

# МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Р.Ю. Шендрик

## ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Часть 1



Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Иркутский государственный университет»  
(ФБГОУ ВПО ИГУ)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ИГХ СО РАН)

# Методы экспериментальной физики конденсированного состояния

Часть 3  
Введение в физику сцинтилляторов – 1

Учебное пособие  
**Р. Ю. Шендрик**

**Иркутск 2013**

**УДК 535.37**  
**ББК 22.37**

**Печатается по решению Ученого совета физического факультета**

**Редактор серии**

Зам.директора ИГХ СО РАН, засл. деятель науки России, профессор,  
Лауреат премии правительства, д.ф.м.н. А.И.Непомнящих

Рецензенты:

Ведущий научный сотрудник,  
Заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа  
ИГХ СО РАН, доктор технических наук А. Л. Финкельштейн;  
Заведующий кафедрой электроники твердого тела  
Физического факультета ИГУ,  
доцент, доктор физико-математических наук А. А. Гаврилюк

Издание подготовлено при частичной поддержке Программы стратегического развития  
ИГУ на 2013-2016 гг., проект Р132-ОУ-002 и Министерства образования и науки  
Российской Федерации

Р. Ю. Шендрик Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 3.  
Введение в физику сцинтилляторов – 1 – Учебное пособие – Иркутск: изд-во Иркут. гос.  
ун-та, 2013. – 110 с.

*Обсуждаются основы взаимодействия излучения с веществом и сцинтилляционный  
метод регистрации ионизирующих излучений. Изложены современные результаты  
исследований процессов, протекающих в сцинтилляторах и их свойств. Пособие  
предназначено для бакалавров и магистров физического факультета,  
специализирующихся в области радиофизики, микро- и твердотельной электроники,  
общей, медицинской и теоретической физики.*

Библиогр. 60 назв. Табл. 7 Ил. 41

**УДК 535.37**  
**ББК 22.37**

- © Р. Ю. Шендрик, 2013  
© ФБГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», 2013  
© ИГХ СО РАН, 2013

*Посвящается любимым жене и дочке*

# Содержание

<b>Предисловие</b>	<b>7</b>
<b>Глава I. Основные понятия физики сцинтилляторов</b>	<b>9</b>
1.1. Исторический очерк . . . . .	9
1.2. Основные понятия . . . . .	12
1.2.1. Энергетический спектр сцинтиллятора . . . . .	12
1.2.2. Основные характеристики сцинтилляторов . . . . .	15
<b>Глава II. Источники ионизирующего излучения</b>	<b>17</b>
2.1. Основные понятия . . . . .	18
2.2. Источники быстрых электронов . . . . .	19
2.3. Тяжелые заряженные частицы . . . . .	24
2.4. Источники электромагнитного излучения . . . . .	26
<b>Глава III. Основные процессы в сцинтилляторах. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом</b>	<b>34</b>
3.1. Взаимодействие с тяжелыми заряженными частицами . . . . .	35
3.1.1. Определение длины пробега частицы в веществе . . . . .	38
3.1.2. Взаимодействие с быстрыми электронами . . . . .	39
3.2. Пробег «быстрых» электронов в веществе . . . . .	41
3.2.1. Поглощение моноэнергетических электронов . . . . .	41
3.2.2. Поглощение бета-излучения . . . . .	42
3.2.3. Обратное рассеяние . . . . .	43
3.3. Взаимодействие с гамма-излучением . . . . .	44
3.3.1. Фотоэффект . . . . .	44
3.3.2. Эффект Комptonа . . . . .	47
3.3.3. Рождение пар . . . . .	51
3.3.4. Ослабление гамма-излучения . . . . .	53
<b>Глава IV. Основные процессы в сцинтилляторах. Генерация электрон-дырочных пар.</b>	
<b>Процессы переноса энергии и люминесценция</b>	<b>56</b>
4.1. Генерация электрон-дырочных пар . . . . .	56
4.2. Образование дефектов и процессы переноса возбуждения . . . . .	59
4.2.1. Образование дефектов . . . . .	59
4.2.2. Миграционный этап. Перенос энергии от кристаллической решетки к центрам свечения . . . . .	63
4.3. Люминесценция . . . . .	72
4.3.1. Собственная люминесценция . . . . .	72
4.3.2. Примесная люминесценция . . . . .	74

<b>Глава V. Характеристики сцинтилляторов</b>	<b>81</b>
5.1. Время затухания или скорость сцинтилляций . . . . .	81
5.2. Световой выход . . . . .	86
5.3. Энергетическое разрешение . . . . .	89
5.4. Температурная стабильность светового выхода . . . . .	92
5.5. Радиационная стойкость кристаллов . . . . .	96
5.6. Плотность . . . . .	98
5.7. Реабсорбция . . . . .	99

## Используемые сокращения

<i>АЛЭ</i>	автолокализованный экситон
<i>ЩГК</i>	щелочно-галоидные кристаллы
<i>Re</i>	редкоземельные элементы
<i>ТСЛ</i>	термостимулированная люминесценция
<i>ТЛ</i>	термолюминесценция
<i>ФЭУ</i>	фотоэлектронный умножитель
<i>PЗЭ</i>	редкоземельный элемент
<i>PЗИ</i>	редкоземельный ион
<i>PЗ</i>	редкоземельный

# Предисловие

Вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения, называются сцинтилляторами. Со сцинтилляционными материалами были связаны открытия рентгеновских лучей и других типов ионизирующего излучения. За последние два десятилетия они находят все большее применение в различных сферах. Сцинтилляционные кристаллы активно используются в физике высоких энергий, медицине (PET и SPECT томография), радиометрии, геофизике (гамма-каротаж).

Высокий спрос на сцинтилляционные детекторы обусловил развитие исследований сцинтилляционных кристаллов. За последние двадцать лет понимание процессов, происходящих в сцинтилляционных кристаллах, существенно продвинулось вперед. Сцинтилляционные свойства исследованы уже в более чем в 500 различных соединений. Несмотря на все многообразие сцинтилляционных материалов, процессы, протекающие в них, имеют много общего. Изучение фундаментальных процессов в сцинтилляторе с момента поглощения ионизирующего излучения до люминесценции позволяет значительно улучшить свойства сцинтилляторов.

В данном учебном пособии делается попытка познакомить читателя с базовыми понятиями из физики сцинтилляторов и сцинтилляционного метода регистрации ионизирующих излучений. Пособие состоит из двух частей. Первая часть, которая находится перед вами, посвящена базовым вопросам физики сцинтилляторов. В первой главе читатель познакомится с понятием сцинтиллятора и основными понятиями сцинтилляционного метода – амплитудным спектром импульсов, а также с краткой историей открытия и совершенствования сцинтилляционного метода. Во второй и третьей главах основное внимание будет уделено характеристике ионизирующих излучений и их взаимодействию с веществом сцинтилляционного детектора. Мы постарались не углубляться в математические выкладки рассматриваемых в этих главах законов, а лишь приводим основные выражения, необходимые для понимания протекающих в детекторе процессов. Более подробно вопросы взаимодействия излучения с веществом изучаются во втором выпуске «Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом» серии «Методы экспериментальной физики конденсированного состояния». В четвертой главе продолжается рассмотрение сцинтилляционного процесса, начатое в третьей главе. В этой главе основное внимание уделяется термализации носителей заряда, создающихся при поглощении квантов высоких энергий, процессам переноса энергии к центрам свечения и собственно люминесценции в сцинтилляционных кристаллах. Пятая глава посвящена рассмотрению различных характеристик сцинтиллятора и их связи с процессами, описанными в предыдущих главах.

В этом учебном пособии мы постарались представить современный взгляд на исследования сцинтилляторов. Материал, представленный в данном пособии, взят из достаточно современных монографий и статей. Во второй части читатель познакомится с более сложными вопросами физики сцинтилляторов – практическими применениями сцинтилляторов, методами обработки сигналов с ФЭУ, а также некоторыми фундаментальными вопросами современной физики сцинтилляторов: теорией сцинтилляционной непропорциональности и механизмами переноса энергии.

# Глава I

## Основные понятия физики сцинтилляторов

Сцинтиллятором называется материал, который при поглощении ионизирующего излучения испускает вспышку света, т. е. в нем происходят процессы преобразования частицы ионизирующего излучения с высокой энергией (от нескольких КэВ до десятков МэВ) во множество фотонов, обладающих значительно меньшими энергиями (эВ).

### 1.1. Исторический очерк

Сцинтилляционный метод, применявшийся в начале нашего столетия: визуальный счет вспышек от  $\alpha$ -частиц в спинтарископе со сцинтилляционным экраном на основе ZnS (рис. 1.1), был одним из первых методов регистрации радиоактивного излучения. Этот способ регистрации был предложен Вильямом Круксом. Вместе с Эрнестом Резерфордом они изучали с помощью ZnS детектора рассеяние альфа-частиц. Однако первым сцинтиллятором был детектор на основе кристалла CaWO<sub>4</sub>, его использовал Рентген при открытии лучей, названных впоследствии его именем (рис. 1.2).

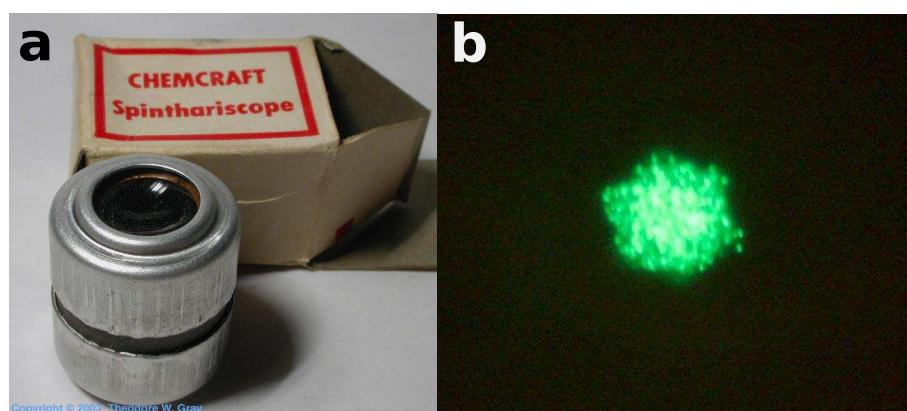


Рис. 1.1. Спинтарископ из набора «Атомная энергия» 1950 г. выпуска (а) и изображение солей  $^{241}\text{Am}$  в спинтарископе (б) (взято из *Radiation Detectors By Leslie Wright. – Fine Art Radiography*)

Замена глаза высокочувствительным фотоумножителем (ФЭУ) и применение более совершенных сцинтилляторов привело к тому, что сцинтилляционная методика регистрации радиоактивного излучения заняла одно из ведущих мест. Впервые сообщения об успешном применении современного сцинтилляционного детектора появились в сороковые годы XX в.

Первый современный детектор на основе кристалла NaI-Tl, сопряженного с ФЭУ, был разработан Робертом Хоффштадтером. Также он проводил исследования сцинтилляционных свойств многих других йодидов и впервые выдвинул основные критерии оценки сцинтилляционного материала. Методы исследования сцинтилляторов с тех пор мало изменились. На основе сцинтилляционного детектора была разработана гамма-камера, с помощью которой Хоффштадтером по рассеянию электронов на атомных ядрах изучалась структура нуклонов. За эти работы он был удостоен Нобелевской премии по физике в 1961 г. Свои дальнейшие исследования Хоффштадтер вел в области поиска новых сцинтилляционных материалов. Уже тогда им были предсказаны перспективные сцинтилляторы – йодиды и бромиды, активированные редкоземельными ионами. Многие из этих кристаллов были забыты и открыты вновь только в начале XXI в. Комплексный подход к исследованию и поиску новых материалов, предложенный Хоффштадтером, до сих пор используется ведущими мировыми группами, работающими в направлении создания новых сцинтилляционных кристаллов. Во многом именно с его работ началась современная эпоха в исследовании сцинтилляторов.

Несмотря на наличие внушительного списка кандидатов в перспективные сцинтилляторы, долгое время широко использовались только кристаллы йодида цезия с таллием и натрием CsI-Tl, CsI-Na и фторид кальция, активированный ионами европия, а также некоторое вольфраматы в специфических приложениях, где регистрировались большие энергии частиц. Наибольшее развитие физика сцинтилляторов приобрела в 90-х г. XX в. и в начале нашего столетия. Это было обусловлено несколькими факторами: развитие века цифровых технологий, появление фотодетекторов с малыми размерами и лучшими характеристиками, увеличение спроса на сцинтилляционные детекторы в промышленности. Сегодня открывается все больше новых материалов, обладающих характеристиками, близкими к идеальным. В качестве фотоприемника используются не только ФЭУ, но и лавинные фотодиоды, что позволяет сделать сцинтилляционный детектор более компактным. Также существенное развитие получили представления о процессах, протекающих в сцинтилляционных кристаллах.

Сцинтилляционные детекторы применяются не только для регистрации ионизирующего излучения, но и для детектирования квантов и нейтронов. В этих случаях сцинтилляционный детектор регистрирует не сами фотоны и нейтроны, а возникающие при их столкновениях с атомами сцинтиллятора ионизующие частицы: электроны, ядра отдачи и осколки расщепленных ядер. Таким образом, сцинтилляционные детекторы позволяют регистрировать все виды радиоактивного излучения, причем, в отличие от газоразрядных счетчиков, эффективность регистрации высокоэнергичных  $\gamma$ -квантов может быть в сцинтилляторах очень большой (50 или даже 100 %). Высокое временное разрешение используется в сцинтилляционных детекторах, где

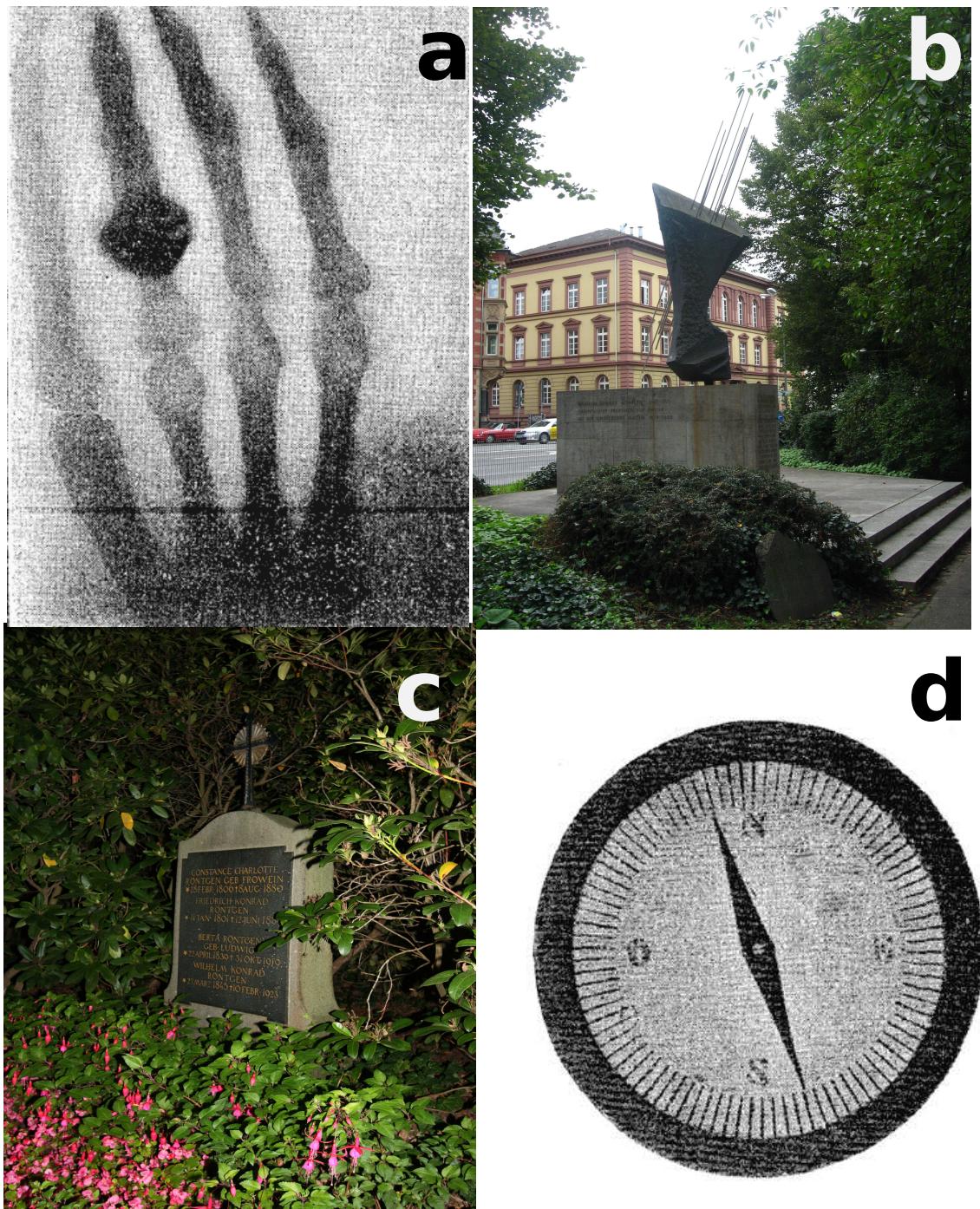


Рис. 1.2. На вставке (а) изображен первый рентгеновский снимок кисти руки с обручальным кольцом [1]. Памятник и могила Вильгельма Рентгена в городе Гиссен (Германия), где долгое время работал В. Рентген, приведены на вставках (б) и (в). На вставке (д) показан снимок компаса и иглы в выполненном полностью из металла корпусе [1]

требуются высокие скорости счета. Благодаря этому свойству, стали возможны прямые измерения времени жизни короткоживущих возбужденных состояний ядер, позитронов и мезонов. Сцинтилляционный детектор может быть не только счетным прибором, регистрирующим число частиц, но и спектрометром – прибором для измерения энергии, поскольку амплитуда импульса на выходе ФЭУ однозначно связана с величиной энергии, которую теряет частица в сцинтилляторе. Перечисленные свойства сцинтилляционных детекторов позволяют использовать сцинтилляционные счетчики очень широко не только в экспериментальной физике, но также в радиохимии, радиобиологии, медицине, системах безопасности и геологии. Эти вопросы подробнее будут рассмотрены в следующих главах данного учебного пособия.

## 1.2. Основные понятия

### 1.2.1. Энергетический спектр сцинтиллятора

Сцинтилляционный детектор состоит из сцинтиллятора, в котором ионизирующие частицы вызывают вспышку люминесценции, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), преобразующего световую вспышку в импульс электрического тока, и электронной системы, регистрирующей эти электрические импульсы (рис. 1.3). В простейшем случае вспышка света от сцинтиллятора затухает по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1.1)$$

где  $I_0$  – амплитуда светового импульса, а  $\tau$  – время затухания свечения сцинтиллятора. Амплитуда зависит от энергии, поглощенной сцинтиллятором, – чем больше величина поглощенной энергии, тем выше амплитуда. Время затухания определяется типом сцинтиллятора, его внутренними характеристиками и процессами, протекающими во время преобразования высокой энергии частицы ионизирующего излучения в оптические фотоны. Идеальный сцинтиллятор должен иметь бесконечно малое время затухания свечения. Сегодня из неорганических сцинтилляторов быстрейшими являются сцинтилляторы на основе фторида бария – время затухания быстрой компоненты которых 0,6–0,8 нс. Детекторы, активированные редкоземельными ионами церия, празеодима и неодима, показывают времена затухания свечения от 10 до 40 нс. Время затухания свечения наиболее широко используемого сцинтиллятора NaI–Tl составляет 250 нс.

Остановимся подробнее на понятии *амплитудного спектра импульсов* или *энергетического спектра* сцинтиллятора. Каждый импульс, регистрируемый детектором, несет важную информацию о взаимодействии

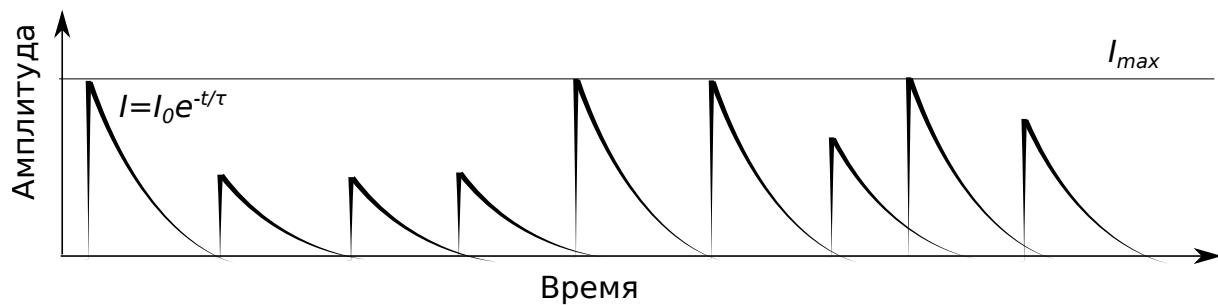


Рис. 1.3. Временная развертка сцинтиляционных импульсов

ионизирующего излучения с веществом сцинтиллятора. Если мы рассмотрим большое число таких импульсов, то их амплитуды не будут одинаковы (рис. 1.4, а). Разница может объясняться как различной энергией поглощенных сцинтиллятором частиц, так и флюктуацией в собственном отклике детектора на попадание в него частиц одной энергии. Распределение амплитуд импульсов является фундаментальным свойством сигнала, выходящего с детектора. Его можно использовать как для получения информации о частицах, которые попадают в сцинтиллятор, так и – о свойствах сцинтиллятора.

Рассмотрим характерные особенности амплитудного спектра импульсов сцинтиллятора (рис. 1.4, б). Параметром, характеризующим излучение в таком спектрометре, будет энергия частицы  $E$ , параметром, характеризующим сигнал, – амплитуда импульса. Аппаратная форма линии спектрометра будет представлять собой спектр амплитуд импульсов, получающийся при исследовании моноэнергетического излучения. В общем случае этот спектр является непрерывным распределением с некоторым количеством пиков – более или менее узких колоколообразных распределений. Именно по параметрам таких пиков восстанавливается характеристика излучения. В конце амплитудного спектра импульсов ( $A$ ) присутствует пик, соответствующий полному поглощению частицы с энергией  $E$  детектором (рис. 1.4, б /1 и 2/). В идеальном случае (рис. 1.4, б /1/) пик полного поглощения должен быть бесконечно узким, однако даже в случае идеального сцинтиллятора он будет иметь конечную полуширину, связанную с флюктуациями в детекторе (рис. 1.4, б /2/). Более подробно эти вопросы рассматриваются в последующих главах. Отношение ширины пика на полувысоте к амплитуде пика называется энергетическим разрешением сцинтиллятора. Чем меньше эта величина, тем выше разрешающая способность сцинтилляционного детектора. Для сцинтилляторов-диэлектриков максимальная разрешающая способность достигается на кристаллах йодидов и бромидов – 2,8 %. Полупроводниковые сцинтилляторы имеют еще большую разрешающую способность.

Широкий континuum (рис. 1.4, б /3/) в спектре при поглощении гамма-излучения связан с комптоновским взаимодействием между частицей ионизирующего излучения и атомами сцинтилляционного кристалла.

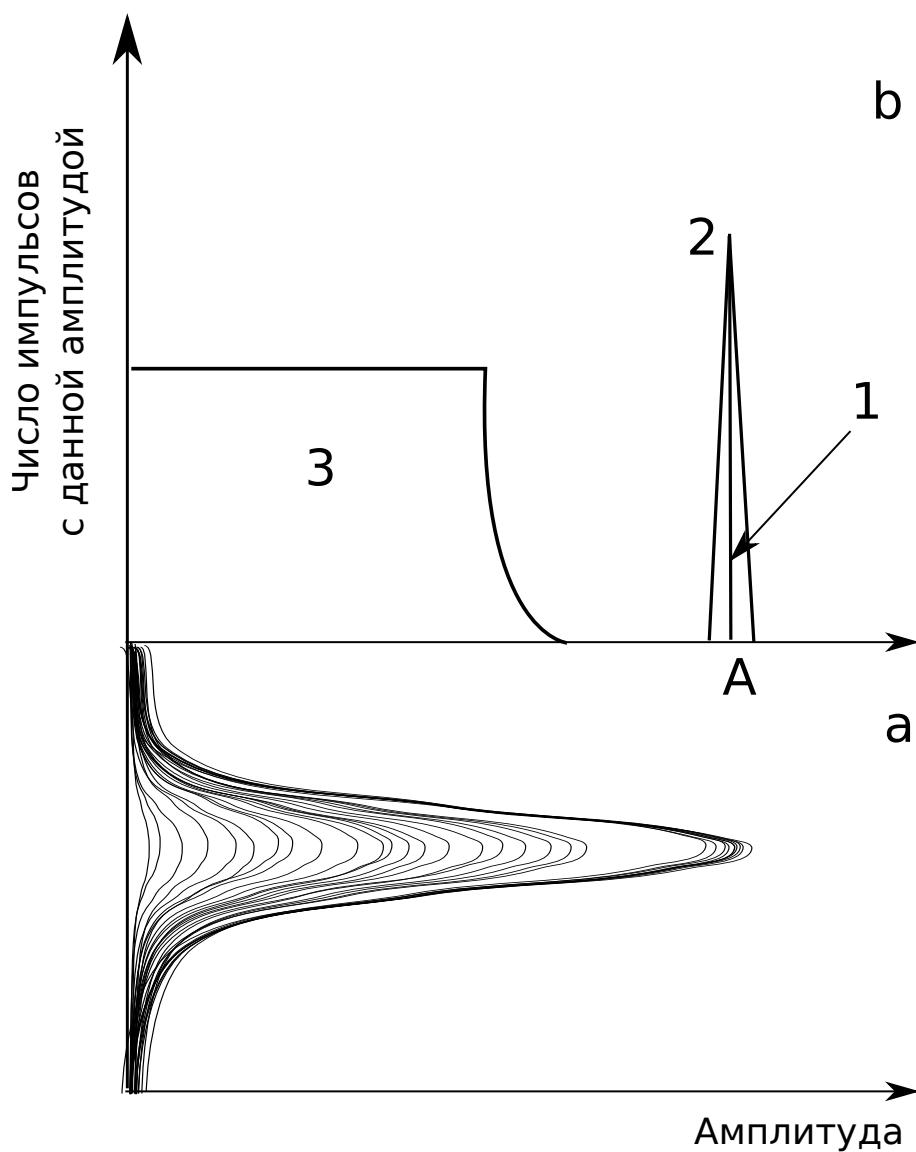


Рис. 1.4. Сцинтилляционный импульс с выхода интегрирующего усилителя (а) и энергетическое распределение импульсов (энергетический или амплитудный спектр импульсов) (б). Максимальная энергия в спектре соответствует полному поглощению частицы ионизирующего излучения, широкий континуум связан с комптоновским рассеянием в веществе сцинтиллятора

В результате комптоновского рассеяния частица может вылететь из сцинтиллятора, таким образом не происходит полного поглощения энергии, что и обуславливает появление комптоновского континуума. Для кристалла бесконечно большого размера высота комптоновского континуума будет много меньше высоты пика полного поглощения. В случае сцинтиллятора малого размера комптоновский край будет гораздо выше пика полного поглощения. Более подробно об этом будет рассказано в третьей главе.

### 1.2.2. Основные характеристики сцинтилляторов

Рассмотрим основные характеристики сцинтилляторов. Наиболее важной его характеристикой является *световой выход*. Световым выходом называется число испущенных сцинтиллятором оптических фотонов при поглощении частицы с энергией 1 МэВ. Соответственно, идеальный сцинтиллятор должен обладать высоким световым выходом. Световой выход связан с числом электрон-дырочных пар, образующихся в кристалле при поглощении ионизирующего излучения. Таким образом, световой выход обратно пропорционален ширине запрещенной зоны материала:

$$LY \simeq \frac{1}{\beta E_g}, \quad (1.2)$$

в этом выражении  $\beta$  принимает значение от 2 до 3, а  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. Подробнее эта зависимость рассматривается в четвертой главе.

Итак, наибольшим световым выходом должны обладать диэлектрики с малой шириной запрещенной зоны или полупроводники. На сегодняшний день наибольший световой выход наблюдается в кристаллах бромидов и йодидов. Световой выход кристалла BaBrI, активированного ионами европия составляет 98 000 фотонов/МэВ, кристалла CsBa<sub>2</sub>I<sub>5</sub>–Eu – 102 000 фотонов/МэВ, йодид стронция с примесью европия имеет световой выход 120 000 фотонов/МэВ. Из коммерчески используемых сцинтилляторов наибольший световой выход имеет кристалл бромида лантана, активированного ионами церия, – 60 000 фотонов/МэВ. Световой выход сцинтиллятора NaI–Tl – 40 000 фотонов/МэВ [2].

Также важной характеристикой сцинтиллятора является время затухания свечения – чем меньше время затухания, тем лучше. Особенно критичным этот параметр становится при регистрации больших потоков частиц в медицине и физике высоких энергий. Также важна плотность сцинтиллятора для регистрации излучения с высокой энергией. Более подробно характеристики сцинтилляторов будут рассмотрены в пятой главе.

В данной главе мы познакомили читателя с понятием сцинтиллятора, краткой историей развития сцинтилляционных детекторов и основными

понятиями, которые могут пригодиться при дальнейшем прочтении учебного пособия. В последующих главах будут подробно рассмотрены вопросы взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, процессы преобразования энергии в сцинтилляторах и их основные характеристики.

## **Контрольные вопросы**

1. Чем определяется амплитуда импульса в амплитудном спектре сцинтиллятора?
2. Чем определяется отношение высоты комптоновского края к высоте пика полного поглощения в амплитудном спектре сцинтиллятора?
3. Какие характеристики сцинтилляционного материала влияют на его световой выход?

## **Литература**

1. Roentgen W.C. On a new kind of rays // Nature. — 1896. — Vol. 53. — P. 274–277.
2. [Electronic resource] / Derenzo S.E. Scintillation Properties Database. — 2012. — URL: <http://scintillator.lbl.gov>.

## Глава II

# Источники ионизирующего излучения

В общем смысле ионизирующим излучением являются частицы или виды полей, способные ионизировать вещество. В общем случае удобно выделить четыре типа ионизирующего излучения [1]:

Заряженные частицы	Нейтральные частицы
Быстрые электроны	Электромагнитное излучение
Тяжелые заряженные частицы	Нейтроны

Быстрые электроны включают в себя как бета-частицы с положительным или отрицательным зарядом, которые образуются при распаде ядер, так и электроны высоких энергий, образующиеся в других процессах. Тяжелыми заряженными частицами в данной классификации являются все высокоэнергетические ионы, имеющие одну и более атомную массу. К таким частицам относятся альфа-частицы (положительная заряженная частица идентичная ядру гелия), протоны, продукты распада и т. д. К электромагнитному излучению следует отнести рентгеновское излучение, вызванное перестройкой электронных оболочек атома, гамма-излучение, вызванное переходами в ядре. Также иногда к электромагнитному ионизирующему излучению относят ультрафиолетовое и вакуумное ультрафиолетовое излучение, но в данном учебном пособии мы их не будем рассматривать. Нейтроны, образующиеся во многих ядерных реакциях, относятся к четвертому типу ионизирующего излучения. В свою очередь, выделяются «быстрые» и «медленные» нейтроны, о которых подробнее рассказано во втором выпуске «Взаимодействие излучения с веществом».

Энергии ионизирующего излучения лежат в диапазоне от десятков электронвольтров (эВ) до десятков мегаэлектронвольтров (МэВ). Нижняя граница обусловлена наименьшей энергией связи необходимой для ионизации материала радиацией. Основная цель данной главы – знакомство читателя с основными понятиями физики ионизирующих излучений.

## 2.1. Основные понятия

### Радиоактивность

Активность любого радиоизотопа определяется скоростью его распада и выражается следующим фундаментальным законом радиоактивного распада:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N, \quad (2.1)$$

где  $N$  – число радиоактивных ядер, а  $\lambda$  – постоянная распада, которая характеризует вероятность радиоактивного распада. Данный закон фактически означает, что число распадов  $-dN$ , произошедшее за короткий интервал времени  $dt$ , пропорционально числу атомов  $N$  в материале. Исторически единицей измерения радиоактивности являлась 1 Кюри (обозначается как Ки или Ci), значение которой составляло  $3,8 \cdot 10^{10}$  распадов в секунду и соответствует активности 1 г  $^{226}\text{Ra}$ . В 1975 г. на Генеральной Конференции по мерам и весам была утверждена новая единица измерения радиоактивности – 1 Беккерель (обозначение: Бк, Вк), значение которой определено как один распад в секунду:

$$1 \text{ Бк} = 2,703 \cdot 10^{-11} \text{ Ки.}$$

### Энергия

Традиционно для измерения энергии ионизирующего излучения используется единица энергии электронвольт (эВ). Один электронвольт равен энергии, необходимой для ускорения электрона в электростатическом поле с разностью потенциалов в 1 В. Энергия частиц ионизирующего излучения обычно измеряется в кило- и мегаэлектронвольтах. Электронвольт удобно применять и для измерения энергии заряженных частиц, так заряд альфа-частицы составляет +2 элементарных заряда, соответственно, чтобы перенести альфа-частицу в поле 500 В, потребуется энергия 1 КэВ.

