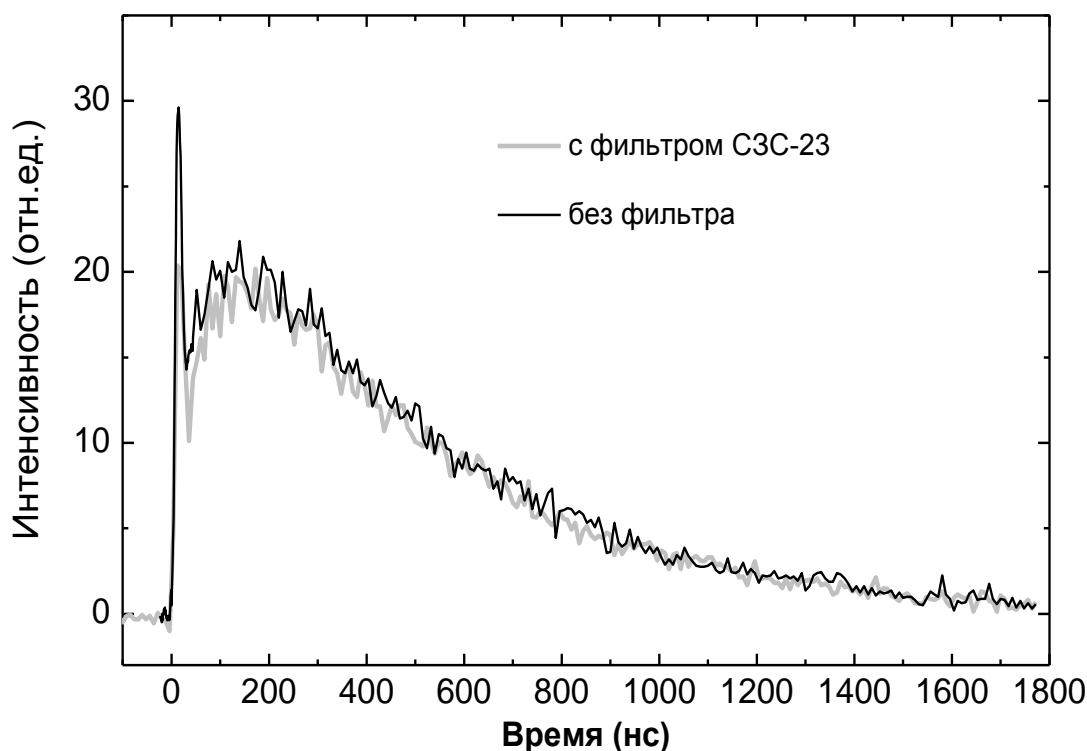


Рисунок 5.6 — Изменение кинетики рентгенолюминесценции композита на основе  $Cs_2SO_4:Tl$  при введении в оптическую схему измерения фильтра СЗС – 23

Итак, при изучении результатов измерения импульсной рентгенолюминесценции вышеуказанных композитных материалов обнаружено нелинейное увеличение доли быстрой компоненты люминесценции с ростом концентрации PPO, достигающее предела при 2 – 3 % PPO, что продемонстрировано на рисунке 5.7.

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.

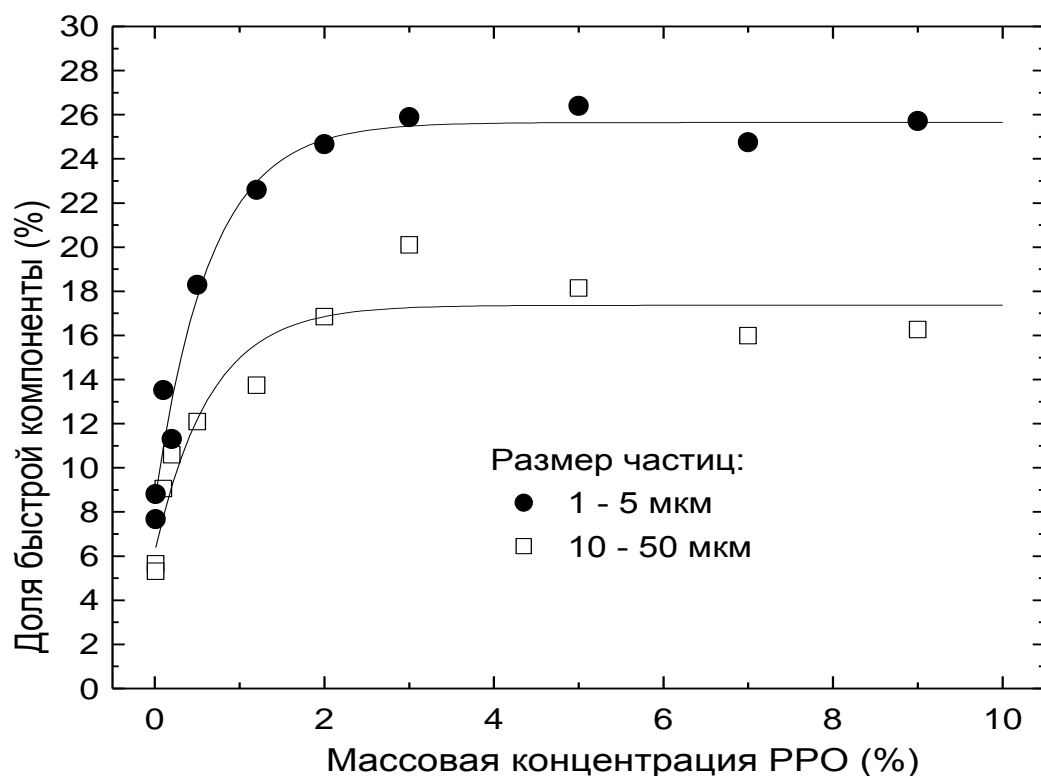


Рисунок 5.7 — Влияние концентрации РРО в полимерной связке на долю быстрой компоненты рентгенолюминесценции композитов на основе сульфата цезия  $Cs_2SO_4:Tl$  (150 кэВ), неактивированного таллием

### 5.3 Зависимость рентгенолюминесцентных характеристик композитов от состава полимерного связующего

В заключительной экспериментальной части работы произведены исследования характеристик рентгенолюминесценции композитов в зависимости от содержания алифатического и ароматического компонентов в 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  $\pi$ -электронами (стирол) и не имеющих их (метилметакрилат). Их структура изображена на рисунке 5.8.

