

Национальная академия наук Украины
Институт сцинтилляционных материалов

Состояние и перспективы развития функциональных
материалов для науки и техники ®

ФИЗИКА СЦИНТИЛЛЯТОРОВ.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ,
АППАРАТУРА

Харьков
2015

Физика сцинтилляторов. Материалы, методы, аппаратура
– Харьков: “ИСМА”, 2015.– 270 стр.

ISBN 966-02-2555-5 (серия)

ISBN 978-966-02-7602-4

В книге представлены материалы четвертой конференции ИСМАРТ 2014 (“Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии <http://inp.bsu.by/ismart2014/>) посвященной развитию современных методов сцинтилляционного материаловедения и сцинтилляционной физики в целом.

Книга будет интересна и полезна как ученым, работающим в данных направлениях науки и техники, так и для аспирантов, студентов соответствующих специальностей.

Главный редактор

Б.В. Гринев

Отв. секретарь Е.В. Щербина

Редколлегия выпуска

А.В. Гектин, Н.З. Галунов, Ю.В. Малюкин

ISBN 966-02-2555-5 (серия)

ISBN 978-966-02-7602-4

© ИСМА 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Сцинтилляционные материалы

Сцинтилляционные материалы – настоящее и будущее <i>А. В. Гектин</i>	7
Сцинтилляционная эффективность и гигроскопичность щелочных и щёлочноземельных иодидов <i>Н. В. Ширан</i>	27
Эффекты повреждения неорганических кристаллических материалов в условиях экспериментов на коллайдерах <i>М. Коржик</i>	69
Исследование длинных кристаллов GSO и LYSO для создания сегментированных электромагнитных калориметров <i>В. Калинин, Е. Величева, А. Лобко</i>	137
Новые методы измерений в сцинтилляционной физике	
Методы моделирования диффузии частиц в область гало и их применение для моделирования системы коллимации Большого адронного коллайдера <i>А.И. Сытов, И.В. Сафронов</i>	158
Методика измерения распределения урана в Мишенях для наработки ⁹⁹ Mo неразрушающим методом гамма- плотнометрии <i>А.В. Кремер, Ю.А. Кушнир, А.А. Леоненко, Д.А. Леоненко, Ю.И. Лещенко, А.П. Малков, В.С. Романовский, А.И. Теллин</i>	170
Исследование параметров и разработка алгоритма пространственной реконструкции для калориметра СОМЕТ эксперимента 184 <i>В. Калинин, Е. Величева</i>	184

Применение Грид для реконструкции координат
сцинтилляции в диагностической радионуклидной
аппаратуры

С.В. Баранник, А.В. Демин, В.А. Колбасин 204

Сцинтилляционная техника

Исследование сборки модулей электромагнитного
калориметра ECAL0 для эксперимента COMPASS на
электронном пучке ускорителя ELSA

*В. Аносов, Н. Анфимов, Й. Барт, А. Гуськов, М. Дзиевицки,
М. Жембицки, К. Заремба, Ф. Клейн, З. Крумитейн,
Р. Курята, Я. Мажец, А. Нагайцев, А. Ольшевский,
И. Орлов, Т. Резинько, А. Рихтер, А. Рыбников,
А. Селюнин, В. Фролов, Ф. Фроммбергер, В. Хиллерт,
В. Чальшев, И. Чириков-Зорин, Д. Элснер 211*

Установка для исследования характеристик
протяженных сцинтилляционных кристаллов

*Н.В.Анфимов, З.В.Крумитейн, А.А.Ноздрин,
А.Г.Ольшевский, Т.В.Резинько, А.В.Рыбников,
А.С.Селюнин, Д.В.Федосеев. 220*

Высокотехнологичные источники ионизирующего
излучения производства ОАО «ГНЦ НИИАР» и
особенности их применения для целей контроля
ядерных материалов неразрушающими методами
229

*А.В. Кремер, Ю.А. Кушнир, А.А. Леоненко,
Д.А. Леоненко, Ю.И. Лещенко, А.П. Малков,
В.С. Романовский, А.И. Теллин 229*

Перспективы генерации сверхкоротких импульсов
жесткого излучения

А.С. Лобко. 245

Уважаемые коллеги!

В октябре 2014 успешно прошла очередная, четвертая конференция ИСМАРТ 2014 (“Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии <http://inp.bsu.by/ismart2014/>) посвященная развитию современных методов сцинтилляционного материаловедения и сцинтилляционной физики в целом. Эта встреча впервые состоялась в г.Минск и значительно расширила круг участников за счет белорусских ученых и инженеров. Мы с удовольствием констатируем, что интерес к этой деятельности и новые разработки на постсоветском пространстве непрерывно развиваются и , несмотря на многочисленные проблемы, дают все новые результаты, в значительной мере определяющие мировые тенденции данного направления науки и техники.

В целом вопросы были сконцентрированы вокруг трех основных направлений – разработки новых сцинтилляционных материалов, методы сцинтилляционных измерений и сцинтилляционная техника в целом. Доклады охватывали разнообразные области применения сцинтилляторов, начиная от физики высоких энергий и заканчивая приборостроением , источниками радиации и инженерными решениями в области детектирования радиации. Всего было представлено более 12 докладов, часть из которых опубликована в журнале «Functional Materials». Вместе с тем, организационный комитет принял решение опубликовать несколько наиболее важных работ и обзоров в виде отдельной книги, чтобы дать представление не столько о характере конференции, сколько о наиболее актуальных тенденциях развития каждого из вышеперечисленных направлений сцинтилляционной физики. Они

должны стать настольной книгой физиков и инженеров сцинтилляционной техники, позволяющей взглянуть на тенденции науки и предсказать наиболее актуальные направления этой деятельности на ближайшие годы.

От имени Организационного комитета международной конференции ИСМАРТ-2014 мы благодарим всех участников конференции и желаем успехов в новых разработках и исследованиях в области сцинтилляционного материаловедения.

От имени оргкомитета ИСМАРТ-2014

М.В.Коржик

А.В.Гектин

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ – НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

А. В. Гектин

*Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,
Харьков, Украина*

1 История и эволюция сцинтилляторов.

История поиска и появления современных сцинтилляционных материалов берет начало с 1948 г, когда Роберт Хофштадтер открыл и запатентовал первый синтетический сцинтиллятор NaI:Tl [1]. Это открытие довольно быстро привело к появлению серии галоидных сцинтилляторов (CsI:Tl, CsI:Na, LiI:Eu и др.), которые сегодня принято называть традиционными [2]. К началу 80-х годов были разработаны технологии получения таких материалов (прежде всего – технологии роста соответствующих монокристаллов) и промышленность на долгие годы была удовлетворена номенклатурой и качеством сцинтилляторов. Многогранные потребности сцинтилляторов для физики высоких энергий были также своевременно удовлетворены [3, 4].

Следующий виток развития подобных материалов был спровоцирован развитием медицинских применений (КТ, ОФЭКТ и ПЭТ). В этом случае были необходимы материалы с гораздо более высокой плотностью и меньшими (десятки нс) временами затухания сцинтилляционного импульса. Так стартовала эпоха поиска и бур-

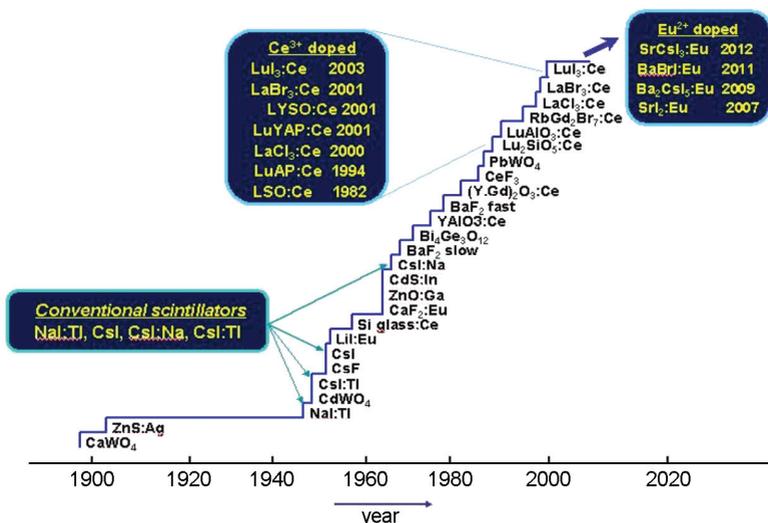


Рис.1. История появления новых синтетических сцинтилляторов.

