

05:07

Импульсная рентгенолюминесценция композитов из неорганических частиц и органических люминофоров

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

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл.

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2012 г.

Показано, что при импульсном рентгеновском возбуждении композитов, состоящих из микрочастиц тяжелого компонента (оксиды, фториды тяжелых металлов) и оптически активного полимерного связующего, наблюдается быстрая компонента свечения с длительностью ~ 2 ns. Ее интенсивность и временные параметры не зависят ни от структурного состояния тяжелого компонента композита, ни от того, легирован или не легирован оптически активной примесью тяжелый компонент. Предложен механизм возникновения быстрой компоненты свечения композитов при импульсном рентгеновском возбуждении, согласно которому при взаимодействии высокоэнергетического рентгеновского излучения с тяжелой компонентой композита в результате фотоэффекта и рассеяния рентгеновского излучения рождаются электроны и низкоэнергетические рентгеновские кванты, которые эффективно поглощаются полимерной связкой, вызывая ее люминесценцию.

Широкое использование сцинтилляторов (преобразователей ионизирующего излучения в кванты света) в ядерной физике, физике элементарных частиц, астрофизике, медицине требует разработки новых материалов для детекторов излучений. Разработанные в последние годы сцинтилляторы $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$, $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}$, CeBr_3 имеют большой световыход и более высокое энергетическое разрешение, чем широко используемые $\text{CsI} : \text{Tl}$ и $\text{NaI} : \text{Tl}$ [1–3]. Однако временные параметры этих детекторов, время высвечивания которых составляет ~ 20 ns, не позволяют их использовать в широко распространенных времяпролетных установках и в детекторах ионизирующих излучений в режиме счета фотонов.

В данной работе в качестве тяжелого компонента композитов использовались микрочастичные образцы LaF_3 , LuF_3 , Lu_2O_3 и

Cs_2SO_4 . В качестве связующего в композитах использовался полистирол или его сополимеры с полиметилметакрилатом, активированные РРО (2,5-дифенилоксазол) и РОРОР (1,4-ди[2-(5-фенилоксазолил)] бензол) [4,5]. Количество связующего полимера в композитных сцинтилляторах варьировалось в диапазоне от 10 до 30 wt.%. Синтез порошков фторидов лантана и лютеция проводился обменной реакцией между растворимой в воде солью редкоземельного элемента (нитратом или хлоридом) и фтористым аммонием. При синтезе использовались реагенты марки ОСЧ. Размер частиц тяжелого компонента композита составлял 1–20 μm . Получение композитных сцинтилляторов осуществлялось из микрокристаллического порошка тяжелого компонента и толуольного (бензольного) раствора органического связующего с последующим удалением растворителя. Импульсная рентгенолюминесценция изучалась на установке, состоящей из импульсного источника рентгеновского излучения, фотоумножителя ФЭУ-87 и осциллографа „Bordo“ с шириной полосы 150 мГц. Длительность импульса рентгеновского излучения (на полувысоте) составляла ~ 17 ns, напряжение 150–180 kV, частота повторения импульсов 100 Hz.

Рентгенолюминесценция тяжелых компонентов (LuF_3 , LaF_3 , Lu_2O_3 , Cs_2SO_4), входящих в состав композитов, в пределах точности нашего эксперимента не наблюдается.

Импульсная рентгенолюминесценция полистирола, легированного РРО и РОРОР, представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, длительность свечения активированной связки практически полностью совпадает с длительностью возбуждающего люминесценцию рентгеновского импульса. Это свидетельствует о том, что длительность свечения активированного связующего значительно меньше длительности импульса рентгеновского излучения. Действительно, согласно [4,5], длительность свечения полистирола, легированного РРО и РОРОР, составляет ~ 2 ns, в то время как длительность импульса рентгеновского излучения (на полувысоте) ~ 17 ns (рис. 1). Амплитуда импульсной рентгенолюминесценции связующего, находящегося в композите, всего в 2–3 раза превышает шумы регистрирующей системы (рис. 1).

