

УДК 548-55,549-517-14

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ВОЛОКНА И НАНОСЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО, СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО И ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ

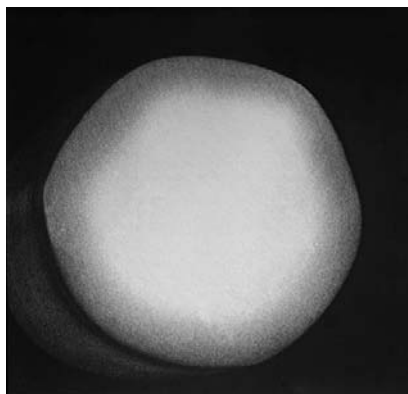
© 2009 г. Н. В. Классен, В. Н. Курлов, С. Н. Россоленко, О. А. Кривко,  
А. Д. Орлов, С. З. Шмурак

*Учреждение Российской академии наук  
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка  
E-mail: klassen@issp.ac.ru; kurlov@issp.ac.ru*

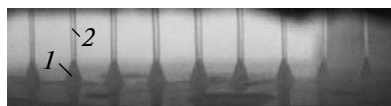
На экспериментальных примерах показано, что использование в качестве чувствительных элементов радиационных детекторов волоконных и нанокристаллических сцинтилляторов вместо используемых обычно объемных монокристаллов способно существенно улучшить важнейшие детекторные параметры: чувствительность, пространственное, спектрометрическое и временное разрешения, радиационную прочность. Это обусловлено несколькими особенностями указанных новых форм сцинтилляторов: повышенной однородностью в распределении активаторов, увеличением доли мягких рентгеновских квантов во вторичном излучении за счет высокой частоты столкновений горячих электронов с поверхностью наночастиц, формированием оптических нанорезонаторов с высокой добротностью, ускоренной аннигиляцией радиационных дефектов при их быстром выходе на поверхность.

Сцинтилляторы — это материалы, которые при поглощении ионизирующих излучений (рентгеновских и гамма-квантов, нейтронов, электронов и др.) испускают вспышки света, называемые сцинтилляциями. Превращение энергии ионизирующего — многоступенчатый процесс, исследования которого дают богатую информацию о релаксации горячих электронов с рождением фононов, вторичных электронов и рентгеновских квантов, о захвате структурными дефектами электронных возбуждений, об их излучательной и безызлучательной рекомбинации. Подобные исследования проводятся уже более полувека, что обусловлено прежде всего острой потребностью в повышении эффективности сцинтилляторов для детектирования ионизирующих излучений в ядерной физике, атомной энергетике, медицинской диагностике, технике структурного и химического анализа, антитеррористическом контроле и т.д. Однако, несмотря на систематическую работу множества исследовательских и технологических групп, прогресс в улучшении сцинтилляционных параметров монокристаллических детекторов идет очень медленно. Так, с 1948 г. коэффициент преобразования поглощенной энергии в световое излучение достиг всего 20%, временное и пространственное разрешения — не лучше наносекунды и нескольких десятков микрон соответственно. Современная же техника требует многократного улучшения указанных характеристик.

Добиться существенного прогресса как в улучшении технических параметров сцинтилляционных детекторов, так и в снижении себестоимости их производства позволяет переход от объемных монокристаллов к новым формам в виде профилированных (в том числе волоконных) и нанокристаллических сцинтилляторов. Так, возможности управления распределениями активаторов люминесценции и других видов легирующих добавок, по сравнению с монокристаллами и для той, и для другой формы сцинтилляторов, имеют гораздо более широкий диапазон и при этом точность получения заданных распределений примесей значительно выше. В профилированных сцинтилляторах, выращиваемых методом Степанова (*EFG*), значительное повышение однородности распределения активаторов обеспечивается малостью объема мениска расплава, находящегося в непосредственном контакте с фронтом кристаллизации, за счет чего не происходит заметного перераспределения примесей между расплавом и кристаллом, обычно приводящего к значительным неоднородностям концентрации примесей в объемных кристаллах. Это преимущество профилированных сцинтилляторов обеспечивает существенное улучшение их энергетического разрешения при спектрометрических измерениях за счет устранения главной причины пространственной неоднородности светового отклика, т.е. зависимости его от координат точки поглощения частицы высокой энергии сцинтиллятором. В волоконных сцинтилляторах суще-



**Рис. 1.** Поперечное сечение сапфирового волокна, легированного в центральной части ионами титана, выращенного модифицированным методом Степанова с заданным радиальным градиентом состава и оптических свойств.