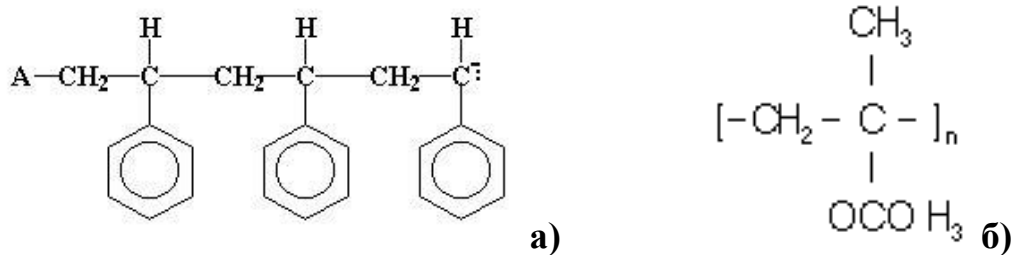


Рисунок 5.8 — Структура молекул сополимеров связующего:

а) полистирол, б) метилметакрилат

В прямой зависимости от концентрации сополимеров находится показатель преломления полимера. В идеальных системах (образующихся без изменения объема и поляризуемости компонентов) зависимость показателя преломления от состава близка к линейной, если состав выражен в объемных долях (%):

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad (9)$$

где  $n$ ,  $n_1, n_2$  - показатели преломления смеси и компонентов,

$V_1$  и  $V_2$  - объемные доли компонентов ( $V_1 + V_2 = 1$ ).

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.

Были изготовлены два ряда композитов на основе полимеров с показателями преломления  $n$  от 1.499 до 1.6 с шагом  $\sim 0.02$  и сульфата цезия, активированного таллием, со средним размером частиц 1 – 5 мкм и 10 – 50 мкм.

Аналогично проведенным ранее измерениям, были получены профили кинетики рентгенолюминесценции описанных композитов и вычислены соотношения быстрой и медленной компонент.



На рисунке 5.9 представлена зависимость доли быстрой компоненты рентгенолюминесценции при возбуждении 150 кэВ от показателя преломления полимерного связующего композитов.

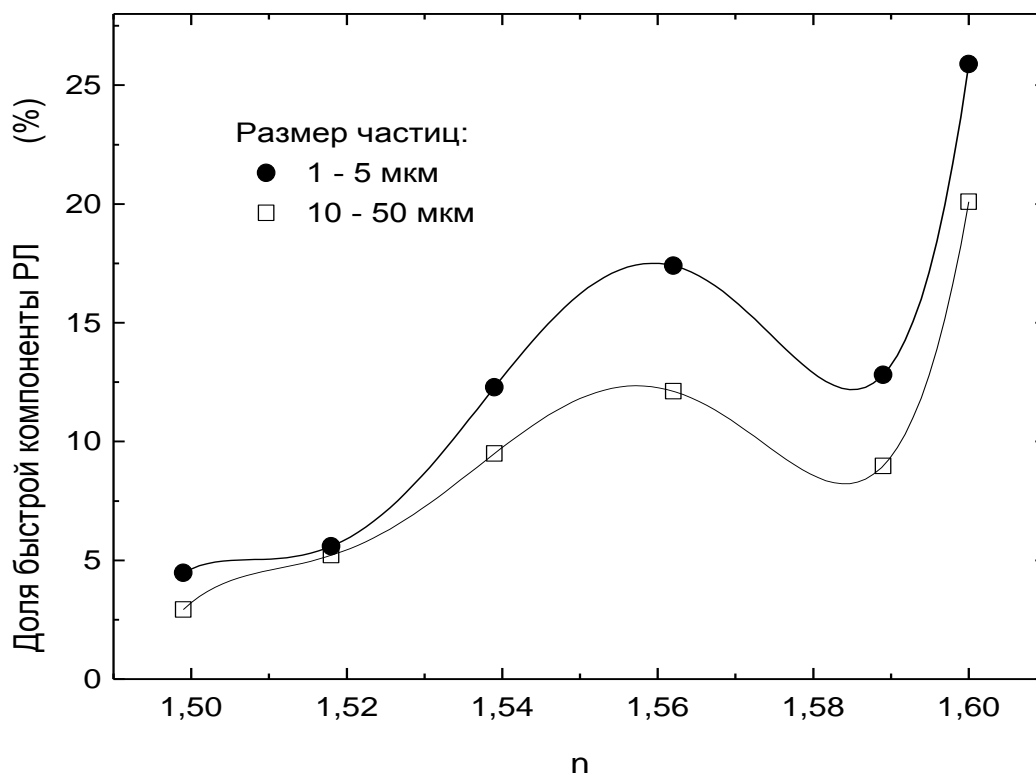


Рисунок 5.9 — Зависимость доли быстрой компоненты рентгенолюминесценции (150 кэВ) композитов на основе сульфата цезия  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  от показателя преломления полимерного связующего

Из рисунка видны следующие особенности. При введении метилметакрилата в качестве сополимера в связующее композита наблюдается резкое уменьшение доли быстрой компоненты люминесценции. При совпадении показателей преломления полимерной связки и неорганического наполнителя композита  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  ( $n = 1,56$ ), и соответственно, при достижении максимальной прозрачности материала наблюдается локальное увеличение световыхода и доли быстрой компоненты люминесценции.

Для последующих обсуждений представленных результатов следует привести спектры пропускания пленок полистирола и полиметилметакрилата (рис. 5.10).