ного развития оксидных сцинтилляторов. В настоящее время такие сцинтилляторы как GOS, LSO, LYSO и ряд других производится в промышленных объемах и в принципе соответствует современным требованиям детектирования радиации в медицине. Параллельно, были получены и доведены до массового производства оксидные сцинтилляторы для физики высоких энергий (PWO для LHC проекта в ЦЕРН), требовавшей десятки тонн сцинтилляторов [3,5].

Последнее десятилетие ознаменовалось новым циклом интереса к сцинтилляторам и их бурным развитием в связи с появлением интереса к материалам с высоким спектроскопическим качеством. Этому способствовали потребности развития систем радиационного контроля и безопасности [6], вследствие чего было разработано множество галоидных сцинтилляционных материалов, позволяющих регистрировать излучение с разрешением порядка 2.5 – 3.5% (для источника ^{137}Cs) [7]. Параллельно совершенствование оксидных сцинтилляторов привело к появлению кристаллов типа GAGG:Ce, обладающих световым выходом порядка 60 000 фот/мэВ и разре-

шением, сравнимым с параметрами традиционных галоидных сцинтилляторов (~ 6-7%) [8, 9].

Таким образом, можно утверждать, что мы находимся на качественно новом уровне потребностей и развития сцинтилляторов. Многообразие материалов позволяет удовлетворять разнообразные и даже, можно сказать, весьма специфические потребности разработчиков аппаратуры, регистрирующей радиацию. Это, несомненно, положительный момент. Но обратной стороной медали является недостаточно глубокая разработка технологии получения таких материалов, наличие альтернативных материалов с неопределенным уровнем оптимальности самого материала и технологии его получения, завышенная стоимость. Именно в силу такого рода обстоятельств и возникает все большая потребность углубленного анализа и дополнительных исследований потенциала сцинтилляционных кристаллов.

В рамках настоящего обзора будет предпринята попытка ответить хотя бы на часть поставленных выше вопросов.

2 В поисках идеального сцинтиллятора.

Классическая формула для определения понятия идеальный (т.е. максимально эффективный) сцинтиллятор приведена на рис.2 ниже. Она разбивает сцинтилляционный процесс на три основные стадии – зарождение и разлет электронов и дырок после поглощения энергии ионизирующей частицы, термализация электронно-дырочных пар, перенос возбуждений к центру свечения и, собственно, излучательную релаксацию, сопровождающуюся эмиссией фотона.

В наилучшем случае эффективность переноса и излучательной релаксации может достигать практически 100%. Это характерно для ряда активаторов (таких как Ce, Eu) и для высоких концентрации активатора и кристаллов с минимальной концентрацией дефектов – ловушек носителей заряда или возбуждений.

Scintillator efficiency:

$$N_{ph} = \beta S Q$$

$$\beta = \frac{E_{\gamma} \gamma}{E_{e-h}}$$

E_{γ} quantum energy

$E_{e-h} = \sim 2.4 E_g$

S energy transfer efficiency

Q luminescence center

efficiency

β – e-h creation efficiency is a key to the new material search and investigation

Q is ~ 1 for many typical activators, Ce, Eu etc

S is also ~ 1 for many hosts.

1-5% of uniform distributed activator minimizes the transfer length to 2-5 a (lattice parameters)

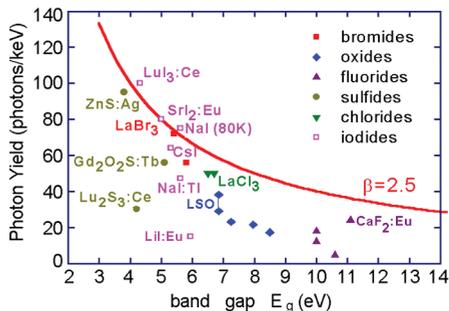


Рис. 2. К оценке максимального сцинтилляционного выхода.

Параметр β более труден для анализа. До настоящего времени предполагается (но сейчас это является предметом более глубоко перерасчета на основе современных методов моделирования трека и его эволюции), что минимальная энергия для создания одной электронно-дырочной пары составляет $\sim 2.2 - 2.4 E_g$ (где E_g – ширина запрещенной зоны) [10-17]. Анализ, проведенный П. Доренбосом [17], показывает разумность и справедливость такого рода оценок. (рис. 2-4) Вместе с тем в отдельных случаях (например, световой выход для классических кристаллов NaI и CsI при низких температурах, когда доминирующую роль играет выход люминесценции триплетных экситонов [18, 19]), значения общей сцинтилляционной эффективности могут превышать указанный предел. Это означает, что оценка величины β нуждается в пересмотре и более точном анализе, т.е. она может составлять и менее $2.2 E_g$ на одну электронно-дырочную пару.

Более того, вопрос о том, как перераспределяется оставшаяся часть поглощенной энергии остается открытым. Следует констатировать, что фононные механизмы потерь к настоящему времени

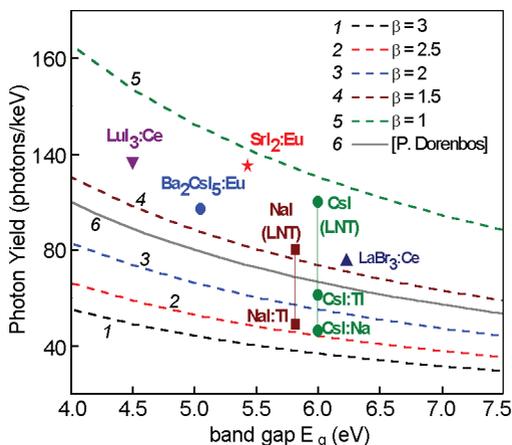


Рис. 3. Эффективность сцинтилляторов с различной запрещенной зоной.

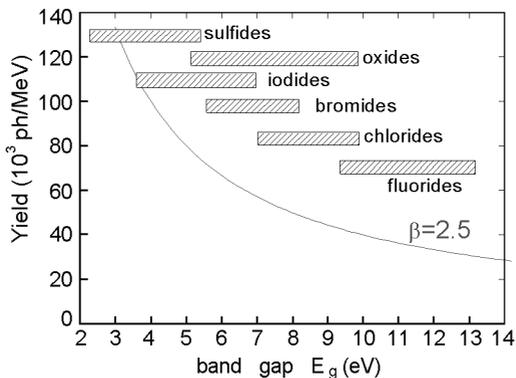


Рис. 4. К вопросу о потенциально допустимом световом выходе для различных типов диэлектрических материалов, отличающихся величиной запрещенной зоны [17].

изучены в гораздо меньшей степени, чем электронно-дырочные. Возможно, именно в этом направлении и следует искать ответ на вопрос об идеальном сцинтилляторе, т.е. достигнутые результаты не являются фундаментальным пределом возможностей сцинтилляционного материала.

Crystal	2007 - 2009		2011 - 2014	
	LY ph/MeV	R, % Cs ¹³⁷	LY ph/MeV	R, % Cs ¹³⁷
SrI ₂ :Eu	100.000	2.6	120.000	2.5
Ba ₂ CsI ₅ :Eu	97.000	3.8	102.000	2.55
SrCsI ₃ :Eu	65.000	5.2	73.000	3.9
BaBrI:Eu	81.000	4.8	97.000	3,4

Рис.5. Улучшение качества сцинтилляционных параметров кристаллов.

Поэтому существует стремление к поиску новых сцинтилляционных материалов с минимальной величиной запрещенной зоны. Тенденции, которые можно реализовать, используя различные классы диэлектрических материалов и широкозонных диэлектриков, продемонстрированы на рис. 4.