**Рис. 2.** Групповое выращивание сцинтилляционных волокон германата висмута методом Степанова: 1 – формообразователь, 2 – кристалл.

ственно улучшается и однородность амплитуд световых сигналов, доставляемых к фотодетектору. Это обеспечивается значительным снижением потерь света при отражении его от внешних граней сцинтилляционного элемента, обусловленным существенным улучшением ростовой поверхности на атомарном уровне, что достигается компьютерным управлением выращивания профилированных кристаллов на основе специально разработанных алгоритмов [1] и специальных методик, в результате чего оптическая гладкость ростовой поверхности приближается к гладкости оптически полированных деталей. Более того, по структурному совершенству ростовые поверхности профилированных кристаллов значительно превосходят оптически полированные грани обычных сцинтилляционных элементов. В результате этого в профилированных сцинтилляторах нет неактивного в светоизлучательном аспекте приповерхностного слоя, который в абразивно полированных кристаллах обусловлен высоким содержанием структурных дефектов и загрязнений, внесенных механической обработкой. Кроме того, в ИФТТ РАН разработана модификация метода Степанова, позволяющая выращивать волокна с заданным радиальным градиентом состава и свойств (рис. 1), что также улучшает условия для светосбора; например, за счет полного внутреннего отражения сцинтилляционного света непосредственно от внешней грани, а от припо-

верхностного слоя с сильным градиентом показателя преломления [2]. Улучшения однородности излучения света и светосбора в профилированных сцинтилляторах обеспечивают им значительные преимущества при спектрометрических измерениях за счет более прецизионного энергетического разрешения сцинтилляционных сигналов.

Помимо технических преимуществ профилированных (и, в частности, волоконные) сцинтилляторы дают и ощутимые экономические выгоды. Точность управления поперечным сечением выращиваемых кристаллов позволяет избавиться от неизбежных при объемном выращивании операций раскроя, шлифовки и полировки, снижая тем самым затраты рабочего времени, обрабатываемых материалов, дорогостоящего сырья, устраняя экологически вредные отходы и т.д. Важное достоинство получения сцинтилляторов по методу Степанова – это возможность проводить их групповой рост, когда за один процесс могут быть выращены до сотни волокон (рис. 2). Эти преимущества особенно существенны при производстве многоэлементных детекторных матриц с субмиллиметровым пространственным разрешением, когда поперечник отдельного сцинтилляционного элемента – менее миллиметра, а общее их количество – более тысячи.

Если улучшения параметров радиационных детекторов за счет применения профилированных сцинтилляторов носят количественный характер, то нанокристаллические сцинтилляционные порошки (размер их частиц – 100 нм и менее) обеспечивают радикальное повышение качественных показателей по целому ряду детекторных свойств. Это объясняется значительной модификацией процессов создания электронных возбуждений частицами высоких энергий и их последующей релаксации в нанокристаллах за счет того, что их размеры соизмеримы с характерными пространственными параметрами неравновесных электронных состояний, колебаний атомной решетки, диффузионных процессов и излучаемых фотонов. Например, возникающие при поглощении рентгеновских квантов горячие электроны имеют начальную скорость  $10^9$  см · с<sup>-1</sup> и более, что обуславливает высокие частоты их столкновений с поверхностями наночастиц (порядка  $10^{15}$  с<sup>-1</sup> и более). Возникающие при этом изменения дипольных моментов самих электронов и наведенных ими в наночастицах поляризационных зарядов неизбежно создают электромагнитные поля типа тормозных и переходных [3–5]. Как показывают простые оценки, за времена релаксации горячих электронов на дно зоны проводимости (для этого требуется порядка  $10^{-12}$  с) при столь высоких частотах столкновений в тормозное и переходное излучения может преобразоваться значительная доля начальной кинетиче-