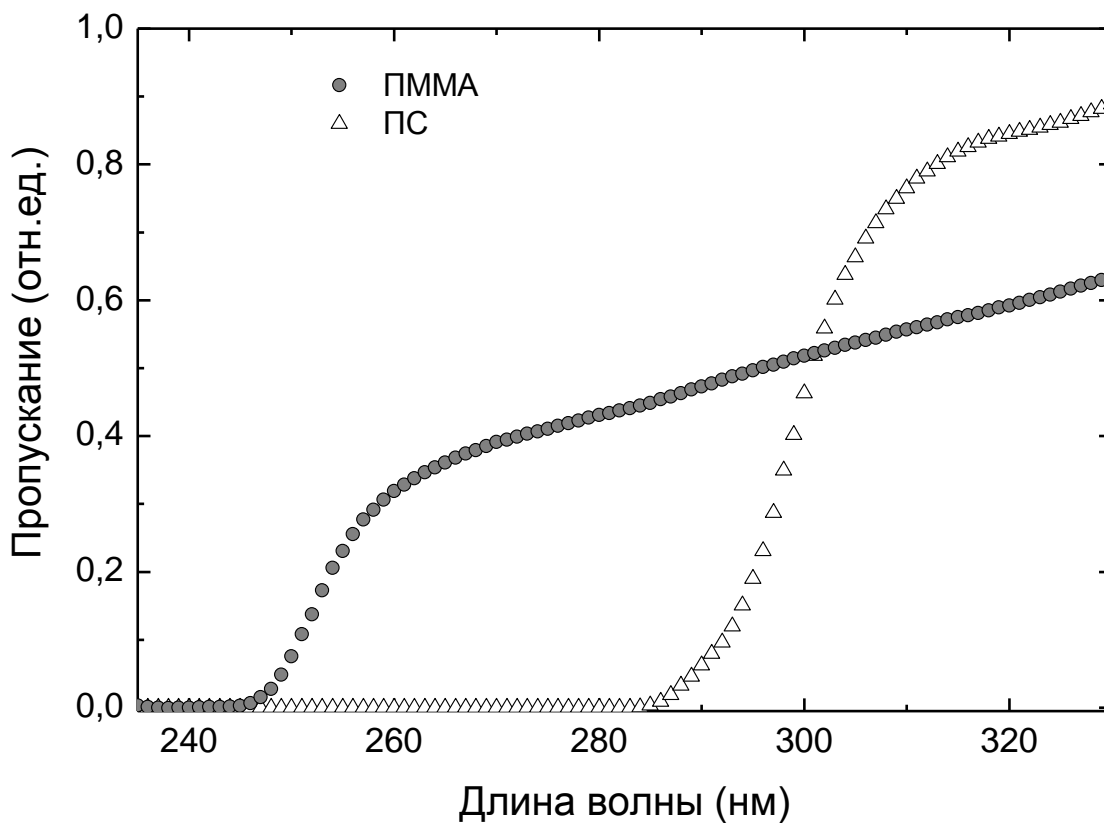


Рисунок 5.10 — Спектры пропускания пленок полистирола и полиметилметакрилата

Как видно из рисунка 5.10, край пропускания пленки полистирола толщиной 220 мкм лежит при  $\lambda = 285$  нм, а край пленки ПММА толщиной 180 мкм – при  $\lambda = 245$  нм.

## Выводы к главе 5

Обобщая результаты проведенных в данной главе исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Проведено детальное исследование сцинтилляционных свойств композитов на основе  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  со средним размером частиц 1 – 5 мкм и 10 – 50 мкм и активированного РРО полистирола при возбуждении рентгеновскими квантами энергией 30 кэВ и 150 кэВ.

2. Установлено, что при росте концентрации органического активатора в полимерном связующем композита происходит рост вклада в спектр люминесценции РРО и доли быстрой компоненты рентгенолюминесценции, и при 3 масс.% РРО в полимере достигается их максимальный предел.

3. Для частиц со средним размером 1 мкм предел доли быстрой компоненты выше в 1,5 раза, чем для частиц 100 мкм.

4. Медленная компонента свечения при возбуждении 150 кэВ в силу методических особенностей соответствует медленному переизлучению РРО свечения атомов  $\text{Tl}^+$ .

5. На эффективность возбуждения быстрой компоненты рентгенолюминесценции существенно влияет структура молекул органического связующего. Добавление алифатического сополимера (РММА) в полимерное связующее композита оказывает двойное действие:

- доля быстрой компоненты свечения снижается, практически отсутствует быстрая компонента при использовании чистого алифатического связующего.
- при выравнивании показателя преломления наполнителя и активированной связки наблюдается локальный максимум общего световыхода и доли быстрой компоненты свечения.

## ГЛАВА 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Основные экспериментальные результаты, представленные в данной диссертации, можно резюмировать следующим образом:

В композитах, состоящих из тяжелых неорганических частиц и органических люминофоров с полимерными связками при возбуждении рентгеновскими квантами обнаружено возникновение сверхбыстрой компоненты люминесценции с временами спада  $< 1$  нс. При этом в спектре люминесценции наблюдается полоса люминесценции органического люминофора.

Обнаружено, что зависимость появления быстрой компоненты от содержания активаторов люминесценции в неорганических частицах для энергий рентгеновских квантов 30 кэВ и 150 кэВ существенно различна: для 30 кэВ наличие активатора необходимо, а в случае 150 кэВ быстрая компонента возникает и без активатора. При этом интенсивность быстрой компоненты от наличия или отсутствия в неорганических частицах активатора люминесценции не зависит.

При уменьшении размеров частиц неорганического компонента композита доля сверхбыстрой компоненты быстрой компоненты возрастает. При этом для рентгеновского возбуждения в 30 кэВ возрастание доли быстрой компоненты при уменьшении размеров частиц происходит значительно быстрее, чем при 150 кэВ. Быстрая компонента при возбуждении в 30 кэВ с уменьшением размеров частиц увеличивается не только относительно медленной компоненты, но и по абсолютной величине. При рентгеновском возбуждении в 150 кэВ в случае неактивированных неорганических частиц медленная компонента люминесценции вообще не наблюдается.

При увеличении содержания органического активатора в полимерной связке в композите доля быстрой компоненты достигает максимума при концентрации активатора в 3 масс. %. В то же время в

органическом сцинтилляторе без неорганического наполнителя интенсивность быстрой компоненты монотонно увеличивается вплоть до концентраций органического активатора в 10 масс. %.

Интенсивность быстрой компоненты рентгенолюминесценции композита существенно зависит от процентного содержания ароматического стирола и алифатического метилметакрилата в полимерном связующем. Ее величина максимальна при 100 % содержании полистирола, с то время как в обратной ситуации, то есть при 100 % содержании полиметилметакрилата быстрая компонента не наблюдается. При таком соотношении концентраций стирола и метилметакрилата в связующем сополимере, когда показатель преломления связующего становится равным показателю преломления неорганического наполнителя, в концентрационных зависимостях и интегральной рентгенолюминесценции, и быстрой компоненты наблюдаются локальные максимумы.