Вместе с тем, следует отметить, что потенциал большинства новых сцинтилляционных материалов далеко не исчерпан, и они достаточно далеки от фундаментальных пределов светового выхода. Анализируя прогресс разработок технологии выращивания монокристаллов виден прогресс в повышении сцинтилляционных материалов за последние годы (см. таблицу Рис. 5).

Любопытно отметить, что в отдельных случаях такой прогресс столь разителен, что порождает новый бум в сцинтилляционном материаловедении. Наиболее яркий пример – ренессанс сцинтилляционных кристаллов SrI₂:Eu. Впервые этот материал был описан и запатентован в 1968 г Р. Хофштадтером [20]. Однако материал не привлек особого внимания из-за гигроскопичности и недостаточно высокого световыхода (~30,000 ph/MeV). За прошедшее время качество исходного сырья и методы выращивания существенно улучшились. Поэтому удалось решить основную проблему, связанную с обеспечением эффективного переноса энергии от решетки к центрам свечения. И только 40 лет спустя материал получил «новую жизнь», когда вследствие технологических улучшений

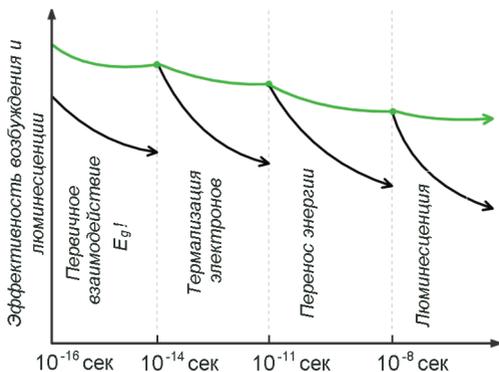


Рис.6. Схема преобразования энергии в широкозонных диэлектриках.

были получены небольшие экспериментальные образцы кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ со световым выходом 120 000 ph/MeV и энергетическим разрешением 2.5% [21].

И все же пока не ясно является ли это предельным значением величин светового выхода и энергетического разрешения.

Такого рода факты являются существенной мотивацией нового витка исследований фундаментальных процессов, проходящих при поглощении энергии частицы и последующей релаксации энергии возбуждений. Рассмотрим логику такого рода исследований и отдельные примеры, иллюстрирующие ее разумность.

3 Каналы потерь энергии при релаксации электронных возбуждений.

Потери энергии на разных стадиях развития сцинтилляционного процесса схематично показаны на рис. 6. Следует обратить внимание на то, что первые этапы развиваются за времена недоступные современной экспериментальной физике. Поэтому наши представления о начальных стадиях развития и эволюции трека основываются лишь на данных моделирования трека, которые в последние годы значительно расширились и видоизменились, благодаря появлению новых моделей и, главное, вычислительных возможностей [11–16].

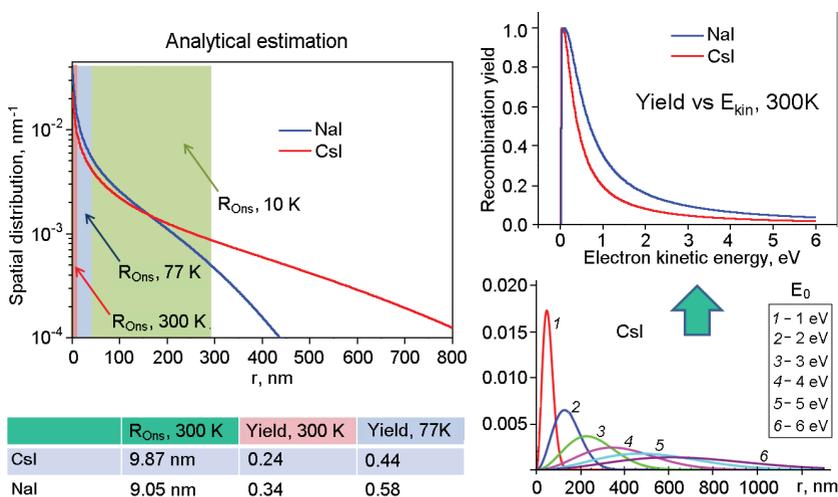


Рис.7. Схема разлёт и термализация электронно-дырочных пар в CsI и NaI.

Постепенное нарастание потерь по мере развития процесса обусловливается различными механизмами преобразования электронов и дырок и не носит абсолютно одинаковый характер для разных кристаллов. Поэтому для примера выбраны наиболее распространенные галоидные кристаллы CsI и NaI. На рис. 7. приведены результаты моделирования разлета электронов и дырок. Расчеты разными методами [11–16] показывают схожие данные, главной особенностью которых является весьма большое количество пар, разлетающихся на большие расстояния (сотни нм).

Расстояние разлета существенно больше радиуса Онсагера даже при низких температурах, когда эта величина достигает сотен нанометров. Таким образом, становится понятным, что роль гомологических пар в релаксационном процессе падает, а среди стохастических рекомбинаций возможны достаточно большие потери. Такого рода процессы приводят к потерям, не связанным с чистотой материала или наличием в нём дефектов кристаллической структуры. Именно они и лежат в основе ограничений в величине

квантового выхода люминесценции классических сцинтилляторов. Соответственно [13, 16], следует ожидать большую эффективность сцинтилляций среди щелочноземельных галогенидов.

Важную роль играют и собственно процессы эволюции электронно-дырочных пар. В этом плане представляется разумной модель и расчеты, представленные в [15, 16], которые позволяют наглядно проиллюстрировать различия каналов потерь для высоких и низких температур, больших и малых концентраций активатора (см. Рис. 8)

Важно отметить, что современные модели и методы расчета постепенно начинают описывать сцинтилляционные процессы адекватно не только с точки зрения качественного анализа, но и количественно. То есть теория развития сцинтилляционного процесса становится все более предсказательной, а результаты расчетов полезными не только для описания экспериментальных данных, но и для определения оптимальных составов сцинтилляционного материала и выбора соответствующего активатора.

Такой уровень понимания, в определённой мере, привел в последние годы к бурному прогрессу в поиске и получении нового поколения сцинтилляционных материалов, о чем пойдет речь в следующем разделе.

4 Понимание и предсказуемость растут.

В таблице (Рис. 9) показаны данные о наиболее перспективных сцинтилляторах, полученных в ходе исследований и разработок последнего десятилетия. Следует отметить, что все наилучшие показатели относятся к различным комбинациям щелочноземельных иодидов. Нижние три строки относятся к традиционным щелочногалогенидным сцинтилляторам. Видно, что световыход новых сцинтилляторов почти в три раза выше и, соответственно, они имеют значительно лучшее энергетическое разрешение, являющееся критическим показателем для спектроскопических детекторов наивысшего качества.