ской энергии возбужденного электрона. Таким образом, в наночастицах возникает качественно новый механизм преобразования энергии ионизирующих излучений в более мягкие электромагнитные компоненты, конкурирующий с переводом этой энергии в решеточные колебания, что способно повысить суммарный энергетический выход сцинтилляций и существенно ускорить их кинетику (так как эти компоненты новых типов излучаются за пикосекундные времена). При измерениях кинетики сцинтилляций в наночастицах боратов лютеция и гадолиния было обнаружено, что фронт нарастания сцинтилляций короче 0.1 нс, что можно объяснить описанными выше механизмами [6, 7]. Еще одна причина усиления эффективности преобразования ионизирующей энергии в световое излучение – возможность оптического резонанса испускаемых световых волн на частицах соответствующих размеров, который приводит к значительному возрастанию вероятности спонтанного излучения за счет возрастания плотности виртуальных фотонов (эффект Парселла [8–10]).

В объемных сцинтилляторах при релаксации горячих электронов заметная доля начальной энергии переизлучается в виде характеристических рентгеновских фотонов с энергиями порядка 10 кэВ и более, которые имеют заметные длины проникновения в твердых телах (до сотен микрометров [11]). По этой причине размеры областей, возбужденных изначально поглощенными частицами высоких энергий, достигают нескольких десятков микрометров, а они и определяют пространственное разрешение детектора. Благодаря же активной роли более мягких квантов тормозного и переходного излучений с гораздо меньшими глубинами проникновения в наносцинтилляторах, размер возбужденной области может сократиться до нескольких микрон, что значительно улучшит пространственное разрешение.

С другой стороны, при использовании наносцинтилляторов для радиационных детекторов возникает серьезная проблема доставки света от отдельных наноизлучателей к фотодетекторам, так как из-за светорассеяния на многочисленных границах между наночастицами их слои толщиной более 0.5 мм утрачивают прозрачность. Для решения этой проблемы нами апробированы два метода. Первый – нанесение слоев из наносцинтилляторов толщиной не более 0.5 мм на боковые поверхности волоконных световодов, собирающих излучаемый свет и доставляющих их к фотодетекторам, расположенным в торцах световодов. Еще один апробированный в ИФТТ РАН метод доставки света от наносцинтилляторов к фотодетектору – введение их в микрокапиллярную матрицу с оптически прозрачными стенками, которые должны работать подобно световодам в при-

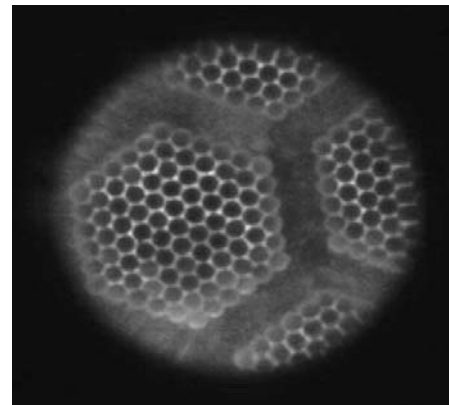


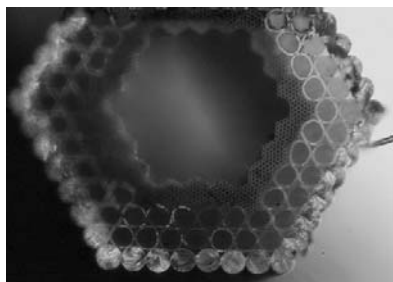
Рис. 3. Выход света, излучаемого наносцинтилляторами, собранными в микрокапиллярную матрицу, по прозрачным межкапиллярным стенкам.

веденной выше схеме. Действие подобной конструкции из наносцинтилляторов оксисульфида иттрия, введенных в стеклянную микрокапиллярную матрицу, показано на рис. 3. Фотодетектор с планарной геометрией в этом случае располагается перпендикулярно капиллярам в торце матрицы. Матричная схема сборки наносцинтилляционных элементов позволяет улучшить светосбор и усилить чувствительность детектора, подобрав период между микрокапиллярами так, чтобы в поперечном сечении эта матрица образовала фотонный кристалл для излучаемого света, делающий за счет межкапиллярной интерференции распространение света поперек оси капилляров невозможным [12, 13]. В этом случае свет вынужден излучаться преимущественно вдоль оси, т.е. к фотодетектору. Выпуск подходящих для этой цели стеклянных матриц освоен саратовским ООО “Нанотехнологии стекла” [13].