В системе единиц СИ основной единицей измерения энергии является джоуль (Дж). Энергия частиц ионизирующего излучения не превышает нескольких фемтоджоулей:

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Энергия рентгеновского и гамма-излучения связана с частотой этого излучения:

$$E = h\nu. \quad (2.2)$$

В данном выражении  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж · с или  $4,135 \cdot 10^{-15}$  эВ · с, а  $\nu$  – частота. Длина волны (нм), соответственно,

вычисляется по следующей формуле:

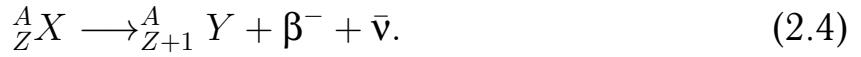
$$\lambda = \frac{1240}{E}, \quad (2.3)$$

где  $\lambda$  – длина волны в нанометрах (нм), а  $E$  – энергия, измеряемая в электронвольтах.

## 2.2. Источники быстрых электронов

### Бета-распад

Наиболее часто в качестве источников быстрых электронов используются радиоактивные изотопы, в которых происходит реакция  $\beta^-$ -распада:



В этом выражении  $X$  и  $Y$  – начальный и конечный продукты реакции,  $\beta^-$  – отрицательно заряженная бета-частица (электрон),  $\bar{\nu}$  – антинейтрино. Вероятность взаимодействия антинейтрино с окружением крайне мала, поэтому эти частицы не обнаруживаются в большинстве обычных экспериментов. бета-распад не меняет число нуклонов в ядре  $A$ , но меняет только его заряд  $Z$ . Большинство природных изотопов бета-стабильны, но существуют источники с большим периодом полураспада, которые еще можно встретить в природе, например изотоп  ${}^{40}K$ , в котором происходит бета-минус, бета-плюс распады и электронный захват. Однако большинство радиоизотопов, которые используются в научных и промышленных целях, производятся путем бомбардировки стабильных материалов нейтронами, поэтому такие радиоизотопы бета-активны. Существует большое количество бета-изотопов, полученных в канале реактора. Основные бета-источники приведены в табл. 2.1. В большинстве случаев бета-распад приводит к заполнению возбужденного состояния ядра-продукта и последующему девозбуждению с испусканием гамма-излучения совместно с бета-частицами. Переходы в бета-распаде характеризуются каждый своей фиксированной энергией распада или Q-фактором (Q-value). Так как энергия ядра отдачи практически равна нулю, то энергия распределяется между бета-частицами и «невидимыми» нейтрино. Бета-частицы обладают энергией, которая варьируется от распада к распаду. Энергетический спектр бета распада непрерывный и находится в интервале от нуля до «максимальной энергии бета-распада», которая численно равна Q-фактору. Спектр бета-распада представлен на рис. 2.1. Отметим, что на форму спектра бета-излучения большое влияние оказывает кулоновское поле атома, которое складывается из полей ядра и

Таблица 2.1

Широко используемые  $\beta^-$  изотопы [2]

Изотоп	Период полураспада	Максимальная энергия распада, МэВ
$^3\text{H}$	12,26 лет	0,0186
$^{14}\text{C}$	5730 лет	0,156
$^{32}\text{P}$	14,28 дн.	1,710
$^{33}\text{P}$	24,4 дн.	0,248
$^{35}\text{S}$	87,9 дн.	0,167
$^{36}\text{Cl}$	$3,08 \cdot 10^5$ лет	0,714
$^{40}\text{K}$	$1,28 \cdot 10^9$ лет	1,311
$^{45}\text{Ca}$	165 дн.	0,252
$^{65}\text{Ni}$	92 г.	0,067
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	27,7 лет/64 ч.	0,546/2,270
$^{147}\text{Pm}$	2,62 г.	0,224
$^{204}\text{Tm}$	3,81 г.	0,766

электронной оболочки. Искажение, вносимое в спектр полем атома, особенно существенно в начале спектра, т. е. для бета-частиц, имеющих малую энергию. При этом центр тяжести энергетического спектра смещается в сторону малых энергий для электронов и больших энергий для позитронов. Это смещение тем больше, чем больше заряд ядра.

## Конверсионные электроны

Как было отмечено выше, энергетический спектр бета-излучения непрерывен, что неудобно для практических применений. В частности, возникают сложности при калибровке сцинтилляционных детекторов электронов. Для калибровки наиболее подходящим является источник, который испускает электроны с одной и той же энергией. Для этих целей можно использовать процесс в ядрах, называемый внутренней конверсией, в результате которого происходит испускание конверсионных моноэнергетических электронов.

Эффект внутренней конверсии (IC) заключается в следующем. Переход атомного ядра из возбужденного состояния в основное состояние происходит не посредством излучения гамма-кванта, а путем передачи высвобождаемой энергии непосредственно одному из электронов этого атома [1]. Таким образом, происходит испускание конверсионного электрона, энергия которого

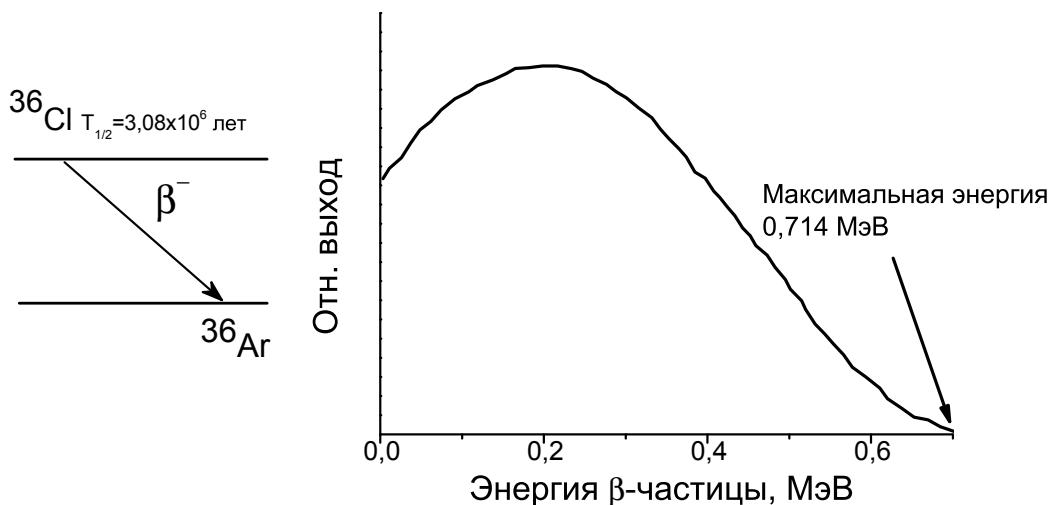


Рис. 2.1. Схема распада  $^{36}\text{Cl}$  и энергетический спектр бета-излучения [1]

определяется разностью между энергией ядерного изомерного перехода и энергией связи определенной оболочки, с которой электрон был испущен (соответственно различают  $K$ -,  $L$ -,  $M$ - и др. электроны). Небольшая доля энергии при этом передается самому атому в результате эффекта отдачи. Процесс девозбуждения ядра с испусканием конверсионного электрона может также сопровождаться и испусканием сопутствующего гамма-излучения. Таким образом, энергия возбужденного ядра  $E_{ex}$  непосредственно передается на одну из электронных оболочек атома, соответственно, энергия конверсионного электрона составляет:

$$E_{e^-} = E_{ex} - E_b, \quad (2.5)$$

где  $E_b$  – энергия связи электрона на данной оболочке.

Отметим, что испускаемый конверсионный электрон не является бета-частицей, так как в результате внутренней конверсии не происходит изменения заряда атомного ядра. Спектр испущенных конверсионных электронов всегда дискретен (энергия связана с определенной электронной оболочкой атома), в то время как спектр электронов бета-распада, как было указано выше, является непрерывным.

На рис. 2.2 приведен характерный энергетический спектр конверсионных электронов. В спектре может наблюдаться несколько максимумов, соответствующих электронам, вылетающим из различных атомных оболочек. Энергетические спектры различных элементов могут иметь достаточно сложный вид. Это связано как с количеством электронных оболочек атома, так и с сопутствующим бета- и гамма-излучением. На рис. 2.3 приведен спектр конверсионных электронов изотопа  $^{137}\text{Cs}$ . В 94,4 % случаев распад происходит с промежуточным образованием ядерного изомера бария-137  $^{137m}\text{Ba}$  с

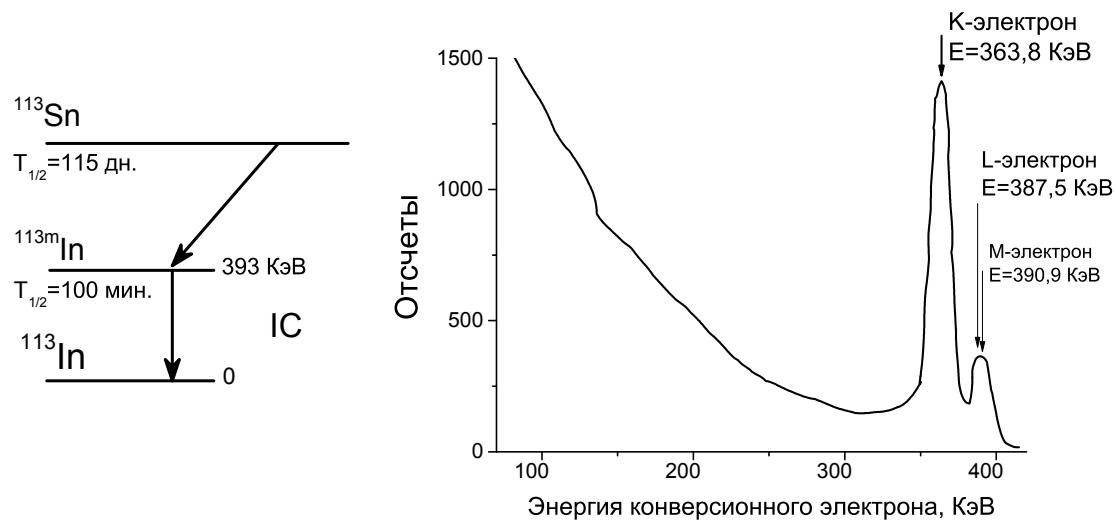


Рис. 2.2. Схема распада  $^{113}\text{Sn}$  и энергетический спектр конверсионных электронов, измеренный полупроводниковым детектором [3]

периодом полураспада 2,55 мин, который в свою очередь переходит в основное состояние с испусканием гамма-кванта с энергией 662 КэВ или конверсионного электрона с энергией 662 КэВ, уменьшенной на величину энергии связи электрона. Чтобы уменьшить вклад гамма-излучения в энергетический спектр, использовался тонкий сцинтилляционный кристалл  $\text{CaF}_2\text{-Eu}$  толщиной 1 мм, таким образом гамма-излучение практически не поглощается сцинтиллятором, но тем не менее происходит поглощение бета-частиц и конверсионных электронов. Помимо максимума с энергией 624 КэВ, соответствующего энергии электронов  $K$ -оболочки, в спектре наблюдается широкий континuum, связанный с сопутствующим бета-излучением.

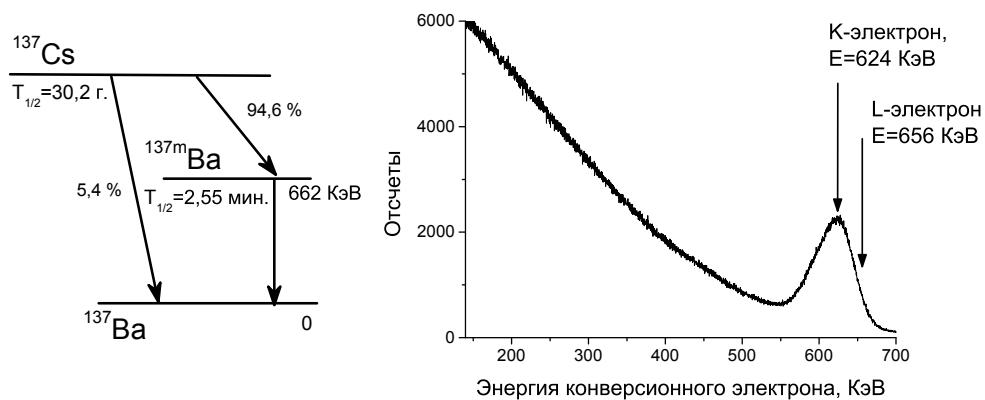


Рис. 2.3. Схема распада  $^{137}\text{Cs}$  и энергетический спектр конверсионных электронов и бета-излучения, измеренный сцинтилляционным детектором  $\text{CaF}_2\text{-Eu}$

Таблица 2.2  
Основные источники конверсионных электронов [1; 2]

Изотоп	Период полураспада исходного изотопа	Тип распада	Продукт распада	Энергия перехода в продукте, распада, КэВ	Энергия конверсионного электрона, КэВ
$^{109}\text{Cd}$	453 дн.	EC <sup>a</sup>	$^{109m}\text{Ag}$	88	62 84
$^{113}\text{Sn}$	115 дн.	EC	$^{113m}\text{In}$	393	364 388
$^{137}\text{Cs}$	30,2 г.	$\beta^-$	$^{137m}\text{Ba}$	662	624 656
$^{139}\text{Ce}$	137 дн.	EC	$^{139m}\text{La}$	166	126 159
$^{207}\text{Bi}$	38 лет	EC	$^{207m}\text{Pb}$	570 1064	482 554 976 1048

<sup>a</sup>Электронный захват

## Оже-электроны

Эффект Оже во многом схож с эффектом внутренней конверсии. В ходе процессов, описанных выше, например, электронного захвата в полностью заполненной электронной оболочке атома, может образоваться вакансия. Такое состояние неустойчиво и электронная подсистема стремится минимизировать энергию за счет заполнения вакансии электроном с одного из вышележащих электронных состояний. Энергия, выделяющаяся при переходе электрона в состояние с меньшей энергией, может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, либо передана третьему электрону, который вынужденно покидает атом. Первый процесс более вероятен при энергии связи электрона, превышающей 1 КэВ, второй – для легких атомов с энергией связи электрона, не превышающей 1 КэВ. Второй процесс называют «эффектом Оже», а высвобождающийся при этом электрон, которому был передан избыток энергии, – Оже-электрон. Энергия Оже-электрона, также как энергия конверсионного электрона, не зависит от возбуждающего излучения, а определяется структурой энергетических уровней атома.

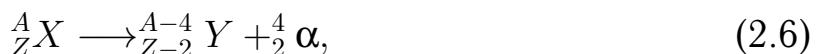
Таким образом, энергетический спектр Оже-электронов является дискретным с группами полос, связанных с различными начальными и конечными состояниями. Энергия Оже-электронов существенно ниже, чем энергия бета-частиц или конверсионных электронов, так как эффект Оже

более вероятен в легких веществах с низкой энергией связи электрона. Обычно Оже-электроны, энергия которых не превышает нескольких КэВ, легко поглощаются внутри самого источника или его окружением.

## 2.3. Тяжелые заряженные частицы

### Альфа-частицы

Тяжелые ядра энергетически неустойчивы к спонтанному испусканию альфа-частиц (ядро атома гелия  ${}^4\text{He}$ ). Вероятность распада определяется вероятностью проникновения альфа-частицы через кулоновский барьер в ядре. Мы не будем подробно останавливаться на этом эффекте, так как он описан во многих учебниках по ядерной физике. Период полураспада источников альфа-частиц варьируется от нескольких дней до тысяч лет. Процесс распада можно схематически описать следующим образом:



где  $X$  и  $Y$ , соответственно, начальный и конечный продукты распада.

Альфа-частицы, образованные при распаде ядра,monoэнергетичны и имеют начальную кинетическую энергию в диапазоне 1,8–15 МэВ. При движении альфа-частицы в веществе она очень быстро теряет энергию, поэтому поглощается обычным листом бумаги или даже слоем воздуха.

В табл. 2.3 приведены характеристики основных радиоизотопов, которые являются источниками альфа-частиц. Энергия альфа-частиц от большинства источников альфа излучения лежит в интервале от 3 до 6 МэВ. Отметим, что существует взаимосвязь между энергией альфа-частицы и периодом полураспада источника – чем выше энергия частицы, тем меньше период полураспада.

Период полураспада изотопов, испускающих альфа-частицы с энергией выше 6,5 МэВ, составляет несколько дней, поэтому они имеют достаточно ограниченную сферу применения. С другой стороны, если энергия альфа-частицы ниже 4 МэВ, то вероятность ее вылета из ядра (преодоление Кулоновского барьера) довольно мала, соответственно, время жизни такого изотопа значительно дольше. Активность долгоживущих изотопов также существенно ниже.

Наиболее используемыми калибровочными источниками альфа-частиц являются  ${}^{241}\text{Am}$  и  ${}^{239}\text{Pu}$ . Так,  ${}^{241}\text{Am}$  активно используется для калибровки полупроводниковых детекторов. Как было отмечено, альфа-частица быстро теряет энергию в материале, поэтому источники альфа-излучения изготавливаются в виде тонкого слоя, покрытого металлической фольгой или другим материалом для защиты источника.

Таблица 2.3  
Основные источники альфа-частиц [1]

Изотоп	Период полураспада	Кинетическая энергия альфа-частиц, МэВ	Доля в процентах
$^{148}\text{Gd}$	93 г.	3,18	100
$^{232}\text{Th}$	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	4,012	77
		3,953	23
$^{238}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$ лет	4,196	77
		4,149	23
$^{235}\text{U}$	$7,1 \cdot 10^8$ лет	4,598	4,6
		4,401	56
		4,374	6
		4,365	12
		4,219	6
$^{236}\text{U}$	$2,4 \cdot 10^9$ лет	4,494	74
		4,445	26
$^{230}\text{Th}$	$7,7 \cdot 10^4$ лет	4,688	76,3
		4,62	23,4
$^{234}\text{U}$	$2,5 \cdot 10^5$ лет	4,77	72
		4,72	28
$^{239}\text{U}$	$2,4 \cdot 10^4$ лет	5,155	73,3
		5,143	15,1
		5,105	11,5
$^{240}\text{U}$	$6,5 \cdot 10^3$ лет	5,168	76
		5,124	24
$^{210}\text{Po}$	133 дн.	5,305	99+
$^{241}\text{Am}$	433 г.	5,486	85,2
		5,443	12,8
$^{238}\text{Pu}$	88 лет	5,499	71,1
		5,457	28,8
$^{242}\text{Cm}$	163 дн.	6,113	74
		6,07	26
$^{253}\text{Es}$	20,5 дн.	6,633	90
		6,592	6,6

## 2.4. Источники электромагнитного излучения

### Гамма-излучение, сопутствующее бета-распаду

Гамма-излучение испускается из возбужденного ядра при его переходе в состояния с более низкой энергией или в основное состояние. В большинстве применяемых лабораторных источниках возбужденные состояния образуются при распаде исходного изотопа. На рис. 2.4 приведены схемы распада двух наиболее используемых источников гамма-излучения –  $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . В обоих изотопах бета-распад приводит к заселению возбужденного состояния в дочернем ядре. Время жизни ядра в возбужденном состоянии значительно меньше времени жизни исходного изотопа. Процесс девозбуждения происходит с испусканием гамма-кванта с энергией равной разнице между энергиями основного и возбужденного состояний дочернего ядра. Таким образом, энергетический спектр гамма-излучения будет иметь дискретную структуру и характеризует энергетическую структуру дочернего ядра, в то время как интенсивность излучения определяется периодом полураспада родительского ядра. Интенсивность гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  уменьшается в соответствии с распадом  $^{60}\text{Co}$  (период полураспада 5,26 лет), но энергетический спектр (полосы 1,33 МэВ и 1,17 МэВ) характеризует структуру ядра  $^{60}\text{Ni}$ . По вероятностям переходов в схеме распада можно оценить количество распадов с испусканием гамма-квантов в родительском ядре. Дискретность энергетического спектра гамма-излучения позволяет использовать ряд изотопов в качестве калибровочных источников. Перечень таких источников приведен в табл. 2.4.

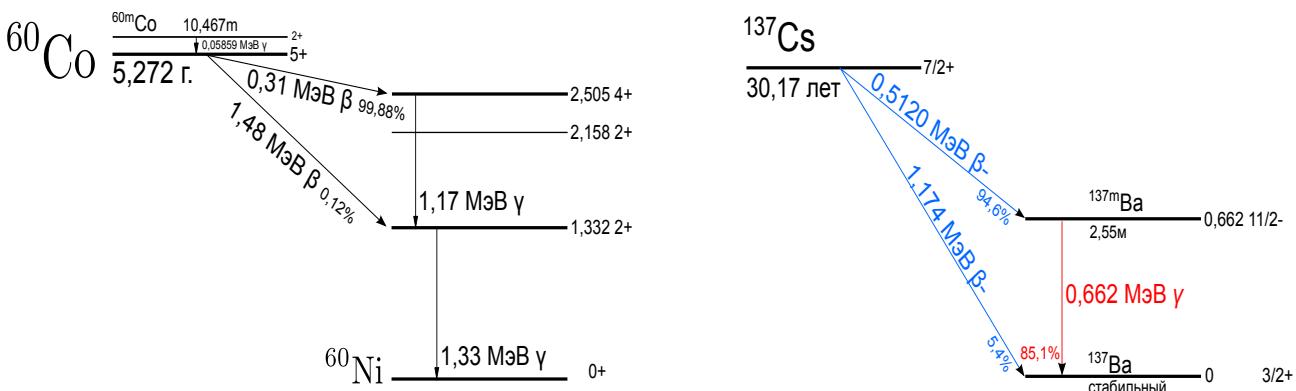


Рис. 2.4. Схемы распада калибровочных гамма-источников  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$

Энергия гамма-излучения широко применяемых гамма-источников не превышает 2,8 МэВ. При помощи изотопа  $^{56}\text{Co}$  можно получить гамма-кванты с энергией до 3,55 МэВ, однако период полураспада данного материала составляет всего 77 дн., что ограничивает широкое применение данного изотопа. Для калибровки детекторов с большими энергиями применяется изотоп  $^{16}\text{Ni}$ , с энергией гамма-излучения 6,13 и 7,11 МэВ,

которое излучается при  $\beta^-$ -распаде до  $^{16}\text{O}$ , но время жизни  $^{16}\text{Ni}$  составляет всего 7 с. Такие изотопы производятся только в реакторах или ускорителях.

Радиоактивность лабораторных калибровочных источников гамма-излучения невелика. Обычно активность изотопа не превышает нескольких микрокюри (около  $10^5$  Бк). Изотоп для лабораторного источника зачастую представляет собой порошок или тонкую пленку, нанесенную на пластиковый диск или стержень. В зависимости от энергии гамма-излучения такой источник помещается в специальный свинцовый контейнер определенной толщины.

## Аннигиляционное излучение

Когда происходит  $\beta^+$ -распад родительского ядра, то выделяется дополнительное электромагнитное излучение. Оно связано с позитроном, выделяющимся в таком распаде. После испускания позитрон теряет свою кинетическую энергию уже в нескольких миллиметрах вещества, когда позитрон потеряет почти всю свою энергию, он может аннигилировать с электронами вещества-поглотителя. В результате аннигиляции выделяется два фотона, направленные в противоположных направлениях, с энергией 511 КэВ. Такой процесс происходит, например, при использовании калибровочного источника  $^{22}\text{Na}$ , в энергетическом спектре которого имеется как полоса 511 КэВ, связанная с аннигиляцией электрона и позитрона, так и полоса 1,274 МэВ, связанная с распадом дочернего ядра  $^{22m}\text{Ne}$ .

## Тормозное излучение

Когда быстрые электроны взаимодействуют с веществом, часть их энергии переходит в электромагнитное излучение в форме тормозного излучения (*Bremsstrahlung*). Тормозное излучение испускается заряженной частицей при ее рассеянии в электрическом поле. Вклад тормозного излучения увеличивается с ростом энергии электронов и увеличением атомного числа поглощающего материала. Данный эффект используется, например в рентгеновских трубках, где электроны, испущенные из катода, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом (рентгеновские лучи не испускаются, так как ускорение слишком мало) и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение. При этом за счет тормозного излучения происходит генерация излучения рентгеновского диапазона, и одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. Пустые места в оболочках занимают другие электроны атома. При этом испускается рентгеновское излучение с характерным для материала анода спектром энергий.

Таблица 2.4

## Основные источники гамма-излучения

Изотоп	$T_{1/2}$	E, КэВ	I(%)
$^{22}\text{Na}$	2,6 г.	1274,5	99,95
$^{40}\text{K}$	$1,23 \cdot 10^9$ лет	1460	10,72
$^{60}\text{Co}$	5,27 лет	1173 1332	99,88 99,98
$^{133}\text{Ba}$	10,5 лет	31 <sup>a</sup> 81 302 356	64,5 34 18 62
$^{137}\text{Cs}$	30,2 г.	32 <sup>b</sup> 662	5,64 85,3
$^{226}\text{Ra}$ <sup>c</sup>	1600 лет	186	3,59
$^{214}\text{Pb}$ <sup>c</sup>	26,8 мин	242 295 352	16 42 80
$^{214}\text{Bi}$ <sup>c</sup>	19,9 мин	609 768 934 1120 1238 1378 1509 1730 1765 1847 2204	100 10,9 6,93 32,72 12,94 8,87 4,78 6,29 34,23 4,52 10,77
$^{208}\text{Tl}$ <sup>d</sup>	3 мин	511 583 2615	22,6 84,5 99
$^{212}\text{Pb}$ <sup>d</sup>	10,6 ч	239	43,3
$^{228}\text{Ac}$ <sup>d</sup>	6,15 ч	338 911 969	11,3 25,8 15,8
$^{241}\text{Am}$	432 г.	59,5	36

<sup>a</sup>Характеристическое  $K_\alpha$  излучение  $^{133}\text{Cs}$ .<sup>b</sup>Характеристическое  $K_\alpha$  излучение  $^{137}\text{Ba}$ .<sup>c</sup>Энергии элемента  $^{226}\text{Ra}$  и его продукты распада в равновесии.<sup>d</sup>Энергии продуктов распада  $^{232}\text{Th}$  в равновесии.

Для моноэнергетических электронов, которые теряют энергию в веществе, спектр тормозного излучения представляет собой континуум с энергиями фотонов вплоть до энергии электрона. Помимо тормозного излучения, при прохождении быстрых электронов сквозь поглотитель наблюдается характеристическое излучение (см. след. раздел, рис. 2.5). Поэтому в спектрах излучения рентгеновских трубок или других источников тормозного излучения помимо широкого континуума, связанного с тормозным излучением, наблюдается ряд линий характеристического излучения.

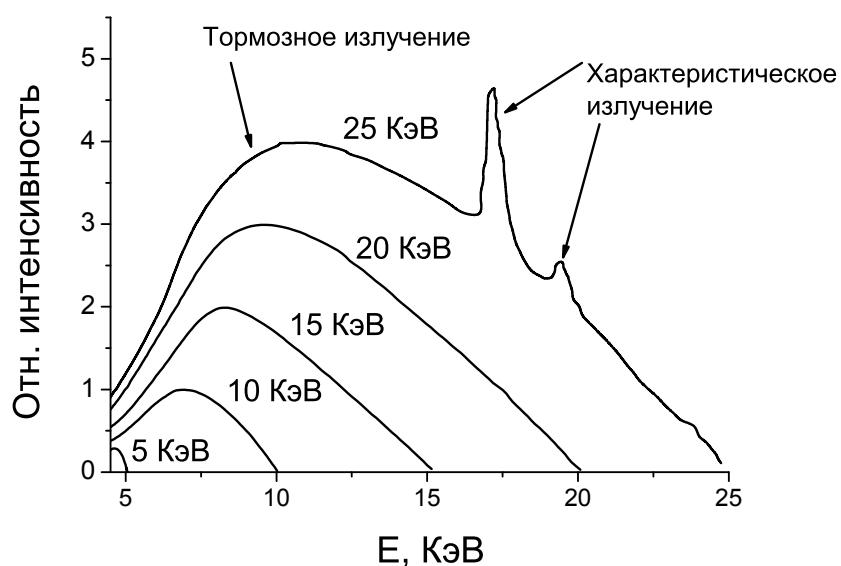


Рис. 2.5. Спектр рентгеновского излучения при различных энергиях электронов. Две линии в спектре связаны с характеристическим излучением  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  молибденовой мишени

## Характеристическое излучение

Когда орбитальные электроны в атоме вырываются из своих оболочек при каком-либо возбуждении, атом может находиться в возбужденном состоянии только малый промежуток времени. В атоме начинает происходить перестройка электронов, так что энергия системы понижается. Высвобожденная при переходе атома из возбужденного в основное состояние энергия имеет форму характеристического рентгеновского фотона, энергия которого соответствует разнице между возбужденным и основным состоянием атома. Например, в случае если вакансия образуется в  $K$ -оболочке атома, то испускается характеристическое  $K$ -излучение, когда вакансия в этой оболочке будет заполнена электроном. Энергия испускаемого  $K_{\alpha}$ -фотона равна разнице в энергиях связи между  $K$ - и  $L$ -оболочками, в случае если вакансия заполняется электроном с  $L$  оболочки. Если заполнение происходит с  $M$ -оболочки, то испускается  $K_{\beta}$ -фотон с чуть большей энергией 2.5. При

заполнении вакансии свободным или несвязанным электроном выделяется фотон с максимальной энергией в  $K$ -серии энергии или энергией связи  $K$ -оболочки. Вакансии, образующиеся на других оболочках, заполняются с испусканием  $L$ -,  $M$ -, ... серий характеристического излучения.

Так как энергия фотонов в  $L$ - и  $M$ -сериях меньше чем у фотонов  $K$ -серии, то для практических целей используются в основном последние. Их энергия растет с увеличением атомного номера элемента, например, она составляет 1 КэВ для атома натрия с  $Z=11$ , 10 КэВ для атома галлия с  $Z=31$  и 100 КэВ для радия с  $Z=88$ . Для сравнения, энергия фотонов  $L$ -серии не превышает 1 КэВ в элементах с атомным номером до 31 и 10 КэВ для  $Z=74$ . Английский физик Генри Мозли в 1913 г. установил закон, названный его именем, связывающий частоты линий рентгеновского спектра  $\nu$  с атомным номером  $Z$  испускающего их элемента:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.7)$$

где  $R$  – постоянная Ридберга,  $n$  – главное квантовое число,  $\sigma$  – постоянная, учитывающая экранирующую роль окружающих ядра электронов. Чем дальше электрон от ядра, тем  $\sigma$  больше. Главные квантовые числа уровней  $n$  и  $k$ , между которыми осуществляется переход, при этом  $n=1, 2, 3 \dots, k = n + 1$ . Для линии  $K_{\alpha}$  –  $n = 1, k = 2$ . Наблюдается отклонение от закона Мозли для переходных групп элементов, связанные с изменением порядка заполнения внешних электронных оболочек, а также для тяжелых атомов в результате релятивистских эффектов.

Отметим, что характеристическое излучение и испускание Оже-электронов являются конкурирующими процессами в возбужденном атоме. Поэтому вводится понятие «выход флуоресценции», которое определяется долей испущенных возбужденным атомом фотонов.

Рассмотрим различные процессы, приводящие к возбуждению данного вида излучения. Характеристическое излучение может испускаться в результате процессов радиоактивного распада.

В процессе электронного захвата заряд ядра уменьшается на одну единицу в результате захвата орбитального электрона. Наибольшей является вероятность захвата электрона с  $K$ -оболочки. Таким образом, атом сохраняет количество орбитальных электронов, но на нижних электронных оболочках образуется вакансия. При заполнении вакансии происходит испускание рентгеновского излучения. В процессе распада может происходить заселение как возбужденного, так и основного состояний продуктов распада, соответственно, характеристическое рентгеновское излучение может сопровождаться гамма-излучением.

Другой процесс, приводящий к испусканию квантов характеристического излучения, – внутренняя конверсия. Выше уже отмечалось, что в результате

внутренней конверсии орбитальный электрон вылетает из атома с образованием вакансии. Чаще всего вакансия образуется в  $K$ -орбитали, поэтому результатом внутренней конверсии является испускание характеристического излучения  $K$ -серии. Так как процессы испускания гамма-квантов при девозбуждении ядра чаще всего являются конкурирующими с процессами внутренней конверсией, то наблюдается испускание гамма-квантов совместно с характеристическим излучением. Например, при распаде  $^{137}\text{Cs}$  (рис. 2.4) помимо гамма-квантов с энергией 662 КэВ регистрируется характеристическое рентгеновское излучение  $K_{\alpha}$  с энергией 32 КэВ, связанное с девозбуждением ядра  $^{137}\text{Ba}$ .

Наиболее часто используемым лабораторным изотопом с малой энергией является изотоп  $^{55}\text{Fe}$  с энергией  $K_{\alpha}$  характеристического излучения равной 5,9 КэВ. Этот изотоп имеет достаточно большой флуоресцентный выход (0,28), что обуславливает его применение для калибровки полупроводниковых детекторов и измерении непропорциональности сцинтиляторов. Период полураспада данного изотопа составляет 2,6 года. Наиболее долгоживущим изотопом с низкоэнергетическим характеристическим излучением является  $^{41}\text{Ca}$  – период полураспада 80 000 лет. Данный изотоп имеет космическое происхождение и образуется при нейтронной активации  $^{40}\text{Ca}$ . Также этот изотоп образуется в атмосфере в случае сильного потока космических нейтронов от Солнца в сторону Земли. Данный изотоп распадается до  $^{41}\text{K}$ , по количеству которого можно судить об активности Солнца.