Так как и кинетика высвечивания быстрой компоненты (которую для импульсного возбуждения в 30 кэВ можно называть сверхбыстрой, т.к. ее измеренное время ее время высвечивания короче 1 нс), и ее спектральный состав соответствуют характеристикам люминесценции органического активатора, можно сделать вывод, что возбуждается эта компонента путем сверхбыстрой (то есть за время менее 1 нс) передачи энергии электронных возбуждений, созданных поглощением рентгеновских квантов неорганическими частицами, органическому активатору. Существенные различия зависимости эффективности этой передачи от наличия активатора в неорганической частице для энергий квантов в 150 кэВ и в 30 кэВ могут указывать на то, что способы передачи возбуждений органическим активаторам при двух этих энергиях квантов заметно отличаются друг от друга. Судя по тому, что собственная рентгенолюминесценция неактивированных фторида лютетия и сульфата цезия практически не регистрируется, а в композите с органическим

сцинтиллятором быстрая компонента рентгенолюминесценции органического активатора регистрируется на том же уровне, что и рентгенолюминесценция композита с активированными неорганическими частицами, можно заключить, что механизм возбуждения быстрой люминесценции имеет несветовой характер и с активатором не связан.

С другой стороны, при возбуждении рентгенолюминесценции квантами в 30 кэВ наличие или отсутствие активатора радикально влияет на амплитуду быстрой компоненты, то есть быстрая компонента в композитах с неактивированными фторидом лютеция и сульфатом цезия не наблюдается. Отсюда следует, что механизмы возбуждения быстрой компоненты композита при возбуждениях в 150 кэВ и в 30 кэВ радикально различаются.

Учитывая, что часть энергии возбуждающих квантов неизбежно должна быть потрачена на преодоление потенциалов ионизации внутриатомных электронных состояний, между кинетическими энергиями электронов, выбрасываемых этими квантами в зону проводимости, должны быть большие различия, которые и могут быть главной причиной расхождения в механизмах возбуждения. Средние кинетические энергии электронов при возбуждении квантами в 150 кэВ могут быть порядка 100 кэВ, в то время как для квантов в 30 кэВ – порядка 20 – 25 кэВ. Эти энергии зависят от потенциалов ионизации электронных орбит, участвующих в рентгеновском поглощении, и их распределения имеют значительный разброс. Потенциалы ионизации атомов лютеция и цезия, играющих определяющую роль в рентгеновском поглощении использованными в данной работе материалами, приведены в таблице 2 [10].

Таблица 2 – Потенциалы ионизации атомов Lu и Cs

Элемент	Атомный номер	K-уровень	L-уровень
Лютеций Lu	71	63 кэВ	10.8 кэВ
Цезий Cs	55	36 кэВ	5.7 кэВ

Данные этой таблицы подтверждают сделанные выше оценки: кванты с максимальной энергией в 150 кэВ возбуждают свободные электроны в соединениях и с лутецием, и с цезием, с К и L оболочек. Так как спектр рентгеновского излучения трубки ниже ее максимальной энергии сильно размыт [10], распределение энергий электронов тоже размыто. Но, так или иначе, их характерные кинетические энергии для анодных напряжений в 150 кэВ и 30 кэВ должны отличаться в 5 – 10 раз.

Как указывалось в главе 1, количество вторичных электронов, производимых указанными выше первичными электронами в процессе ударной ионизации и интенсивность соответствующего тормозного рентгеновского излучения сверхлинейно зависят от энергии электронов. Поэтому можно предположить, что отношение этих величин для 150 кэВ и для 30 кэВ составляет не менее порядка. Некоторая часть вторичных электронов и вторичных рентгеновских квантов (энергии которых значительно меньше энергий первичных рентгеновских квантов) выходит из неорганических частиц и попадает в органический сцинтиллятор. В результате происходит возбуждение составляющих его молекул. Электронные возбуждения, достигая молекул органического люминофора, рекомбинируют в них в большей мере излучательно (благодаря высокому квантовому выходу). Так как процессы преобразования первичных рентгеновских квантов во вторичные кванты и электроны происходят за фемтосекундные времена, кинетика процесса в целом должна в этом случае определяться кинетикой излучательной рекомбинации органических люминофоров, что и наблюдается экспериментально.

Если люминесценция неорганических частиц отсутствует по причине отсутствия активаторов, все световое излучение сосредоточено в быстрой компоненте. Если же активатор есть, то часть электронных возбуждений им захватывается, индуцируя соответствующую люминесценцию. Но при перекрывании ее спектра со спектром возбуждения органического активатора часть «неорганического света», перепоглощаясь органикой,

преобразуется в люминесценцию «органическую». Однако в этом случае ее кинетика определяется временем высвечивания неорганического активатора как наиболее медленным. Для  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  время спада этой компоненты составляет  $\sim 500$  нс.

При возбуждении рентгеновскими квантами 30 кэВ максимальная энергия первичных электронов не превышает 25 кэВ. Как уже указывалось выше, в этом случае интенсивности потоков вторичных рентгеновских квантов и электронов многократно слабее, чем при 150 кэВ. Судя по экспериментальным результатам, этих потоков, достигающих органический сцинтиллятор, не достаточно для возбуждения заметной его рентгенолюминесценции. Но при наличии активаторов люминесценции неорганических частиц наблюдается интенсивная быстрая компонента органического сцинтиллятора с временем высвечивания менее 1 нс. Появление столь быстрого времени, на первый взгляд, кажется странным. Так как собственные времена высвечивания этих активаторов на несколько порядков длиннее (для  $\text{Tl}^+$  в  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$   $\sim 500$  нс, а для  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{LuF}_3$   $\sim 5$  мс).

Анализ функций активаторов люминесценции неорганических материалов показывает, что они, помимо обеспечения непосредственного процесса излучательной рекомбинации, осуществляют еще не менее важный для активации процесс – эффективный захват неравновесных электронов и дырок. Важно отметить, что в первоначальном захвате участвуют не те состояния, через которые затем проходит излучательная рекомбинация, а другие – имеющие энергии выше, чем энергии излучательных состояний. О наличии этих «состояний захвата» свидетельствует, в частности, задержка с разгоранием рентгенолюминесценции неорганических активаторов, которая наблюдается, например, в  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  и составляет  $\sim 150$  нс (рис. 3.15, 4.4). Вероятно, электронные возбуждения сначала захватываются этими состояниями и потом тем или иным способом переходят на излучательные уровни активаторов.