Малые размеры наносцинтилляторов обеспечивают их преимущества не только в части электронных явлений, но и в поведении атомной структуры. Так, способность сцинтилляционных наночастиц выдерживать большие дозы радиации без заметных изменений их свойств, по сравнению с монокристаллами аналогичных составов, возрастает многократно. Это обусловлено тем, что времена диффузии точечных дефектов  $\tau$ , образованных в наночастицах при взаимодействии с квантом высокой энергии, к поверхности достаточно малы по сравнению с интервалом до попадания в данную наночастицу следующего ионизирующего кванта  $\Delta t$ :

$$\tau \approx \frac{L^2}{D}; \quad \Delta t \sim \frac{1}{I\alpha L^3},$$

где  $L$  – размер частицы,  $D$  – коэффициент диффузии,  $I$  и  $\alpha$  – интенсивность потока радиации и вероятность ее поглощения.



**Рис. 4.** Микрофотография поперечного сечения световода с полый сердцевинной, капиллярная оболочка которого образует фотонный кристалл.

Приравнивание двух этих времен показывает, что интенсивность потока радиации, при которой наносцинтиллятор еще сохраняет стабильные параметры, обратно пропорциональна пятой степени его радиуса и прямо пропорциональна коэффициенту диффузии радиационных дефектов. В объемных монокристаллах аналогичных составов столь мощный стабилизирующий фактор, как диффузионный выход радиационных дефектов на поверхность наночастиц, отсутствует, поэтому их радиационная прочность намного ниже.

Следует отметить, что в ИФТТ РАН разработано несколько экономичных приемов формирования наносцинтилляторов с регулируемыми составами и размерами: синтез из водных растворов и раствор-расплавов, термодиффузионный синтез, лазерный синтез и лазерное измельчение [6, 7, 10, 14]. Весьма перспективным показал себя новый метод формирования тяжелых быстрых сцинтилляторов из композиций неорганических наночастиц и органических люминофоров [15].

Изложенные выше достоинства профилированных и нанокристаллических сцинтилляторов позволяют создавать разнообразные радиационные детекторы с рекордными характеристиками. Расчеты, основанные на приведенных выше соображениях и экспериментально определенных коэффициентах диффузии и сечениях поглощения ионизирующих излучений для различных сцинтилляционных материалов, показывают, что большинство неорганических наносцинтилляторов оксидных и галогенидных составов при размерах частиц порядка 50 нм способны стабильно работать в нейтронных и гамма-потоках интенсивностью  $10^{12} - 10^{14}$  частиц  $\cdot$  см $^{-2}$   $\cdot$  с $^{-1}$ , что соответствует уровням радиации внутри активных зон ядерных реакторов. Для вывода сцинтилляционных сигналов за пределы активной зоны к расположенным там фотодетекторам могут быть использованы радиационно прочные световоды из профилированного сапфира или из стеклянных микрокапиллярных структур с полыми сердцевинами, когда световой поток удерживается у оси

сердцевины полными отражениями от боковой системы микрокапилляров, образующей в поперечном сечении фотонный кристалл [12, 13, 16] (рис. 4). В первом случае наносцинтилляторы располагаются на боковой поверхности сапфирового световода, а во втором – внутри полый сердцевинной. Радиационная стабильность параметров микрокапиллярного световода обеспечивается тем, что световой поток распространяется по полый сердцевине, пропускающей стороной, естественно, не подвержено деградации от воздействия радиации. Применение радиационно прочных детекторов из наносцинтилляторов и соответствующих световодов для автоматического контроля радиационных потоков внутри активных зон работающих атомных реакторов способно значительно повысить надежность и оперативность контроля, способствовать повышению эффективности использования ядерного топлива и снижению объемов радиоактивных отходов, подлежащих захоронению. Главные аргументы в пользу применения детекторов данных типов – существенное ускорение их быстродействия по сравнению с применяемыми для внутриреакторного контроля ионизационными и термоэлектрическими датчиками. Характерные времена реакции подобных датчиков – порядка десятка секунд, в то время как времена сцинтилляционных детекторов – от миллисекунд до наносекунд, т.е. более чем в тысячу раз быстрее. Столь значительное ускорение оперативности системы автоматического контроля и регулирования работы реакторов весьма актуально в свете принятых большинством промышленно развитых стран решений о форсированном развитии атомной энергетики.