Другой механизм возбуждения характеристического излучения – возбуждение внешним излучением. Схематически этот процесс представлен на рис. 2.6. Излучение от внешнего источника (поток альфа-частиц или электронов, рентгеновское излучение) попадает в мишень, что приводит к образованию ионизованных возбужденных атомов в веществе мишени (данные механизмы будут рассмотрены в следующей главе). Далее происходят процессы девозбуждения в мишени с испусканием характеристического излучения. Таким образом, мишень становится источником рентгеновского излучения.

Энергия характеристического излучения зависит от вещества, из которого изготовлена мишень. Вещества с низким атомным номером испускают фотоны с меньшей энергией, чем материалы с большими  $Z$ . Очевидно, что энергия частиц возбуждающего излучения должна быть выше, чем максимальная энергия фотонов, вылетающих из мишени, чтобы перевести атомы вещества мишени в возбужденное состояние.

Если возбуждение осуществляется излучением от рентгеновской трубки, то наблюдается явление рентгеновской флуоресценции. Так как энергии линий характеристического излучения мишени зависят от ее природы и являются уникальными для каждого вещества, это используется в электронно-лучевом микрозонде, где анализируемое вещество облучается электронами.

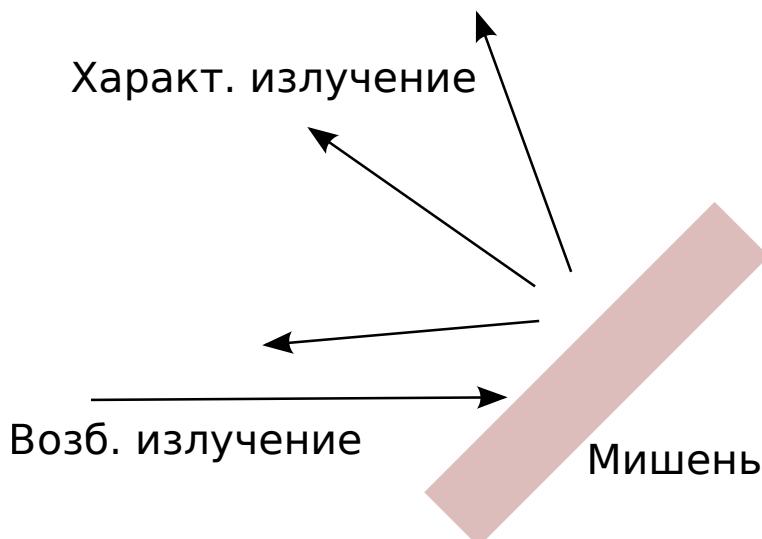


Рис. 2.6. Основной способ возбуждения характеристического излучения с использованием мишени, сделанной из определенного материала. Возбуждающим излучением могут быть альфа-частицы, электроны, рентгеновское излучение

При этом атомы ионизируются и излучают характеристическое рентгеновское излучение. Вместо электронов может использоваться рентгеновское излучение. Этот аналитический метод называется рентгенофлуоресцентным анализом [4].

Еще один вид электромагнитного ионизирующего излучения – синхротронное излучение, возникает вследствие движения электронов по круговым орбитам. В данном учебном пособии мы не будем рассматривать данный тип излучения, но можем порекомендовать учебник с подробным рассмотрением процессов, приводящих к испусканию синхротронного излучения [5]. Синхротронное излучение также широко используется для исследования процессов, протекающих в сцинтилляторах. Об этом будет сказано ниже.

## Контрольные вопросы

1. Энергетические спектры ионизирующего излучения можно разделить на два типа. В спектрах первого типа выделяется один или более энергетических полос (дискретный спектр), во втором типе спектров наблюдается широкое распределение по энергиям (континуум). К какому типу относится энергетический спектр каждого из перечисленных ниже источников ионизирующего излучения? Если к первому, то рядом с названием источника нужно написать «дискретный», если ко второму, то «континуум»:
  - a) альфа-частицы;
  - b) бета-частицы;
  - c) гамма-излучение;

- d) тормозное излучение;  
e) конверсионные электроны;  
f) характеристическое излучение;  
g) Оже-электроны;  
h) аннигиляционное излучение.
2. Энергия каких частиц выше:
- конверсионных электронов в  $L$ - или  $M$ -оболочки;
  - фотонов характеристического излучения  $K_{\alpha}$  или  $K_{\beta}$ .
3. Рассчитайте наименьшую длину волны рентгеновского излучения от рентгеновской трубки, управляемой напряжениями в 40 и 60 кВ.
4. Рассчитайте энергию связи электрона  $K$ - и  $L$ -оболочек в атоме  $^{137}\text{Cs}$ .
5. Рассчитайте постоянную распада беспримесного трития ( $^3\text{H}$ ) с периодом полураспада 12,26 лет.
6. У некоторого легкого элемента длины волн  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -линий равны 275 пм и 251 пм, соответственно. Какой это элемент?

### **Литература**

- Knoll G.G. Radiation detection and measurements and 3rd ed. — N.Y. : Wiley, 2000. — 860 p.
- [Electronic resource] / NNDC Brookhaven National Laboratory. Chart of Nuclides. — 2014. — URL: <http://www.nndc.bnl.gov/chart/>.
- [Electronic resource] / Ortec. Application note. — 2011. — URL: <http://goo.gl/t0P7uQ>.
- Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1 / П. Голдстейн, Д. Ньюбари, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фьори. — М. : Мир, 1984. — 304 с.
- Михайлин В. В. Синхротронное излучение в спектроскопии. — М. : МГУ, 2011. — 160 с.

# Глава III

## Основные процессы в сцинтилляторах.

### Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом

В данной главе будут рассмотрены основные физические процессы, протекающие в веществе при поглощении частиц ионизирующего излучения, от взаимодействия различных типов ионизирующего излучения (альфа-, бета- и гамма-частицы) с веществом, процессов образования «горячих» электронов и дырок до их релаксации и люминесценции.

Сцинтилляционный процесс начинается в кристалле с момента поглощения частицы ионизирующего излучения. Эта частица вызывает изменения в основной кристаллической решетке и практически не затрагивает примесные центры. Если частица заряжена, то она передает энергию электронам кристалла посредством кулоновского взаимодействия. Это происходит до того момента, пока частица полностью не потеряет всю свою энергию. В случае поглощения гамма-частицы, энергия теряется в процессах рассеяния на электронах, рождении электрона, что приводит к частичному или полному поглощению частицы. Следующим этапом является образование быстрых электронов, которые далее возбуждают решетку с образованием электронов и дырок. Таким образом, возбуждение переносится на центры свечения, а заключительным этапом сцинтилляционного процесса является короткая вспышка света, сцинтилляция.

В сцинтилляционном процессе выделяют три основные стадии [1; 2]. Схематически их можно изобразить представленной диаграммой (рис. 3.1) [3; 4]. Первым этапом сцинтилляционного процесса является конверсионный процесс, в котором энергия падающего излучения или частиц преобразуется в большое количество электрон-дырочных пар. Этот процесс состоит из взаимодействия излучения с веществом кристалла, образования, релаксации и последующей термализации электронов и дырок. Вторым этапом является образование дефектов и процессы переноса энергии от электрон-дырочных пар на центры свечения. Третьим этапом является девозбуждение центра свечения, т. е. собственно люминесценция сцинтиллятора. Рассмотрим данные процессы более подробно.

Начальным этапом в рассмотрении сцинтилляционного процесса является взаимодействие частицы ионизирующего излучения со сцинтиллятором. Происходит процесс поглощения энергии ионизирующей частицы веществом сцинтилляционного материала. Далее мы подробнее рассмотрим процессы взаимодействия с веществом тяжелых заряженных частиц, быстрых

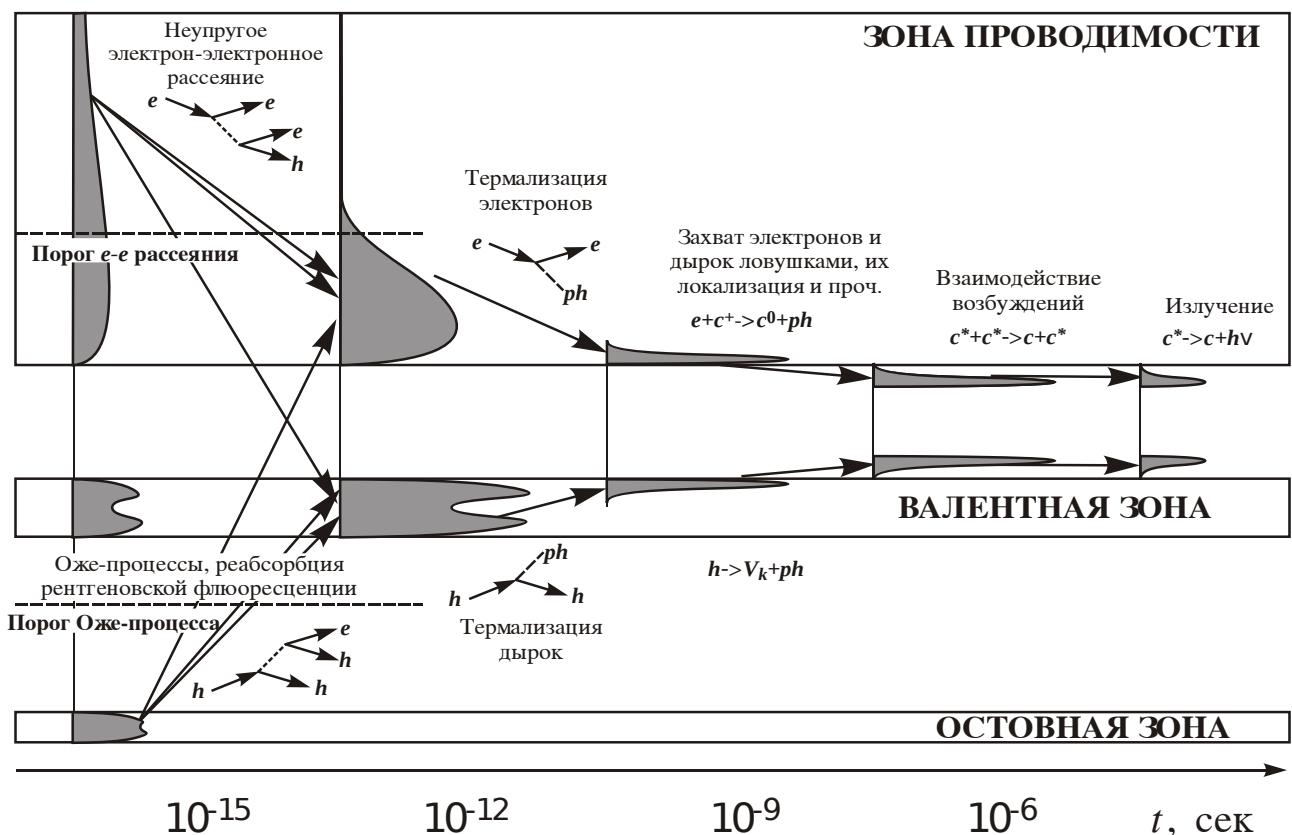


Рис. 3.1. Схематическое представление сцинтилляционного процесса в неорганических материалах [4]

электронов и электромагнитного излучения. Взаимодействие нейтронов с веществом сводится к процессу взаимодействия с тяжелыми заряженными частицами.

### 3.1. Взаимодействие с тяжелыми заряженными частицами

Взаимодействие тяжелых заряженных частиц, например альфа-частиц, с веществом в основном происходит благодаря кулоновским силам, возникающими между положительно заряженными альфа-частицами и отрицательно заряженными электронами атомов вещества, которые поглощает ионизирующее излучение. Также частицы могут взаимодействовать и с ядрами, что может приводить, например, к резерфордовскому рассеянию. Однако такие процессы происходят достаточно редко и практически не влияют на работу сцинтилляционного детектора.

После попадания в вещество, альфа-частицы начинают сразу взаимодействовать со многими электронами. В зависимости от близости альфа-частицы к электрону атомных оболочек импульса от частицы может быть достаточно, чтобы увеличить энергию электрона с переходом

на вышележащую оболочку атома (*возбуждение*) или полностью удалить электрон из атома (*ионизация*). В результате передачи энергии электронам, альфа-частицы замедляются. Энергия, которая может быть передана от заряженной частицы с массой  $m$  и кинетической энергией  $E$  электрону массой  $m_0$  в одном акте столкновения (или ионизации), не превышает  $4Em_0/m$ , что составляет около  $1/500$  энергии частицы на одно ядро поглощающего вещества. Частица одновременно может взаимодействовать с множеством электронов, теряя таким образом свою скорость до полной остановки. Таким образом, заряженные частицы характеризуются определенной длиной пробега в данном материале. Эта длина представляет собой расстояние, дальше которого частицы не проникают.

Взаимодействие частиц с электронами приводит к созданию возбужденных атомов или ионных пар. Каждая ионная пара состоит из свободных электронов и соответствующего положительного иона материала-поглотителя с удаленными электронами. Ионные пары могут рекомбинировать с образованием нейтральных атомов. В случае близкого прохождения частицы электрон может приобрести достаточно большой импульс, который он сохраняет после того, как покинул свой атом, и, соответственно, кинетической энергии электрона будет достаточно, для дальнейшей ионизации вещества. Такие электроны иногда называют дельта-лучами. И они передают энергию заряженных частиц поглощающей среде.

## Тормозная способность вещества

Потери энергии высокоэнергетическими заряженными частицами при прохождении через вещество характеризуются понятием «тормозная способность вещества». Линейная тормозная способность вещества  $S$  – это отношение средней энергии  $dE$ , теряемой частицей в веществе при взаимодействии с ним на единицу длины  $dx$  ее пути:

$$S = -\frac{dE}{dx}. \quad (3.1)$$

Величина  $S$  вдоль трека частицы также иногда называется удельной потерей энергии. Для частицы с зарядом  $\zeta$  с уменьшением скорости частицы  $S$  увеличивается. В классическом случае удельные потери энергии выражаются формулой Бете – Блоха (*Bethe formula*):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 \zeta^2}{m_0 v^2} N B, \quad (3.2)$$

где

$$B = Z \left[ \ln \frac{2m_0v^2}{I} - \ln(1 - \beta) - \beta^2 \right].$$

В этих формулах  $\beta = v/c$ ,  $v$  и  $\zeta e$  – скорость и заряд частицы, попадающей в вещество,  $N$  – плотность электронов в поглощающем веществе,  $Z$  – атомный номер поглощающего вещества,  $m_0$  – масса покоя электрона,  $e$  – заряд электрона. Величина  $I = (13,5Z) \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}$  – средний ионизационный потенциал атомов поглощающего вещества. В нерелятивистском случае, когда  $v \ll c$ , величина параметра  $B$  определяется только первым членом. Выражение (3.2) применимо для любых типов заряженных частиц, у которых импульсы больше, чем импульсы орбитальных электронов атомов поглощающего вещества. Отметим также, что выражение (3.2) слабо зависит от энергии частицы. Поэтому в нерелятивистском случае  $dE/dx$  пропорционально  $1/v^2$ .

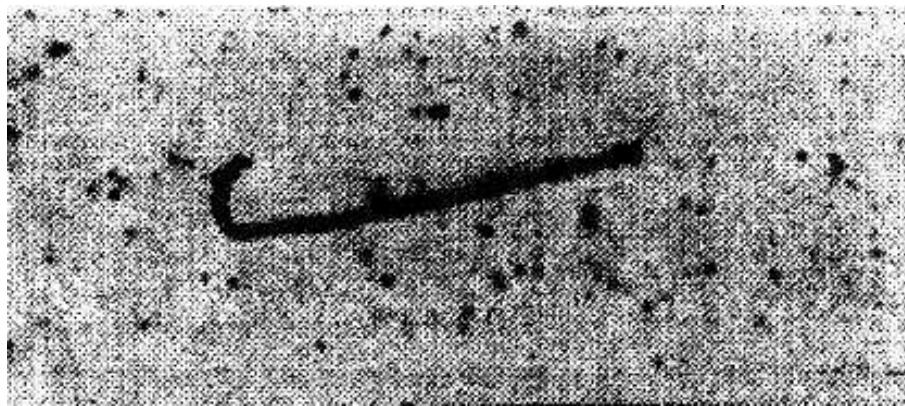


Рис. 3.2. Микрофотография треков альфа-частиц, вылетающих из урана (увеличение  $\times 2000$ ) [5]

Процесс потери энергии может быть представлен следующим образом. Поскольку время нахождения заряженной частицы в окрестности электрона увеличивается с уменьшением ее скорости, то именно в этом случае передача энергии происходит наиболее эффективно. В случае одинаковых скоростей единственным фактором, определяющим ионизационные потери, является заряд частицы. альфа-частицы, например, будут терять энергию быстрее, чем протоны с той же скоростью, но медленнее, чем ионы с большим зарядом. Для различных поглощающих материалов  $dE/dx$  зависит в основном от параметра  $NZ$ . Чем выше атомный номер и плотность вещества, тем больше будет его тормозная способность. На рис. 3.2 представлен трек альфа-частицы от урана в веществе. Формула Бете плохо применима для частиц с малыми энергиями, где необходимо учитывать обменные взаимодействия между частицами и электронами поглощающего материала.

### 3.1.1. Определение длины пробега частицы в веществе

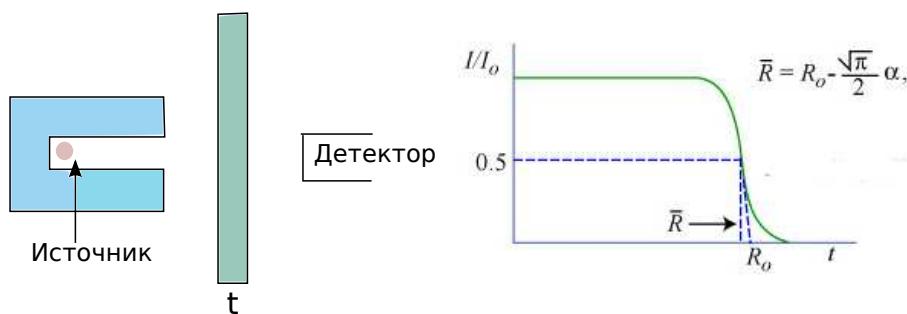


Рис. 3.3. Эксперимент по измерению коэффициента пропускания альфа-частиц.  $I$  – количество альфа-частиц, прошедших сквозь материал поглотителя толщиной  $t$ ,  $I_0$  – число частиц, попадающих на детектор в отсутствии поглотителя. На графике показаны величины среднего  $R_m$  и экстраполированного  $R_0$  пробега

Чтобы определить длину пробега частицы в веществе, используется следующий метод. На рис. 3.3 представлена схема эксперимента. Моноэнергетические альфа-частицы от контролированного источника регистрируются детектором после прохождения через поглотители различной толщины  $t$ . Зависимость отношения количества частиц, прошедших сквозь поглотитель  $I$ , к количеству частиц, попадающих на детектор в случае, если поглотитель отсутствует  $I_0$ , от толщины поглотителя  $t$  приведена на рис. 3.3. При малой толщине поглотителя альфа-частицы проходят сквозь него и их количество практически не изменяется. Однако, начиная с некоторой толщины, равной длине кратчайшего трека альфа-частицы в материале, количество альфа-частиц, попадающих на детектор, начинает уменьшаться. С увеличением толщины все меньше частиц попадает на детектор, и отношение сигналов  $I/I_0$  быстро падает до нуля. По графику на рис. 3.3 для частиц разной энергии можно построить спектр альфа-частиц в данном материале поглотителя. Спектр альфа-частиц может быть рассчитан различными способами: минимальным, средним, экстраполируемым, или максимальным пробегом. Наиболее точно спектр определяется по так называемому среднему пробегу – на графике к рис. 3.3 этот пробег обозначен  $\bar{R}$ . Величина среднего пробега определяется как толщина поглотителя, при которой только половина альфа-частиц от их количества без поглотителя попадает на детектор ( $I/I_0 = 1/2$ ).

$$\bar{R} = R_0 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha, \quad (3.3)$$

в этом выражении  $R_0$  – длина экстраполируемого пробега, которая определяется линейной экстраполяцией коэффициента пропускания ( $I/I_0$ ) до пересечения с осью абсцисс (т. е. до момента, когда пропускание равно нулю),  $\alpha$  – параметр вылета, который приблизительно равен  $\alpha \sim 0,015\bar{R}$ .

Пробег заряженных частиц данной энергии, таким образом, является индивидуальным для конкретного материала поглотителя. Эксперимент, подобный изображенному на рис. 3.3, широко используется для определения энергии альфа-частиц в случае, если с помощью используемого детектора нельзя напрямую определить энергию попавшей в детектор частицы. Однако при использовании сцинтилляторов схема на рис. 3.3 не используется, так как по сигналу от сцинтилляционного детектора можно определить энергию заряженной частицы. Зависимости средней величины пробега альфа-частиц в различных материалах приведены на рис. 3.4.

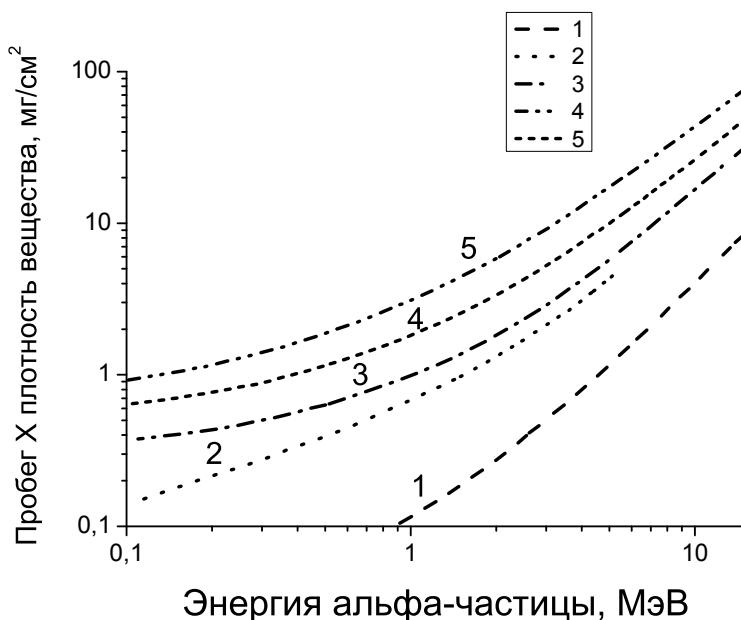


Рис. 3.4. Кривые зависимости средней величины пробега альфа-частицы в материале от ее энергии: 1 – в водороде; 2 – на воздухе; 3 – в кремнии; 4 – в германии; 5 – в золоте [6; 7]

### 3.1.2. Взаимодействие с быстрыми электронами

По сравнению с тяжелыми заряженными частицами пробег электронов в веществе-поглотителе больше. Характерные треки электронов в веществе поглотителе представлены на рис. 3.5. На рисунке видно, что треки представляют различные кривые линии в отличие от треков альфа-частиц. Такие отклонения от прямой траектории связаны с тем, что орбитальные электроны атомов вещества поглотителя сильнее взаимодействуют с быстрыми электронами, более того, могут происходить взаимодействия между электронами и ядрами. Все эти процессы приводят к тому, что траектория движения электрона быстро отклоняется от прямой.

Формула Бете для удельной потери энергии быстрым электроном при ионизации и возбуждении вещества поглотителя в результате ударного

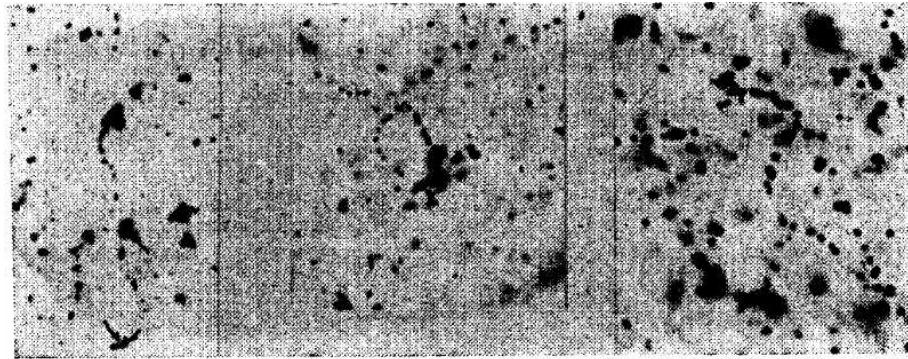


Рис. 3.5. Треки электронов, выбиваемых рентгеновским облучением 200 кВ [5] (увеличение  $\times 2200$ )

взаимодействия:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{col} = \frac{2\pi e^4 NZ}{m_0 v^2} \left( \ln \frac{m_0 v^2 E}{2I^2(1 - \beta^2)} - \ln(2)(2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) + (1 - \beta^2) + \frac{1}{8}(1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \right), \quad (3.4)$$

в этом выражении используются такие же обозначения, что и в формуле (3.2).

В отличие от тяжелых заряженных частиц электрон может терять энергию не только в кулоновском взаимодействии, но и в излучательных процессах. Такими процессами являются тормозное и электромагнитное излучения. В классическом приближении заряженная частица, движущаяся с ускорением, должна излучать энергию, и то, что траектория движения электрона отклоняется от прямой, как раз свидетельствует о таком ускорении. Удельные потери энергии электроном в излучательном процессе выражаются следующим образом:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{rad} = \frac{NEZ(Z+1)e^4}{137m_0^2c^4} \left( 4 \ln \frac{2E}{m_0 c^2} - \frac{4}{3} \right). \quad (3.5)$$

Наличие в знаменателе параметра  $m_0^2$  приводит к тому, что тормозное излучение наблюдается только при поглощении электронов веществом, а в случае поглощения тяжелых заряженных частиц тормозного излучения не наблюдается. Также из выражения (3.5) очевидно, что наибольший вклад излучательные процессы будут давать в случае поглощения веществом электронов с высокой энергией  $E$  или, если материал поглотителя имеет высокий атомный номер. В случае использования обычных источников электронов средняя энергия тормозного фотона является довольно низкой (см. рис. 2.5) и поэтому, как правило, этот фотон поглощается вблизи области

своего испускания. Однако образование фотонов тормозного излучения может влиять на отклик сцинтиляционного детектора в области малых энергий. Общие линейные потери энергии для электронов в веществе являются суммой потерь в результате испускания и столкновений:

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{col} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{rad}. \quad (3.6)$$

Отношение удельных потерь энергии в первом приближении можно записать следующим образом:

$$\frac{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{col}}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{rad}} \cong \frac{EZ}{700}, \quad (3.7)$$

в этом выражении энергия имеет размерность МэВ. Обычно энергии электронов, детектируемые сцинтилляторами не превышают нескольких МэВ, исключением является применение сцинтиляционных детекторов в физике высоких энергий. Поэтому процессы испускания фотонов тормозного излучения дают малый вклад в потери энергии при поглощении электрона веществом, и их можно принимать во внимание только при использовании детекторов с высокой плотностью.

## 3.2. Пробег «быстрых» электронов в веществе

### 3.2.1. Поглощениеmonoэнергетических электронов

Длину пробега monoэнергетических электронов в веществе можно измерить таким же способом, как и длину пробега альфа-частиц (см. рис. 3.3). Даже при малой толщине поглотителя происходит потеря части электронов из испускаемого источником потока. Это происходит вследствие быстрого отклонения электронов от прямой траектории в отличие от заряженных частиц (ср. рис. 3.5 и рис. 3.2). Рассеяние электрона приводит к удалению его из потока, падающего на детектор. Поэтому число обнаруженных электронов начинает сразу же уменьшаться с увеличением толщины поглотителя и постепенно падает до нуля. Наибольшую проникающую способность имеют электроны, у которых направление движения изменилось меньше всего (рис. 3.6).

Пробег электронов в веществе больше, чем пробег тяжелых заряженных частиц. Чаще всего для определения пробега электрона в веществе используется величина, называемая экстраполированной длиной пробега электрона. Она получается путем экстраполяции линейной части зависимости количе-

ства пропускаемых электронов от толщины поглотителя до пересечения с осью абсцисс (рис. 3.6).

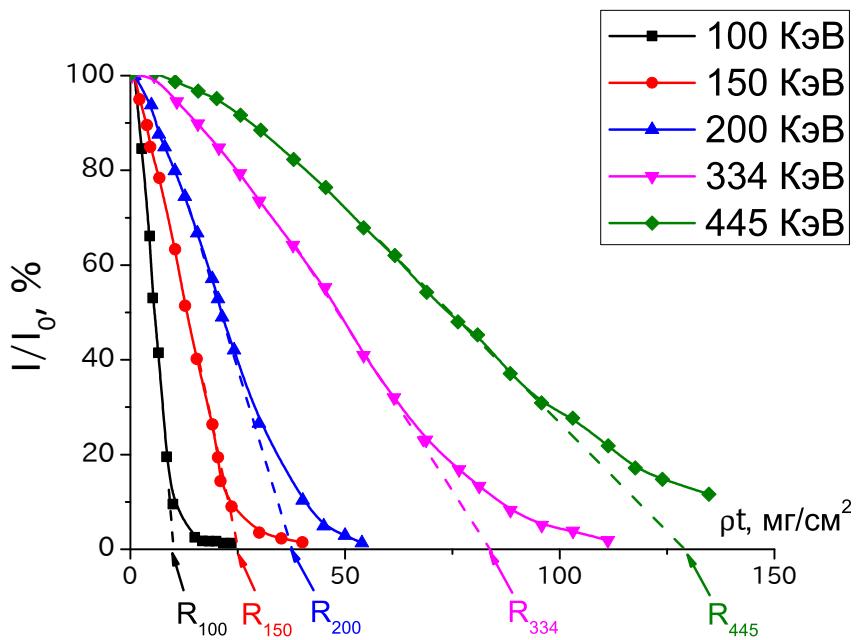


Рис. 3.6. Зависимость количества пропускаемых электронов от толщины поглотителя. На рисунке показаны зависимости для электронов различных энергий: 100, 150, 200, 334, 445 КэВ.  $R_{100}$ ;  $R_{150}$ ;  $R_{200}$ ;  $R_{334}$ ;  $R_{445}$  – экстраполированная длина пробега электрона соответствующей энергии [8]

Для частиц с одинаковыми энергиями потери электрона в веществе существенно ниже, чем потери тяжелых заряженных частиц. К примеру, пробег электрона составляет 2 мм в веществе с малой плотностью и около 1 мм в плотных материалах. На рис. 3.7 представлена зависимость длины пробега электрона от его энергии в сцинтилляционном кристалле NaI–Tl.

### 3.2.2. Поглощение бета-излучения

Кривая пропускания бета-частиц от радиоизотопного источника (рис. 3.8) отличается от кривой для моноэнергетических электронов (рис. 3.6). Различие вызвано тем, что энергия бета-частиц распределена в широком диапазоне энергий в отличие от моноэнергетических электронов. Зависимость пропускания бета-частиц веществом от толщины поглотителя имеет почти экспоненциальный характер. Это поведение можно эмпирически аппроксимировать следующим законом:

$$\frac{I}{I_0} = e^{(-nt)}, \quad (3.8)$$

где  $I$  – количество частиц, прошедших через поглотитель,  $I_0$  – количество частиц, попадающих на детектор при отсутствии поглотителя. Величина  $n$

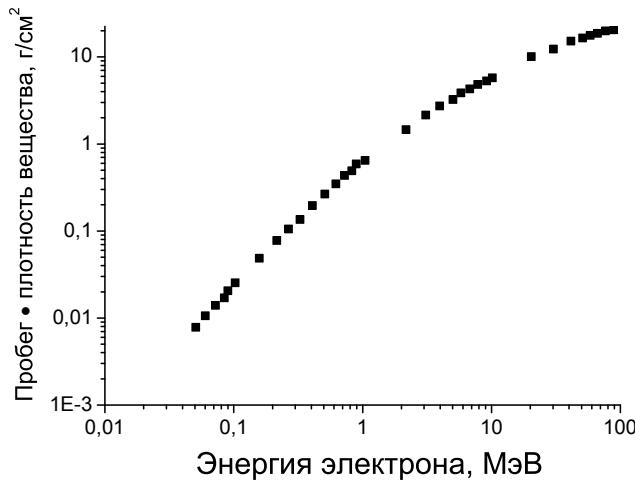


Рис. 3.7. Зависимость длины пробега электронов в кристалле NaI-Tl от их энергии [6]

тогда имеет смысл коэффициента поглощения. Заметим, что данный закон имеет лишь похожую форму на закон поглощения гамма-излучения, который будет рассмотрен ниже. Природа этих двух явлений отличается. На рис. 3.8 показана характерная кривая пропускания для бета-частиц от источника  $^{90}\text{Sr}$ .