При импульсном рентгеновском возбуждении композитов, содержащих один из перечисленных выше тяжелых компонентов (LuF_3 , LaF_3 , Lu_2O_3 , Cs_2SO_4) и активированное полимерное связующее, нами обнаружено импульсное свечение, интенсивность которого на два порядка превышает интенсивность импульсной рентгенолюминесценции

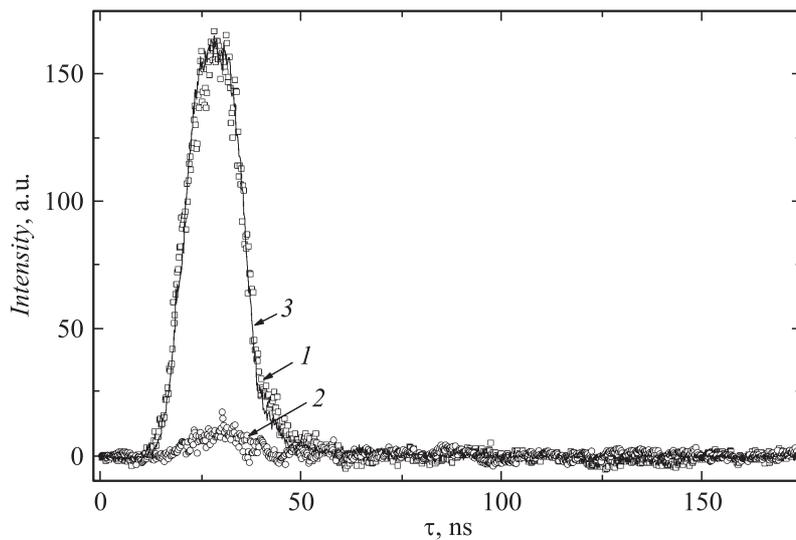


Рис. 1. Импульсная рентгенолюминесценция: *1* — полимер, активированный PPO + POPOP, объем которого в ~ 23 раза превышает количество активированного полимера в композите, *2* — активированный полимер в количестве, используемом в композите, *3* — импульс рентгеновского излучения.

связующего, находящегося в композите (см. таблицу). В то же время рентгенолюминесценция композитов, в состав которых входит тяжелый компонент и полистирол без активатора, не наблюдается. Длительности

Экспериментальные данные интенсивности импульсной рентгенолюминесценции

Композит	Амплитуда импульса XRL, г. у.
$\text{LaF}_3 + P_{act}$	880
$\text{LuF}_3 + P_{act}$	630
$\text{Lu}_2\text{O}_3 + P_{act}$	800
$\text{Cs}_2\text{SO}_4 + P_{act}$	720
$\text{Cs}_2\text{SO}_4 : \text{Tl} + P_{act}$	730
Стекло ($\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) + P_{act}	330
P_{act}	7

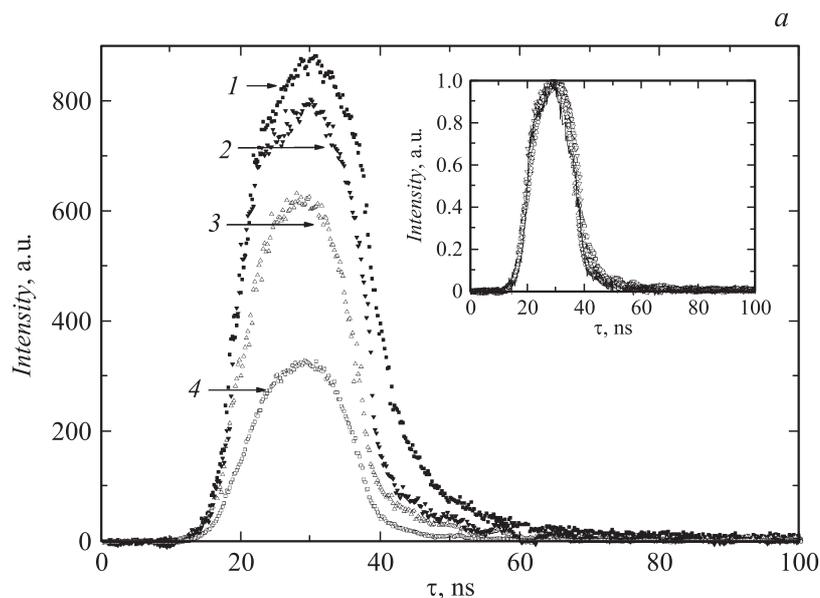


Рис. 2. Импульсная рентгенолюминесценция. *a* — композиты, содержащие: 1 — LaF_3 , 2 — Lu_2O_3 , 3 — LuF_3 , 4 — стекло $\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. На вставке — нормированные кривые импульсного свечения композитов на основе: LaF_3 , Lu_2O_3 , LuF_3 , стекла $\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$; сплошная кривая — импульс рентгеновского излучения. *b* — композиты на основе: 1 — $\text{Cs}_2\text{SO}_4 : \text{Tl}$, 2 — Cs_2SO_4 ; 3 — импульс рентгеновского излучения. На вставке: 1 — композит на основе $\text{Cs}_2\text{SO}_4 : \text{Tl}$.