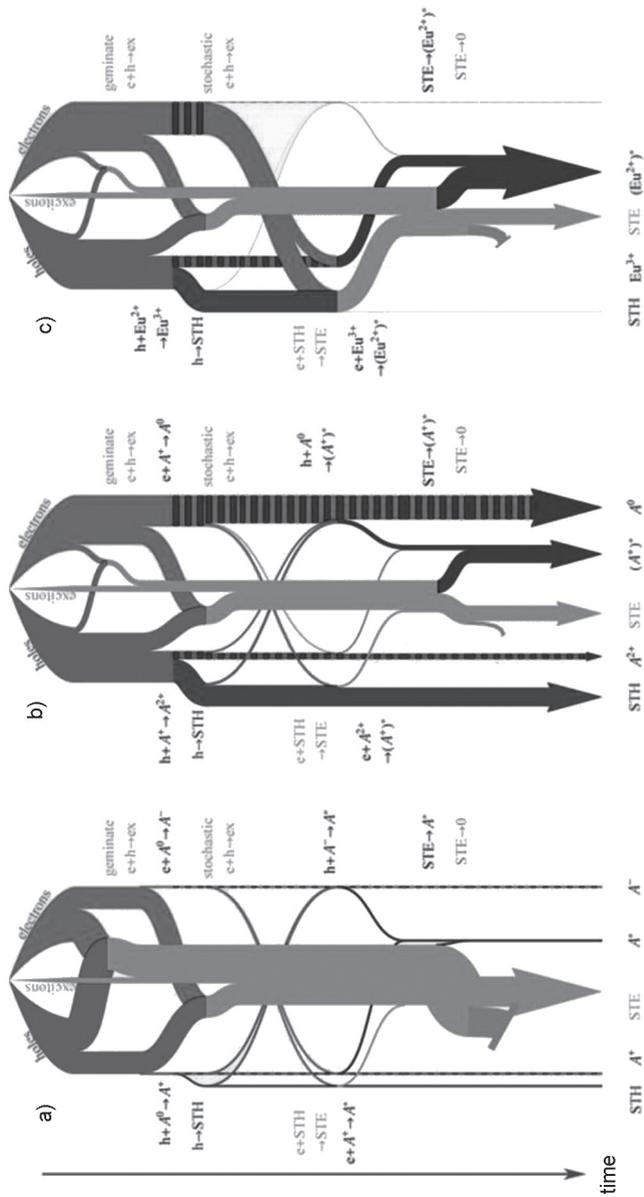


Рис.8. Схемы каналов потерь энергии и ее перераспределения в нелигированном кристалле CsI (а) и в кристаллах CsI , активированных Tl (b) и Eu (c) .

Crystal	ρ g/cm ³	Lum λ , nm	LY ph/Mev	R, % Cs ¹³⁷	Decay τ , ns	Hygro- scopy	References
CaI ₂ :Eu	3.96	467	110.000	5,2	1.000	strong	Cherepy, Moses, Derenzo, Bizarri, Bourret et al. 2007 - 2012
SrI ₂ :Eu	4.55	435	115.000	2.6	1.500	strong	
Ba ₂ CsI ₅ :Eu	4.9	435	102.000	2.55	383;1.500	medium	
SrCsI ₃ :Eu	4,25	458	73.000	3.9	2.200	medium	
BaBrI:Eu	5.2	413	97.000	3,4	500	low	Bizarri et al. 2011
NaI:TI	3.67	415	44.000	5.6	230	strong	
CsI:TI	4.53	560	56,000	6.0	980	no	
CsI:Na		420	46,000	6.4	600	low	

Рис.9. Наиболее перспективные сцинтилляторы, полученные в последние годы.

Существенным недостатком всех материалов является их высокая гигроскопичность, что определяет необходимость эксплуатации лишь в герметичных корпусах, аналогично сцинтилляторам на основе NaI(Tl). Не решены также проблемы выращивания таких кристаллов достаточно больших размеров (более 50 мм в диаметре). В настоящее время не ясна и целесообразность использования детекторов на основе новых сцинтилляционных материалов в связи с малым стоковым сдвигом, характерным для всех люминофоров, легированных ионами двухвалентного европия. Можно предположить, что связанная с этим явлением реабсорбция будет снижать прозрачность кристалла к собственному излучению. Этот фактор предстоит исследовать более детально, чтобы определить до каких геометрических размеров кристалла новые сцинтилляторы будут превышать по эффективности традиционные щелочно-галогидные сцинтилляторы.

Отдельно следует отметить и прогресс в разработках более эффективных оксидных сцинтилляционных материалов. В последние 3 – 4 года появилась не просто серия новых оксидных композиций, но и достигнут уровень совершенства, позволяющий говорить об оксидных сцинтилляторах спектрометрического качества. Они, в принципе, сравнимы с традиционными щелочно-галогидными

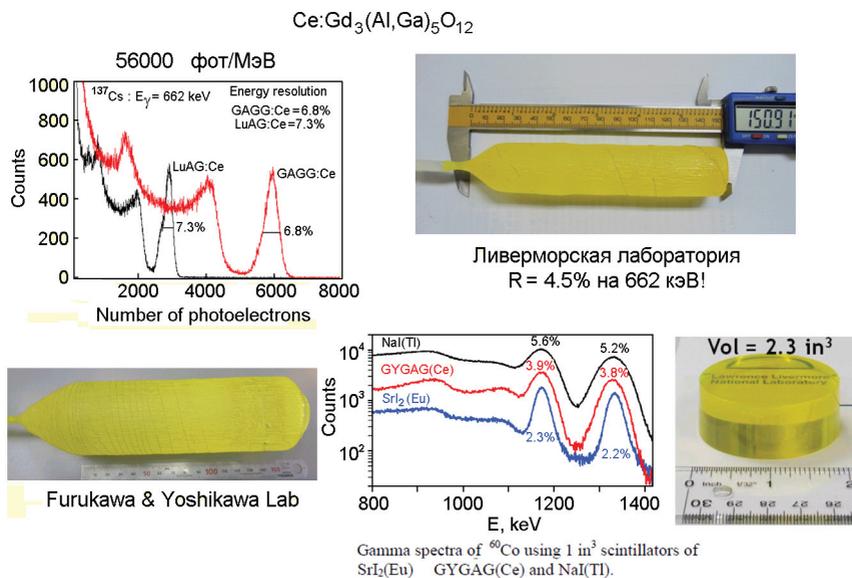


Рис. 10. Наиболее эффективные оксидные сцинтилляторы [8, 9].

кристаллами. Как и в случае новых галоидных сцинтилляторов возникает вопрос о выборе оптимального материала для дальнейшего промышленного производства. Анализ многочисленных разработок позволяет выделить лидера разработок – кристаллы Ce:GAGG [8, 9]. На рис. 10 показаны данные, позволяющие сделать такого рода вывод. Это, прежде всего, большой световой выход (56 000 фотонов/мэВ), высокое спектрометрическое качество (энергетическое разрешение ниже 5-6%) и, что, наверное наиболее важно практически, наличие технологий выращивания монокристаллов достаточно крупных размеров, позволяющее наладить промышленное производство детекторов.

При этом можно утверждать, что полученные результаты не являются фундаментальным пределом сцинтилляционной эффективности оксидных кристаллов. Анализ данных конференции СЦИНТ-2013 показал, что возможна модификация свойств, позволяющая повысить квантовую эффективность материалов. Это, прежде всего,

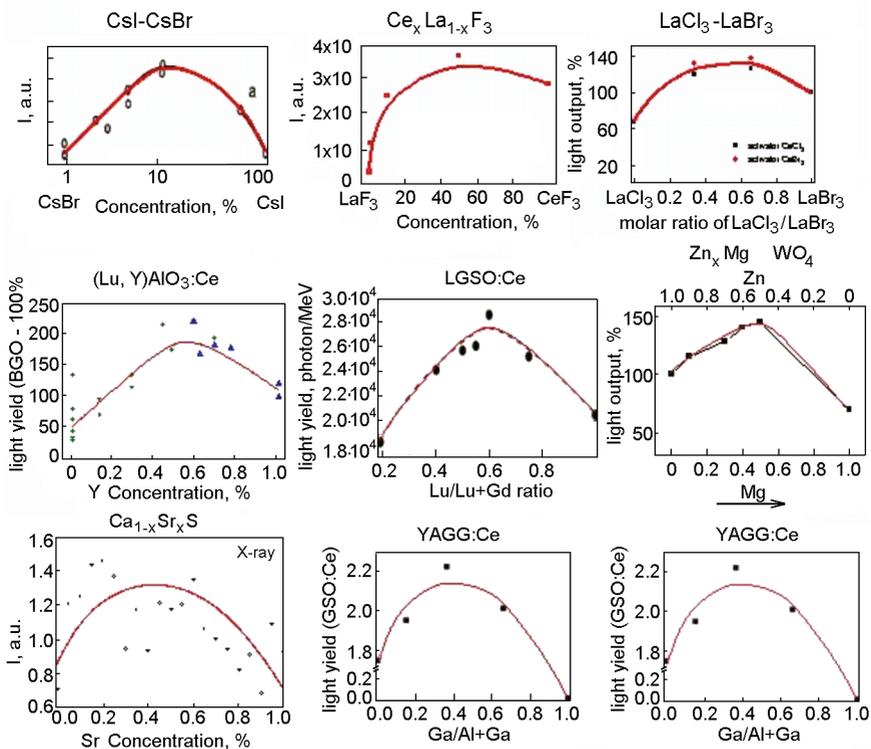


Рис. 11. Зависимость сцинтилляционной эффективности от состава твердого раствора в различных соединениях [22].