Монокристаллы профилированного сапфира характеризуются высокими уровнями не только радиационной прочности ( $10^8$  рад), но и термостойкости. Это позволяет использовать их в качестве прозрачных подложек (в форме как пластин, так и труб [17]) для высокотемпературного синтеза слоев из наносцинтилляторов из раствор-расплава или термодиффузией. На этой основе разработан высокоскоростной широкоугольный визуализатор вылета быстрых нейтронов, образуемых в нейтронном генераторе для активационного анализа химического состава веществ, скрытых в недоступных для прямого осмотра объемах [18]. Нейтроны с энергией 14 МэВ образуются при бомбардировке мишени из трития дейтонами, разгоняемыми электростатическим полем. При этой реакции дейтона с тритием одновременно с нейтронами возникают альфа-частицы, вылетающие в строго противоположных нейтронам направлениях. При помещении тритиевой мишени в прозрачную сапфировую трубу с нанесенным на ее внутреннюю поверхность тонким слоем быстрых на-

носцинтиляторов координаты и время сцинтилляционных вспышек от столкновений этих альфа-частиц со стенкой трубки обеспечивают точное определение направлений и моментов вылета нейтронов. Пространственно-временная регистрация сцинтилляций ведется многопиксельным фотодетектором, расположенным с внешней стороны сапфировой трубки. Быстрый нейтрон, взаимодействуя с ядрами веществ внутри инспектируемого объема, возбуждает в них характеристическое гамма-излучение. Гамма-кванты регистрируются быстрым позиционно-чувствительным сцинтилляционным детектором, определяющим их энергии, моменты и точки их поглощения. При временном разрешении наносцинтилляторов в 0.1 нс, достигнутым к настоящему моменту, длина траектории от точки вылета нейтрона до точки поглощения гамма-кванта определяется с точностью в 3 см. По известным направлению вылета нейтрона и точке поглощения гамма-кванта с такой же точностью вычисляются координаты ядра, излучившего этот характеристический квант. Компьютерный анализ полученных данных в течение нескольких минут формирует картину объемного распределения химических веществ внутри инспектируемого объема. В результате формируются объемные изображения и химические составы предметов, скрытых внутри замкнутых объемов. Так, за сравнительно короткие времена инспектирования (несколько минут) обнаруживаются взрывчатые, отравляющие, наркотические и другие опасные вещества в закрытых объемах типа грузовых контейнеров, вагонов, автомобилей и др.

Сцинтилляционные волокна и наносцинтилляторы, нанесенные на световоды или введенные в микрокапиллярные матрицы, — эффективная основа для сборки трехмерных радиационных детекторов, способных определять пространственное расположение источников радиации или точек рассеяния и поглощения рентгеновского излучения при рентгеноскопическом обследовании медицинских и прочих объектов [7, 19–22]. Микрокапиллярные матрицы с установленными в их торцах многопиксельными кремниевыми фотодетекторами собираются в стопы. Компьютерное сопоставление пространственных распределений интенсивности, зарегистрированных каждой матрицей, позволяет определить направления на источники испускания или рассеяния ионизирующего излучения, а по пересечениям этих направлений — и местоположение указанных источников. Точность определения местоположения зависит от размера ячеек микрокапиллярной матрицы, суммарной толщины стопы и от расстояния до объекта. Например, при размере ячеек сцинтилляционной матрицы в несколько микрон и суммарной толщине стопы в 50 см рентгеноскопическое обследование пациентов в установке,