На наличие такого рода «ловушечных» состояний, обеспечивающих быстрый захват электронных возбуждений и связанных с активаторами люминесценции указывалось в работах [32]. В связи с вышеизложенным можно предположить, что возбуждения, захваченные на ловушечные уровни, способны быстро мигрировать по ним к интерфейсу органика – неорганика и обеспечивать перенос энергии в органический сцинтиллятор посредством возбуждения полимера, который затем обеспечивает доставку энергии возбуждения органическому активатору. Ясно, что энергетические положения таких ловушек должны быть достаточны для передачи энергии полимеру. О конкретном механизме передачи энергии пока трудно сказать что-либо определенное. В этом случае могут работать, например, хорошо известные механизмы индуктивно – резонансной и обменно – резонансной передачи [43, 48, 49, 52, 53, 54]. Так или иначе, сильная многократное возрастание интенсивности быстрой компоненты при возбуждении 30 кэВ при переходе от 100-микронных к микронным частицам  $\text{Cs}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$  (гл. 3) указывает на активную роль поверхности в процессах передачи. То есть передача должна идти через непосредственный контакт неорганических и органических материалов.

Как и в случае с возбуждением 150 кэВ наличие неорганического активатора обеспечивает еще высвечивание медленных компонент люминесценции в двух спектральных полосах: первая – непосредственная полоса люминесценции самого активатора, вторая – медленная полоса люминесценции органического активатора, обусловленная его возбуждением через поглощение света, излученного неорганическим компонентом. По мере увеличения этого поглощения полоса люминесценции неорганического активатора становится слабее и при достаточно большой величине поглощения она практически исчезает.

Важно подчеркнуть, что интегральная интенсивность спектра рентгенолюминесценции композита приблизительно на 25 % больше по сравнению с последовательностью «излучение света неорганическим

активатором – перепоглощение и переизлучение органическим активатором». Этот факт свидетельствует о том, что при контактной передаче возбуждения от неорганического сцинтиллятора органическому потери энергии значительно меньше, чем при простом излучении и последующем поглощении.

Следует отметить, что обнаруженное в данной работе усиление интегральной интенсивности рентгенолюминесценции по мере увеличения общей площади поверхностей раздела органика – неорганика в определенной степени нетривиально, так как обычно на поверхностях раздела в первую очередь формируются каналы безызлучательной рекомбинации, ослабляющие интегральную люминесценцию [21].

Тот факт, что концентрационное тушение рентгенолюминесценции в композитах начинается при гораздо меньших концентрациях органических активаторов (3 масс. %) по сравнению с началом концентрационного тушения в чисто органическом сцинтилляторе (10 масс. %), может указывать на то, что поверхности раздела в композитах выполняют не только указанную выше усилительную функцию, но и ослабительную. Концентрационное тушение начинается при таких концентрациях активаторов, когда время миграции локализованных на них электронных возбуждений к областям областей безызлучательных потерь становится меньше, чем время высвечивания [42]. Понятно, что при любом механизме миграции возбуждений это время тем меньше, чем меньше среднее расстояние между активаторами или (что то же) чем больше концентрация активаторов. С другой стороны, длина миграции, необходимая для доставки к областям потерь, тем меньше, чем больше концентрация таких областей. Поэтому, если поверхности раздела вносят в материал новые каналы потерь, концентрационное тушение должно начинаться при меньших скоростях миграции возбуждений, то есть при их меньшей концентрации. Это и наблюдается экспериментально в виде прекращения роста световыходов с увеличением концентрации активатора.

Факты практически полного отсутствия быстрой компоненты рентгенолюминесценции, если в качестве связующего полимера используется полиметилметакрилат, и, наоборот, ее максимальной интенсивности при использовании полистирола объясняются радикальными различиями способностей этих веществ переносить электронные возбуждения [75]. Благодаря наличию непрерывных цепочек  $\pi$  – электронов полистирол выполняет функцию переноса возбуждений значительно лучше, чем полиметилметакрилат, у которого подобных цепочек  $\pi$  – электронов нет. С другой стороны, составление сополимера стирола и метакрилата варьирует показатель преломления материала так, что при определенной относительной концентрации эти показатели у полимера и сульфата цезия становятся равными друг другу. В этом случае резко снижаются потери излучаемого света, обусловленные его рассеянием на границах раздела органики и неорганики, что приводит к появлению локального максимума интенсивности рентгенолюминесценции.

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 ( $\sim 40\%$  от  $\text{CsI:Tl}$ ) и превышающий более чем на порядок световыход эталонных быстрых сцинтилляторов ( $\sim 1300\%$   $\text{BaF}_2$ ). Этот результат создает хорошие перспективы улучшения и временного разрешения радиационных детекторов, и их чувствительности – за счет перехода на регистрацию в режиме счета фотонов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Результаты отдельных этапов работы описаны в конце соответствующих глав. Резюмируя изложенное, основные выводы работы формулируются следующим образом:

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 (PMMA) 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  $\pi$  – электронным связям к органическому люминофору.

В заключение хочу выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю кандидату физико-математических наук заведующему Лабораторией оптической прочности и диагностики кристаллов ИФТТ РАН Николаю Владимировичу Классену за чуткое руководство, повседневную помощь, замечания и рекомендации, которые существенным образом повлияли на содержание диссертации. Благодарю Виктора Викторовича Кедрова и Семена Залмановича Шмурака за постоянное внимание к работе, ценные советы и помощь при подготовке экспериментов, а также всех соавторов работ и участников семинара ИФТТ РАН «Физика дефектов» за плодотворное обсуждение результатов.