переход к смешанным кристаллам (в тех случаях, когда твердые растворы устойчивы вообще) [22]. На рис. 11 показаны данные для различных сцинтилляторов, свидетельствующие о том, что в результате смешения различных катионов (а в галогидных кристаллах – анионов) удастся значительно повысить выход свечения. В настоящее время обсуждаются несколько возможных механизмов данного эффекта, но сам факт улучшения совершенства сцинтиллятора несомненен. Для такого рода систем предстоит провести серию исследований, направленных на выяснение оптимальных соотношений смешанных кристаллов.

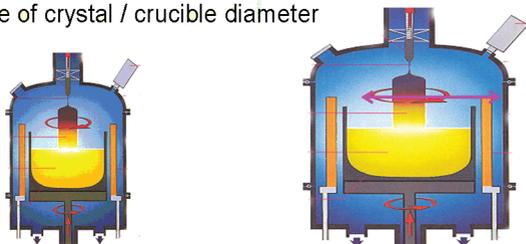
Таким образом, даже краткий анализ полученных за последние годы кристаллов, указывает на выход разработок сцинтилляторов на качественно новый уровень. Это относится и собственно к пониманию физики сцинтилляционного процесса, и разработкам как галоидных, так и оксидных сцинтилляционных материалов. Поэтому, следует ожидать, что в ближайшие годы такого рода материалы станут коммерчески доступными для инженерии детекторов и приборов нового поколения. Открытыми остаются лишь вопросы о технологии, размерах и ценах кристаллов. В следующем разделе рассмотрим критические параметры для такого рода разработок.

5 *Альтернативные технологии. Можно ли получить дешевый сцинтиллятор?*

Описанный выше прогресс в понимании сцинтилляционного процесса и в получении лабораторных образцов новых эффективных сцинтилляционных материалов ставит вопрос об их получении в промышленном объеме и о разумных для инженерии ценах. То есть, следует констатировать, что конечная цель исследований – получение детекторов хотя бы средних (\varnothing 50 x 50 мм и выше) размеров – пока не достигнута. Более того, работы в этом направлении развиваются весьма медленно. Именно поэтому и следует рассмотреть основные причины такого состояния проблемы.

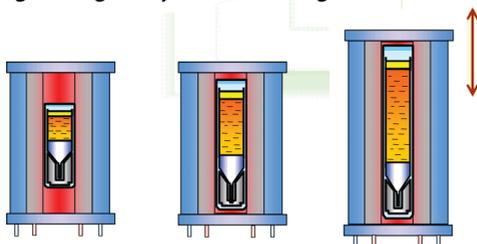
Прежде всего, следует проанализировать особенности собственно выбора метода выращивания кристалла. На рис.12 схематично показаны два основных метода выращивания сцинтилляционных кристаллов. Они отражают тенденции в дальнейшем использовании материала для изготовления детекторов. Для детекторов большой площади (например, для медицинских применений и научных проектов) изначально наиболее эффективен метод Чохральского. Отсутствие контакта растущего кристалла со стенками тигля позволяет минимизировать вероятность растрескивания и повысить структурное совершенство слитка. Но весьма большой объем кристаллизационной камеры создает дополнительные проблемы в случае роста гигроскопичных кристаллов. Длинномерные

1. Increase of crystal / crucible diameter

**Czochralski**

- increased power input
- melt turbulences

2. Lengthening of crystal / melt height

**VGF**

- increased interaction with ampoule
- increasing melt convection

P.Rudolf, IWCGT 2008

Рис.12. Альтернативы в промышленном подходе (P.Rudolf, IWCGT-4, Berlin, 2008).

кристаллы удобно получать методом Бриджмена-Стокбаргера. В этом случае объем кристаллизационной камеры во много раз меньше. Но для этих методов характерно неравномерная концентрация активатора вдоль кристалла и адгезия кристалла к стенкам тигля. Иными словами, изначально даже выбор метода роста кристаллов является неоднозначно решаемой проблемой.

Вторая проблема связана с отсутствием производства исходного сырья для массового роста кристаллов. Имеющиеся в настоящее время возможности ограничены лабораторными количествами химических реактивов. Соответственно и цены на такие материалы значительно выше, чем требуемые для производства. Наглядной иллюстрацией проблемы цена/качество сырья являются данные, приведенные на рис. 13. На этом рисунке показаны зависимость качества полученного методом Стокбаргера кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ от чистоты исходного сырья. Минимальная чистота исходного сырья

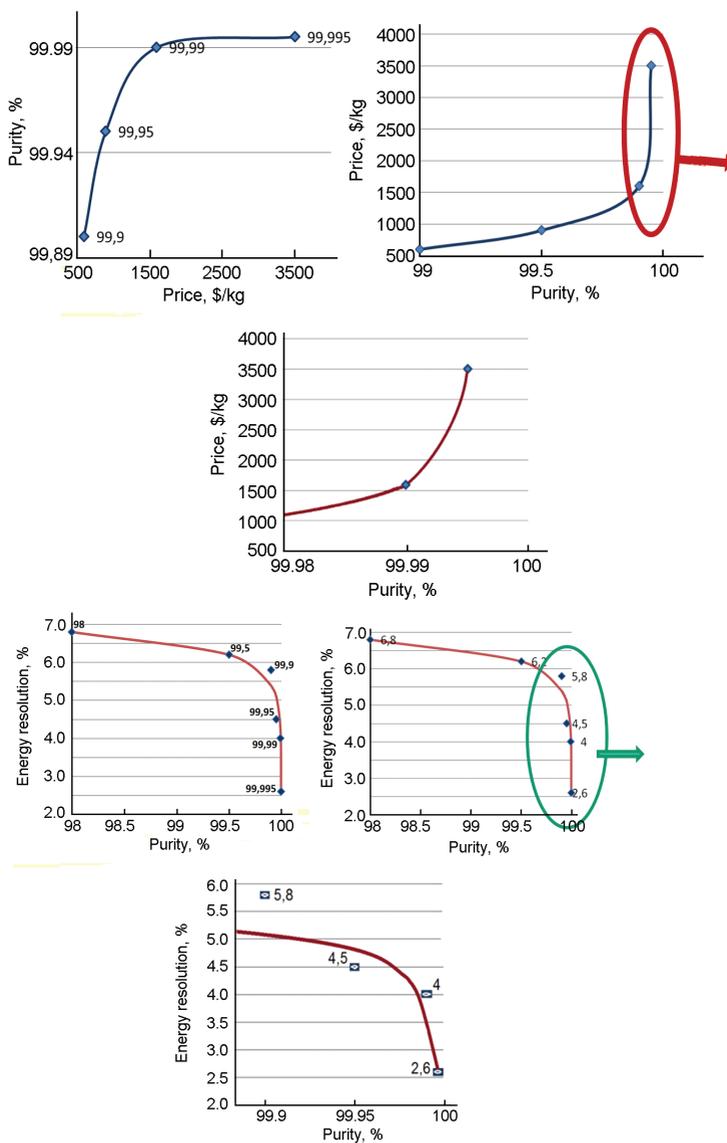


Рис.13 Совершенство сцинтиллятора SrI₂:Eu в зависимости от качества и стоимости исходного сырья.

для получения таких сцинтилляторов на уровне отборного спектрометрического качества, т.е. менее 4% разрешение при ^{137}Cs возбуждении, должна составлять как минимум 4N или даже выше. Следует отметить, что для выращивания традиционных сцинтилляционных кристаллов на основе NaI или CsI в настоящее время используется сырье квалификации 5N. На этом же рисунке приведены данные о росте стоимости сырья при повышении его чистоты. Очевидно, что при стоимости сырья на уровне 3-4 тыс долларов за килограмм стоимость детектора будет исключительно высокой (порядка 100 дол за см³).

Таким образом, можно утверждать, что именно проблема получения исходного сырья в достаточно больших количествах и ценах, измеряемых в сотнях долларов за кг, является ключевой для решения проблемы промышленного производства сцинтилляторов нового поколения.