соизмеримой со стандартной флюорографической, способно сформировать объемное изображение внутренних органов человека с разрешением порядка 10 мкм, соответствующим характерным размерам кровеносных микрососудов, нейронов и биологических клеток. Такие возможности рентгеноскопирования позволяют качественно улучшить информативность экспрессивной медицинской диагностики. При формировании трехмерного детектора из волоконных сцинтилляторов они собираются в ряды, которые, в свою очередь, складываются в стопы так, чтобы направления волокон в соседних рядах были взаимно перпендикулярны. Точка попадания рентгеновского кванта определяется по совпадению сигналов от взаимно перпендикулярных соседних волокон. В этой схеме значительно экономится количество необходимых фотодетекторов, так как они располагаются только в торцах сцинтилляционных волокон и их требуется намного меньше числа чувствительных точек.

Данная работа поддерживалась Госконтрактом с Федеральным агентством науки и инноваций (шифр 2008-3-1.3-26-03), Программами РАН “Поддержка инноваций и разработок” и “Квантовая макрофизика”, а также проектами РФФИ № 08-02-01360, 08-02-12157-офи и 09-04-13823-офи-ц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurlov V.N., Rossolenko S.N. // J. Crystal Growth. 1997. V. 173. P. 417.
2. Kurlov V.N., Rossolenko S.N., Belenko S.V. // J. Crystal Growth. 1998. V. 191/3. P. 520.
3. Ахизер А.И., Шульга Н.Ф. Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматгиз, 1992.
5. Гинзбург В.Л., Цитович В.Л. // УФН. 1978. Т. 126. Вып. 4. С. 553.
6. Klassen N.V., Shmurak S.Z., Shmyt'ko I.M. et al. // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 537. P. 144.
7. Klassen N.V., Kedrov V.V., Ossipyan Yu.A. et al. // IEEE Transact. Nanobiosci., V 8. № 1. March 2009. P. 20–32.
8. Purcell E. // Phys. Rev. 1946. V. 69. P. 681.
9. Reithmaier J.P., Keldysh L., Kulakovskii V. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 197.
10. Klassen N.V., Kedrov V.V., Kurlov V.N. et al. // IEEE Transact. Nucl. Sci. 2008. V. 55. № 3. P. 1536.
11. Vasil'ev A.N. // Proc. 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications. Moscow State University. 2000. P. 43.
12. Желтиков А.М. // УФН. 2009. Т. 178. № 3. С. 619.
13. Skibina Yu.S., Fedotov A.B., Melnikov L.A., Beloglazov V.I. // Laser Physics. 2000. V. 10. P. 723.
14. Klassen N.V., Krivko O.A., Kedrov V.V. // Abstr. 10th Int. Conf. on Nanoscintillators and their Industrial Applications SCINT 2009. Korea, June 2009. P. 176.

15. *Klassen N.V., Kedrov V.V., Shmurak S.Z. et al.* // Abst. 10th Int. Conf. on Nanoscintillators and their Industrial Applications. SCINT 2009. Korea, June 2009. P. 128.
16. *Белоглазов В.И., Кедров В.В., Классен Н.В. и др.* Радиационно-прочный сцинтилляционный детектор: заявка на изобретение РФ № 2008151843, декабрь 2008.
17. *Kurlov V.N., Epelbaum B.M.* // J. Crystal Growth. 1998. V. 187. P. 107.
18. *Дунин В.Б., Кедров В.В., Киселев А.П. и др.* Широкоапертурный сцинтилляционный детектор для определения параметров нейтронного потока в нейтронном генераторе: заявка на изобретение РФ № 2008151841, декабрь 2008.
19. *Krivko O.A., Klassen N.V., Loschenov V.B. et al.* // IEEE Medical Imaging Conference. Dresden. October 2008. P. 479.
20. *Кривко О.А., Классен Н.В., Кедров В.В. и др.* // Альманах клин. медицины. 2008. Т. 17(2). С. 344.
21. *Klassen N.V., Krivko O.A., Kedrov V.V. et al.* // Abst. 10th Int. Conf. on Nanoscintillators and their Industrial Applications SCINT 2009, Korea, June 2009. P. 69.
22. *Классен Н.В., Кедров В.В., Курлов В.Н. и др.* // Рос. биотерапевт. журн. 2008. № 1. С. 29.