**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)



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [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. Гринев, 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
- [7] Рабин Н.В, Электрон – фотонные калориметры. Основные свойства. Свойства материалов для калориметров (обзор) // Приборы и техника эксперимента. №1, 1992, стр. 12 – 60. № 6, 1992, стр. 8 – 74
- [8] M. Nikl, Scintillation detectors for X-rays // Measurements science and technology, 17, – 2006 – R 37 – R 54
- [9] W.W. Moses, Scintillation requirements for medical imaging // Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, Moscow State University, 2000, pp. 11 – 21
- [10] Н.А. Блохин, / Физика рентгеновских лучей. – Москва, ГИТТЛ, 1957
- [11] Б. Прайс, К. Хортон, К. Спинни, / Защита от ядерных излучений. Пер. с английского – , Москва, Изд-во иностр, лит. , 1959

- [12] A.N. Vasil'ev, Y. Fang, and V.V. Mikhailin, Impact production of secondary electronic excitations in insulators. Multiple – parabolic – branch band model // Phys. Rev. B, vol. 60, No. 8, pp. 5340 – 5347, 1999
- [13] A.N. Vasil'ev, Relaxation of hot electron excitations in scintillators, account for scattering, track effect, complicated electronic structure. // Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, Moscow State University, 2000, pp. 43 - 52
- [14] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов, / Действие излучений на полупроводники. – Москва, Наука, 1988
- [15] Л.В. Келдыш, // ЖЭТФ, т. 37, стр. 713 (1960)
- [16] D.J. Robbins, // Phys. Status Solidi B 97, 9 (1980); 97, 387 (1980)
- [17] Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. / Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984, 303 с
- [18] Томас Г., Горинж М. Дж. / Просвечивающая электронная микроскопия материалов: Пер. с англ. Под ред. Б.К. Вайнштейна – М: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983 – 320 с
- [19] Б.В. Гринев, М.В. Глобус / Неорганические сцинтилляторы. – Харьков, «Акта», 2001
- [20] В. Grynyov, V. Ryzhikov, Jong Kyung Kim, Moosung Jae, / Scintillation crystals, radiation detectors & instruments on their base. – Ukraine – Kharkov – 2004
- [21] Ж. Панков. / Оптические процессы в полупроводниках. – М. Мир, 1973, 458 с

- [22] Nikl M, Wide band gap scintillation materials. Progress in the technology and material understanding. // *Phys. Status Solidi a*, 2000, 178, 595–620
- [23] Yi S, Bae J S, Shim K S, Jeong J H, Park J-C and Holloway P H, Enhanced luminescence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}_3+$  thin-film phosphors by Li doping, // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 353–5
- [24] Loureiro S. M., Gao Y. and Venkataramani V., Stability of Ce(III) activator and codopant effect in  $\text{MHfO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) scintillators by XANES, // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88, 219–21
- [25] Nikl M, Bohacek P, Mihokova E, Solovieva N, Vedda A, Martini M, Pazzi G P, Fabeni P and Kobayashi M, Complete characterization of doubly doped  $\text{PbWO}_4:\text{Mo}, \text{Y}$  scintillators. // *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 2791–7
- [26] Nikl M, Bohacek P, Mihokova E, Solovieva N, Vedda A, Martini M, Pazzi G P, Fabeni P and Ishii M, Enhanced efficiency of  $\text{PbWO}_4:\text{Mo}, \text{Nb}$  scintillator, // *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 5041–4
- [27] Kobayashi M, Usuki Y, Ishii M, Itoh M and Nikl M, Further study on different dopings into  $\text{PbWO}_4$  single crystals to increase the scintillation light yield, // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2005, 540, 381–94
- [28] Mares J A, Beitlerova A, Bohacek P, Nikl M, Solovieva N and D'Ambrosio C, Influence of non-stoichiometry and doping on scintillating response of  $\text{PbWO}_4$  crystals // *Phys. Status Solidi c*, 2005, 2, 73–6
- [29] Nikl M et al., An effect of  $\text{Zr}^{4+}$  co-doping of  $\text{YAP}:\text{Ce}$  scintillator, // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2002, 486, 250–3
- [30] Morlotti R, Magro C, Vedda A, Martini M, Croci S and Nikl M, The effect of co-doping by  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Ru}^{4+}$  ion on the x-ray luminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  phosphors, // *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150, H8
- [31] М.А. Ельяшевич. / Спектры редких земель. – Москва, ГИТТЛ, 1953

- [32] П.Н. Жмурин, Ю.В. Малюкин. / Спектроскопия редкоземельных ионов в объемных и наноразмерных кристаллах. – Харьков, Институт монокристаллов, 2007
- [33] Mares J A, Nikl M, Beitlerova A, D’Ambrosio C, de Notaristefani F, Blazek K, Maly P and Nejezchleb K, Scintillation photoelectron Nphels(E) and light LY(E) yields of YAP:Ce and YAG:Ce crystals. // Opt Mater., 2003, 24, 281–4
- [34] Mares J A, Beitlerova A, Nikl M, Solovieva N, D’Ambrosio C, Blazek K, Maly P, Nejezchleb K and de Notaristefani F, Scintillation response of Ce-doped or intrinsic scintillating crystals in the range up to 1 MeV. // Radiat. Meas., 2004, 38, 353–7
- [35] Dorenbos P, Scintillation mechanisms in Ce<sup>3+</sup> doped halide scintillators. // Phys. Status Solidi a, 2005, 202, 195–200
- [36] Paul Lecoq, Alexander Annenkov, Alexander Gektin, Mikhail Korzhik, Christian Pedrini. / Inorganic Scintillators for Detector Systems Physical Principles and Crystal Engineering. – Springer, 2006
- [37] van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, Kramer K and Gudel H U, High-energy-resolution scintillator: Ce<sup>3+</sup> activated LaCl<sub>3</sub>. // Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 1467–8
- [38] van Loef E V D, Dorenbos P, van Eijk C W E, Kramer K and Gudel H U, High-energy-resolution scintillator: Ce<sup>3+</sup> activated LaBr<sub>3</sub>. // Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 1573–5
- [39] van Loef E V D, Dorenbos P and van Eijk C W E, The scintillation mechanism in LaCl<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> // J. Phys. Condens. Matter, 2003, 15, 1367–75
- [40] VanSciver W and Hofstadter R, Scintillations in thallium-activated CaI<sub>2</sub> and CsI Phys. Rev., 1951, 84, 1062–3