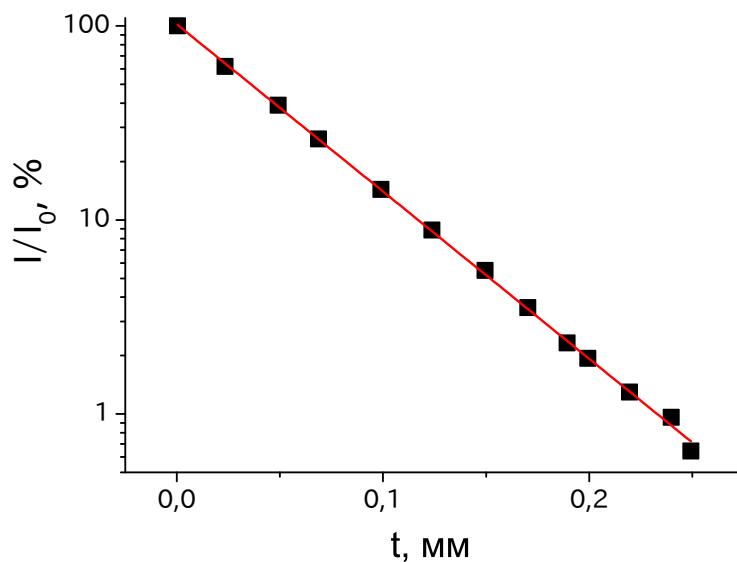


Рис. 3.8. Коэффициент пропускания для бета-частиц от источника  $^{90}\text{Sr}$  (максимальная энергия 546 КэВ) [9]

### 3.2.3. Обратное рассеяние

Рассеяние электрона на большие углы может приводить к явлению обратного рассеяния. Электрон может достаточно отклониться от своей

первоначальной траектории и вылететь из материала в направлении обратном основному потоку. Соответственно, такие электроны не теряют большую часть энергии в веществе и не оказывают большого влияния на сигнал от детектора. Также электрон может подвергнуться обратному рассеянию и во входном окне детектора. Обратное рассеяние наиболее выражено для электронов с низкой энергией или материалов с высоким атомным номером. Обратное рассеяние может также влиять на выход из радиоизотопных источников бета-частиц или конверсионных электронов. Если источник напылен на толстую подложку, электроны, испускаемые первоначально в эту подложку, в результате обратного рассеяния, могут повторно вылететь с поверхности источника.

### 3.3. Взаимодействие с гамма-излучением

Рассмотрим взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Существует три основных механизма взаимодействия при сравнительно низких энергиях частиц, попадающих в сцинтилятор ( $< 10$  МэВ): фотоэффект, Комpton-эффект и рождение пар. Все эти эффекты приводят к частичному или полному поглощению кванта ионизирующего излучения.

#### 3.3.1. Фотоэффект

В фотоэффекте происходит взаимодействие гамма-кванта в основном с электронами  $K$ - и  $L$ -оболочек, небольшой вклад в фотоэффект дают и электроны с  $M$ -оболочки, но он крайне мал. Полная энергия передается связанному электрону, и он выбивается из оболочки. Схематически этот процесс изображен на рис. 3.9, где представлен процесс фотоэффекта для кристалла NaI-Tl. Поглощенный гамма-квант взаимодействует с внутренними электронными оболочками атома йода. Наибольший вклад дают электроны с  $K$ -оболочки. Энергия фотоэлектрона выражается следующим образом:

$$E_{e^-} = h\nu - E_b. \quad (3.9)$$

В этом выражении  $E_b$  – энергия связи фотоэлектрона на орбитали, из которой он вылетел.

В результате фотоэффекта электрон вылетает из атома, таким образом атом переходит в возбужденное состояние. Электроны с более высоких оболочек «занимают» место вылетевшего электрона, процесс сопровождается характеристическим рентгеновским излучением (см. гл. 1). В большинстве случаев рентгеновские лучи поглощаются близко к орбитали из которой вылетел электрон. Однако в ряде случаев электрон может вылететь из ве-

щества, что оказывает влияние на отклик детектора. В некоторых случаях девозбуждение атома может сопровождаться вылетом Оже-электронов.

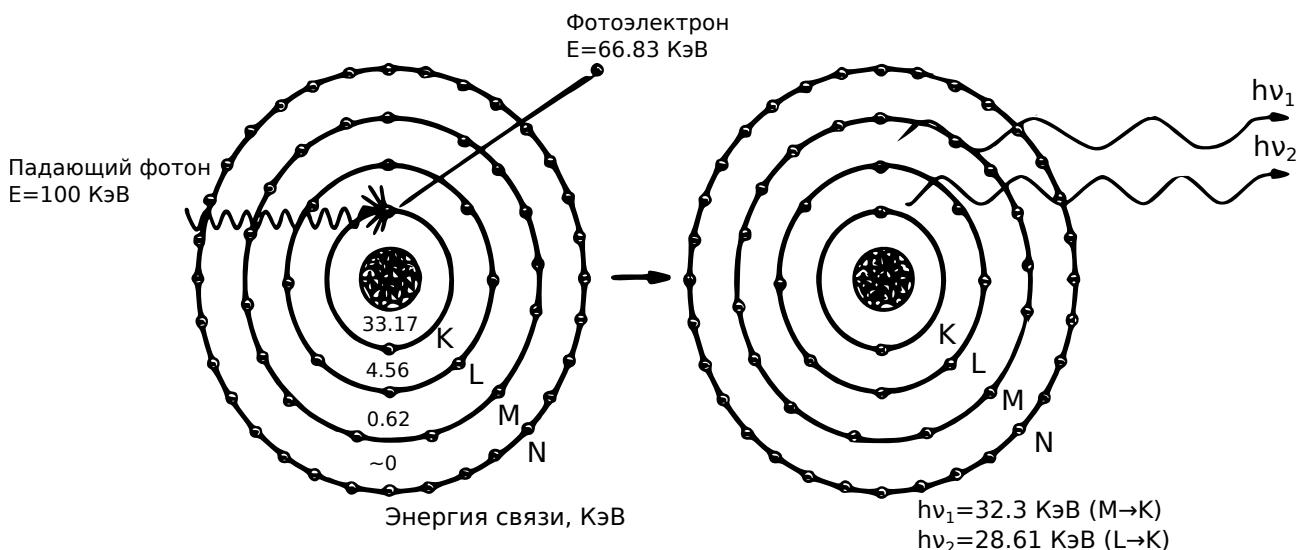


Рис. 3.9. Схематическое представление поглощения фотона с энергией 100 КэВ атомом йода в кристалле NaI. В случае такого поглощения происходит выбивание электрона с *K*-оболочки. Кинетическая энергия такого фотоэлектрона равна разности между энергией фотона и энергией связи электрона (33,17 КэВ) и равна 66,83 КэВ. Образовавшаяся на *K*-оболочке вакансия вызывает переход электрона с *L*-оболочки, что приводит к характеристическому излучению с энергией 28,61 КэВ. На рисунке не показаны процессы образования Оже-электронов (см. рис. 3.10)

Для примера рассмотрим взаимодействие фотонов с энергией выше энергии связи электрона на *K*-оболочке, которые поглощаются в кристалле NaI-Tl, где энергия связи электрона для *K*-оболочки йода составляет 33,17 КэВ (рис. 3.10). Около 83 % взаимодействуют с *K*-оболочкой, 13 % с *L*-оболочкой и 4 % с *M*-оболочкой атома йода. Из них в 83 % случаев наблюдается характеристическое рентгеновское излучение или рентгеновская флуоресценция (смесь  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$ ), а в 17 % случаев девозбуждение происходит с испусканием Оже-электронов. Взаимодействие с электронами *L*- и *M*-оболочек приводит к испусканию характеристического рентгеновского излучения или Оже-электронов с малой энергией, которые практически сразу поглощаются.

Фотоэффект является доминирующим процессом при взаимодействии с гамма-излучением достаточно низкой энергии. Для кванта с энергией  $E$ , сечение взаимодействия  $k$  с атомом, имеющим зарядовое число  $Z$ , пропорционально:

$$k = \frac{Z^n}{E^{3,5}}, \quad (3.10)$$

где  $n$  лежит в интервале между 4 и 5.

Из формулы (3.10) видно, что наиболее эффективно взаимодействие происходит с тяжелыми атомами или в случае малой энергии падающего

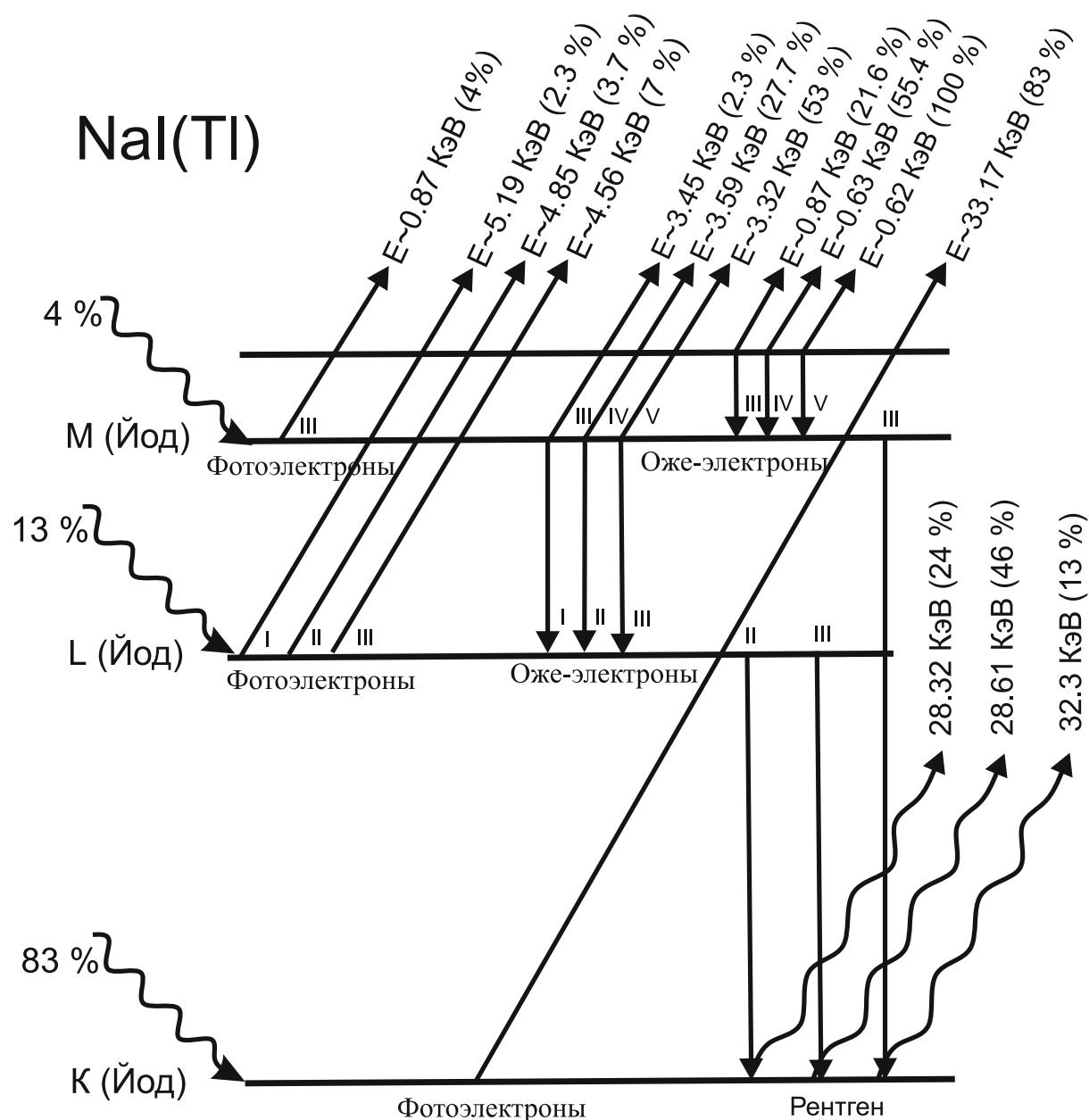


Рис. 3.10. Диаграмма каскадного процесса в кристалле  $\text{NaI}$  после фотоэлектронного взаимодействия [10; 11]

излучения. Именно наличие такой зависимости сечения взаимодействия от атомного номера (3.10) определяет выбор материалов с высоким атомным номером в качестве защиты от гамма-излучения (например, свинец). Вероятность поглощения увеличивается с уменьшением энергии падающих квантов до тех пор, пока энергии падающего фотона будет недостаточно для того, чтобы возбудить электрон  $K$ -оболочки.

Зависимость фотоэлектрического поглощения от энергии фотона показана на рисунке 3.11. Разрывы на кривой в области малых энергий или «края поглощения» соответствуют энергиям связи электронов на оболочках в атоме поглотителя. Край, соответствующий максимальной энергии, связан с энергией электронов  $K$ -оболочки. Гамма-кванты с энергией немногим большей, чем энергия  $K$ -края, в результате фотоэлектрического взаимодействия выбивают электрон из атома, а при поглощении квантов с энергией чуть ниже энергии  $K$ -края такой процесс уже невозможен, поэтому вероятность взаимодействия значительно уменьшается, что и приводит к появлению разрыва на кривой поглощения. Такая же ситуация наблюдается для энергий связи электронов  $L$ -,  $M$ -, ... оболочек в атоме.

### 3.3.2. Эффект Комптона

При энергиях гамма-кванта выше 100 КэВ доминирующим процессом взаимодействия становится эффект Комптона. Квант теряет свою энергию, рассеиваясь на электронах внешних атомных оболочек. Фотон при комптоновском рассеянии отклоняется на угол  $\theta$  от первоначального направления движения. А часть его энергии передается электрону, который становится электроном отдачи (*recoil electron*). Рассеяние может происходить под различными углами, поэтому энергия, которая передается электрону, варьируется от нуля до максимального значения, обусловленного энергией падающего фотона.

Выражение связи между передачей энергии электрону и углом рассеяния для комптоновского взаимодействия можно получить из законов сохранения энергии и импульса. На рис. 3.12 схематически изображен данный процесс.

Энергия падающего фотона равна сумме энергий рассеянного фотона и электрона отдачи:

$$E_{inc} = E_{sc} + E_{re}. \quad (3.11)$$

Совместно с законом сохранения импульса выражение, связывающее энергии падающего и рассеянного фотона с углом, будет выглядеть следующим образом:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}, \quad (3.12)$$

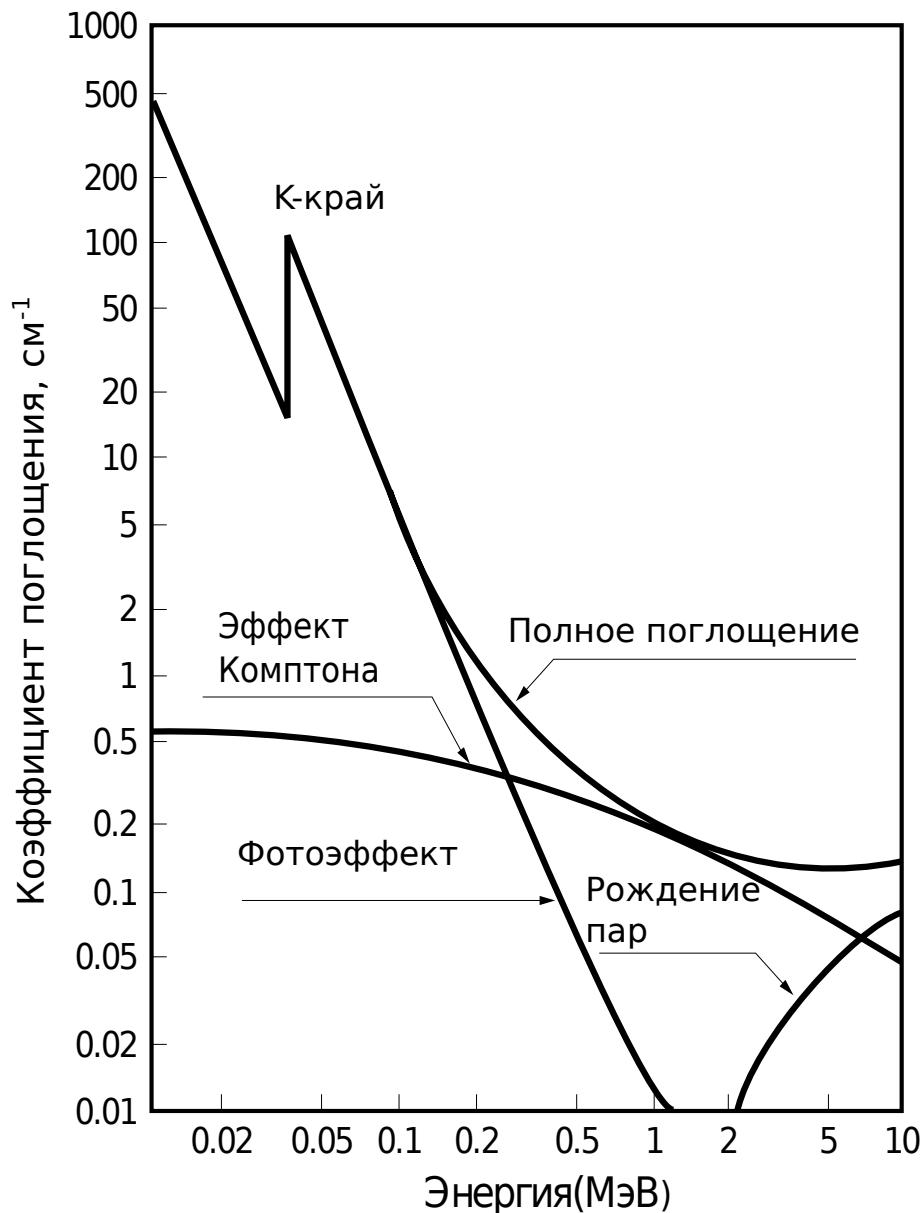


Рис. 3.11. Энергетическая зависимость линейного коэффициента поглощения для различного типа взаимодействий гамма-излучения с веществом

в этом выражении  $m_0c^2$  – энергия покоя электрона (0,511 МэВ). Кинетическая энергия электрона отдачи тогда запишется следующим образом:

$$E_{re} = h\nu - h\nu' = h\nu \left( \frac{(h\nu/m_0c^2)(1 - \cos\theta)}{1 + (h\nu/m_0c^2)(1 - \cos\theta)} \right). \quad (3.13)$$

Можно выделить два крайних случая:

1. Рассеяние на малый угол. В этом случае  $\theta \sim 0$ , соответственно, энергия падающего и рассеянного электрона практически равны  $h\nu \sim h\nu'$ , кинетическая энергия электрона отдачи близка к нулю. В этом случае фотон, рассеявшийся на электроне, практически не теряет своей энергии.

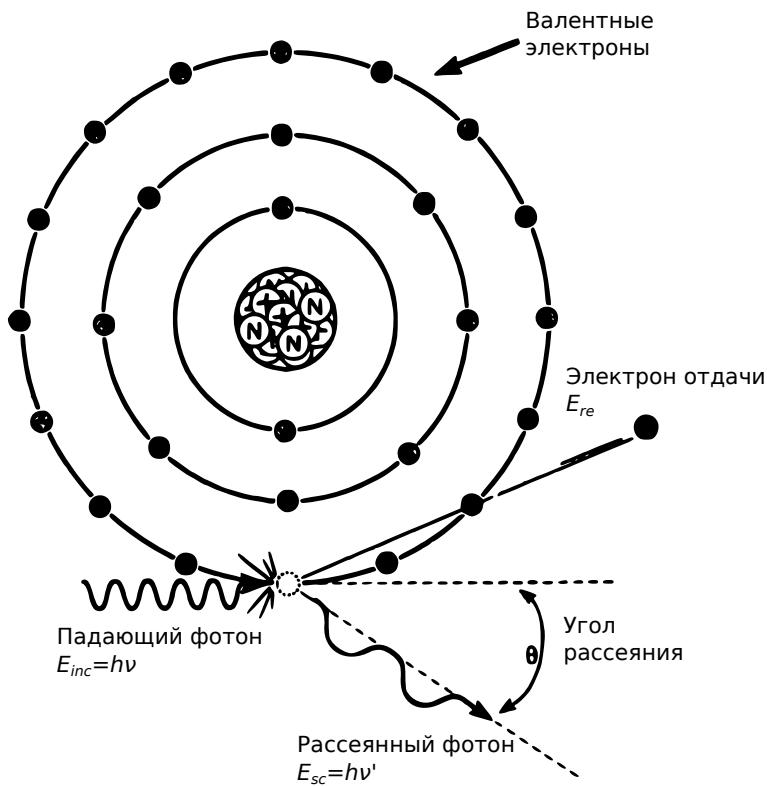


Рис. 3.12. Схематическое представление комптоновского эффекта

2. Второй крайний случай происходит при «лобовом» столкновении фотона и электрона, когда  $\theta = \pi$ . В данном случае происходит обратное рассеяние фотона, и фотон теряет максимальную энергию равную:

$$h\nu' \Big|_{\theta=\pi} = \frac{h\nu}{1 + 2h\nu/m_0c^2}, \quad (3.14)$$

а электрон отдачи приобретает максимальную энергию:

$$E_{re} \Big|_{\theta=\pi} = h\nu \left( \frac{2h\nu/m_0c^2}{1 + 2h\nu/m_0c^2} \right). \quad (3.15)$$

В идеальном случае в детекторе наблюдается рассеяние во всех направлениях. Поэтому в энергетическом спектре излучения, полученном с помощью сцинтиляционного детектора, наблюдается континуум энергий (рис. 3.13), передаваемых электронам, от нуля до максимального значения, которое определяется формулой (3.15). Ширина энергетической щели между максимальной энергией электрона отдачи и энергией падающего гамма-кванта равна:

$$E_C = h\nu - E_{re} \Big|_{\theta=\pi} = h\nu \left( \frac{h\nu}{1 + 2h\nu/m_0c^2} \right). \quad (3.16)$$

Максимальная энергетическая щель наблюдается в случае, когда  $h\nu \gg m_0c^2/2$ , тогда

$$E_C = \frac{m_0c^2}{2} = 255 \text{ КэВ.} \quad (3.17)$$

Также в энергетическом спектре в области 200–250 КэВ может наблюдаться «пик обратного рассеяния», который обусловлен фотонами, вылетевшими в результате обратного рассеяния из материала, окружающего детектор (рис. 3.13). Энергия пика обратного рассеяния определяется выражением (3.14). В предельном случае, когда энергия падающего фотона  $h\nu \gg m_0c^2/2$ , выражение (3.14) запишется следующим образом:

$$E_{re}\Big|_{\theta=\pi} = \frac{m_0c^2}{2} = 255 \text{ КэВ.} \quad (3.18)$$

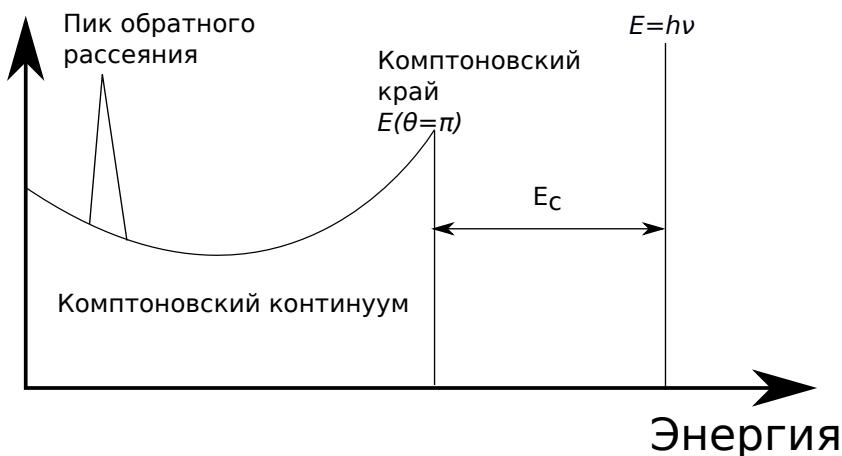


Рис. 3.13. Комptonовский континуум, регистрируемый с помощью сцинтилляционного детектора

Вероятность комптоновского рассеяния на атом поглотителя зависит от числа электронов-мишеней, на которых происходит рассеяние, поэтому она линейно зависит от  $Z$ :

$$k = \frac{Z}{E^{0,5}}. \quad (3.19)$$

На рис. 3.11 показана зависимость вероятности комптоновского рассеяния от энергии. Комptonовское рассеяние является доминирующим в области энергий от 0,2 до 10 МэВ. Угловое распределение рассеянного гамма-излучения описывается формулой Клейна – Нишины для дифферен-

циального сечения  $d\sigma/d\Omega$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left( \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + \alpha(1 - \cos\theta)]} \right), \quad (3.20)$$

где  $\alpha = h\nu/m_0c^2$  и  $r_0$  – классический радиус электрона. Данное распределение представлено на рис. 3.14.

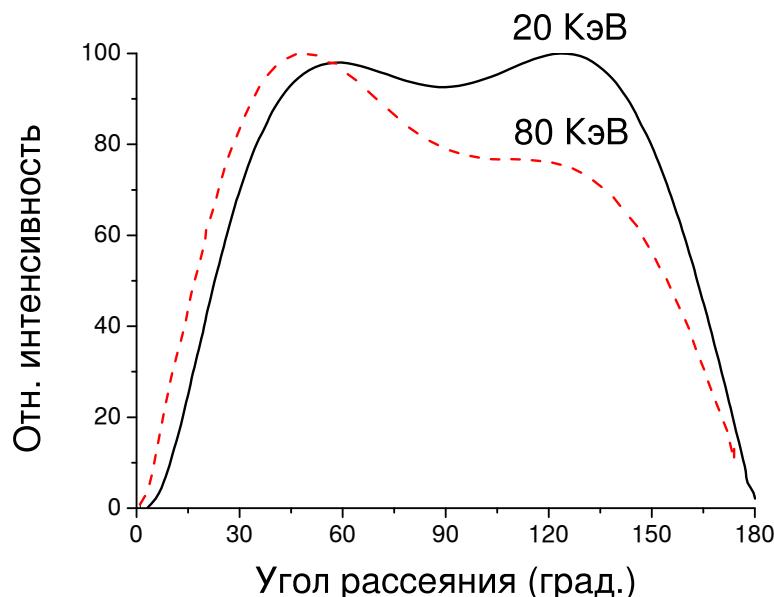


Рис. 3.14. Вероятность комптоновского рассеяния как функция от угла рассеяния для фотонов различных энергий [12]

### 3.3.3. Рождение пар

В случае, если энергия гамма-кванта в два раза больше энергии покоя электрона 1,02 МэВ, становится возможным рождение электрон-позитронной пары. Вероятность такого взаимодействия крайне мала, и этот механизм становится доминирующим только при больших энергиях фотонов (несколько МэВ).

При взаимодействии, которое происходит в кулоновском поле ядра (в сущности, с виртуальным фотоном), гамма-квант исчезает и превращается в электрон-позитронную пару (рис. 3.15). Попав в вещество, позитрон практически полностью теряет скорость из-за потерь энергии на ионизацию атомов. Поэтому непосредственно перед аннигиляцией позитрон можно считать покоящимся, т. е. позитрон и электрон находятся, скорее всего, в состоянии, в котором момент количества движения (относительного)

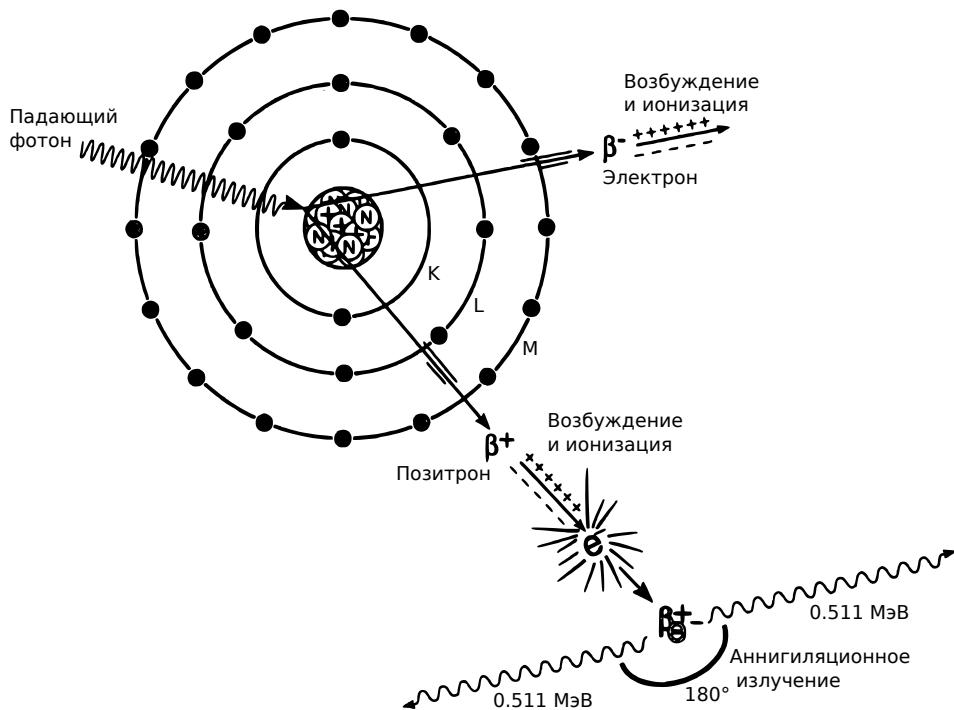


Рис. 3.15. Процесс рождения пар при поглощении фотона высокой энергии

этих частиц равен нулю. Дальнейшая судьба пары определяется взаимной ориентацией внутренних моментов количества движения частиц – их спинов. Если спины электрона и позитрона (равные  $\frac{1}{2}$ ), направлены в противоположные стороны, т. е. их суммарный спин равен нулю, то в результате аннигиляции может образоваться лишь четное число фотонов: запрет на образование нечетного числа фотонов связан с одним из законов сохранения, – законом сохранения так называемой зарядовой четности. Однако вероятность аннигиляции с появлением четырех и более фотонов ничтожно мала, и подавляющее большинство пар аннигилирует, образуя два фотона. Образовавшиеся фотоны летят в противоположные стороны, и каждый из них забирает половину первоначальной энергии системы электрон-позитрон, т. е. примерно энергию покоя электрона  $mc^2 = 0,51 \text{ МэВ}$  ( $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света в вакууме).

Если же перед аннигиляцией спины электрона и позитрона оказываются параллельными, так что их суммарный спин равен 1, то возможно лишь образование нечетного числа, а практически – трех фотонов (аннигиляция свободных электрона и позитрона с излучением одного фотона запрещена законом сохранения импульса). Трехфотонная аннигиляция происходит гораздо реже, чем двухфотонная: в среднем лишь два-три из каждой тысячи попавших в вещества позитронов аннигилируют в три фотона. Не существует простого выражения для вероятности рождения пар в ядре, но ее величина изменяется приблизительно пропорционально квадрату атомного номера вещества поглотителя. Однако в первом приближении

сечение взаимодействия определяется следующим выражением:

$$\kappa = Z^2 \ln\left(\frac{2E}{m_0 c^2}\right), \quad (3.21)$$

где  $m_0 c^2$  – энергия покоя электрона – 0,511 МэВ.

### 3.3.4. Ослабление гамма-излучения

Проделаем эксперимент, представленный на рисунке 3.3, для гамма-излучения, в котором моноэнергетические гамма-лучи коллимируются в узкий пучок и попадают в детектор после прохождения через поглотитель переменной толщины. В отличие от других рассмотренных видов излучений, в случае с гамма-излучением отношение поглощенного излучения к прошедшему через поглотитель экспоненциально зависит от толщины поглотителя. Каждый из процессов взаимодействия (фотоэффект, эффект Комптона и рождение пар) приводит к «извлечению» гамма-фотона из пучка в результате поглощения или рассеяния от детектора. Вероятность «извлечения» гамма-кванта из пучка определяется суммой вероятностей процессов фотоэлектрического, комптоновского взаимодействий и рождения пар на единицу длины пробега:

$$\mu = \tau(\text{Фотоэффект}) + \sigma(\text{Эффект Комптона}) + \kappa(\text{Рождение пар}). \quad (3.22)$$

Данная величина называется линейным коэффициентом ослабления. Отношение пролетающих через вещество поглотителя гамма-квантов к их количеству без поглотителя определяется следующим выражением [6]:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x), \quad (3.23)$$

где  $\mu$  является коэффициентом линейного поглощения, а  $I_0$  и  $I$  – соответственно число падающих и прошедших через кристалл толщиной  $x$  частиц.

## Контрольные вопросы

1. Оцените время, которое понадобится альфа-частице с энергией 4,5 МэВ, чтобы замедлиться и полностью остановиться в кремнии, водороде и золоте.
2. По рис. 3.7 определите длину пробега электрона с энергией 1 МэВ в кристалле NaI-Tl.