Заключение.

Несмотря на весьма краткий объем настоящего обзора, можно выделить несколько важных выводов и, главное, тенденций развития сцинтилляционного материаловедения и техники, которые будут определять задачи и ключевые разработки ближайшего будущего.

Прежде всего, следует констатировать тот факт, что появление серии новых радикально более эффективных сцинтилляторов на основе щелочноземельных галогенидов гарантировано даст толчок разработкам спектрометрических приборов нового поколения. Существенное улучшение спектрометрических характеристик сцинтилляторов абсолютно реально и доказано на ряде конкретных примеров.

Общей чертой всех новых материалов является наличие в них ионов щелочноземельных металлов в качестве решетко-образующих элементов. Это указывает на общность механизма повышения эффективности излучательного канала релаксации поглощенной

энергии и может быть связано со спецификой электрон-фононного взаимодействия. Но в целом, следует констатировать, что единый физический механизм, описывающий данное явление, на сегодня так и не сформулирован.

Важно подчеркнуть, что как и в предыдущие годы экспериментальные достижения значительно опережают развитие соответствующих теоретических моделей. Следствием этого и является продолжение активного поиска все новых соединений вместо определения кандидатов наиболее подходящих для промышленного внедрения. Такое положение вещей приводит к значительному отставанию технологических разработок от получения маленьких лабораторных экземпляров новых сцинтилляционных материалов. Так или иначе, необходимо отметить, что ни один из новых галоидных сцинтилляторов в настоящее время в промышленных масштабах не выпускается.

Критическим параметром для внедрения разработок в практику является стоимость исходного сырья для выращивания кристаллов. Текущая стоимость сырья должна быть снижена на порядок величины, чтобы такого рода сцинтилляторы стали общедоступными. А это возможно лишь при условии увеличения объемов производства соответствующих солей.

Картина развития разработок оксидных сцинтилляторов весьма похожа на историю с галоидными соединениями. Т.е. массированный поиск новых материалов привел к появлению ряда высокоэффективных смешанных оксидных сцинтилляторов (в основном – гранатов), но до сих пор ни одного из них нет в промышленном производстве, а отсутствие критериев выбора одного кандидата для производства – замедляет прогресс этого направления, аналогично описанному выше для щелочноземельных галогенидов.

Перечисленные выше факты указывают на то, что такого рода селекция завершается в ближайшее время и в обоих направлениях можно ожидать существенного практического прогресса, связанного с производством сцинтилляторов нового поколения в больших масштабах, критерияльно больших размеров и разумной стоимости.

Литература

1. R. Hofstadter, The detection of gamma-rays with Thallium-activated sodium iodide crystals, *Phys. Rev.*, 74 (1948) 100; *Phys. Rev.*, 75 (1949) 796–810.
2. S.E. Derenzo, <http://scintillator.lbl.gov/> .
3. P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, C. Pedrini, *Inorganic Scintillators for Detector Systems*, Springer, 2006, 287 p.
4. A. Gektin, *Scintillators: crystals growth and performance*, in *Bulk Crystal Growth*, ed. by P.Capper, WILEY, England , 2006, p. 357-386.
5. E. Auffray, Overview of the 63000 PWO Barrel Crystals for CMS_ECAL Production, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 55 Issue 3 (2008) 1314-1320
6. *Handbook of Particle Detection and Imaging*, Springer, Ed. C. Grupen and I. Buvat, 2012, 1205p.
7. A. Gektin, N. Shiran, A. Vasil'ev, A. Belsky. Development of high efficient scintillators generation. Theory and practice of scintillator production, in *Funct. Mater. for scint. technique and biomedicine*, Kharkov: ISMA, 2012, p. 52-71 (in Russian).
8. O. Sakthong, , W. Chewpraditkul, Ch. Wanarak et al. Luminescence and scintillation characteristics of GAGG:Ce scintillators, *Optical Materials* 36 (2013) 568–571.
9. A. Yoshikawa, Y. Fujimoto, A. Yamaji et al. Crystal growth and characterization of Ce:Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ single crystal using floating zone method in different O₂ partial pressure, *Optical Materials* 35 (2013) 1882–1886.
10. A. N. Vasil'ev, “Elementary processes in scintillation and their inter-connection in scintillation process,” in *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2005)*, Alushta, Ukraine, 2005, pp. 1–6.
11. Z. Wang, Y. Xie, B. Cannon, L. Campbell, F. Gao, and S. Kerisit, Computer simulation of electron thermalization in CsI and CsI(Tl), *J. Appl. Phys.*, 110 (2011) 064903.
12. Z. Wang, Y. Xie, L. Campbell, F. Gao, and S. Kerisit, Monte Carlo simulations of electron thermalization in alkali iodide and alkaline-earth fluoride scintillators, *J. Appl. Phys.*, 112 (2012) 014906.

13. A. Vasilèv and A. Gektin, Multiscale approach to estimation of scintillation characteristics, *IEEE Trans. Nucl. Sci*, 61, N 1 (2014) 235-245.
14. S. Gridin, A. N. Vasil'ev, A. Belsky, N. Shiran, and A. Gektin, Excitonic and activator recombination channels in binary halide scintillation crystals, *Phys. Stat. Sol. B*, 251, N 5, (2014) 942–949.
15. S. S. Gridin, A. N. Belsky, N. V. Shiran, and A. V. Gektin, Channels of Energy Losses and Relaxation in CsI:A Scintillators (Tl,In), *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61, N. 1 (2014) 246-251.
16. A. Gektin, S. Gridin, S. Vasyukov, A. Vasil'ev, A. Belsky and N. Shiran, Effect of the activator impurity on the scintillation yield in alkali-halide crystals, *Phys. Stat. Sol. B*, 252, N 2 (2015) 380–385.
17. P. Dorenbos, Fundamental Limitations in the performance of Ce^{3+} , Pr^{3+} and Eu^{2+} –activated scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci*, 57, N 3 (2010) 1162-1167.
18. W.J. van Sciver, *IRE Trans. Nucl. Sci. NS-* 5 (1956) 39.
19. Moszynski M., M. Balcerzyk, W. Czarnacki et al. *NIM A* 537 (2005) 357.
20. R. Hofstadter, Europium activated strontium iodide scintillator. U.S. Patent No. 3,373,279. 1968.
21. N. J. Cherepy, G. Hull, A. D. Drobshoff , et al. Strontium and barium iodide high light yield scintillators, *Appl. Phys. Lett.*, 92, N 8 (2008) 0835081.
22. A. Gektin, A. Belsky, and A. Vasilèv, Scintillation efficiency improvement by mixed crystal use, *IEEE Trans. Nucl. Sci* , 61, N 1 (2014) 262-269.

СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОДИДОВ

Н. В. Ширан

*Институт сцинтилляционных материалов НАНУ,
пр. Ленина 60, Харьков, 61001, Украина*

1 Введение. Ключевые аспекты получения гигроскопичных галоидных сцинтилляторов.

Высокая сцинтилляционная эффективность щелочных иодидов NaI:Tl и CsI:Tl была выявлена в 50-х годах прошлого века. С тех пор они широко используются в качестве детекторов. Как известно, совершенство традиционных сцинтилляторов на базе кристаллов NaI и CsI является одним из важнейших факторов их сцинтилляционной эффективности. Эффективность сцинтиллятора определяется не только структурным совершенством, но и химическим составом кристалла. Так, квантовая эффективность и кинетика свечения, энергетическое разрешение и пропорциональность, а также радиационная стойкость кристаллов, варьируются в зависимости от качества исходной шихты, условий её обработки и технологии выращивания.