импульсной рентгенолюминесценции композитов (τ_{comp}) и импульса рентгеновского излучения, возбуждающего люминесценцию, практически совпадают (рис. 2). Это, как и при импульсном возбуждении активированного полистирола, свидетельствует о том, что длительность свечения композитов (τ_{comp}) значительно меньше 17 ns.

Таким образом, при импульсном рентгеновском возбуждении композитов, состоящих из микрочастиц оптически неактивного тяжелого компонента и легкого активированного связующего, наблюдается импульсное свечение, длительность которого совпадает с длительностью

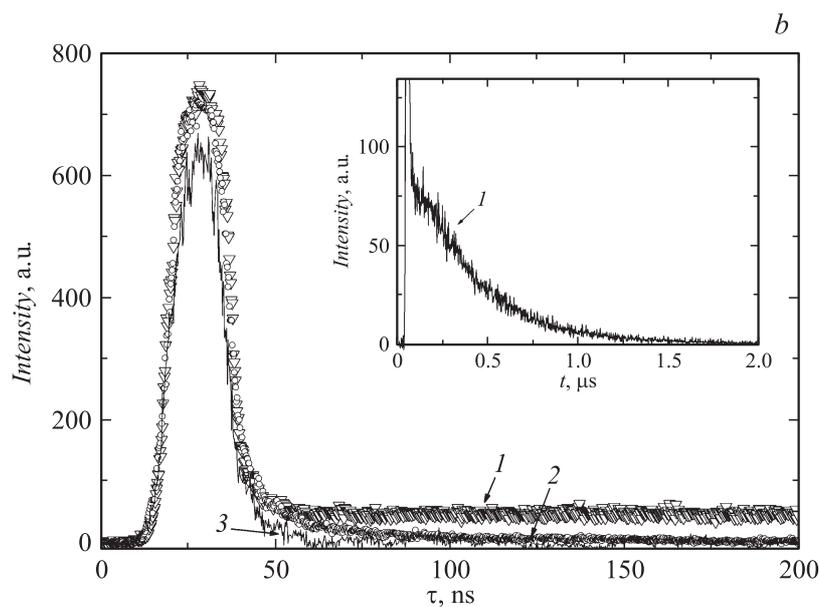


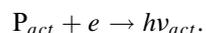
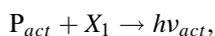
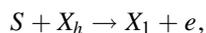
Рис. 2 (продолжение).

свечения активированной связки, а интенсивность в ~ 100 раз превосходит свечение связующего.

Быстрая компонента свечения, совпадающая с длительностью возбуждающего люминесценцию импульса рентгеновского излучения, наблюдается также и в композитах, в которых в качестве тяжелого компонента использовались свинецсодержащие оксидные стекла (рис. 2, *b*, таблица). Совпадение временных характеристик импульсной рентгенолюминесценции всех исследованных в работе композитов, в которых в качестве тяжелого компонента используются различные оптически неактивные соединения (фториды лантана и лютеция, оксид лютеция, сульфат цезия и свинецсодержащее оксидное стекло), свидетельствует о том, что временные параметры композитов определяются оптически активной связкой — полистиролом, легированным PPO и POPOP. В пользу этого предположения свидетельствует также совпадение временных откликов активированного полистирола и композитов.

На основании приведенных выше экспериментальных результатов можно предложить следующий механизм столь значительного увеличения интенсивности импульсной люминесценции композитов по сравнению со свечением связующего. Как известно, эффективность поглощения рентгеновского излучения пропорциональна Z^3 (Z — атомный номер элемента) [6,7]. Так как величины Z атомов, входящих в полимерное связующее, малы, то высокоэнергетическое рентгеновское излучение крайне слабо поглощается полимером, поэтому интенсивность его свечения мала. В то же время тяжелые компоненты композита, имеющие величины Z , много большие, чем у полимерного связующего, эффективно поглощают рентгеновское излучение. При взаимодействии высокоэнергетического рентгеновского излучения (X_h) с тяжелой компонентой (S) композита в результате фотоэффекта и рассеяния рентгеновского излучения рождаются электроны (e) и низкоэнергетические рентгеновские кванты (X_1) [6,7], которые эффективно поглощаются полимерной связкой (P_{act}), вызывая ее люминесценцию ($h\nu_{act}$). Так как время высвечивания активатора полимерной связи составляет ~ 2 ns [4,5], что значительно меньше длительности используемого нами импульса рентгеновского излучения, то регистрируемая нами длительность импульса свечения практически совпадает с длительностью импульса рентгеновского излучения, возбуждающего люминесценцию композита.