3. Рассчитайте энергию гамма-кванта с энергией 1 МэВ после комптоновского рассеяния под углом  $90^\circ$ .
4. Оцените отношение удельных вероятностей фотоэлектрического поглощения (фотоэлектрическое поглощение на один атом) в кремнии и германии.
5. Какие процессы (фотоэффект, эффект Комптона или рождение пар) являются доминирующими в нижеперечисленных случаях:
  - a) гамма-кванты с энергией 662 КэВ в сцинтилляторе NaI-Tl;
  - b) гамма-кванты с энергией 100 КэВ в человеческом теле;
  - c) гамма-кванты с энергией 10 МэВ в свинце?
6. Оцените энергию гамма-кванта, который попал в сцинтиллятор в результате обратного рассеяния в его алюминиевом корпусе при проведении измерения энергетического спектра радиоизотопа  $^{60}\text{Co}$ .

### **Литература**

1. Rodnyi P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators. — N.Y. : CRC Press, 1997. — 240 p.
2. Lempicki A., A.J. Wojtowicz, E. Berman. Fundamental limits of scintillator performance // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers and Detectors and Associated Equipment. — 1993. — Vol. 333. — P. 304–311.
3. Vasil'ev A.N. Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering and track effects and complicated electronic structure // Proc.of the 5th Int.Conf.on Inorganic Scintillators and Their Applications. — 1995. — P. 43.
4. Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы. — М. : Университетская книга, 2010. — 238 с.
5. Herz R.H. The Recording of Electron Tracks in Photographic Emulsions // Phys. Rev. — 1949. — Vol. 75. — P. 478–485.
6. Knoll G.G. Radiation detection and measurements and 3rd ed. — N.Y. : Wiley, 2000. — 860 p.
7. William J.P., Sadauskis J. The Range-Energy Curves for Alpha-Particles and Protons // Phys. Rev. — 1950. — Vol. 78. — P. 1–8.
8. Berényi D., Osvay M. Transmission of 100–472 keV monoenergetic electrons through al absorbers // Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae. — 1963. — Vol. 15, no. 4. — P. 357–359.

9. La Rocca P., Riggi F. Absorption of beta particles in different materials: an undergraduate experiment // European Journal of Physics. — 2009. — Vol. 30, no. 6. — P. 1417.
10. Rooney B.D, Valentine J.D. Calculating nonproportionality of scintillator photon response using measured electron response data // IEEE Nuclear Science Symposium and Conference Record. — 1996. — Vol. 2. — P. 734–738.
11. Rooney B.D, Valentine J.D. Scintillator light yield nonproportionality: calculating photon response using measured electron response // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 1997. — Vol. 44. — P. 509–516.
12. Bushberg J. The AAPM/RSNA physics tutorial for residents. X-ray interactions // Radiographics. — 1998. — Vol. 18. — P. 457–468.

# Глава IV

## Основные процессы в сцинтилляторах.

### Генерация электрон-дырочных пар.

### Процессы переноса энергии и люминесценция

В результате поглощения ионизирующего излучения ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -частицы, рентгеновское излучение) в сцинтилляторе создаются комптоновские и фото-электроны. Теряя энергию, такие электроны создают в сцинтилляторе вторичные электронные возмущения – дельта-электроны. С каждым последующим взаимодействием энергия таких возмущений уменьшается, что в итоге приводит к созданию множества электрон-дырочных пар (см. рис. 3.1). Рассмотрим подробнее эти процессы.

Релаксация дырочных и электронных возбуждений происходит по-разному. Только дырки, создающиеся на внешних оболочках атомов, могут мигрировать по кристаллу. Следовательно, средняя длина свободного пробега дырки гораздо меньше, чем пробег электронов.

В результате поглощения частицы ионизирующего излучения на  $K$ -оболочке атома образуется дырка и быстрый электрон. Далее, как уже отмечалось во второй главе, происходит девозбуждение этого атома – заполнение вакансии (дырки) на  $K$ -оболочке электроном с  $L$ -оболочки и испускание рентгеновского излучения или Оже-электрона. Вторичное рентгеновское излучение поглощается другими атомами с образованием новых свободных электронов и дырок. В результате этих процессов дырки переходят из внутренних электронных орбиталей на внешние (с  $K$  на  $L$  или  $M$ ). Характерные времена данных процессов составляют порядка  $10^{-14}$ – $10^{-15}$  с.

#### 4.1. Генерация электрон-дырочных пар

В результате поглощения кванта ионизирующего излучения в сцинтилляторе образуются первичные электроны и дырки в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Горячие электроны в столкновениях с другими электронами решетки теряют свою энергию, с образованием вторичных электронов и дырок. Этот лавинообразный процесс продолжается до тех пор, пока вторичные электроны и дырки не потеряют свою энергию и не смогут дальше образовывать электроны и дырки (рис. 3.1). Далее

избыточная энергия может быть израсходована на процессы термализации и возбуждения оптических фононов. Эти процессы происходят за времена порядка одной пикосекунды. Было предложено несколько моделей потери энергии первичными электронами и дырками: простая феноменологическая модель [1], плазмонная [2] и поляронная модели [3]. Энергия для образования первичного электрона и дырки превышает ширину запрещенной зоны примерно в 2–3 раза.

## Простая феноменологическая модель

Одна из первых моделей создания электрон-дырочных пар в полупроводниках была предложена Шокли и Клейном [1]. В рамках этой модели был рассмотрен лавинный процесс создания электронов и дырок. Этот процесс идет до тех пор, пока энергия электрона не становится ниже некоторой пороговой величины  $E_t$ . В прямозонных полупроводниковых материалах из экспериментальных данных было определено, что эта величина в полтора раза больше энергии ширины запрещенной зоны ( $E_t = 1,5E_g$ ). Иными словами, средняя величина энергии, которая тратится на создание одной электрон-дырочной пары в полупроводнике, существенно больше энергии ширины запрещенной зоны:

$$\epsilon = E_g + \langle W_L \rangle, \quad (4.1)$$

в этом выражении  $\langle W_L \rangle$  описывает энергию, которая затрачивается на процессы отличные от ионизации, т. е. энергию, которая идет на возбуждение кристаллической решетки. В этой величине можно выделить два основных компонента – фононы и термализационные потери:

$$\langle W_L \rangle = E_R \text{ (Фононы)} + E_K \text{ (Термализация)}, \quad (4.2)$$

где  $E_K = E_e + E_h$ , а  $E_e$  и  $E_h$  – средние кинетическая энергия электронов и дырок, участвующих в процессе термализации. В рамках данной модели  $E_e = 0,6E_t$ . Из закона сохранения энергии можно получить связь между пороговой энергией и шириной запрещенной зоны:

$$E_t = \frac{9E_g}{7 - \frac{m_e}{m_h}}, \quad (4.3)$$

где  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки. Для полупроводника, в котором  $m_e \approx m_h$ , получаем  $E_t = 1,5E_g$ , что достаточно близко к экспериментально наблюдаемым величинам. Средняя энергия образования

одной электрон-дырочной пары в этом случае для полупроводников:

$$\epsilon = 2,8E_g + E_R. \quad (4.4)$$

Из этого выражения очевидно, что энергия образования  $e - h$  пары не зависит от характеристик поглощенного ионизирующего излучения. Можно ввести коэффициент относительных потерь на образование фононов в процессах потери энергии электронами в кристалле:

$$\beta = \frac{E_{eh}}{E_g} = k + \frac{E_r}{E_g}. \quad (4.5)$$

Для полупроводников, как было отмечено выше,  $k = 2,8$ , а  $E_R$  по экспериментальным данным меняется в пределах от 0,5 до 1 эВ. Таким образом, энергия создания фононов, оцененная в данной модели, составляет:

$$\epsilon = \beta E_g = 3E_g. \quad (4.6)$$

Для ионного кристалла, в котором  $m_h \gg m_e$  и  $E_h \approx 0$ ,  $E_t = 1,25E_g$ . Тогда

$$\epsilon = 1,8E_g + E_R. \quad (4.7)$$

Исходя из этой модели для ионных кристаллов  $\beta \approx 2$ . Такое приближение хорошо выполняется для ионных кристаллов с достаточно узкой шириной запрещенной зоны. Для широкозонных диэлектриков модель Шокли – Клейна не дает достаточно хорошего согласия с экспериментальными данными.

Для описания процессов создания электрон-дырочных пар в таких кристаллах были предложены более сложные модели. Одной из таких моделей является «плазмонная модель» [2]. Основная идея заключается в том, что быстрые электроны в твердом теле теряют энергию в основном через плазмоны, которые, в свою очередь, распадаются на электрон-дырочные пары.

Из этой модели вытекает важная оценка, которая может быть использована для оценки максимального светового выхода сцинтиллятора. Итак, основными выводами, которые можно сделать из этой модели, являются следующие:

1. Носители заряда теряют свою энергию в кристалле в основном за счет термализации, а максимальное число электрон-дырочных пар создается при взаимодействии с плазмонами.

2. Световой выход ( $LY$ ) сцинтиляций увеличивается с уменьшением ширины запрещенной зоны кристалла:

$$LY \simeq \frac{1}{\beta E_g}. \quad (4.8)$$

Также с увеличением ширины запрещенной зоны происходит изменение параметра  $\beta$ , рассчитанного из феноменологической модели с 2 до 3. В этом смысле наибольший световой выход стоит ожидать от материалов с наименьшим  $\beta$  и узкой запрещенной зоной.

3. Плазмоны, создающиеся электронами, движущимися по кристаллу, образуют электрон-дырочные пары вдоль всего трека.

## 4.2. Образование дефектов и процессы переноса возбуждения

### 4.2.1. Образование дефектов

Взаимодействие излучения с ионными кристаллами приводит к образованию френкелевских дефектов. Этими дефектами являются вакансии и атомы, перешедшие из узла в междоузлие. Электроны и дырки могут быть захвачены образованной вакансией. При этом образуются следующие типы дефектов: электронные центры, дырочные центры и экситоны.

#### 1. Электронные центры

Наиболее распространенные являются F-центры. F-центр представляет собой электрон, захваченный анионной вакансией (рис. 4.1). Некоторые оптические свойства этих центров, в том числе порядок величины энергии электронного перехода с поглощением и силы осциллятора, достаточно хорошо описываются при использовании простейшей водородоподобной модели. В связи с этим, как и атом водорода, F-центр обладает рядом энергетических уровней. Исследования F-центров проводились в работах [4] на щелочно-галоидных кристаллах и в щелочно-земельных фторидах в работе [5]. Спектр поглощения F-центров представляет собой широкую полосу с максимумом для кристалла  $\text{CaF}_2$  – 3,3 эВ, для  $\text{SrF}_2$  – 2,85 эВ и для  $\text{BaF}_2$  – 2,03 эВ [6].

Также существуют более сложные электронные центры. В ЩГК F-центр, захвативший еще один электрон, называется F'-центром. Возможно существование агрегаций F-центров ( $F_2$ ,  $F_3$ ) центры, но стабильность таких центров меньше стабильности F-центров.

Электронные центры могут возникать и около примесных дефектов или в процессе дополнительной обработки, образовывая агрегаты с примесными

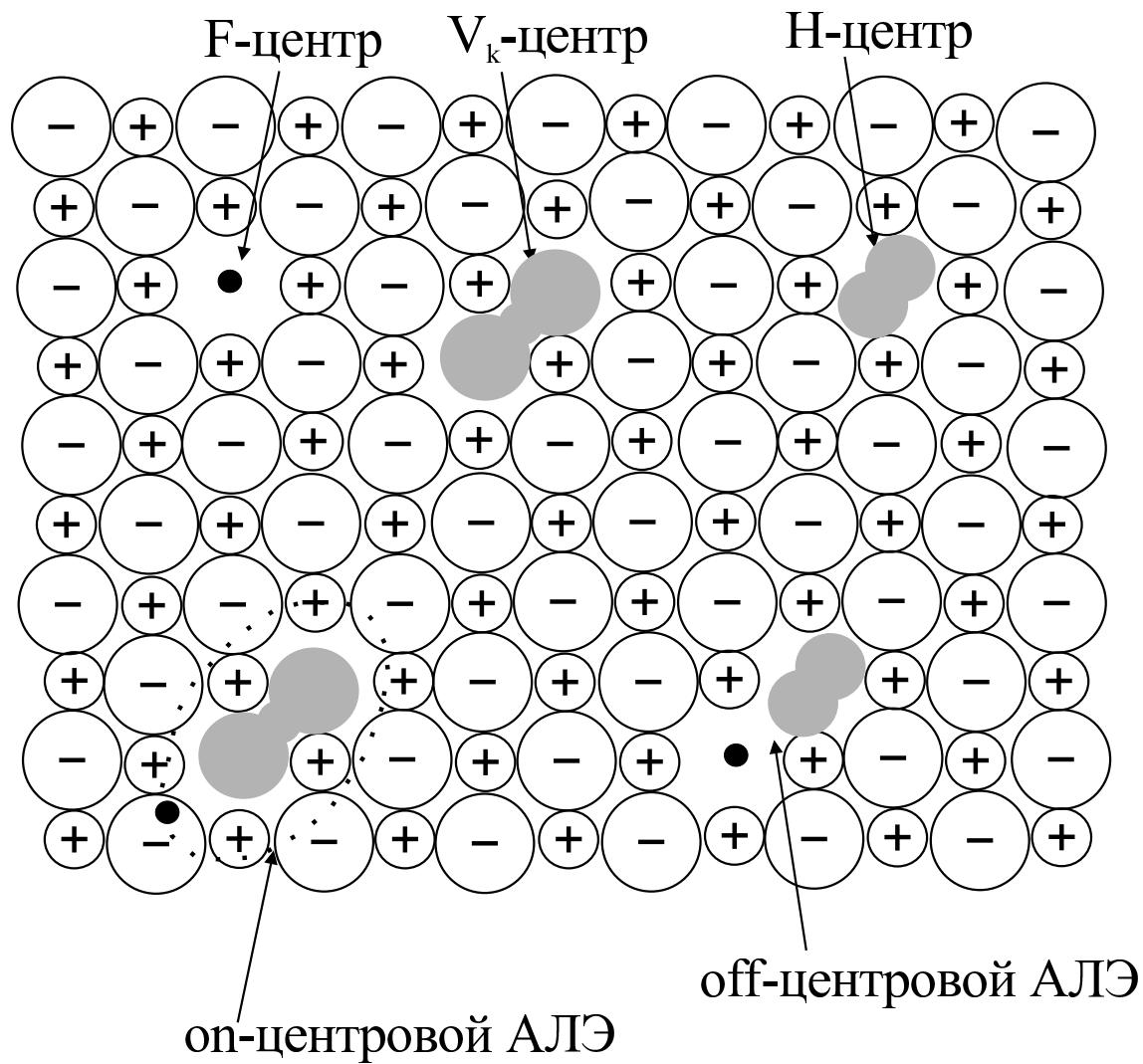


Рис. 4.1. Образование дефектов в твердых телах [7]

дефектами. В случае расположения дефекта рядом с примесным ионом такой центр носит название  $F_A$ -центра.

## 2. Дырочные центры окраски

Центры окраски с избыточным положительным зарядом создаются при воздействии радиации на кристалл. Такие центры обозначаются чаще всего буквой  $V$ . Наиболее распространенными являются  $V_k$ -центры. Эти центры образуются в щелочно-земельных фторидах при низких температурах и при нагревании разрушаются. В щелочно-галоидных кристаллах при образовании  $V_k$  центра два галоида  $X^{--}$  объединяются в молекулу типа  $X_2^-$ . Схема автолокализации дырки (образования  $V_k$ -центра) в щелочно-галоидных кристаллах выглядит следующим образом: 1) при ионизации одного из анионов  $X^{--}$  в узле решетки образуется  $X^0$ ; 2) за счет наличия ковалентной связи с одним из ближайших анионов образуется молекулярный ион  $X_2^-$ , занимающий два ближайших анионных узла решетки, причем ядра двух галоидов сближаются друг с другом [4].

Другой разновидностью дырочных центров, которые образуются совместно с  $V_k$ -центрами под действием ионизирующей радиации при низких температурах, являются Н-центры. Модель Н-центра представлена на рис. 4.1. Она представляет собой молекулярный ион  $X_2^-$ , занимающий один анионный узел решетки, тогда как  $V_k$ -центр занимает два узла. В табл. 4.1 приведены их основные характеристики Н- и  $V_k$ -центров в щелочно-земельных фторидах.

### 3. Экситоны

До сих пор мы рассматривали только точечные дефекты, состоящие из вакансий или междуузельных ионов. Другим классом дефектов являются дефекты, образованные экситонами. Экситоны представляют связанные электрон и дырку. Когда электрон локализуется около  $V_k$ -центра –  $(V_k + e^-)$ , происходит образование автолокализованных оп-центровых экситонов.

Однако этот экситон может релаксировать и далее.  $V_k$ -центр преобразуется в Н-центр, и электрон локализуется на месте анионной вакансии, образуя F-центр. Такая F–Н пара называется автолокализованным экситоном off-центрового типа (АЛЭ). Оба типа экситонов приведены на рис. 4.1. В кристаллах щелочно-земельных фторидов конфигурация оп-центровых экситонов является нестабильной и релаксирует далее в off-центровую конфигурацию [6].

Таблица 4.1

Полосы поглощения  $V_k$ - и Н-центров в щелочно-земельных фторидах [8–11]

	Максимум полосы поглощения $V_k$ -центров, эВ		Н-центров, эВ	
$\text{CaF}_2$	3,88	[8; 10]	4,03	[9]
$\text{SrF}_2$	3,8	[8]	4	[9]
$\text{BaF}_2$	3,7	[8; 11]	3,76	[9; 11]

Свечение АЛЭ наблюдается в результате рекомбинации свободного или автолокализованного электрона и автолокализованной дырки. Выделяют две полосы в люминесценции экситонов. Это так называемые  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризованные полосы.  $\sigma$ -люминесценция наблюдается в основном при низких температурах в области ближнего УФ, что обычно на 1–2 эВ выше, чем  $\pi$ -полосы. Экспериментальные данные по наблюдению экситонов в щелочно-земельных фторидах приведены в табл. 4.2.

Обычно  $\sigma$ -поляризованные переходы имеют короткое время жизни порядка нескольких наносекунд. Это свечение вызвано диполь- и спин-разрешенным переходом из синглетного состояния АЛЭ с симметрией  $\Sigma_u$  на  $^1\Sigma_g$  основное состояние [9]. Время жизни  $\pi$ -поляризованного перехода составляет от сотен наносекунд вплоть до нескольких сотен микросекунд. Свечение этих экситонов связано с конфигурацией типа «Н-центр + электрон», возбужденной соседним дефектом, т. е. вакансией от междоузельного галоида. В кристаллах щелочно-земельных фторидов F-центром является анионная вакансия, захватившая электрон, а Н-центром является междоузельный фтор, связанный ковалентной связью в  $F^{2-}$  молекулярный ион, ориентированный вдоль направления (111). Автолокализованный экситон в этом случае, как было отмечено выше, является парой ближайших F- и Н-центров. Рекомбинационная люминесценция происходит, когда электрон с F-центра рекомбинирует с дыркой Н-центра.

Таблица 4.2

Экситоны в щелочно-земельных фторидах [6; 12–14].

Триплетный экситон			
	Свечение, эВ	Поглощение, эВ	Время затухания, мкс
$\text{CaF}_2$	4,44 [6]	11,18 [6; 13]	5 [6]
	5,6 [15]		
$\text{SrF}_2$	4,13 [6; 16]	10,6 [6; 13]	2 [6]
	5,3 [15]		
$\text{BaF}_2$	4,00 [6]	10,0 [6]	0,6 [6]

Синглетный экситон		
	Свечение, эВ	Время затухания, нс
$\text{CaF}_2$	3,6 [14]	11 [14]
$\text{SrF}_2$	3,5 [14]	12 [14]
$\text{BaF}_2$	3,4 [14]	10 [14]

#### **4.2.2. Миграционный этап. Перенос энергии от кристаллической решетки к центрам свечения**

Ранние измерения спектров при рентгеновском и радиационном возбуждении показали, что спектральные составы радио- и фотолюминесценции кристаллофосфоров совпадают. На основании этого было предположено, что последней стадией процесса радиолюминесценции являются обычные внутрицентровые переходы, а возбуждение центра осуществляется электрическим полем заряженной частицы, например быстрым электроном.

Однако энергетический выход радиолюминесценции даже при малых концентрациях активатора на несколько порядков превосходил ожидаемую с точки зрения такого механизма величину.

Таким образом, существует довольно эффективный механизм передачи энергии возбуждения от основного вещества к активатору. Одна из классификаций механизмов приведена в [4]. Выделяются три основных механизма передачи возбуждения: электронно-дырочный, экситонный и резонансный механизмы.

#### **Электронно-дырочный механизм**

Электроны и дырки, созданные в процессе возбуждения, могут взаимодействовать с центрами свечения. В результате этого центр свечения может захватывать сначала электрон, а потом дырку или наоборот. Для материалов, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , наиболее вероятен захват дырки, с образованием иона  $\text{Ce}^{4+}$ , а затем электрона с последующей их рекомбинацией на примесном центре [17]. В принципе, ион  $\text{Ce}^{3+}$  может захватить сначала электрон с образованием  $\text{Ce}^{2+}$ -центров, но такие центры не стабильны. Теоретические расчеты энергетических уровней центров  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{2+}$  были проведены в работе [18].

При взаимодействии с центрами свечения электронов и дырок последние могут локализоваться как непосредственно на ионе активатора, так и на соседних ионах.

Характерной чертой электронно-дырочных механизмов рекомбинационной люминесценции активированных ионных кристаллов является их замораживание при температурах ниже 100 К. Это происходит вследствие автолокализации дырок. При низких температурах  $V_k$ -центры практически неподвижны, что приводит к резкому уменьшению рекомбинационной люминесценции при этих температурах. Однако не все дырки сразу испытывают автолокализацию. В широком интервале температур в ионных кристаллах дырки могут некоторое время перемещаться по кристаллу, оставаясь зонными дырками. Такие нерелаксированные дырки называют еще «горячими»

дырками. Именно посредством таких дырок и при низких температурах возможны рекомбинационные процессы при низких температурах.

Для сцинтилляторов, активированных редкоземельными ионами, принято выделять два основных механизма рекомбинационной передачи возбуждения: 1) быстрый перенос энергии свободного электрона и дырки на центр свечения (рис. 4.2; 2) «задержанный» электрон-дырочный захват. Первый механизм наиболее предпочтителен в сцинтилляторах (рис. 4.2). Дефекты не участвуют в этом механизме. После процесса термализации свободная дырка (реже электрон) захватываются последовательно ионами редкоземельного активатора (на рис. 4.2 этот процесс обозначен (1a)), что приводит к 4f-5d возбуждению. Этот механизм приводит к 5d-4f люминесценции (3). Кривая затухания в этом случае будет описываться выражением (4.9):

$$I_I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{Ce}}\right), \quad (4.9)$$

где  $\tau_{Ce}$  – постоянная времени затухания свечения ионов церия.

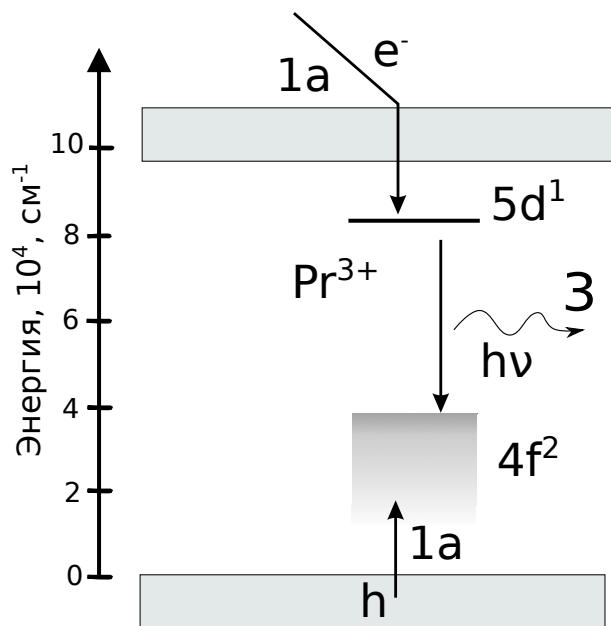


Рис. 4.2. Быстрый перенос энергии на центр свечения [19]

Во втором механизме большую роль играют автолокализованные дырки ( $V_k$ - и H-центры). При низких температурах эти центры неподвижны и их миграция на центры свечения возможна при более высоких температурах. Движение  $V_k$ -центра к примесному центру состоит из нескольких последовательных прыжков. Математически это можно представить как преодоление автолокализованной дыркой некоего барьера с энергией  $E_a$ . Вероятность прыжка в этом случае можно описать следующим выражением:

$$W = W_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right). \quad (4.10)$$

Когда автолокализованная дырка достигает примесного иона, происходит ее захват на примесном центре. Далее происходит захват электрона и последующее 5d–4f свечение редкоземельного иона. Такой процесс протекает дольше по времени, чем быстрый электрон-дырочный захват (характерное время для данного процесса варьируется от сотен пикосекунд до десятков наносекунд в различных кристаллах). Таким образом, в таких кристаллах наблюдается разгорание свечения [20]. Этот механизм наблюдался в кристаллах CsI-Tl, CsI-Na, CaF<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>.

В ином случае при «задержанном» электрон-дырочном захвате один из носителей заряда – электрон или дырка, захватывается на ионе активатора, а другой – на электронной или дырочной ловушке вблизи активатора. Далее в результате термического освобождения электрон или дырка освобождается из ловушки и происходит ее захват на ионе активатора с последующей рекомбинацией.

На рис. 4.3 показан «задержанный» механизм переноса энергии, который происходит во фтористых кристаллах, активированных трехвалентными редкоземельными ионами (активатор Pr<sup>3+</sup>). Происходит захват электрона на ионе редкоземельного элемента с образованием двухвалентного иона Pr<sup>2+</sup> (1a). Дырка же локализуется в дырочной ловушке ( $V_k$ -центре) (1b). При высоких температурах дырочные ловушки нестабильны, и через некоторое время дырка освобождается (2) и захватывается центром Pr<sup>2+</sup> с образованием возбужденного центра  $(Pr^{3+})^*$ . Завершающей стадией этого процесса является рекомбинация с излучением (3).

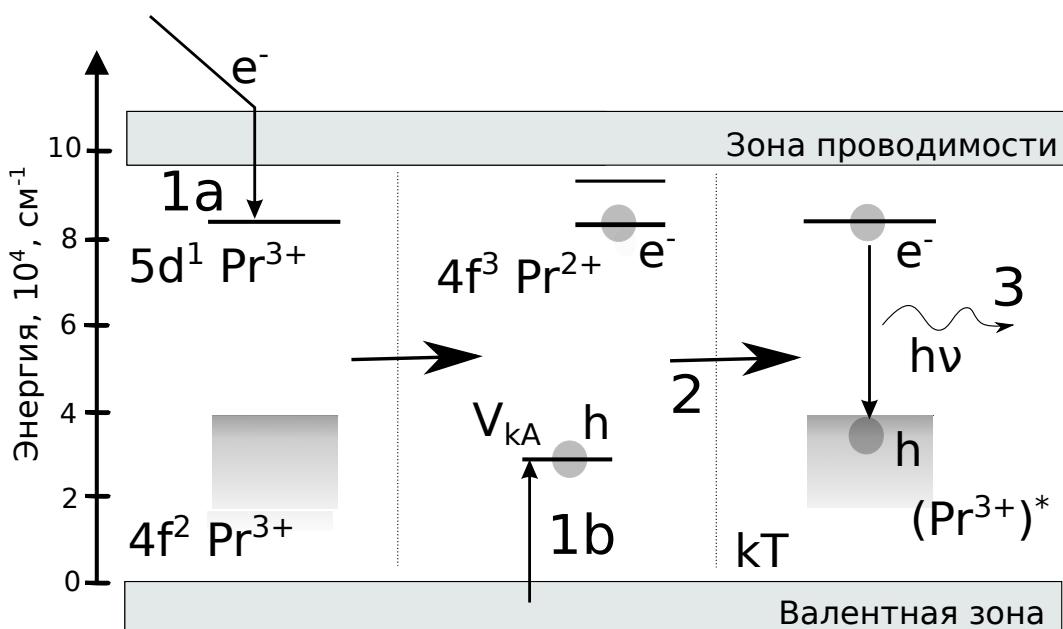


Рис. 4.3. «Задержанный» перенос энергии на центр свечения

## Экситонный механизм передачи

В некоторых кристаллах при возбуждении в экситонной полосе наблюдается высокий выход активаторной люминесценции. Это является основным свидетельством в пользу экситонного механизма передачи энергии к центрам свечения. Проводились широкие исследования данного механизма в щелочно-галоидных материалах в работах [21–23]. Установлено, что перенос может осуществляться по кристаллу на расстояния порядка десятков или даже сотен нанометров. В большинстве случаев перенос происходит за счет миграции экситонов по кристаллу с последующим их захватом на центре свечения. Отметим также, что возможен и резонансный механизм передачи возбуждения от экситонов к примесному центру. Этот случай будет рассмотрен ниже. Процесс экситонной передачи энергии представим следующим образом (рис. 4.4 и рис. 4.5):



Здесь  $A$  и  $A^*$  – центр люминесценции в основном и возбужденном состоянии, а  $e^0$  – экситон. Этап процесса, обозначенный как  $Ae^0$ , соответствует образованию промежуточного околопримесного экситона (возбужденного состояния анионов, окружающих активатор). В работе [19] рассматривается такой перенос на редкоземельный активатор в кристаллах  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$  и  $\text{LaCl}_3\text{-Ce}$ . В этих кристаллах экситон образуется следующим образом: сначала происходит захват дырки двумя анионами брома с образованием  $V_k$ -центра, а затем он захватывает электрон с образованием АЛЭ.

Наличие в кристалле нерелаксированных и релаксированных экситонов приводит к двум разновидностям экситонного механизма передачи энергии к примесным центрам свечения. Первый из них, обусловленный диффузией релаксированных экситонов, эффективен при температурах, превышающих некую критическую температуру, при которой экситоны становятся неподвижными (температура автолокализации). Эффективность второго механизма практически не уменьшается с уменьшением температуры.

Диффузия АЛЭ ранее рассматривалась в работе [24]. АЛЭ движется по решетке посредством последовательных прыжков. Этот процесс зависит от температуры. С увеличением температуры происходит увеличение подвижности АЛЭ.

Выделяются три основных случая переноса энергии от экситонов к примесному иону. Первый случай, когда экситон находится близко к активатору. Тогда время затухания свечения активатора будет определяться временем затухания свечения АЛЭ и зависит только от величины барьера для переноса энергии от экситона к ближайшему редкоземельному иону, как показано на рис. 4.5. В предельном случае вклад такого процесса

в люминесценцию не отличим от механизма прямой электрон-дырочной передачи возбуждения (см. формулы (4.9)).

Во втором случае можно рассмотреть миграцию АЛЭ, находящегося на достаточно большом (несколько постоянных решетки) расстоянии от активатора (рис. 4.5). В этом случае время затухания будет также экспоненциально зависеть от времени, однако оно будет несколько дольше, чем в первом случае. В третьем случае рассматривается ситуация, когда экситон находится на значительном расстоянии от активатора, что может приводить к туннелированию, диффузии или переколяции через кристаллическую решетку с учетом влияния различных дефектов кристаллической решетки. В этом случае время затухания будет определяться следующим законом:

$$I(t) \sim t^{-s}, \quad (4.12)$$

где  $s$  изменяется в пределах от 0 до 2 [7].