- [41] Cho H S, Hong W S, Perez-Mendez V, Kadyk J, Palaio N and Vujic J, A columnar cesium iodide (CsI) drift plane layer for gas avalanche microdetectors // IEEE Trans.Nucl. Sci., 1998, 45, 275–9
- [42] А.И. Бурштейн, // УФН, Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах, 1984, Т. 143, С. 553 – 600
- [43] Forster Th., Transfer mechanisms of electronic excitation, // Ann. Phys., 1948, V. 2, No 1-2, pp. 955 – 75
- [44] М.Д. Галанин, // ЖЭТФ, 1951, Т. 21, с. 126
- [45] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, / Квантовая механика, – Москва, Наука, 1972
- [46] А.С. Давыдов. / Квантовая механика, – Москва, Наука, 1973
- [47] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. / Электродинамика сплошных сред, – Москва, Наука, 1980
- [48] Dexter D.L., The theory of sensitized luminescence in Solids, // J. Chem. Phys, 1953, Vol. 43, № 6, pp. 1978 – 1879
- [49] Ермолаев В.Л. и др., Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, – Москва, Наука, 1977
- [50] Ермолаев В.Л., Свербыстрые безызлучательные переходы между высоковозбужденными состояниями в молекулах высокомолекулярных соединений, // Успехи химии, 2001, Т. 70, вып. 6
- [51] Э.С. Медведев, В.И. Ошеров, теория безызлучательных переходов в монгоатомных молекулах, – Москва Наука, 1983
- [52] В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова, Е.Н. Бодунов, Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе, УФН, 1996, Т. 166, стр. 279

- [53] V.M. Agranovich, D.M. Basko, G. C. La Rocca, F. Bassani, New concept for organic LEDs: non-radiative energy transfer from semiconductor quantum well to organic overlayer, // *Synthetic metals*, 2001, 116, 349 – 351
- [54] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. – Москва, Наука, Физматгиз, 1976
- [55] Kevin M. Coakley, Yuxiang Liu, Chiatzun Goh, and Michael D. McGehee. Ordered Organic – Inorganic Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, // *MRS BULLETIN*, 2005, V. 30, January 37
- [56] Л.М. Николенко, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов Исследование гибридных структур «J-агрегат красителя/нанокристалл полупроводника» в обратных мицеллах, // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2011, №6, С. 1170-1176
- [57] Л.М. Николенко, С.Б. Бричкин, Т.М. Николаева, В.Ф. Разумов Самосборка гибридных наноструктур «полупроводник/J-агрегат органического красителя» в обратных мицеллах АОТ/вода/гексан // *Российские нанотехнологии*, 2009, Т. 4, №1-2, С. 72-80
- [58] Л.М. Николенко, Т.М. Николаева, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов, Гибридные наноструктуры AgI/J-агрегат красителя в растворах обратных мицелл // *Структура и динамика молекулярных систем*, 2007, В. 1, С. 487-491
- [59] Е.Л. Александрова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Константинова, А.Н. Алешин Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера - полифлуорена и наночастиц ZnO, // *Физика твердого тела*, 2010, том 52, Вып. 2
- [60] А.Н. Алешин, Е. Л. Александрова Эффекты переключения и памяти, обусловленные прыжковым механизмом переноса заряда в композитных

пленках проводящего полимера и полупроводниковых наночастиц, // Физика твердого тела, 2008, т. 50, стр. 1895

[61] J. Ouyang, C.W. Chu, R.J. Tseng, A. Prakash, Y. Yang, Electrical bistable polymer films and their applications in memory devices // Handbook of Conducting Polymers / Eds T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. 3d ed. CRC Press (2007). V. 2. Ch. 8.

[62] Blasse G and Grabmaier B C, / Luminescent Materials – Berlin, Springer 1994

[63] Knoll G F, / Radiation Detection and Measurement, – New York: Wiley 2000

[64] Rodnyi P A, / Physical Processes in Inorganic Scintillators, 1997, – New York: CRC Press

[65] Shionoya S and Yen W M, / Phosphor Handbook, 1998

[66] S. W. Moser, W. F. Harder, C. R. Hurlbut, and M. R. Kusner, Principles and Practice of Plastic Scintillator Design, // Radiation. Physics and Chemistry, 1993, Vol. 41, pp. 31–36

[67] M. Nikl, Scintillation detectors for x-rays, // Measurement Science and technology, 2006, Vol. 17, pp. 37 – 54

[68] Электронные свойства дислокаций в полупроводниках, под редакцией Ю.А. Осипьяна, – Эдиториал УРСС, Москва 2000

[69] Stephen A. Dyer, / Survey of Instrumentation and Measurement, – Wiley IEEE, 2001

[70] Yen W M and Weber M J. / Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties – New York: CRC Press, 2004

- [71] S Derenzo, M Weber & M Klintonberg, Temperature dependence of the fast, near-band-edge scintillation from CuI, HgI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, ZnO:Ga and CdS:In. // Nucl. Instr. Meth, 2002, A486, 214
- [72] S Derenzo, M Weber, M Klintonberg & E Bourret, The quest for the ideal inorganic scintillator, // Nucl. Instr. Meth. (in press), 2002, LBNL-50779
- [73] L. Papadopoulos, Scintillation response of organic and inorganic scintillators, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999, 434, 337-344
- [74] Б.М. Красовицкий, А.М. Афанасиади. Моно- и бифлюорофоры, – Харьков, институт монокристаллов, 2002
- [75] Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин, / Органические люминофоры, – «Химия», Москва, 1976
- [76] В.Н. Салимгареева, С.В. Колесов, Пластмассовый сцинтиллятор на основе полиметилметакрилата, // ПТЭ, 2005, № 3, стр. 5 - 15
- [77] Е.Л. Александрова, Светочувствительные полимерные полупроводники, // ФТП, 2004, Т. 38, в. 10, стр. 1153 – 1168
- [78] G.M. Sergeev, / Nanochemistry, – Elsevier, Amsterdam, 2006
- [79] I.M.Shmytko, E.A.Kudrenko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.V. Klassen, Anomalous structure of nano-crystallites of rare earth compounds received by sol-gel methods, // Abstracts of the International Conference “Size-Strain V, Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials”, October 7-9, 2007, Garmisch-Partenkirchen, Germany; Materials microstructure, p.115-116
- [80] Шмытько И.М., Струкова Г.К., Кудренко Е.А., Кедров В.В., Классен Н.В., Аномальная структура нанокристаллитов редкоземельных оксидов и фторидов. // IV Национальная конференция по применению



рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов, 12-17 ноября 2007 г., Москва

[81] М.Н. Магомедов, О поверхностном давлении для ограниченного нанокристалла, // Письма в ЖТФ, 2005, т. 31, вып. 1, стр. 24

[82] Баженов А.В., Т.Н.Фурсова, В.В.Кедров, И.М.Шмытько, Н.В.Классен Спектры оптических фононов наночастиц фторида, оксифторида и оксида лютеция, // Известия РАН, сер. физ., 2008, 72, 1194–1196

[83] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова, Н.В. Классен «Изоморфные» фазы в нанодисперсных порошках оксидов редкоземельных металлов, 2008, Т.50, вып. 6

[84] G.A. Emelchenkoa, I.G. Naumenkoa, V.A. Veretennikovb, Yu.A. Gordopolov, Shock consolidation of nanopowdered Ni, // Materials Science and Engineering A, 2009, 503, 55–57

[85] J.P. Reithmaier, L. Keldysh, V. Kulakovskii, A. Forchel, et.al., Strong coupling in a single quantum dot – semiconductor microcavity system, // Nature, 2004, 432, p. 197

[86] E. Purcell, // Phys. Rev., 1946, 69, 681

[87] N.V. Klassen, I.M. Smyt'ko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.P. Kobelev, E.A. Kudrenko, A.P. Kiseliov, N.F. Prokopiuk, Improvement of scintillation parameters in complex oxides by formation of nanocrystalline structures, Proceedings of the Eighth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, Alushta, Crimea, Ukraine, September 19 – 23, 2005, eds. A.V. Gektin and B.V. Grinyov , pp. 228 – 231

[88] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenzo and M.J. Weber, Structure and luminescence spectra of lutetium and yttrium

borates synthesized from ammonium nitrate melt, // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, A 537, pp. 144 – 148

[89] M.H.Oh, D.J.Gentleman, and G.D.Scholes, // Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 5079

[90] D.J.Norris, A.Sacra, C.B.Murray, and M.G. Ba wendi, // Phys.Rev. Lett., 1994, 72, 2612

[91] D.J.Norris, A.L.Efros, M.Rosen, and M.G. Ba wendi, // Phys.Rev. B: Condens. Matter, 1996, 53, 16347.

[92] В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев. Флуоресцентные полупроводниковые кристаллы в биологии и медицине, // Российские нанотехнологии, том 2, №1, стр. 160 – 172

[93] W.Chen, A.G.Joly, and J.Z.Zhang, // Phys. Rev. B, 2001, 64, 412021

[94] W.Chen, A.G.Joly, and S.Wang, Luminescence of Semiconductor Nanoparticles, // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, 2004, Los Angeles, Vol.4

[95] H.Benisty, C.M.Sotomayor -Torriss, and C.Weisbuch, // Phys. Rev.B., 1991, 44, 10945

[96] В.Е. Гуль, / Прочность полимеров, – Москва – Ленинград, 1964

[97] А.А. Красновский. Синглетный молекулярный кислород и первичные механизмы фотодинамического действия оптического излучения, // Итоги науки и техники, Современные проблемы лазерной физики, 1990, М. ВИНТИ, т. 3

[98] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos, Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, // Letters to Nature, 1994, vol. 370, pp. 354 – 357

- [99] Э.Г. Раков, Е.И. Мельниченко, // Успехи химии LIII, 1984, Вып.9, 1465
- [100] Портной К. И., Тимофеева Н. И., / Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справ, изд. — М.: Металлургия, 1986, с 121-122
- [101] ГОСТ 28869-90 Материалы оптические. Методы измерения показателя преломления. Москва, Издательство стандартов, 1991
- [102] P. A. Rodnyi, S. B. Mikhrin, A. N. Mishin, and A. V. Sidorenko, Small-Size Pulsed X-Ray Source for Measurements of Scintillator Decay Time Constants. // IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, 2001, V. 48, NO. 6
- [103] D.P. Patterson, C.Klick, // Phys. Rev., 1957, 105, 401
- [104] Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик, // Труды ИФА ЭССР, 1958, N7, 153
- [105] Н.Е. Лущик, // Труды ИФА ЭССР, 1959, N10, 68
- [106] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher, // Journal of Luminescence, 1996, 69, 203
- [107] А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская, // ФТТ, 1998, 40, 1442
- [108] P. Dorenbos, // J. Phys: Condensed Matter, 2003, 15, 8417
- [109] Weber MJ, Derenzo SE, Dujardin C, et al., Dense Ce<sup>3+</sup>-activated scintillator materials, / Proceedings of Scint (Edited by P. Dorenbos and C. W. E. Van Eijk), 1996, pp. 325–328, Delft, The Netherlands
- [110] W. W. Moses, M. J. Weber, S. E. Derenzo, D. Perry, P. Berdahl, L. Schwarz, U. Sasum, and L. A. Boatner, Recent Results in a Search for Inorganic Scintillators for X- and Gamma Ray Detection, // The International

Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, 1997, Shanghai, China, p. 358

[111] Levin E, Roth RS and Martin J B, Polymorphism of  $ABO_3$  type rare earth borates, // Am. Mineral, 1961, 46, pp. 1030–1055

[112] Заднепровский Б.И., Сосновцев В.В., Перменов Д.Г. и др., Люминесцентные и сцинтилляционные характеристики субмикронных порошков  $LuVO_3:Ce^{3+}$  и пленок на их основе, // Письма в ЖТФ, 2009, т. 35, вып.17, с.64

[113] Chadeyron-Bertrand G., Boyer D., Dujardin C. et al., // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, B 229, 232

[114] Mansuy C., Tomasella E., Mahiou R. et al., // Thin Solid Films, 2006, 515, 666

[115] U.Brackmann. Laser Dyes. – Lambda Physik A.G. D37079., Gottingen, Germany, 2000, p.284

[116] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, / Рентгенографический и электронно - оптический анализ. МИСИС, –М., 2002, 360 с

[117] Г.Б.Бокий, И.А.Порай-Кошиц, / Рентгеноструктурный анализ. – Издательство Московского Университета, 1964, 492 с

[118] В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич, / Теория рассеяния рентгеновских лучей. –Издательство Московского Университета, 1978, 278с