Возможность применения соединений с затянутым временем высвечивания ($\geq 1\mu\text{sec}$) стимулировала новый виток поиска сцинтилляционных материалов и привлекла внимание к легированным европием щёлочноземельным иодидам. Наличие интенсивной

радиолюминесценции кристаллов SrI_2 и CaI_2 , легированных европием, была выявлена ещё в 60-х годах прошлого века [1]. В частности, кристалл $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ был запатентован как сцинтилляционный материал ещё в 1968 г. [2]. Однако материал не привлек особого внимания из-за гигроскопичности и недостаточно высокого световыхода ($\sim 30,000$ ph/MeV). За прошедшее время качество исходного сырья и методы выращивания существенно улучшились, поэтому удалось решить основную проблему, связанную с обеспечением эффективного переноса энергии от решетки к центрам свечения. Так, выращенные в 2009 г. небольшие экспериментальные образцы кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ продемонстрировали рекордные показатели: световыход ($100,000$ ph/MeV) и энергетическое разрешение (2,5%) [3]. К настоящему времени в лабораторных условиях получен целый ряд простых и многокомпонентных эффективных сцинтилляционных материалов $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{CsI}_5:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrCsI}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaBrI}:\text{Eu}^{2+}$ (Таблица. 1 [4]). Оценки показали, что именно щелочноземельные галогениды обладают оптимальными условиями для реализации излучательной рекомбинации электронных возбуждений [5].

Обзор имеющихся экспериментальных данных показывает, что величины световыхода (LY) и энергетического разрешения (R), полученные для небольших опытных образцов в разных лабораториях, варьируются в достаточно широких пределах ($\pm 20\%$), что свидетельствует о зависимости эффективности от качества кристаллов. Предварительный анализ показывает, что для получения достаточно больших и совершенных сцинтилляционных монокристаллов на основе активированных европием щелочноземельных иодидов, необходимых для целей радиационного контроля, нет непреодолимых физических и методических ограничений. В то же время промышленные технологии получения крупногабаритных детекторов такого рода и инфраструктура (сырьевая база и технологии, ростовые технологии и оборудование, методы обработки кристаллов и собственно изготовление сцинтилляционных детекторов) пока отсутствуют. Это в значительной степени связано

Таблица 1. Свойства сцинтилляторов на основе активированных европием щелочноземельных иодидов и кристаллов на основе NaI и CsI [4]

<i>Crystal</i>	ρ <i>g/cm³</i>	<i>Lumin</i> λ , <i>nm</i>	<i>LY</i> <i>ph/Mev</i>	<i>R</i> , % <i>Cs¹³⁷</i>	<i>Decay</i> , <i>ns</i>	<i>Hygroscopicity</i>
CaI ₂ :Eu ²⁺	3.96	467	110.000	5,2	1000	+++
SrI ₂ :Eu ²⁺	4.55	435	115.000	2.6	1500	+++
KSr ₂ I ₅ :Eu ²⁺	4.39	452	94,000	2.4	990	+++
CsSrI ₃ :Eu ²⁺	4,25	458	73.000	3.9	2200	++
CsBa ₂ I ₅ :Eu ²⁺	4.9	435	102.000	2.5	383; 1500	++
BaBrI:Eu ²⁺	5.2	413	97.000	3,4	500	+
NaI:TI ⁺	3.67	415	45.000	5.6	230	++
NaI:Eu ²⁺		474	35.000	6.2	1100	
NaI:Eu ²⁺ ,TI ⁺		415, 474	50.000	6.0	230, 1100	
CsI:TI ⁺	4.53	560	61,000	7.0	980	-
CsI:Na ⁺		420	46,000	6.4	600	+
CsI:Eu ²⁺		441, 474	8,000	14	1100	+
CsI:CO ₃ ²⁻		395, 435	35,000		2000	-

с гигроскопичностью щелочноземельных иодидов, что осложняет технологию их получения. По-видимому, такого рода состояние дел определяет и исключительно высокую стоимость образцов.

С другой стороны, хотя параметры традиционных сцинтилляторов на основе NaI и CsI существенно уступают вновь разработанным соединениям, методы их получения отработаны и это позволяет получать относительно недорогие крупногабаритные кристаллы, качество которых в определенной мере удовлетворяет потребности рынка. В сложившейся ситуации становятся актуальными вопросы – чем ограничивается квантовая эффективность и можно ли (и каким путем) получить сцинтилляторы на основе щелочноземельных иодидов в виде крупногабаритных кристаллов разумной стоимости.

Заметим также, что благодаря высокой квантовой эффективности преобразования вакуумного ультрафиолетового излучения, для детектирования применяются пленки чистого иодида цезия. В последнее время наряду с монокристаллическими сцинтилляторами на основе активированных таллием и европием галогенидов щелочных металлов, привлекают внимание структурированные экраны, поскольку они обладают высоким пространственным разрешением, необходимым для визуализации изображения в медицине и технике. Основной проблемой в таких случаях является развитая поверхность, деградирующая в процессе пребывания на воздухе в результате взаимодействия с влагой.

Представленный ниже краткий обзор исследований критических параметров сцинтилляторов, определяемых присутствием нежелательных анионных примесей, может служить основой для выработки рекомендаций для получения и совершенствования гигроскопичных детекторов ионизирующего излучения.

Целью настоящего обзора и является выделение ключевых аспектов получения эффективных сцинтилляторов, определяемых присутствием кислород- и водород содержащих примесей.

1 Роль дефектов в переносе энергии в галоидных сцинтилляторах.

Измеряемый сцинтилляционный выход зависит от интенсивности люминесценции и от светособирания. Эффективность светособирания является функцией прозрачности, отражения и поглощения на поверхности и в объёме кристалла. Эти факторы могут существенно варьироваться при переходе от материала к материалу.

Механизм переноса энергии от решетки к центрам излучательной рекомбинации в сцинтилляторах определяется в основном быстрой излучательной рекомбинацией. Энергетические потери связаны с процессами захвата носителей заряда ловушками и безызлучательной рекомбинацией:

$$\eta_{\text{scint}} + \eta_{\text{trap}} + \eta_{\text{loss}} = 1,$$

где η_{scint} — излучательная рекомбинация, η_{trap} — захват носителей заряда ловушками, η_{loss} — безызлучательная рекомбинация

Основные потери определяются несколькими факторами, связанными в основном с вакансионными дефектами и неконтролируемыми примесями. Они являются источниками дополнительных центров свечения и захвата, проявляющихся в виде затянутой фосфоресценции, реабсорбции, термостимулированной люминесценции и окрашивания. Уровень потерь существенно зависит от типа и концентрации неконтролируемых примесей.

Как известно, совершенство сцинтилляторов на базе кристаллов NaI и CsI является одним из важнейших факторов их сцинтилляционной эффективности [6]. Оценивая вклад собственных и примесных дефектов в переносе энергии в галоидных сцинтилляторах, также обратим особое внимание на роль гигроскопичности кристаллов. Рассмотрим абсорбционные и люминесцентные свойства непреднамеренно загрязненных нелегированных и активированных иодидов

NaI и CsI, а также связь между радиационной чувствительностью и содержанием анионных радикалов.

При изучении сцинтилляционных характеристик кристаллов одинакового химического состава, но разного качества, было установлено, что их параметры варьируются в широком интервале и существенно зависят от наличия собственных и примесных дефектов структуры [5, 6]. Абсорбционные и люминесцентные исследования показывают, что наряду с полосами, характерными для базовой матрицы и активатора, проявляются дополнительные центры, вклад которых отличается от образца к образцу [7 – 9]. Структура такого рода центров остается до сих пор не выясненной, однако установлено, что она обусловлена гигроскопичностью базовой матрицы и активирующей добавки.

Анализ данных об особенностях процесса переноса энергии к центрам свечения в таких иодидах, как NaI, NaI:Tl, NaI:Eu, CsI:Eu может служить основой для выработки рекомендаций по разработке и совершенствованию новых европий-содержащих гигроскопичных сцинтилляторов.

2 Гигроскопичность щелочных и щелочноземельных иодидов.

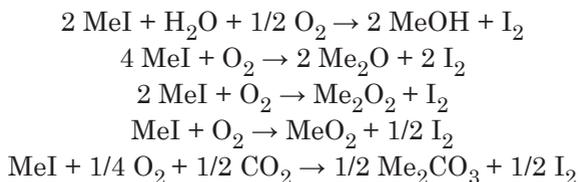
Гигроскопичность играет значительную роль в эффективности галоидных сцинтилляторов.