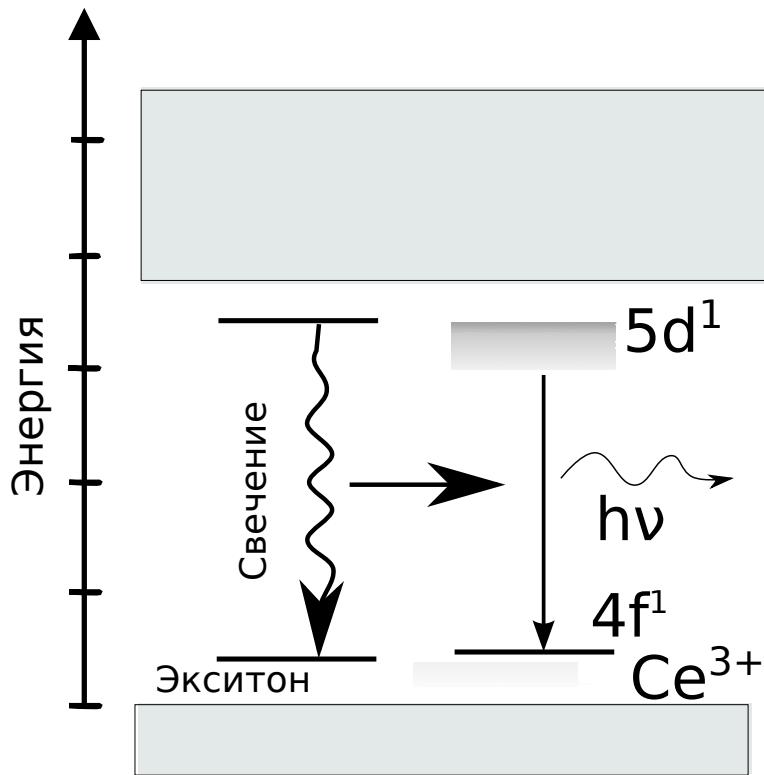


Рис. 4.4. Экситонный перенос энергии на центр свечения

## Резонансный и реабсорбционный механизмы переноса энергии

В рассмотренных выше механизмах переноса возбуждения происходил посредством подвижных электронов, дырок или экситонов, свойства которых целиком определяются параметрами кристаллической решетки и не зависят от типа примесного иона. В данном разделе рассматривается резонансная передача энергии. В этом механизме осуществляется взаимодействие друг

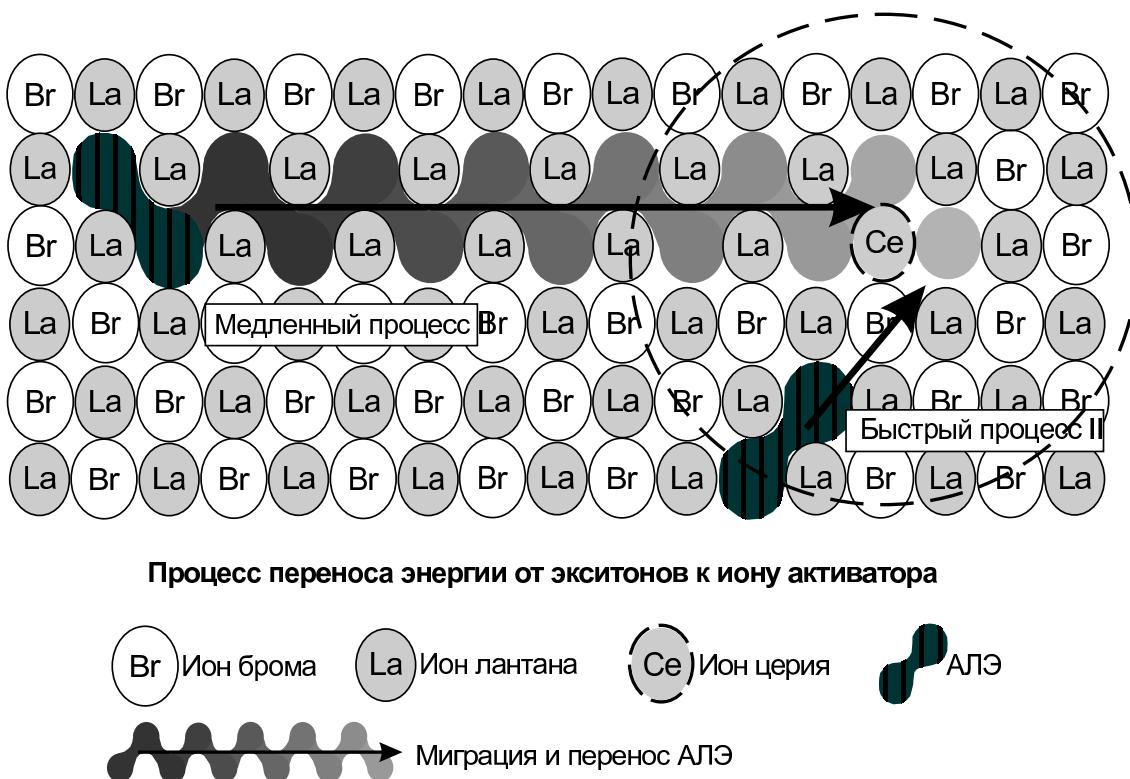


Рис. 4.5. Экситонный перенос энергии на центр свечения. Миграция экситонов [19]

с другом двух или более квантовомеханических систем, разности между энергиями возбужденного и основного электронных состояний совпадают. Возможны несколько типов такого взаимодействия. Во-первых, это взаимодействие между примесными центрами в кристалле – перенос энергии между центрами. Свечение, возникающее после резонансного переноса энергии между центрами различного типа, называется сенсибилизированной люминесценцией. Другой возможностью является взаимодействие собственных возбуждений кристаллической решетки (экситоны) и примесными центрами свечения. В этом случае имеет место резонансный механизм переноса вещества от основного вещества к активатору.

Наиболее часто резонансный механизм переноса наблюдается при наличии диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и обменного взаимодействия между системами. Собственный центр возбуждения, с которым связано поглощение возбуждающей энергии с последующей передачей к центру свечения, называется сенсибилизатором.

Остановимся подробнее на этих механизмах переноса энергии. Будем называть донором ( $D$ ) тот центр, с которого идет перенос возбуждения на центр свечения – акцептор ( $A$ ). Можно записать вероятность переноса энергии от донорных центров к акцепторным следующим образом:

$$P_t = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_D \Psi_{A^*} | H_{int} | \Psi_{D^*} \Psi_A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(e) dE, \quad (4.13)$$

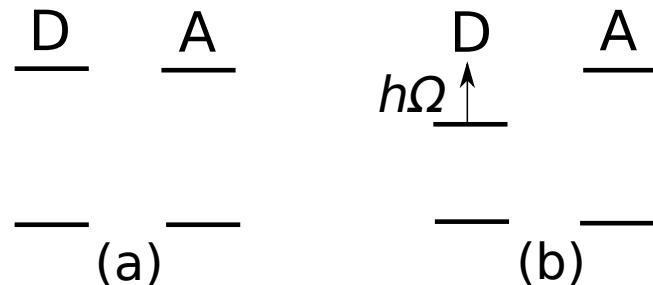


Рис. 4.6. Схема энергетических уровней донорного (D) и акцепторного (A) центров в случае резонансного (а) и сопровождаемого фононами (б) переноса энергии [25]

где  $\Psi_D$  и  $\Psi_{D^*}$  – волновые функции донорного центра в основном и возбужденном состояниях, а  $\Psi_A$  и  $\Psi_{A^*}$  – волновые функции акцепторного центра в основном и возбужденном состояниях, соответственно.  $H_{int}$  имеет смысл гамильтониана  $D - A$  взаимодействия. Интеграл в выражении связан с перекрыванием нормированного спектра поглощения акцептора  $g_A(E)$  и спектра свечения донора  $g_D(E)$ . Наличие этого интеграла в итоговом выражении обусловлено законом сохранения энергии в системе донор–акцептор – наибольшее значение этот интеграл принимает в случае, когда энергетические уровни  $D$  и  $A$  центров совпадают, в этом случае наблюдается так называемый резонансный перенос энергии (рис. 4.6, а). Данная теория была впервые предложена в работах Фестера (1948 г.) [26] и Декстера (1953 г.) [27].

Однако в случае, когда центры  $D$  и  $A$  различны, их энергетические уровни не совпадают друг с другом. В этом случае процесс протекает с участием фононов кристаллической решетки с энергией  $\hbar\Omega$  (рис. 4.6, б). Гамильтониан  $H_{int}$ , который присутствует в уравнении (4.13), обуславливает несколько возможных типов взаимодействия между донорными и акцепторными центрами. Это так называемые мультипольные (электромагнитные) взаимодействия и квантовые обменные взаимодействия. Тип взаимодействия очень сильно зависит от природы центров и расстояния между ними.

Среди электромагнитных мультипольных взаимодействий принято выделять три основных типа – это диполь–дипольное ( $d-d$ ) взаимодействие, когда оба центра имеют электрический дипольный характер. Вероятность диполь–дипольного переноса возбуждения пропорциональна  $1/R^6$ , где  $R$  – расстояние между  $D$  и  $A$  центром. Другим возможным типом является диполь–квадрупольное взаимодействие ( $d-q$ ), вероятность которого пропорциональна  $1/R^8$ , такое взаимодействие является гораздо более слабым. Третьим типом является квадруполь–квадрупольное взаимодействие ( $q-q$ ), которое характеризуется величиной  $1/R^{10}$ .

В общем виде скорость передачи мультипольного взаимодействия для каждого из типов может быть представлена следующим выражением

[18; 27; 28]:

$$\omega(r) = \frac{1}{(\tau_D)_0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^s, \quad (4.14)$$

здесь  $s$  принимает значения 6, 8 или 10 для d-d, d-q и q-q взаимодействий соответственно.  $R_0$  – критическое расстояние, на котором вероятность переноса равна вероятности радиационного перехода  $(\tau_D)_0$  для донора.

Вероятность переноса может быть представлена следующим выражением:

$$P_t(R) = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + \dots \quad (4.15)$$

В этом выражении  $\alpha_{dd}$ ,  $\alpha_{dq}$  и  $\alpha_{qq}$  – статистические веса, которые зависят от спектроскопических характеристик D и A центров, в том числе их перекрывания [29]. В случае, если электрический дипольный переход разрешен для обоих центров, т. е.  $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$ , он является доминирующим и вносит определяющий вклад в мультипольный механизм переноса. В случае, если дипольное взаимодействие частично запрещенным для акцепторных или донорных центров, может происходить d-q или q-q взаимодействия. Такой перенос возможен лишь на очень малых расстояниях ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) [25].

Обменное взаимодействие происходит лишь в случае, если имеет место прямое перекрытие электронных состояний донора и акцептора. Такой механизм вносит большой вклад лишь на очень малых расстояниях (соседние ионы в решетке). Вероятность обменного взаимодействия пропорциональна  $\exp(-\frac{2R}{L})$ , в этом выражении  $L$  – средние радиусы возмущенного донорного центра и иона акцептора ( $L \sim 1 \text{ \AA}$ ).

Запишем выражение для времени флуоресценции донорного центра:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{(\tau_D)_0} + A_{nr} + P_t, \quad (4.16)$$

здесь  $(\tau_D)_0$  – время жизни в излучательном состоянии донорного центра,  $A_{nr}$  – скорость безызлучательной рекомбинации вследствие мультифононной релаксации,  $P_t$  – скорость переноса энергии. С увеличением концентрации доноров и акцепторов происходит изменение вклада компонентов, что приводит к уменьшению времени затухания свечения.

Форма кривых затухания  $I(t)$  донорных центров несет важную информацию о процессах взаимодействия в кристалле. Предполагая, что акцепторы равномерно на различных расстояниях от доноров распределены по кристаллу, для мультипольного взаимодействия выражение для формы кривой

затухания имеет следующий вид [30]:

$$I(t) = I(0) \exp \left[ -\frac{t}{\tau_D} - \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) \frac{C}{C_0} \left( \frac{t}{\tau_D} \right)^{3/s} \right], \quad (4.17)$$

здесь  $s$  характеризует тип взаимодействия (см. выражение (4.15)),  $\Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right)$  – гамма-функция,  $C$  – концентрация акцепторов, при которой вероятность переноса  $P_t$  равна вероятности свечения донорного центра  $D$  ( $1/\tau_D$ ).

Используя выражение (4.17), можно определить роль каждого типа мультипольного взаимодействия в передаче энергии от донорных к акцепторным центрам. Возможен также и механизм передачи возбуждения между донорными центрами (D–D), который также иногда называют миграцией энергии, так как энергия возбуждения мигрирует между несколькими донорными центрами [25].

Температурная зависимость вероятности резонансной передачи энергии определяется в основном величиной интеграла перекрывания спектра излучения сенсибилизатора и спектра поглощения активатора. Интеграл перекрывания обычно увеличивается с ростом температуры из-за уширения спектров, в связи с этим увеличивается вероятность передачи энергии с увеличением температуры.

В кристаллах может осуществляться и так называемый реабсорбционный механизм передачи энергии. Этот процесс схож с резонансной передачей возбуждения. Его вероятность также определяется величиной интеграла перекрывания одного центра свечения со спектром поглощения другого центра свечения. В данном случае происходит поглощение центрами активатора фотонов, испускаемых сенсибилизатором.

Если сенсибилизатором являются «собственные дефекты» кристаллической решетки, то при помощи этого механизма может осуществляться перенос энергии от основного вещества к примесным центрам. Выяснение роли каждого из этих двух механизмов не при их совместном осуществлении не представляет труда, благодаря большому различию расстояний, на которые переносится энергия в этих двух случаях.

В случае резонансной миграции передача энергии осуществляется на расстояния порядка нескольких десятков постоянной решетки. Изменение контура полосы поглощения может происходить только в том случае, если толщина излучающего слоя становится сравнимой с максимальным расстоянием межцентровой передачи энергии [4]. Реабсорбционная миграция напротив существенно зависит от толщины слоя. Реабсорбцию можно почти полностью исключить, изготовив достаточно тонкий кристалл. В щелочно-земельных фторидах, активированных  $\text{Ce}^{3+}$ , перенос возбуждения осуществляется с помощью экситонов. Обнаружены как резонансный пере-

нос и реабсорбция, так и миграция АЛЭ к примесному центру [11; 18; 28]. Также перенос энергии вследствие диполь-дипольного взаимодействия может сопровождаться длительным (порядка нескольких наносекунд) разогранием свечения. Это, в частности, наблюдается в различных материалах, активированных  $\text{Ce}^{3+}$  [20].

## 4.3. Люминесценция

Заключительным этапом в сцинтилляционном процессе является люминесценция. В этом процессе в результате излучательной рекомбинации сцинтиллятор испускает вспышку света, которая впоследствии регистрируется фотодетектором. В сцинтилляционных кристаллах существует два типа люминесценции: *собственная* и *примесная*.

### 4.3.1. Собственная люминесценция

Собственная люминесценция связана с рекомбинационными процессами, происходящими в собственной решетке вещества сцинтиллятора. Существует несколько типов собственной люминесценции. Первым типом является свечение автолокализованных экситонов, которые рассматривались в предыдущем разделе. В щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) ( $\text{NaI}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{LiI}$ ) в спектрах экситонной люминесценции наблюдается одна или более полос. Автолокализованный экситон в этих материалах представляет собой возбужденный димер галогена ( $(X_2^{--})^*$ ), который состоит из автолокализованной дырки ( $X_2^-$  или  $V_k$ -центр) и связанного экситона. Обычно экситонная люминесценция в ЩГК наблюдается только при низких температурах, а при комнатной температуре ее интенсивность очень мала. Это связано с тем, что при высоких температурах доминирующими являются безызлучательные рекомбинации. Именно поэтому «беспримесные» ЩГК имеют малый световой выход при комнатной температуре. При низких температурах (ниже 80 К) световой выход «беспримесных» кристаллов значительно возрастает (рис. 4.7). Максимум полос люминесценции экситонов в  $\text{NaI}$  находится в области 300 нм, в кристалле  $\text{CsI}$  в области 340 нм. Характерное время затухания свечения триплетных экситонов в  $\text{NaI}$  составляет 110 нс при температуре 50 К, в кристалле  $\text{CsI}$  – 1,8 мкс.

В кристаллах щелочно-земельных фторидов также наблюдается люминесценция экситонов. В отличие от ЩГК в этих материалах достаточно интенсивное свечение экситонов наблюдается при комнатной температуре. Термическое тушение экситонов в щелочно-земельных фторидах происходит при более высоких температурах, и практически полностью потушено при температурах выше 400 К. Основные параметры для экситонов в щелочно-земельных фторидах приведены выше в табл. 4.2. Максимум в

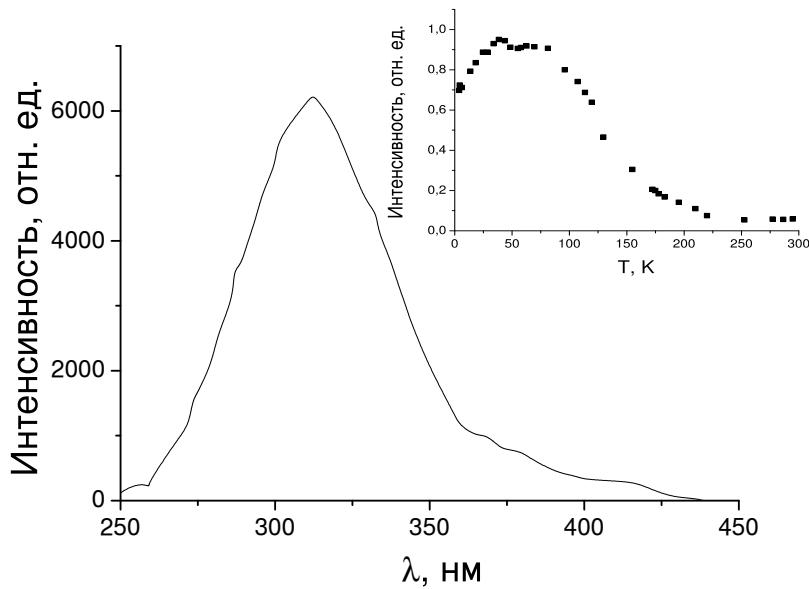


Рис. 4.7. Свечение беспримесного кристалла NaI и температурная зависимость его относительного светового выхода (на вставке)

спектре свечения экситонов в кристаллах щелочно-земельных фторидов наблюдается в области 300 нм. При комнатной температуре наблюдается люминесценция только триплетных экситонов, а при охлаждении до температуры кипения жидкого азота появляется дополнительное свечение, связанное с синглетными экситонами. В кристаллах молибдатов и вольфраматов также наблюдается экситоноподобная люминесценция. Кристалл молибдатов представляет собой соединение  $\text{MeMoO}_4$  (где Me – Cd, Ca, Sr, Pb), вольфраматов –  $\text{MeWO}_4$  (где Me – Mg, Zn, Cd, Ca, Sr, Pb). Для молибдатов, также как и для вольфраматов, характерны две перекрывающиеся широкие полосы свечения. Коротковолновая полоса возбуждается в области фундаментального поглощения, тогда как длинноволновая – на краю области фундаментального поглощения. Их достаточно сложно разрешить, поэтому чаще всего наблюдаются широкие асимметричные полосы в области 400–440 нм для кристаллов со структурой типа шеелит ( $[\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}]\text{MoO}_4$ ) и в области 500–520 нм для кристаллов со структурой вольфрамита ( $[\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}]\text{WO}_4$ ). Различия в характеристиках люминесценции для материалов шеелита-молибдата и шеелита-вольфрамата с одинаковым катионом практически не наблюдается. Установлено, что собственная люминесценция кристаллов со структурой шеелита, – это люминесценция регулярного  $\text{MoO}_4^{2-}$ -комплекса. Большая ширина полос, отсутствие структуры, большой стоксов сдвиг свидетельствуют о сильном электронно-колебательном взаимодействии, а также о возможности проявления автолокализованного экситона в молибдатах. Возбуждение  $\text{CaMoO}_4$  наиболее эффективно в области 4–8 эВ, где может создаваться

взаимосвязанная электрон-дырочная пара (экситон). При этом валентные 2p-электроны иона кислорода переходят на пустой 4d-уровень молибдена с переносом заряда и с последующей рекомбинацией, что в результате приводит к характерному собственному излучению анионного комплекса.

Еще одним типом собственной люминесценции является так называемая оставно-валентная люминесценция или кросс-люминесценция. Впервые это свечение было открыто в кристаллах фторида бария [31]. В отличие от экситонной и примесной люминесценции, где рекомбинации происходят внутри валентной зоны, в случае кросс-люминесценции происходит рекомбинация электрона, который находится в валентной зоне, и дырки, которая образуется в оставной зоне кристалла. Данное свечение имеет малое время затухания (менее 0,8 нс), высокую температурную стабильность светового выхода. Однако световой выход данного свечения невелик.

#### 4.3.2. Примесная люминесценция

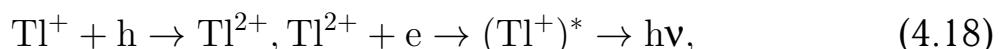
##### Таллиевые центры

Экситонная люминесценция в сцинтилляторах во многих случаях при комнатных температурах частично или полностью потушена. Для увеличения сцинтилляционной эффективности в кристаллы часто вводят примесные ионы.

Рассмотрим широко используемый активатор – таллий (Tl). Кристаллы CsI и NaI, активированные ионами таллия, широко используются в качестве сцинтилляционных детекторов. Обычно концентрация ионов  $Tl^+$  в ЩКГ около 0,1 мол. %. В кристаллах NaI-Tl примесная люминесценция связана с переходами  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  в ионах  $Tl^+$ . Вклад экситонов в процесс переноса энергии на ионы таллия невелик, в основном в кристаллах NaI-Tl и CsI-Tl наблюдается электрон-дырочный перенос энергии.

При высокоэнергетическом возбуждении большинство «горячих» дырок в валентной зоне локализуются на  $V_K$ -центрах или захватываются ионами  $Tl^+$ . С другой стороны, ион  $Tl^+$  сначала может захватить электрон и лишь потом дырку с последующей рекомбинацией. Эти механизмы переноса энергии можно записать в следующем виде.

Рекомбинация с электроном:



рекомбинация с дыркой:



В кристаллах NaI–Tl доминирующим является процесс 4.18. В кристаллах CsI–Tl механизм переноса энергии до конца не ясен, но, по-видимому, также имеет место электрон-дырочный перенос энергии.

## Редкоземельные ионы

Другими, широко используемыми активаторами, являются ионы редкоземельных элементов. Наиболее популярными являются трехвалентные ионы церия  $\text{Ce}^{3+}$  и празеодима  $\text{Pr}^{3+}$ , а также двухвалентные ионы европия ( $\text{Eu}^{2+}$ ). Люминесценция в кристаллах, активированных редкоземельными ионами, связана с переходами с 5d- на 4f-оболочку. Рассмотрим подробнее механизм, приводящий к свечению редкоземельного иона. Ион  $\text{Ce}^{3+}$  имеет один электрон в основном 4f-состоянии. Этот электрон сильно связан и локализован, вследствие хорошей экранировки 5s- и 5p-электронами. Так как  $\text{Ce}^{3+}$  имеет только один электрон на f-оболочке, то возможны только два электронных терма в данной конфигурации –  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$  со спин-орбитальным расщеплением  $2200 \text{ см}^{-1}$ . В свечении наблюдается характерный дублет, лежащий в области ближнего УФ. В этом случае электрон возбуждается в 5d-состояние, а затем возвращается назад с излучением фотона. Время жизни в возбужденном состоянии оценивается от 15–30 нс в различных материалах. В некоторых материалах возможен термический выход электрона с 5d-состояния в зону проводимости. Это объясняется близостью 5d-состояний церия к дну зоны проводимости в некоторых материалах, таких как  $\text{LaAlO}_3\text{--Ce}^{3+}$ , в которых люминесценция  $\text{Ce}^{3+}$  потушена.

В кристаллах, активированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$ , происходят схожие процессы. Основное отличие в том, что  $\text{Pr}^{3+}$  имеет 2 электрона в основном f-состоянии, поэтому f-уровень расщепляется на большее число термов, что проявляется характерными линиями в спектре свечения. На рис. 4.8, приведены спектры свечения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{--Pr}^{3+}$  и  $\text{BaF}_2\text{--Pr}^{3+}$ , а также  $\text{SrF}_2\text{--Ce}^{3+}$  при рентгеновском возбуждении.

5d-состояния ионов редкоземельных активаторов ( $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ ) находятся в запрещенной зоне в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , термический выход в зону проводимости в данных материалах невозможен, вследствие удаленности 5d-состояний  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  ионов от дна зоны проводимости. В кристаллах, активированных ионами церия, в основном осуществляются два механизма переноса энергии, приводящих к люминесценции: экситонный, вследствие перекрывания 4f-5d полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с полосой свечения экситонов, и электрон-дырочный.

При использовании активатора  $\text{Pr}^{3+}$  энергии экситонов недостаточно, чтобы возбудить 4f-5d люминесценцию  $\text{Pr}^{3+}$ . Поэтому передача энергии происходит только в процессе последовательного захвата электрона и дырки. В последние два десятилетия сцинтилляторы, активированные редкоземель-

ными ионами церия и празеодима, находят все большее применение. Такими материалами являются бромиды и йодиды, активированные ионами церия ( $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$ ,  $\text{LaCl}_3\text{-Ce}$ ,  $\text{LuI}_3\text{-Ce}$  и т. д.), а также гранаты LuAG ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), LuGAG, активированные ионами празеодима.

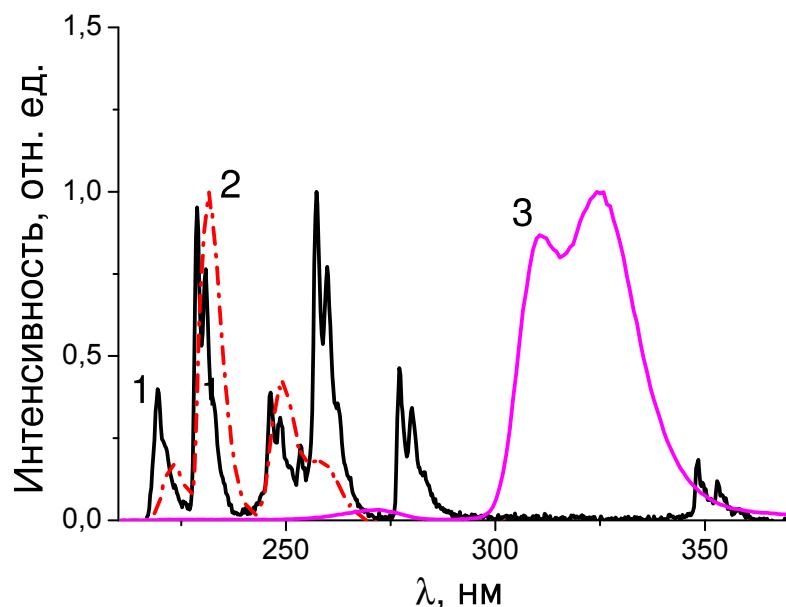


Рис. 4.8. Спектры люминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$  (кривая 1),  $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$  (кривая 2) и  $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$  (кривая 3) при рентгеновском возбуждении

Еще одним «сцинтилляционным» активатором является  $\text{Eu}^{2+}$ . Из всех двухвалентных редкоземельных ионов европий является наиболее стабильным. Люминесценция европиевых центров наблюдается в фиолетовой и синих областях спектра (420–480 нм в различных кристаллах). В спектре люминесценции наблюдается широкая полоса, связанная с переходами  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ . Сцинтилляторы, активированные европием, обладают большим световым выходом ( $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ ,  $\text{SrI}_2\text{-Eu}$  и др.). Недостатками таких материалов является большая реабсорбция — перекрытие спектров свечения и поглощения двухвалентного европия, а также достаточно медленное время затухания свечения (более 1 мкс). Интенсивность люминесценции при увеличении концентрации активатора сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться. Оптимальная концентрация зависит как от вещества основания, так и от природы активатора. Для редкоземельных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  оптимальными являются концентрации порядка 0,3–1 мол. %, для центров  $\text{Tl}^{+}$  порядка 0,1 мол. %.

Роль центров тушения могут играть и те центры свечения, окружение которых видоизменяется с увеличением концентрации активатора. Это происходит за счет образования парных центров или создания более сложных агрегатных центров. В результате такого изменения вероятность безыз-

лучательных переходов значительно возрастает. Кроме непосредственного увеличения числа центров тушения, с увеличением концентрации активатора возрастает вероятность передачи энергии от одного центра свечения к другому (см. раздел «4.2.2. Миграционный этап»). При таком переносе энергия может быть передана в итоге тушащему центру, где она разменивается на фононы. Если имеет место резонансная передача энергии от центров свечения к центрам тушения, то вероятность такой передачи существенно возрастает с увеличением концентрации, так как такая вероятность обратно пропорциональна расстоянию между центрами в высокой степени.

## Контрольные вопросы

1. На основании феноменологической модели оцените отношение значений максимального светового выхода для следующих сцинтилляторов, принимая за единицу световой выход кристалла ZnSe:
  - a) SrI<sub>2</sub>–Eu (ширина запрещенной зоны 5,7 эВ);
  - b) LaBr<sub>3</sub>–Ce ( $E_g = 5,9$  эВ);
  - c) ZnSe ( $E_g = 2,7$  эВ);
  - d) LuAG–Pr ( $E_g = 8,2$  эВ);
  - e) CaF<sub>2</sub>–Eu ( $E_g = 12$  эВ);
  - f) NaI–Tl ( $E_g = 5,8$  эВ);
  - g) NaI–Tl ( $E_g = 6,2$  эВ).
2. Найдите соответствие между сцинтиллятором и типом люминесценции (экситонная, кросслюминесценция, примесная люминесценция):
  - a) BaF<sub>2</sub>–Ce<sup>3+</sup>;
  - b) NaI–Tl;
  - c) Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>;
  - d) ZnWO<sub>4</sub>–Ce.
3. Укажите порядок времени затухания свечения сцинтиллятора, активированного малой концентрацией ионов церия, в котором основным является следующий механизм передачи энергии:
  - a) резонансный экситонный;
  - b) резонансная передача от кросслюминесценции;
  - c) быстрый электрон-дырочный захват;
  - d) «задержанный электрон дырочный захват».
4. Как изменятся эти времена с увеличением концентрации ионов активатора?

## Литература

1. Klein C.A. Band gap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors // J.Appl.Phys. – 1968. – Vol. 39. – P. 2029–2038.
2. Rothwarf A. Plasmon theory of electronhole pair production - efficiency of cathode ray phosphors // J.Appl.Phys. – 1973. – Vol. 44. – P. 752–757.
3. van Roosbroeck W. Theory of the Yield and Fano Factor of Electron-Hole Pairs Generated in Semiconductors by High-Energy Particles // Phys.Rev. – 1965. – Vol. 139. – P. A1702–A1716.
4. Парфянович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллов. – Иркутск : ИГУ, 1988. – 248 с.
5. Cavenett B.C., Hayes W. Hunter I.C., Stoneham A.M. Magneto Optical Properties of *F* Centres in Alkaline Earth Fluorides // Proceedings of the royal society A. – 1969. – Vol. 309. – P. 53–68.
6. Song K.S., Williams R.T. Self-trapped excitons. – B. and N.Y. : Springer, 1997. – 410 p.
7. Birowosuto M.D. Novel gamma-ray and thermal-neutron scintillators: Search for high-light-yield and fast-response materials : Ph. D. thesis / M.D. Birowosuto ; Delft. – 2007.
8. Beaumont J.H., Hayes W. *M* Centres in Alkaline Earth Fluorides // Proceedings of the royal society A. – 1969. – Vol. 309. – P. 41–52.
9. Hayes W., Lambourn R.F., Stott J.P. H centres in alkaline-earth fluorides // J.phys.C. – 1974. – Vol. 7. – P. 2429–2433.
10. Hayes W., Stoneham A.M. Crystals with the Fluorite Structure. – Oxford : Claredon press, 1974. – 448 p.
11. Radzhabov E. Creation of trapped electrons and holes in alkaline-earth fluoride crystals doped by rareearth ions // J.Phys.: Condens.Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 10955.
12. Rubloff G.W. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals // Physical review B. – 1972. – Vol. 5. – P. 662–684.
13. Electronic structure of the alkaline-earth fluorides studied by photoelectron spectroscopy / R.T. Poole, Szajman J., Leckey R.C.G., Jenkin J.G., Liesegang J. // Physical review B. – 1975. – Vol. 12. – P. 5872–5887.

14. Coexistence of Triplet and Singlet Exciton Emission in Alkaline Earth Fluoride Crystals / J. Becker, M. Kirm, V.N. Kolobanov, V.N. Makhov, et al. // The Electrochemical Society Proceedings Ser and Pennington and NJ. — 1998. — P. 415–419.
15. Mysovsky A., Radzhabov E. The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in  $CaF_2$  and  $SrF_2$  Crystals: An *Ab Initio* Study // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — P. 1200–1203.
16. Williams R.T., Kabler M.N. Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals // Physical review B. — 1976. — Vol. 14. — P. 725–740.
17. Dorenbos P. Scintillation mechanisms in  $Ce^{3+}$  doped halide scintillators // physica status solidi (a). — 2005. — Vol. 202. — P. 195–200.
18. Visser R., Dorenbos P., van Eijk C.W.E.  $Ce^{n+}$  energy levels in alkaline-earth fluorides and cerium-electron, cerium-hole interactions // J.Phys.: Condens Matter. — 1993. — Vol. 5. — P. 5887–5910.
19. Properties and mechanism of scintillation in  $LuCl_3 : Ce^{3+}$  and  $LuBr_3 : Ce^{3+}$  crystals / E.V.D. van Loef, Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Kramerb K.W., H.U. Gudel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. — 2003. — Vol. 496. — P. 138–145.
20. Weber M.J., Derenzo S.E., Moses W.W. Measurements of ultrafast scintillation rise times: Evidence of energy transfer mechanisms // J. Lumin. — 2003. — Vol. 1. — P. 830–832.
21. Vale G. Energy transfer from colour centres to the dopant in alkali halides // J.of Lum. — 2003. — Vol. 72-74. — P. 726–728.
22. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов. — Рига : Зинатне, 1979. — С. 251.
23. Nouailhat A., Mercier E., Guillot G. Exciton defect interaction in alkali-halides // J. de. Physique. — 1976. — Vol. 37. — P. 492–494.
24. van Loef E.V.D. Halide Scintillators : Ph. D. thesis / E.V.D. van Loef ; TUDelft. — Delft, 2003.
25. Sole J.G., Bausa L.E., Jaque D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. — Wiley, 2005. — 304 p.
26. Föster T. Intermolecular Energy Migration and Fluorescence // Annalen der Physik. — 1948. — Vol. 2. — P. 55–75.
27. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids // J.Chem.Phys. — 1953. — Vol. 21. — P. 836.