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



Описанный механизм возникновения быстрой компоненты свечения при импульсном возбуждении композитов рентгеновскими квантами с энергией 150–180 keV непротиворечиво объясняет все полученные в работе экспериментальные факты. Действительно, для возникновения быстрой компоненты люминесценции важно лишь наличие в композите компонента с большим значением Z , при этом не имеет значения, в каком структурном состоянии находится тяжелый компонент композита, а также оптически активен он или нет (легирован или нет).

Влияние наличия оптически активной примеси в тяжелом компоненте композита на быструю компоненту свечения проверялось нами экспериментально. Как видно из рис. 2, *b* и таблицы, амплитуды и длительности быстрых компонент свечения композитов $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{P}_{act}$ и $\text{Cs}_2\text{SO}_4 : \text{Tl}(0.25\%) + \text{P}_{act}$ практически совпадают. Медленная компонента в люминесценции композита $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{Tl} + \text{P}_{act}$ обусловлена наличием активатора (Тl) в сульфате цезия. Наличие быстрой компоненты свечения в композитах, в состав которых входят оксидные стекла, содержащие свинец (рис. 2, *a*), и ее независимость от присутствия в тяжелом компоненте оптически активной примеси (рис. 2, *b*), являются дополнительным подтверждением предложенного механизма возникновения быстрой компоненты свечения при импульсном рентгеновском возбуждении композитов.

Следует отметить, что процессы взаимодействия ионизирующих излучений с веществом хорошо изучены [6,7]. Рождение электронов и низкоэнергетических рентгеновских квантов при поглощении рентгеновского излучения материалом, имеющим большой атомный номер, известно давно. Эти процессы лежат в основе работы многих устройств, например, в усиливающих рентгеновских экранах, в которых поглощающим рентгеновское излучение материалом является свинцовая фольга.

В полученных нами композитах каждая частица тяжелого компонента окружена активированной полимерной связкой, поэтому преобразование рентгеновского излучения в световые кванты происходит с высокой эффективностью.

Полученные в работе данные открывают пути создания нового типа преобразователя ионизирующего излучения в кванты света — композитного сцинтиллятора, имеющего малое время высвечивания и высокий световыход. Композитный сцинтиллятор содержит тяжелый компонент, в составе которого имеется элемент с большим атомным номером Z (оксиды и соли тяжелых металлов), и оптически активное полимерное связующее, имеющее малое время высвечивания. Благодаря большой плотности тяжелого компонента композита обеспечивается высокая эффективность поглощения рентгеновского излучения и преобразования его в электроны и низкоэнергетические рентгеновские кванты, которые поглощаются органической связкой и возбуждают ее свечение. Этот процесс можно оптимизировать, изменяя размер частиц тяжелого компонента, химический состав полимера и количественное

соотношение между тяжелыми компонентами и полимерной связкой. Следует отметить, что в качестве органических активаторов могут быть использованы не только РРО и РОРОР, но и другие соединения, например стилибен, *p*-терфенил и др.

Список литературы

- [1] *van Loef E.V.D., Dorenbos P., von Eijk S.W.E.* // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. P. 575.
- [2] *Bizarri G., de Haas J.T.M., Dorenbos P. et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 2006. V. 203. N 5. R. 41.
- [3] *Bizarri G., Dorenbos P.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184 302.
- [4] *Розман И.М., Кулин С.Ф.* // УФН. 1959. Т. LXIX. В. 3. N 11. С. 459.
- [5] *Гриднев Б.В., Сенчишин В.Г.* Пластмассовые сцинтилляторы. Харьков: Акта, 2003. 320 с.
- [6] *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* // Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
- [7] *Бокий Г.Б., Парай-Кошиц И.А.* // Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во Московского ун-та, 1964. 492 с.