28. Visser R. Energy transfer in fluoride scintillators : Ph.D. thesis / R. Visser ; TU Delft. — Delft, 1993.
29. Henderson B., Imbusch G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. — Oxford : Clarendon Press, 1989. — 662 p.
30. Inokuti M., Hirayama F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence // J.Chem.Phys. — 1965. — Vol. 43. — P. 1978.
31. Rodnyi P.A., Terekhin M.A., Mel'chakov E.N. Radiative core-valence transitions in barium-based fluorides // Journal of Luminescence. — 1991. — Vol. 47, N 6. — P. 281 – 284.

# Глава V

## Характеристики сцинтилляторов

В предыдущих главах мы рассматривали процессы, происходящие в сцинтилляционном кристалле. В этой главе мы подробно изучим основные свойства сцинтилляторов.

### 5.1. Время затухания или скорость сцинтилляций

В первой главе мы уже упоминали о времени затухания сцинтиллятора. Напомним, что вспышка света, испускаемая сцинтилляционным кристаллом, затухает по некоторому закону. В первом приближении, в случае, когда в люминесценции участвуют только одинаковые центры, вспышка от сцинтиллятора затухает по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (5.1)$$

где  $I_0$  – амплитуда светового импульса, а  $\tau$  – время затухания свечения сцинтиллятора. Световой выход сцинтиллятора связан с временем затухания следующим образом:

$$L_R = \frac{1}{E_\gamma} \int_0^\infty I(t) dt = \frac{I(0)\tau}{E_\gamma}. \quad (5.2)$$

В этом выражении  $I$  – интенсивность свечения в фотонах в секунду,  $\tau$  – постоянная затухания люминесценции,  $E_\gamma$  – энергия поглощаемого сцинтиллятором излучения.

Время затухания идеального сцинтиллятора  $\tau$  должно быть как можно меньшим, чтобы скорость счета детектора была высокой. Сцинтилляционный отклик определяется многими факторами, основными из которых являются время передачи возбуждения от первичных электронов и дырок на центр свечения и время жизни центра свечения в возбужденном состоянии. Влияние времени передачи возбуждения на сцинтилляционный процесс оценить чрезвычайно сложно, и в некоторых случаях оно вносит большой вклад в длительность свечения сцинтиллятора.

В случае, если время переноса энергии возбуждения на центр свечения очень мало, время затухания целиком определяется характеристиками центра свечения. Из теории электрических дипольных переходов можно

получить простое соотношение [1]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \sum_{i=f} |\langle f | \mu | i \rangle|^2, \quad (5.3)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $\lambda_{em}$  – длина волны свечения,  $t$  – время затухания при дипольном переходе из состояния  $i$  в состояние  $f$ .  $\mu$  – оператор проекции дипольного момента. Таким образом,  $\langle f | \mu | i \rangle$  – матричный элемент оператора проекции дипольного момента имеет большое значение при переходах между состояниями различной четности. В случае, когда активатором является редкоземельный ион, выражение (5.3) преобразуется:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \langle f | \mu | i \rangle, \quad (5.4)$$

что соответствует переходу между нижайшим  $5d$ - и  $4f^n$ -состояниями. В случае редкоземельных активаторов закон зависимости времени затухания от обратного куба длины волны выполняется достаточно хорошо. Для дипольных переходов наименьшее время затухания составляет порядка нескольких наносекунд. Вследствие примесного тушения люминесценции время затухания может уменьшаться, но этот процесс сопровождается также уменьшением светового выхода.

Для быстрых сцинтилляторов вводится следующий показатель качества Биркса:

$$M = \frac{L_R}{\tau} = \frac{I(0)}{E_\gamma}. \quad (5.5)$$

В большинстве измерений высокий показатель  $M$  определяет высокий показатель сигнал/шум. К сожалению, в большинстве случаев быстрые сцинтилляторы имеют низкий световой выход, поэтому для идеального детектора очень тяжело достичь высоких значений  $M$ . На рис. 5.1 показаны зависимости времени затухания свечения кристалла от показателя преломления и длины волны свечения. Видно, что все сцинтилляторы можно разделить по некоторым характерным группам. К первой группе можно отнести материалы, в которых наблюдается собственная люминесценция. Время затухания свечения в таких кристаллах обычно варьируется от сотен наносекунд до нескольких микросекунд. Столь длительное свечение обусловлено, тем, что в большинстве сцинтилляторов, обладающих собственной люминесценцией, свечение связано с запрещенными переходами. Например, в щелочно-земельных фторидах ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ ) собственное свечение – это свечение триплетных экситонов, где триплет-синглетный переход является запрещенным. Поэтому постоянная затухания свечения в беспримесном кристалле  $\text{BaF}_2$  составляет 600 нс, а в  $\text{SrF}_2$  – 1200 нс.

Исключением является свечение, связанное с остоянно-валентными переходами. Это свечение очень быстрое. Например, постоянная затухания кросс-люминесценции в кристалле  $\text{BaF}_2$  составляет 0,8 нс, что делает фторид бария одним из быстрейших кристаллических сцинтилляторов. К сожалению, наличие более яркой экситонной люминесценции препятствует широкому применению кристаллов беспримесного фторида бария в качестве быстрого сцинтиллятора. Для подавления свечения экситонов кристаллы  $\text{BaF}_2$  дополнительно легируются примесями лантана или кадмия.

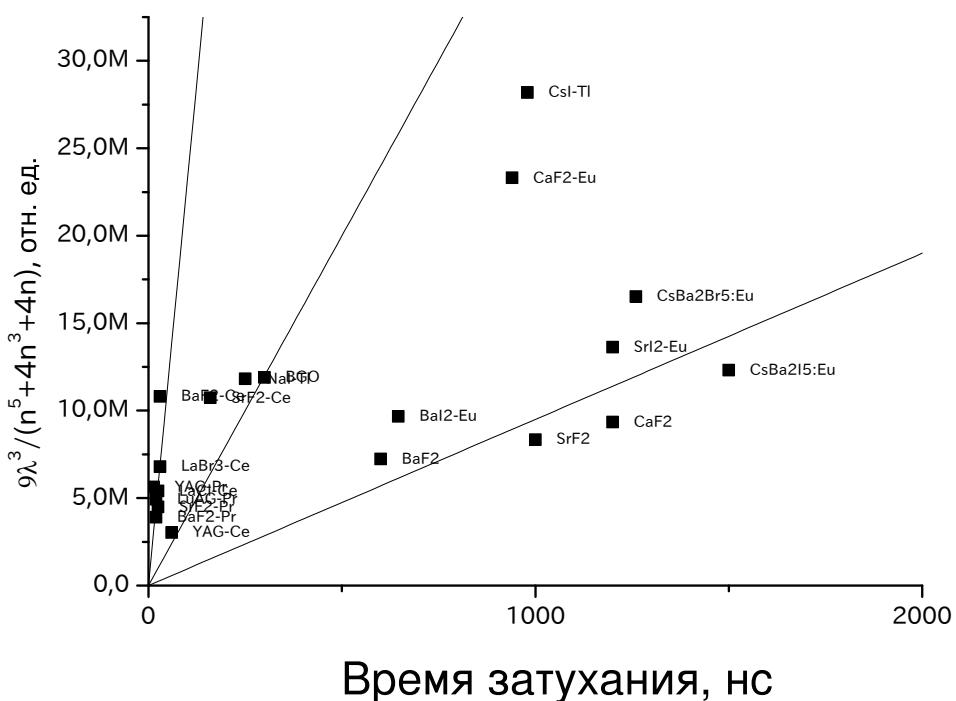


Рис. 5.1. Времена затухания люминесценции различных сцинтилляторов в зависимости от выражения, содержащего коэффициент преломления и длину волны свечения, см. формулу (5.3)

Во многих материалах свечение экситонов при комнатных температурах уже потушено, поэтому для увеличения светового выхода используются различные активаторы. Одним из первых широко применяемых активаторов стали ионы таллия. Еще в 1964 г. Хоффштадтер исследовал целый ряд йодидных кристаллов, активированных ионами таллия. Так как оптические переходы в таллии являются запрещенными, материалы, активированные данной примесью, имеют постоянную затухания свечения от нескольких сотен наносекунд до нескольких микросекунд. Тем не менее, активация таллием помогла существенно поднять световой выход многих материалов ( $\text{NaI-Tl}$ ,  $\text{CsI-Tl}$ ,  $\text{CaI}_2-\text{Tl}$  и др.).

В последние два десятилетия сцинтилляторы стали активно использоваться в областях, где требуется быстрый счет квантов ионизирующего

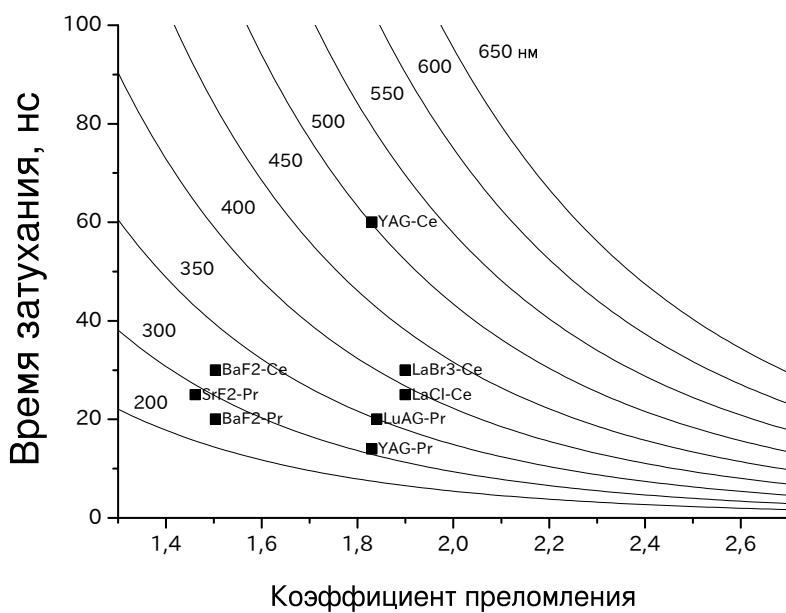


Рис. 5.2. Кривые показывают предсказанное по формуле (5.3) время затухания 5d–4f люминесценции в зависимости от показателя преломления кристаллов. Точки показывают экспериментальные значения времени затухания, измеренные в различных кристаллах фторидов, бромидов, хлоридов, гранатов, активированных ионами церия и празеодима

излучения: физика высоких энергий, медицина и т. д. Поэтому встал вопрос о разработке более быстрых сцинтилляторов. Исследователи обратили свое внимание на редкоземельные ионы, отличительной особенностью которых является наличие быстрых разрешенных оптических переходов с 5d-состояния иона редкоземельного элемента на 4f-оболочку. Экспериментальным путем было установлено, что сцинтилляторами с приемлемым временем затухания и достаточно высоким световым выходом, являются кристаллы с примесями церия и празеодима. Характерные времена затухания свечения различных кристаллов, активированных ионами церия и празеодима, приведены на рис. 5.2. Видно, что выражение (5.5) хорошо описывает излучательные переходы для таких материалов. К тому же время сцинтилляций близко к времени затухания внутрицентрового свечения. Для кристаллов, активированных ионами церия, характерные постоянные затухания люминесценции составляют от 25 до 30 нс, для кристаллов, активированных ионами празеодима, порядка 15–25 нс. Отметим, что еще более быстрыми сцинтилляторами являются материалы, активированные ионами неодима, однако световой выход таких сцинтилляторов крайне мал, что связано с неэффективными механизмами передачи энергии к ионам неодима, поэтому сейчас такие сцинтилляторы практически не применяются. Заметим, что во многих кристаллах, активированных ионами церия и празеодима, время сцинтилляций больше, чем ожидаемое по формуле (5.3) время (внутрицентровое свечение). Это обусловлено дополнительным вкладом во

время затухания механизма передачи энергии. Чаще всего в кристаллах, активированных ионами церия, наблюдается резонансный перенос энергии от экситонов, что приводит к затягиванию сцинтилляций. Обычно для уменьшения постоянной затухания люминесценции в этом случае применяется метод легирования высокими концентрациями РЗИ. На вставке к рис. 5.3 представлена температурная зависимость постоянной затухания в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ . Видно, что с ростом концентрации время затухания приближается к внутрицентровому. Это связано с тем, что с увеличением концентрации происходит увеличение Ферсторовского радиуса (см. предыдущую главу) и передача энергии идет быстрее. Такое явление наблюдается и в кристаллах  $\text{LaBr}_3\text{-Ce}$ . Оптимальная концентрация церия в этом материале – порядка 5 %. Естественно в случае концентраций активатора выше 1 % происходит тушение люминесценции и, следовательно, уменьшение светового выхода. Поэтому необходим компромисс между концентрацией активатора и желаемым временем затухания.

$$I(\tau)=0,676 \cdot \exp(-\tau/2,8)+0,078 \cdot \exp(-\tau/9)+0,0031 \cdot \exp(-\tau/280)$$

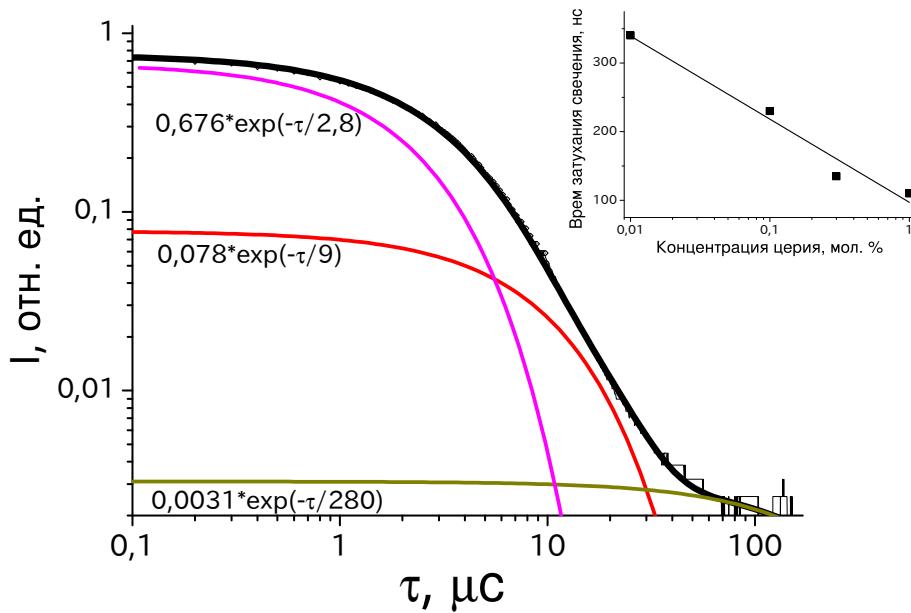


Рис. 5.3. Кривая затухания 5d–4f люминесценции кристалла  $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ . Показано, что кривая имеет неэкспоненциальный характер и может быть представлена суммой экспонент. На вставке к рисунку показана зависимость постоянной затухания 5d–4f люминесценции от концентрации ионов церия в кристалле

Другим фактором, который существенно затягивает сцинтилляции, является наличие «задержанного» механизма передачи энергии, когда в процессе переноса энергии на центр свечения участвуют электронные или дырочные центры захвата (см. предыдущую главу). В этом случае время затухания свечения может составлять несколько десятков или сотен микросекунд (см. рис. 5.3), что создает трудности при регистрации сцинтилляций. Еще одним широко используемым редкоземельным активатором является европий,

но он выбран не за скорость сцинтиляций. Вследствие запрещенных по спину переходов характерные постоянные затухания свечения составляют порядка нескольких микросекунд. Преимуществом легированных европием материалов является крайне эффективная передача энергии первичных возбуждений ионам европия практически во всех известных кристаллических матрицах и, как следствие, высокий световой выход.

## 5.2. Световой выход

Как уже отмечалось выше, сцинтилятор является преобразователем ионизирующего излучения в оптическое. Можно ввести понятие конверсионной или энергетической эффективности для сцинтиляционного детектора:

$$\eta = \frac{\langle h\nu_r \rangle N_{ph}}{E_\gamma}, \quad (5.6)$$

в этом выражении  $N_{ph}$  – полное число фотонов со средней энергией  $\langle h\nu_r \rangle$ , испускаемых при поглощении одной частицы ионизирующего излучения с энергией  $E_\gamma$ . Средняя энергия испускаемого излучения рассчитывается следующим образом:

$$\langle h\nu_r \rangle = \frac{\int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} h\nu_r I(\nu_r) d\nu_r}{\int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} I(\nu_r) d\nu_r}, \quad (5.7)$$

где  $I(\nu_r)$  – интенсивность свечения сцинтилятора в точке спектра с частотой  $\nu_r$ , а пределы интегрирования определяют спектральную область люминесценции сцинтилятора.

Энергетическая эффективность является физическим параметром сцинтиляционного кристалла, которая имеет большое значение в детекторах с интегральным режимом работы.

На практике чаще всего используется другая характеристика – световой выход сцинтилятора. Он определяется числом электрон-дырочных пар  $n_{eh}$ , которые создаются в ионизационном треке, после попадания частицы высокой энергии  $E_\gamma$  в сцинтилятор. В предыдущей главе, исходя из феноменологической модели, мы показали, что это число связано с шириной запрещенной зоны сцинтилятора  $E_g$  следующим выражением:

$$n_{eh} = \frac{E_\gamma}{\beta E_g}. \quad (5.8)$$

Световой выход ( $LY$ ), который определяется как число испущенных сцинтиллятором фотонов на один поглощенный МэВ энергии равен в таком случае:

$$LY = 10^6 \frac{SQ}{\beta E_g}, \quad (5.9)$$

в этом выражении  $S$  – эффективность электрон-дырочного переноса на центр свечения,  $Q$  – квантовая эффективность люминесценции оптического центра,  $\beta$  – константа. Отметим, что максимальное значение для  $Q$  и  $S$  равно единице. С учетом (5.8) выражение для энергетической эффективности можно переписать следующим образом:

$$\eta = \frac{SQ}{\beta} \frac{h\nu_m}{E_g}. \quad (5.10)$$

Таким образом, энергетическая эффективность сцинтиллятора определяется величиной соотношения  $h\nu_m/E_g$ . Чем больше это отношение, тем энергетическая эффективность выше.

Выражение  $\beta E_g$  имеет смысл средней энергии, которая необходима для образования одной термализованной электрон-дырочной пары в кристалле с запрещенной зоной  $E_g$ . Возможные значения константы  $\beta$  и их обсуждение проводятся в предыдущей главе. Для полупроводников с шириной запрещенной зоны от 0,7 эВ (Ge) до 3 эВ (SiC) и широкой валентной зоной, теоретически рассчитанное и экспериментально установленное значение  $\beta$  составляет порядка 3 [2]. Для кристаллов с большой шириной запрещенной зоны это значение лежит в пределах между 2 и 3 [3].

Очевидно, что важным фактором, который влияет на величину светового выхода сцинтиллятора, является ширина его запрещенной зоны. Наибольшим выходом будут обладать материалы с малой шириной запрещенной зоны. На рис. 5.4 приведена зависимость светового выхода сцинтиллятора от ширины его запрещенной зоны. Сплошной линией показан фундаментальный предел светового выхода для данной ширины запрещенной зоны, рассчитанный из выражения (5.9) для  $\beta$  равных 2; 2,5; 3. Во многих кристаллах наблюдаемый световой выход существенно меньше максимально возможного ( $\text{CaF}_2\text{-Eu}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LuAG-Pr}$  и т. д.), тогда как в некоторых материалах ( $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{CsI-Tl}$ ,  $\text{NaI-Tl}$ ,  $\text{LuI}_3\text{-Ce}$ ) величина светового выхода очень близка к предельному значению. Причина кроется в потерях, которые происходят при передаче возбуждения активатору, но детально они до сих пор не изучены.

Из рис. 5.4 видно, что наибольшим световым выходом при комнатной температуре обладают йодиды и бромиды, активированные ионами церия и европия. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, эти

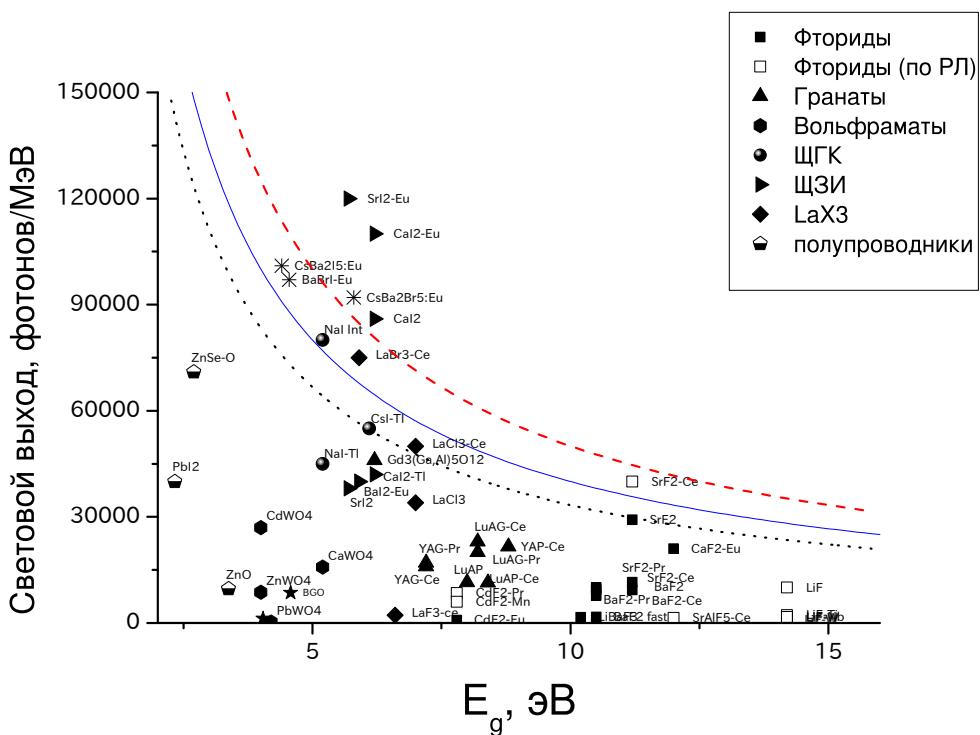


Рис. 5.4. Зависимость абсолютного светового выхода от ширины запрещенной зоны сцинтиллятора. Точками обозначены экспериментально измеренные величины светового выхода различных сцинтилляторов. Кривые показывают расчетные максимальные значения светового выхода для параметра  $\beta = 2; 2, 5; 3$ , см. формулу (5.9)

кристаллы имеют меньшую по сравнению с фторидами, гранатами, вольфраматами и др. кристаллах ширину запрещенной зоны.

Во-вторых, в этих материалах перенос энергии от экситонов к ионам активатора происходит более эффективно, чем в других сцинтилляторах. Наибольший измеренный световой выход наблюдается в кристаллах SrI<sub>2</sub>-Eu – 120 000 фотонов/МэВ. Наибольший световой выход среди коммерческих сцинтилляторов имеют кристаллы бромида лантана (LaBr<sub>3</sub>-Ce) со световым выходом 63 000 фотонов/МэВ. Наиболее широкое применение имеют сцинтилляторы на основе кристаллов NaI-Tl, со световым выходом от 40 000 до 45 000 фотонов/МэВ. Среди фтористых кристаллов наибольший световой выход имеют CaF<sub>2</sub>-Eu и SrF<sub>2</sub> – 20 000 фотонов/МэВ и 29 000 фотонов/МэВ, соответственно. Среди кристаллов, активированных ионами празеодима, наибольший световой выход наблюдался в гранатах в кристаллах Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Pr (LuAG-Pr) – более 20 000 фотонов/МэВ. В целом можно сказать, что если материал, активированный европием, люминесцирует, то можно ожидать от него высокого светового выхода.

### 5.3. Энергетическое разрешение

Основной задачей гамма-спектрометрии является разделение гамма-квантов по энергиям. Поэтому в получившемся амплитудном спектре импульсов важен такой параметр, как ширина пика полного поглощения. В случае идеального детектора и сцинтиллятора пик полного поглощения описывается  $\delta$ -функцией. Однако в реальности он имеет некоторую конечную ширину. Энергетическое разрешение определяется величиной ширины пика полного поглощения на полуысоте в амплитудно-импульсном спектре ( $\Delta E$ ) конкретного сцинтиллятора (рис. 5.5), отнесенной к положению максимума пика  $E$ . Соответственно, чем меньше по величине энергетическое разрешение, тем выше разрешающая способность сцинтиллятора.

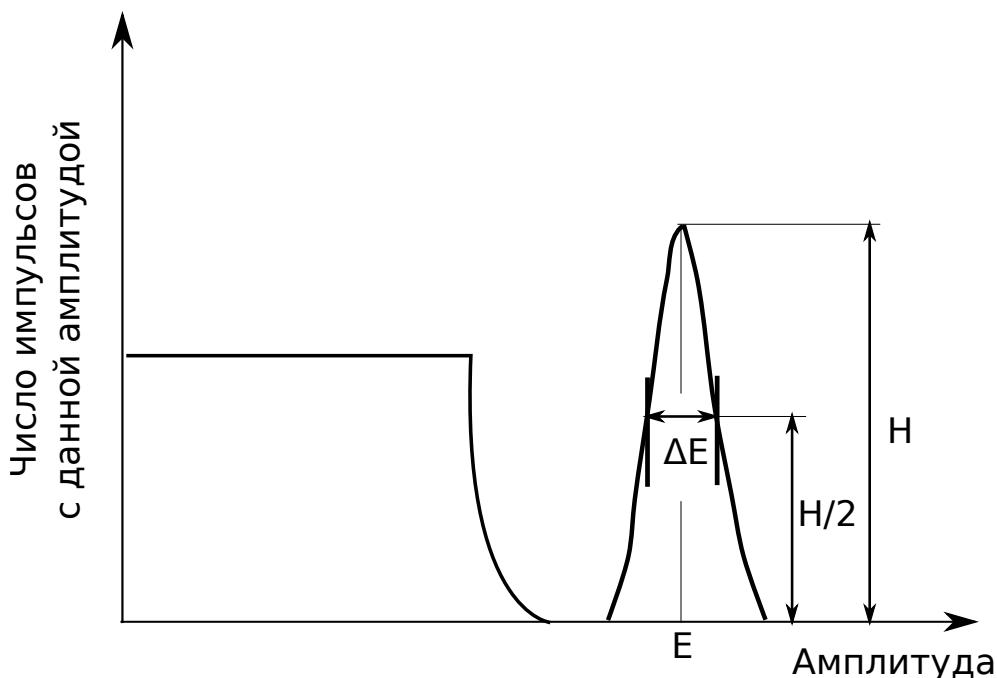


Рис. 5.5. Определение энергетического разрешения сцинтиллятора по амплитудному спектру импульсов

Можно предположить, что энергетическое разрешение зависит от типа детектора, флюктуаций при преобразовании вспышки света в фотодетекторе в электрический импульс, наличия оптических неоднородностей в сцинтилляторе, плохой оптический контакт и т. д. Выражение для энергетического разрешения в общем случае записывается в виде:

$$R^2 = \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_p^2 + R_M^2, \quad (5.11)$$

$R_{np}$  – вклад непропорционального отклика сцинтиллятора,  $R_{inh}$  – фактор, связанный с негомогенностью в кристалле, которая приводит к флюктуаци-

ям светового выхода кристалла в различных его областях,  $R_p$  – параметр, связанный с эффективностью переноса,  $R_M$  – разрешающая способность ФЭУ, которая определяется из пуассоновского распределения числа детектируемых фотонов  $N_{dph}$ , которое равно числу фотоэлектронов, вылетающих с фотокатода. Предельное энергетическое разрешение сцинтиллятора как раз и будет определяться этой величиной [4; 5]:

$$R_M = 2,35 \sqrt{\frac{1 + v(M)}{N_{dph}}}, \quad (5.12)$$

где  $v(M)$  – флюктуация коэффициента усиления ФЭУ.

То есть, чем больше световой выход сцинтиллятора, тем выше его разрешающая способность. Отметим, что помимо светового выхода, на эту величину влияет материал, из которого изготовлен фотокатод. В случае, если световой выход сцинтиллятора близок к выходу NaI-Tl величина  $R_M$  составляет около 3 %, для LaBr<sub>3</sub>-Ce порядка 2,1 %.

Если у кристалла низкий световой выход, как, например, у CdWO<sub>4</sub>, BGO, BaF<sub>2</sub>, то энергетическое разрешение полностью определяется параметром  $R_M$ , т. е. вкладом пуассоновской статистики для фотоэлектронов. Для таких материалов величина  $R_M$  варьируется от 5 до 8 %. Другие факторы, связанные непосредственно со сцинтиллятором, дают гораздо меньший вклад в уширение пика полного поглощения.

Рассмотрим факторы, связанные со сцинтилляционным кристаллом, –  $R_{np}$  – вклад непропорционального отклика сцинтиллятора,  $R_{inh}$  – фактор, связанный с негомогенностью в кристалле, которая приводит к флюктуациям светового выхода кристалла в различных его областях,  $R_p$  – параметр, связанный с эффективностью переноса.  $R_p$  представляет собой флюктуацию эффективности переноса излучения из одной точки кристалла в другую. Иными словами, насколько эффективно свет от вспышки света от одного взаимодействия с квантами ионизирующего излучения передается на фотокатод. Некоторые образующиеся электроны могут попасть на фотокатод сразу, другие попадают в результате переотражений от стенок кристалла или окна ФЭУ, другие могут вообще поглотиться или рассеяться, не достигнув фотокатода. Среднее число переотражений зависит от точки, в которой поглощается квант ионизирующего излучения в сцинтилляторе.

На эффективность переноса могут влиять следующие факторы:

- 1) Неоднородность пропускания сцинтиллятора;
- 2) неидеальное качество поверхности сцинтилляционного кристалла;
- 3) плохой оптический контакт с ФЭУ;

- 4) различные величины квантовой эффективности фотокатода для разных длин волн.

Каждый из этих факторов ухудшает разрешающую способность сцинтиллятора, именно поэтому в сцинтилляционных детекторах важно обеспечить хороший оптический контакт между сцинтиллятором и ФЭУ, а также покрыть сцинтиллятор специальной отражающей тефлоновой пленкой. Немаловажным фактором является форма и качество обработки поверхности детектора. Еще одним важным фактором, влияющим на энергетическое разрешение, является негомогенность кристалла ( $R_{inh}$ ). Она связана либо с неоднородным легированием кристалла, либо с его морфологией, что приводит к неравномерной сцинтилляционной генерации света в различных областях кристалла. Уменьшения влияния этого фактора можно достичь за счет повышения чистоты исходного сырья или изменении теплового поля тигля, в котором растет кристалл (влияние температурных градиентов и прочих факторов).

Последним важным фактором является непропорциональность сцинтилляционного отклика детектора ( $R_{np}$ ). Основным принципом во всех сцинтилляционных методах является пропорциональность светового выхода детектора величине поглощенной энергии. Это означает, что отношение величины светового выхода к энергии поглощенного кванта ионизирующего излучения является постоянной величиной и не зависит от поглощенной энергии. Однако для большинства моноокристаллических сцинтилляторов это не так. Причины явления непропорциональности до сих пор не изучены, сейчас многие ведущие группы ученых занимаются изучением этой проблемы. По всей видимости, непропорциональность вызвана фундаментальными факторами и связана непосредственно с типом кристаллической решетки сцинтиллятора. Заметим, что более пропорциональными являются материалы с высоким показателем преломления [7]. Тем не менее, вклад непропорциональности в энергетическое разрешение сцинтиллятора невелик и составляет не более 3 %. В большинстве детекторов отклонения от пропорциональности наблюдаются лишь при энергиях гамма-квантов ниже 80 КэВ. Более подробно об эффектах непропорциональности будет рассказано во второй части этого учебного пособия.

На рис. 5.6 показана зависимость реального энергетического разрешения сцинтилляторов, измеренного с помощью ФЭУ с мультищелочным фотокатодом, от  $R_M$ , рассчитанного по световому выходу данного сцинтиллятора. Видно, что в кристаллах гранатов ( $\text{YAlO}_3$  и  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Pr}$ ) и бромида лантана ( $\text{LaBr}_3-\text{Ce}$ ) энергетическое разрешение близко к предельной величине, определяемой статистикой детектора (5.12). В других кристаллах большое влияние на разрешающую способность сцинтиллятора оказывают другие факторы, связанные непосредственно с собственными параметрами сцинтилляторов.

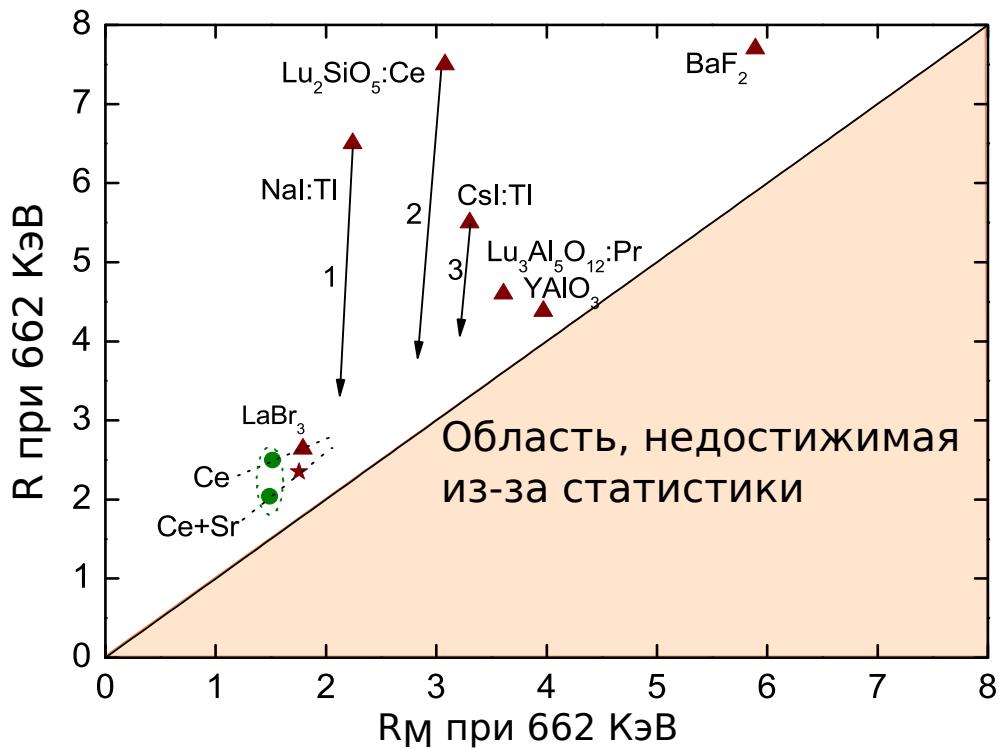


Рис. 5.6. Энергетическое разрешение широко распространенных сцинтилляторов, измеренное ФЭУ с мультищелочным фотокатодом, в зависимости от вклада статистики фотонов  $R_M$ . Два обведенных значения измерены с помощью нового ФЭУ Hamamatsu R6231-100. Стрелками показан потенциал для улучшения разрешающей способности сцинтилляторов [6]

## 5.4. Температурная стабильность светового выхода

В большинстве случаев сцинтилляционные детекторы работают при комнатной температуре, однако в некоторых случаях, таких как гамма-каротажные измерения, космические исследования, требуется работа детекторов в довольно широком интервале температур. Это влияет на требования, предъявляемые к сцинтиллятору, а именно, при изменении температуры световой выход детектора может изменяться с температурой, что приводит к нестабильности показаний. Поэтому температурная стабильность светового выхода является важным свойством сцинтилляционного детектора.

В случае прямого возбуждения центра свечения (фотолюминесценция) температурная зависимость квантовой эффективности  $q$  определяется изменением вероятности безызлучательных переходов  $p_{nr}$  с изменением температуры. Эта вероятность пропорциональна Больцмановскому множителю  $\exp\left(\frac{-E_q}{k_B T}\right)$ , где  $E_q$  – энергия активации процесса тушения. Таким образом, температурная зависимость квантовой эффективности фотолюминесценции

запишется следующим образом [5]:

$$q(t) = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_q}{k_B T}\right)}. \quad (5.13)$$

При низких температурах ( $k_B T \ll E_q$ ) излучательные переходы играют доминирующую роль, и можно пренебречь безызлучательной рекомбинацией. В щелочно-земельных фторидах, активированных  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , соотношение (5.13) выполняется для широкого диапазона температур, поэтому интенсивность фотолюминесценции практически не зависит от температуры. Описанный механизм называется внутрицентровым тушением.

Большой вклад в температурную стабильность вносят внешние факторы. Так, к тушению люминесценции могут приводить различные примеси и глубокие ловушки. Также немаловажную роль играют процессы передачи энергии, от механизма которых также зависит температурная зависимость интенсивности свечения. Но и в случае внешних факторов выражение (5.13) может быть использовано, но  $E_q$  в нем будет иметь уже другой смысл.

Как было показано выше, число излучаемых фотонов напрямую связано с числом электрон-дырочных пар, которые создаются в кристалле при высокогенеретическом возбуждении, а также эффективности передачи энергии от  $e - h$  пар к центрам свечения и квантовой эффективности центра свечения  $q(T)$ . Для описания этих процессов можно использовать формулу (5.13) в случае, если эффективность передачи энергии не зависит от температуры. Таким образом, можно описать температурное тушение беспримесных кристаллов, в которых наблюдается экситонная или экситоноподобная люминесценция. Также данной формулой можно описывать тушение примесных ионов в случае, когда в процессе передачи энергии не участвуют электронные или дырочные центры, как, например, в случае  $\text{CaF}_2-\text{Eu}$ , где имеет место передача энергии от экситонов. На рис. 5.7 показаны температурные зависимости светового выхода кристаллов, активированных ионами церия, в сравнении с кристаллом  $\text{NaI}-\text{Tl}$ .

В случае, если в процессе передачи энергии участвуют дырочные ( $V_k$ -центры) или электронные ловушки, температурная зависимость может иметь другой вид. Так, в области температур, при которых происходит термическое разрушение ловушек с освобождением носителя заряда, наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции. Если в рекомбинационном процессе участвует один тип дефектов, то температурная зависимость описывается более сложным образом:

$$I = I_0 \left\{ a + b \frac{\tau_{rad}}{\tau_{rad} - \tau} \times [1 + \frac{\tau}{\tau_{rad}} [e^{-\xi_p} - 1]] \right\}. \quad (5.14)$$

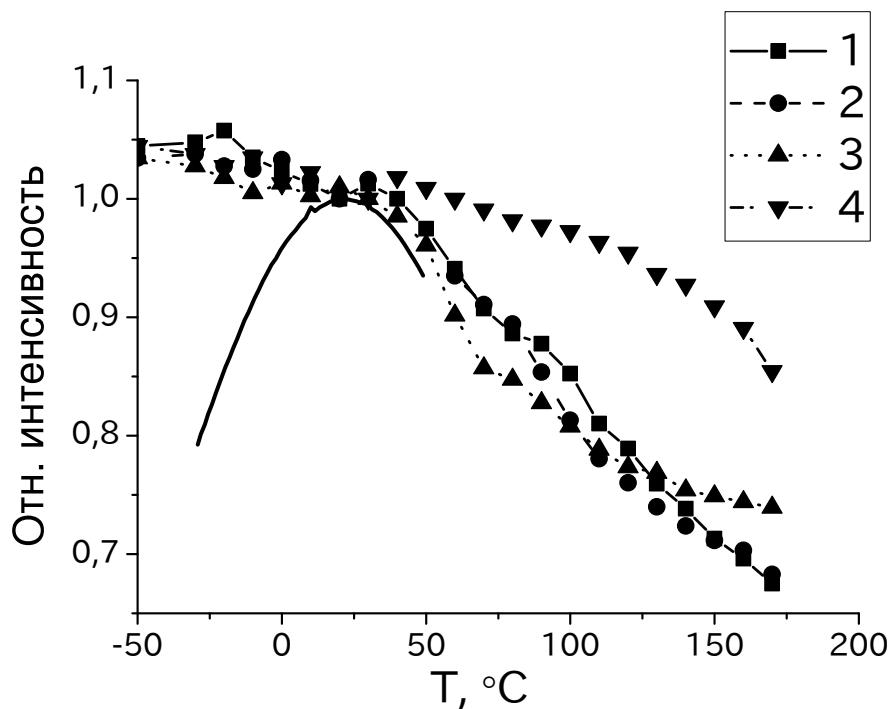


Рис. 5.7. Температурные зависимости светового выхода сцинтилляторов SrF<sub>2</sub>-0,01 мол.% Ce<sup>3+</sup> (кривая 1), SrF<sub>2</sub>-0,1 мол.% Ce<sup>3+</sup> (кривая 2), SrF<sub>2</sub>-0,3 мол.% Ce<sup>3+</sup> (кривая 3), SrF<sub>2</sub>-1 мол.% Ce<sup>3+</sup> (кривая 4) и NaI-Tl (сплошная линия)

В этом выражении  $I_0$  – интенсивность свечения в кристалле без ловушек;  $a$  и  $b$  – относительный вклад непосредственного захвата дырки и электрона на центре рекомбинации и ловушек в люминесценцию, соответственно ( $a + b = 1$ ).  $\tau_{rad}$  – время излучательной рекомбинации на центре свечения, а  $\xi$  – параметр, характеризующий отклик измерительной системы (рис. 5.8). Более подробно влияние электронных и дырочных центров на температурные характеристики сцинтилляторов будет рассмотрено во второй части учебного пособия.

Для сцинтилляционного детектора обычно вводится понятие температурного отклика или температурного коэффициента, который вычисляется следующим образом:

$$\alpha_T = \frac{L - L_0}{L_0(T - 300)}. \quad (5.15)$$

Здесь  $L_0$  – световой выход сцинтиллятора, измеренный при температуре 300 К, а  $L$  – световой выход при температуре  $T$ . Для NaI-Tl величина  $\alpha_T$  варьируется от 0,3 до 0,95 %/К, для кристаллов CsI-Na – от 0,24 до 0,67 %/К. Наибольшую температурную стабильность демонстрируют детекторы, активированные ионами Pr<sup>3+</sup> – в кристаллах SrF<sub>2</sub>-Pr<sup>3+</sup> значение  $\alpha < 0,1$  %/К. Интенсивность кросс-люминесценции также практически не зависит от температуры.

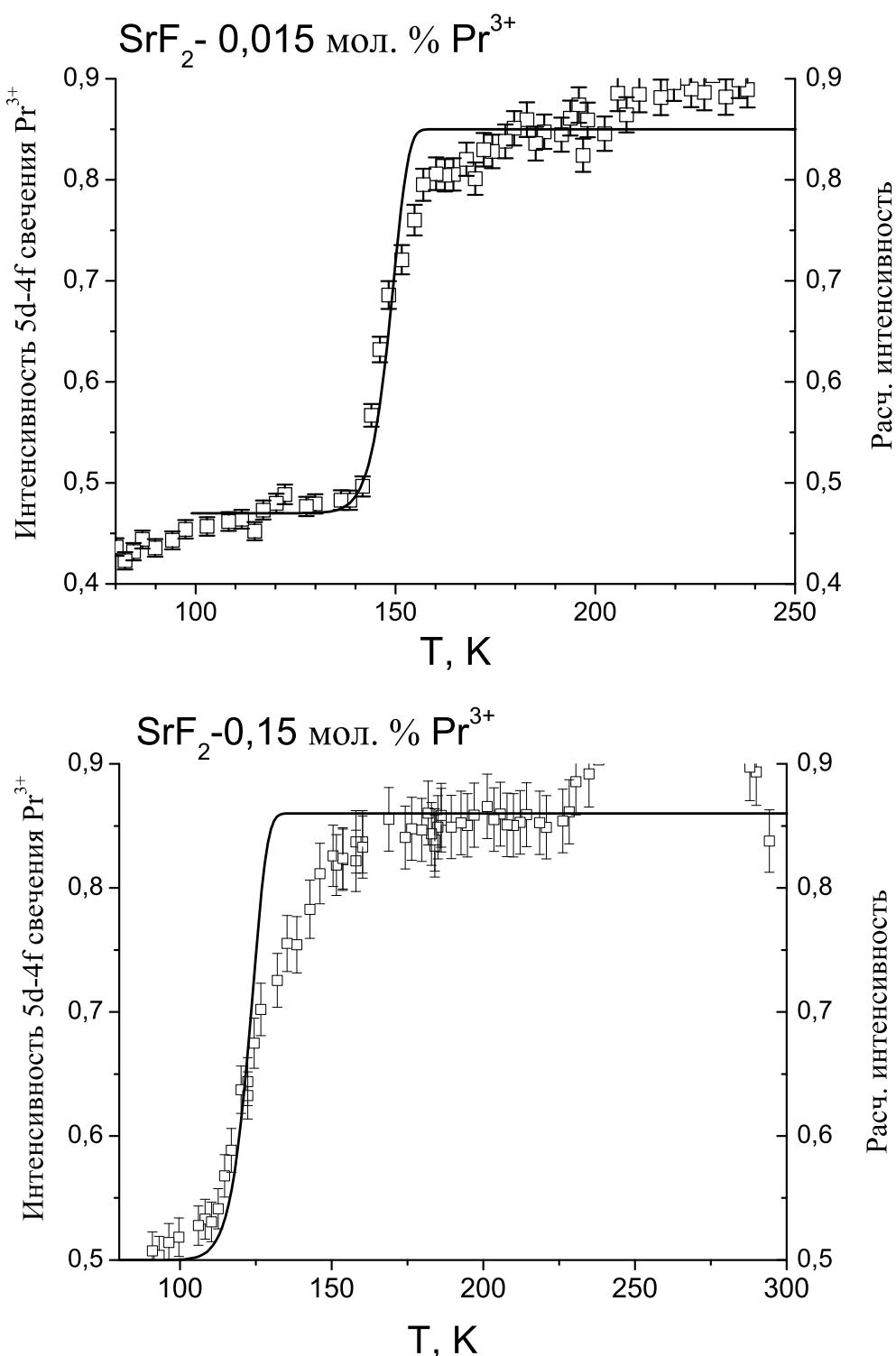


Рис. 5.8. Интенсивность свечения кристаллов SrF<sub>2</sub>-0,015 мол.% Pr<sup>3+</sup> как функция от температуры, нормированная на максимум. Экспериментальные данные представлены белыми квадратами, сплошная кривая рассчитывалась на основе «модели ловушки одного типа», см. выражение (5.14)

## 5.5. Радиационная стойкость кристаллов

Для многих применений сцинтилляционных кристаллов необходимо сохранение сцинтилляционных характеристик в жестких условиях эксплуатации. Например, для исследований в условиях космоса необходима вибротермопрочность, в геологической разведке важна стойкость к резким перепадам температур. Для ряда актуальных применений важна радиационная стойкость кристалла, т. е. сохранение сцинтилляционных характеристик под воздействием ионизирующего излучения. Радиационная стойкость кристаллов определяется радиационно-индуцированными решеточными и электронными процессами, изучение которых представляет и самостоятельный физический интерес.

Радиационная стойкость сцинтилляционных кристаллов актуальна в связи с применением их в ядерной физике и физике высоких энергий, в частности в электромагнитных калориметрах. Сцинтилляционные элементы в калориметрах должны сохранять практически неизменным свой световой выход в течение по меньшей мере десяти лет работы калориметра, выдерживая накопленную дозу облучения до  $10^4$  Гр. В табл. 5.1 приведены поглощенные дозы, вызывающие ухудшение свойств известных сцинтилляторов.

*Таблица 5.1*

Дозы облучения, вызывающие заметное понижение сцинтилляционного светового выхода

Кристалл	Доза, Гр
PbWO <sub>4</sub>	$> 2 \cdot 10^4$
NaI-Tl	$> 10^3$
CsI-Tl	$> 2 \cdot 10^5$
BGO	$10^3 - 10^4$
CdWO <sub>4</sub>	$10^3$
LuAG-Pr	$10^5$
YAG-Ce	$10^{12}$
BaF <sub>2</sub>	$10^5$
LaBr <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^5$

Рассмотрим подробнее процессы, влияющие на деградацию сцинтиллятора:

1. При поглощении ионизирующего излучения в кристаллах образуются центры окраски. Наличие полос поглощения, связанных с ними, приводит к уменьшению прозрачности кристаллов и, соответственно, к поглощению сцинтилляций, что снижает световой выход детектора.
2. В результате поглощения квантов высокой энергии может происходить перестройка или преобразование центров свечения, ответственных за сцинтилляции, соответственно происходит изменение в спектральном диапазоне люминесценции, может также возрастать вероятность безызлучательных переходов в таких центрах. Например, в кристаллах, активированных трехвалентными редкоземельными ионами, в результате больших поглощенных доз гамма-излучения центры  $\text{Re}^{3+}$  преобразуются в двух или четырехвалентные ионы, что приводит к значительному падению интенсивности люминесценции в данных материалах.
3. В кристалле создаются многочленные центры захвата, что приводит к увеличению вклада послесвечения.
4. Тяжелые кристаллы, облученные большими дозами протонов, нейтронов и т.п., начинают проявлять собственную радиоактивность, что может существенно изменить сцинтилляционный отклик детектора.

Методы повышения радиационной стойкости следует выбирать в зависимости от интервала доз, в котором требуется стабилизировать сцинтилляционные характеристики. В диапазоне порядка 10 Гр для повышения радиационной стойкости следует уменьшить первоначальное число электронных ловушек либо путем повышения структурного совершенства кристалла, либо введением примесных ионов, компенсирующих заряд ловушек. В более широком диапазоне доз образование новых структурных дефектов может быть замедлено ускорением рекомбинации компонентов френкелевских пар – вакансий и междуузельных атомов. Это может быть достигнуто либо уменьшением числа линейных дислокаций, присоединяющихся междуузельные атомы, либо увеличением числа структурных дефектов, проявляющихся как центры рекомбинации вакансий и междуузельных атомов. Для создания таких дефектов в кристалл вводятся примесные ионы.

Центры рекомбинации, повышающие радиационную стойкость в широком диапазоне доз, могут быть созданы и другим путем – предварительным облучением кристалла. При большой интенсивности и коротком времени экспозиции генерируемые дефекты не успевают слиться, что позволяет создать их в достаточной концентрации. Возможность использования предварительного облучения для повышения радиационной стойкости подтверждается четко наблюдаемой закономерностью: производная от

относительного изменения светового выхода по дозе облучения, проводимого в широком интервале доз, существенно уменьшается с дозой. Повышение радиационной стойкости оксидных кристаллов достигается выращиванием кристаллов строго стехиометрического состава и введением примесей, компенсирующих влияние дефектов решетки.

Некоторые облученные кристаллы со временем восстанавливают свои характеристики. Однако зачастую время восстановления достаточно велико. Чтобы ускорить обесцвечивание сцинтилляторов, чаще всего производится их прогрев при температурах порядка 200–350 °С. Другим способом вернуть прежние характеристики облученным сцинтилляторам является их облучение УФ или видимым светом. Необходимо, чтобы свечение лампы попадало в полосу поглощения наведенных в кристалле центров окраски. Возвращение сцинтиллятору первоначальных характеристик в этом случае достигается в течение десятков минут или нескольких часов, в зависимости от поглощенной сцинтиллятором дозы. Зачастую такой способ является более приемлемым.

## 5.6. Плотность

Для детектирования гамма-излучения высоких энергий наиболее применимы сцинтилляторы, сделанные из материалов с высокой плотностью. Из третьей главы вы уже знаете, что чем выше атомный номер вещества, тем эффективнее гамма-квант в нем теряет энергию. Соответственно, с помощью «тяжелого» сцинтиллятора малого размера можно зарегистрировать больше гамма-квантов. Для сцинтилляторов, с помощью которых регистрируется рентгеновское излучение, высокий атомный номер также предпочтителен. Комптоновское рассеяние менее чувствительно к изменению  $Z$ .

В случае регистрации β-частиц высокая плотность уже не так важна. Более того, при больших значениях  $Z$  существенно увеличивается вероятность обратного рассеяния быстрого электрона, что снижает амплитуду сигнала, вследствие меньшего числа зарегистрированных частиц. Для сложных соединений вместо атомного номера  $Z$  используется эффективный атомный номер  $Z_{eff}$ :

$$Z_{eff} = \sqrt[4]{\sum_i w_i \cdot Z_i^4}, \quad (5.16)$$

где  $w_i$  – массовая доля  $i$  элемента с атомным номером  $Z$ . Таким образом, сложное вещество можно представить одним элементом с атомным номером  $Z_{eff}$ .

В сцинтилляторах для детектирования альфа-излучения плотность не оказывает влияния на эффективность регистрации (см. раздел

«Альфа-частицы» во второй главе). Плотность сцинтиллятора зависит от структуры кристалла. Поэтому, к примеру, плотность кристалла  $\text{BaLiF}_3$  ( $5,2 \text{ г/см}^3$ ), в котором содержится легкий литий, выше плотности кристалла фторида бария ( $4,89 \text{ г/см}^3$ ). В физике высоких энергий используются материалы с плотностью выше  $6 \text{ г/см}^3$  –  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO), с плотностью  $7,13 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{CdWO}_4$  –  $7,9 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{PbWO}_4$  и  $\text{LuAlO}_3\text{--Ce}$  (LuAP–Ce) –  $8,3 \text{ г/см}^3$ , а также более «тяжелый» сцинтиллятор  $\text{Lu}_3\text{TaO}_7\text{--Ce}$  с плотностью порядка  $10 \text{ г/см}^3$ . Если требуется большая скорость счета, то используются сцинтилляторы  $\text{BaF}_2\text{--La}$  или  $\text{BaF}_2\text{--Cd}$  с подавленной медленной компонентой.

## 5.7. Реабсорбция

В кристаллах может осуществляться реабсорбционный механизм, который оказывает существенное влияние на характеристики сцинтиллятора. Эффективность этого механизма зависит от величины перекрытия спектров поглощения и свечения ионов активатора в сцинтилляционном кристалле. Этот процесс осуществляется при поглощении свечения иона активатора другим таким же ионом.

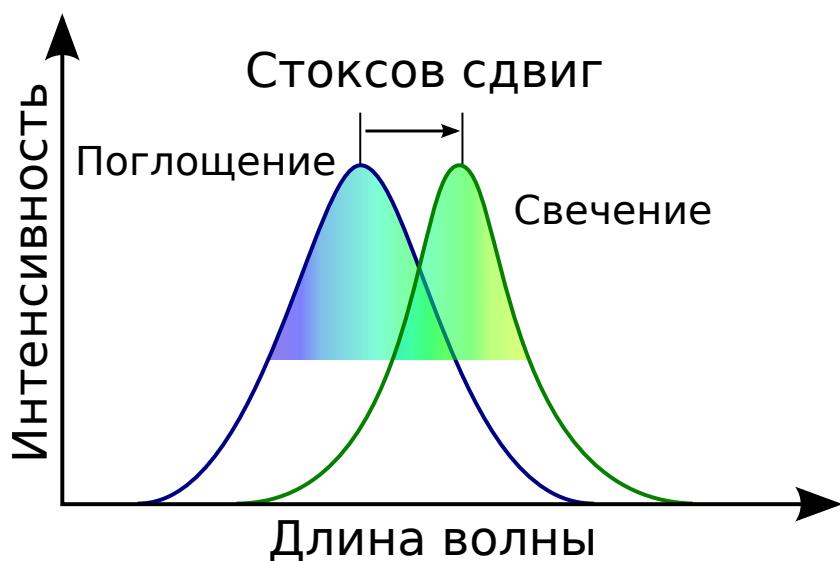


Рис. 5.9. Стоксов сдвиг в кристаллах

В тонких кристаллах влияние механизма реабсорбции мало, но с увеличением толщины кристалла его влияние увеличивается. Реабсорбция приводит к тому, что в результате нескольких перепоглощений энергия свечения разменивается на фононы, что приводит к уменьшению светового выхода кристалла. Эффект реабсорбции зависит от величины стоксова сдвига – разницей между длинами волн максимумов спектров поглощения и люминесценции (рис. 5.9). Чем больше этот сдвиг, тем влияние эффекта реабсорбции меньше.

Таблица 5.2

Стоксов сдвиг в различных сцинтилляционных материалах

Кристалл	Стоксов сдвиг, эВ
NaI-Tl	1,35
NaI-Eu	0,8
CsI-Tl	1,93
CsI-Na	2,07
YAG-Ce	0,47
SrF <sub>2</sub> -Ce <sup>3+</sup>	0,4
LaBr <sub>3</sub> -Ce	0,53
CaF <sub>2</sub> -Eu	0,75
SrI <sub>2</sub> -Eu	0,15
CaI <sub>2</sub> -Eu	0,3
BaBrI-Eu	0,48
Ba <sub>2</sub> CsI <sub>5</sub> -Eu	0,15
CsSrI <sub>3</sub> -Eu	0,55

В табл. 5.2 приведены величины стоксова сдвига для ряда сцинтилляционных кристаллов. Реабсорбция вносит большой вклад в сцинтилляционные характеристики данных материалов. Малый стоксов сдвиг приводит к тому, что свет от вспышки быстро перепоглощается в объеме кристалла, что приводит к значительному уменьшению светового выхода с увеличением размера сцинтиллятора. Можно отметить, что в большинстве материалов, активированных ионами европия, величина стоксова сдвига мала. Это приводит к тому, что кристаллы большого размера с примесью ионов Eu<sup>2+</sup> имеют худшие характеристики по сравнению с маленькими образцами. К примеру, большая вероятность реабсорбции приводит к ограниченному использованию сцинтилляторов на основе SrI<sub>2</sub>-Eu, обладающих очень высоким световым выходом.

В данной главе мы познакомили вас с основными свойствами сцинтилляционных детекторов. Идеальный сцинтиллятор должен обладать малым временем затухания свечения, большим световым выходом, хорошей температурной стабильностью светового выхода, высокой плотностью, быть не гигроскопичным и доступным по цене. К сожалению, на данный момент не существует материала, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям. Поэтому в различных областях используются сцинтилляторы, с подходящими для данной области свойствами. Например, в физике высоких энергий важно быстродействие и плотность материала, в томографии – быстродействие, плотность и световой выход, в геологии – температурная стабильность светового выхода и т. д. Основные свойства сцинтилляторов, рассмотренных в этой главе, приведены в табл. 5.3.

Немаловажным ограничивающим фактором является гигроскопичность материала – способность некоторых веществ поглощать водяные пары из воздуха. Все сцинтилляторы на основе йодидов, хлоридов и бромидов гигроскопичны. При контакте с воздухом они поглощают из него водяные пары, что приводит к их деградации или полному разрушению. Поэтому такие материалы должны сразу после выращивания в специальных боксах герметично упаковываться в контейнеры. Гигроскопичность оказывает влияние и на их рост – для выращивания йодидных и бромидных сцинтилляторов требуются специальные условия сушки сырья, рост кристалла производится в кварцевых запаянных ампулах, внутри которых создается вакуум. Высокие требования к исходному сырью и процедуре роста обуславливают высокую стоимость таких материалов. Однако доступные по цене йодиды цезия и натрия, активированные ионами таллия, благодаря малой гигроскопичности, доступности сырья и отработанным методикам роста, сегодня являются наиболее популярными сцинтилляторами для различных применений. Тогда как стоимость новых йодидных и бромидных кристаллов на несколько порядков выше. Преимуществом этих материалов является наибольший среди всех остальных сцинтилляторов световой выход, высокая разрешающая способность и низкая температура плавления, что позволяет снизить затраты на рост кристаллов. Высокая гигроскопичность этих материалов упрощает их обработку. Среди коммерческих сцинтилляторов лидером по характеристикам является кристалл бромид лантана, активированный ионами церия. Главным недостатком этого материала, помимо высокой гигроскопичности, является высокая цена. Вольфраматы, германаты и другие подобные соединения, несмотря на меньший световой выход, широко используются в физике высоких энергий благодаря своей высокой плотности.

С развитием медицинских применений сцинтилляторов все активнее используются кристаллы гранатов, активированные ионами церия и празеодима (LuAG, LuAP, YAG). Эти материалы обладают достаточно высоким световым выходом, высокой плотностью, а также малым временем

Таблица 5.3  
Сцинтилляционные характеристики некоторых материалов

Кристалл	Время затухания $\lambda_{em}$	Длина волны свечения $\tau$	Плотность $\rho$	Световой выход $LY$	Энерг. разрешение $R$	Темп. коэффициент $\alpha_T$	Гигроскопичность
				г/см <sup>3</sup>	фотонов/МэВ	%	%/°C
NaI-Tl	250	415	3,67	40 000	7	-0,3	
CsI-Tl	1000	550	4,51	55 700	6,2	-0,32	
CsI-Na	630	420	4,51	41 000	7,4	-0,24	да
LaBr <sub>3</sub> -Ce	30	375	5,1	74 000	2,7–3,2	-0,21	
SrI <sub>2</sub> -Eu	1200	435	4,6	120 000	2,8–3	-0,25	
CsBa <sub>2</sub> I <sub>5</sub> -Eu	1200	435; 466	5,2	102 000	2,55		
LSO-Ce (Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> -Ce)	40	420	7,4	33 000	7,9	-0,75	
CdWO <sub>4</sub> PWO (PbWO <sub>4</sub> )	12 000 6	475 420	7,9 8,28	27 000 200	8		
BGO (Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )	300	480	7,13	8200	8,5	-1,7	нет
BaF <sub>2</sub> BaF <sub>2</sub> -Pr <sup>3+</sup> SrF <sub>2</sub> SrF <sub>2</sub> -Ce <sup>3+</sup> SrF <sub>2</sub> -Pr <sup>3+</sup>	600 21 1000 130 25	280 228; 257 285 310; 325 232; 250	4,88 7700 4,18 9300 11 800	10 000 11 29 200 13 11	9 11 10 13 11	-0,9 -0,25 -0,85 -0,2 -0,08	
YAG-Ce (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -Ce) LuAG-Pr (Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -Pr)	70 20	550 310	4,55 6,7	16 700 25 000	9 7	-0,5 -0,17	

затухания свечения. Но высокие температуры плавления шихты (выше 1600 °C) серьезно увеличивают их цену, а их высокая прочность осложняет обработку этих кристаллов. Фториды также имеют свои применения, но они не так распространены. Кристалл CaF<sub>2</sub>-Eu используется в детекторах рентгеновского и альфа-излучения. Сейчас исследуются возможности

применения сцинтилляторов на основе фтористых кристаллов ( $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrF}_2\text{-Pr}^{3+}$ ,  $\text{BaF}_2\text{-Pr}^{3+}$ ) в гамма-каротажных детекторах.

## Контрольные вопросы

1. Оценить его энергетическое разрешение для энергии гамма-излучения 1,28 МэВ от источника  $^{22}\text{Na}$ , если энергетическое разрешение имеющегося сцинтиллятора  $\text{NaI-Tl}$  составляет 7 % при использовании источника  $^{137}\text{Cs}$ .
2. Определите энергию комптоновского края от источника  $^{60}\text{Co}$ , рассчитайте положение пика обратного рассеяния на амплитудном спектре импульсов частиц с энергиями 1,2 и 3 МэВ.
3. Какие из перечисленных ниже факторов важны для сцинтиллятора, используемого в гамма-спектрометрии:
  - a) плотность сцинтиллятора;
  - b) кинетическая энергия, требуемая для создания фотона в кристалле;
  - c) атомный номер сцинтилляционного материала;
  - d) геометрия системы источник–детектор;
  - e) коэффициент усиления ФЭУ;
  - f) квантовая эффективность фотокатода ФЭУ;
  - g) эффективность светосбора?

Определите, какие из этих параметров оказывают наибольшее влияние на энергетическую эффективность сцинтиллятора, а какие – на его энергетическое разрешение.

4. Про радиоизотопный источник известно, что он не выделяет никаких гамма-квантов с энергией 511 КэВ, но пик в записанном амплитудном спектре по своему положению соответствует этой энергии. Дайте два возможных объяснения появлению этого пика.
5. Почему материалы с низким атомным номером часто используют в качестве сцинтилляторов для электронной спектроскопии, в то время наоборот материалы с высоким  $Z$  используются в гамма-спектрометрии?
6. Рассчитайте максимальную энергию, поглощенную сцинтиллятором, если гамма-квант с энергией 1 МэВ претерпел двукратное комптоновское рассеяние и затем вылетел из сцинтиллятора.
7. Рассчитайте световой выход сцинтиллятора (в фотоэлектронах/МэВ), если его энергетическое разрешение составляет 7 % при использовании источника  $^{137}\text{Cs}$ , а разрешение пика (1,17 КэВ) от источника  $^{60}\text{Co}$  составляет 5 %.

## Литература

1. Henderson B., Imbusch G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. — Oxford : Clarendon Press, 1989. — 662 p.
2. Rooney B.D, Valentine J.D. Calculating nonproportionality of scintillator photon response using measured electron response data // IEEE Nuclear Science Symposium and Conference Record. — 1996. — Vol. 2. — P. 734–738.
3. Dorenbos P. Fundamental limitations in the performance of Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> activated scintillators // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2010. — Vol. 57. — P. 1162–1167.
4. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gekhtin, M. A. Korzhik, C. Pedrini. — B. : Springer, 2006. — 251 p.
5. Rodnyi P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators. — N.Y. : CRC Press, 1997. — 240 p.
6. Improvement of  $\gamma$ -ray energy resolution of LaBr<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> scintillation detectors by Sr<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> co-doping / M.S. Alekhin, J.T.M. de Haas, I.V. Khodyuk, K.W. Kramer, P.R. Menge, V. Ouspenski, P. Dorenbos // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 102, N 16. — P. 161915.
7. Khodyuk I.V., Dorenbos P. Trends and Patterns of Scintillator Nonproportionality // Nuclear Science, IEEE Transactions on. — 2012. — Vol. 59, N 6. — P. 3320–3331.

# **Заключение**

В данном пособии вы познакомились с понятием сцинтиллятора, изучили, как он взаимодействует с различными видами излучения, а также узнали, каким образом происходит преобразование высокой энергии частицы ионизирующего излучения в свет. В пособии были рассмотрены важные параметры сцинтилляционного материала, которые могут быть использованы для оценки возможности применения сцинтиллятора в различных сферах. Во второй части этого учебного пособия мы подробнее рассмотрим области применения сцинтилляционных материалов и коснемся ряда фундаментальных вопросов современной физики сцинтилляторов: перенос энергии и непропорциональность. Также вы познакомитесь с методами обработки сигналов от сцинтилляционного детектора.