Определение гигроскопичности исторически носит качественный характер и является мерой того, насколько легко материал реагирует с влагой. Гигроскопичные соединения легко адсорбируют влагу из атмосферы и в случае сцинтилляционных материалов это приводит ко многим нежелательным проблемам, в частности к падению световыхода и снижению энергетического разрешения. Причинами падения эффективности может быть появление кислород- и водородсодержащих радикалов в объёме и на поверхности кристаллов. Поверхность образцов гигроскопичных материалов при контакте с атмосферой деградирует (мутнеет) с образованием

кристаллогидратов, поэтому для защиты необходимы тщательные меры герметизации.

Рассмотрим причины непреднамеренного загрязнения кислород- и водородсодержащими радикалами иодидов щелочных металлов MeI (Me=Li, Na, Cs) и щелочноземельных иодидов MeI₂ (Me=Ca, Sr, Ba).

Разложение **щелочных иодидов** в присутствии кислорода и влаги демонстрируют следующие реакции гидролиза, окисления и карбонизации:



Возникающие в результате приведенных реакций анионы OH⁻, CO₃²⁻, O₂²⁻, O²⁻ могут входить в твердый раствор с замещением ионов йода, а также образовывать агрегаты и фазовые включения, что зависит от их изоморфизма и условий выращивания. Отсюда следует, что гигроскопичность является значимым источником загрязнений иодидов щелочных металлов MeI (Me = Li, Na, Cs). Среди щелочных металлов наибольшей степенью гигроскопичности обладают LiI и NaI. Кристаллы на их основе (LiI:Eu и NaI:Tl) давно и успешно используются как коммерческие сцинтилляторы. Изучение ИК-спектров кристаллов NaI:Tl позволило выявить в них ионы OH⁻, SO₄²⁻, IO₃⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ [7- 9]. Иодид цезия гораздо менее гигроскопичен (сцинтилляторы CsI, CsI:Tl и CsI:Na), однако при введении в CsI ионов натрия гигростойкость кристалла снижается.

Гидролиз **щелочноземельных иодидов** MeI₂ (Me = Ca, Sr, Ba), отличающихся высокой гигроскопичностью, приводит к протеканию реакций, связанных с окислением и гидратации:

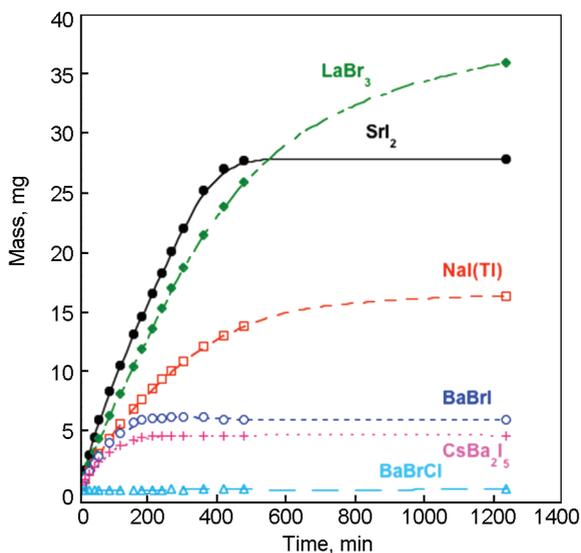
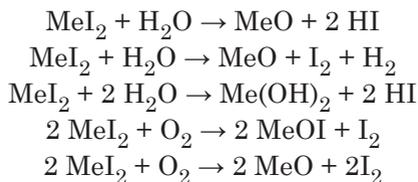


Рис. 1 Увеличение веса измельченных сцинтилляторов в процессе хранения на воздухе ($T=22^{\circ}\text{C}$, влажность 35-36%) [10].



Таким образом, в результате гидролиза щелочноземельных иодидов в соединениях на их основе можно ожидать появления нежелательных примесей в виде оксидов MeO , окси-иодидов MeOI и гидроксидов $\text{Me}(\text{OH})_2$.

Степень гигроскопичности некоторых галоидных сцинтилляторов оценена качественно с помощью гравиметрического метода, т.е. по увеличению веса материала в процессе пребывания на воздухе [10, 11]. Оценки показали, что наибольшей гигроскопичностью обладают соединения LaBr_3 , SrI_2 и NaI (рис. 1).

Визуально гигроскопичность проявляется в помутнении поверхности кристалла и в изменении структуры приповерхностного слоя. Количественными показателями, связанными с гигроскопичностью, является изменение прозрачности, световыхода и энергетического разрешения кристаллов в процессе эксплуатации. Для контроля радиационной безопасности требуется исключительно высокое разрешение $< 2\%$ для 662 keV , однако именно этот параметр является наиболее чувствительным к негативному воздействию влаги [7].

3 Щелочно-галогидные монокристаллы.

Имеющийся в настоящее время опыт позволяет получать совершенные крупногабаритные кристаллы на основе NaI и CsI, широко использующиеся в сцинтилляционной технике, науке и медицине. Вместе с тем известно, что следовые примеси могут влиять на сцинтилляционные свойства и радиационную стойкость изготовленных детекторов.

Сцинтилляторы и экраны на основе активированных таллием иодидов щелочных металлов при воздействии ионизирующего излучения, а также под действием света способны приобретать окраску и запасать светосумму. Это снижает их радиационную прочность и ухудшает энергетические характеристики. Далее мы проанализируем факторы, определяющие влияние процессов объемного и поверхностного загрязнения кислород-содержащими примесями на оптические и люминесцентные параметры щелочно-галогидных кристаллов.

3.1 Анионные примеси в объеме кристаллов щелочных иодидов.

Иодид натрия. Номинально чистые кристаллы NaI являются эффективными сцинтилляторами при низких температурах ($< 77 \text{ K}$) [12, 13]. Основная полоса свечения, проявляющаяся в УФ-области (295 нм), связана с излучательной релаксацией автолокализованных экситонов (STE). Однако, сцинтилляционные параметры

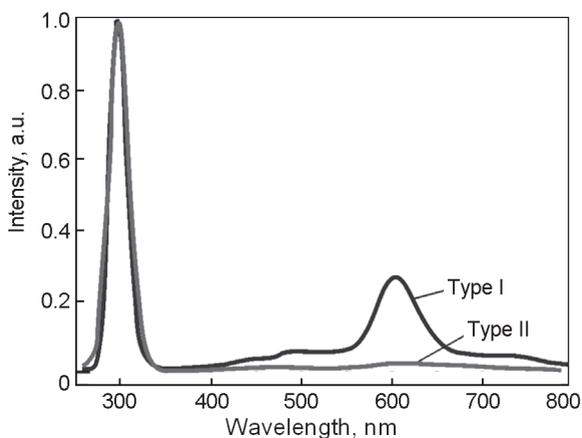


Рис.2 Радиолуминесценция загрязненного (1) и чистого (2) кристаллов NaI при 10К [14]

образцов разного происхождения существенно варьируются в зависимости от их чистоты и совершенства. Следы посторонних примесей проявляются в виде нежелательного затянутого во времени свечения в диапазоне 440-700 нм, связанного с присутствием анионных и катионных примесей (Рис.2) [14]. Основные примеси в чистых кристаллах обусловлены наличием кислород- и водородсодержащих анионов, что обусловлено взаимодействием соли с атмосферой при выращивании и последующей обработке.

Примеси, и в первую очередь, анионные радикалы, способствуют появлению центров окраски и запасанию энергии. Наличие дополнительных высокотемпературных пиков термостимулированной люминесценции в кристаллах NaI, X-облученных при 10 К, и послесвечения при комнатной температуре свидетельствует о существовании глубоких ловушек носителей заряда (Рис. 3)..

Известно, что чистые кристаллы NaI не поддаются окрашиванию [15]. В случае наличия OH^- ионов в спектрах NaI наблюдается характерная полоса поглощения ~ 240 нм [16]. При этом фиксируется радиационная чувствительность при комнатных температурах [14]. Под действием УФ-радиации и рентгеновского облучения

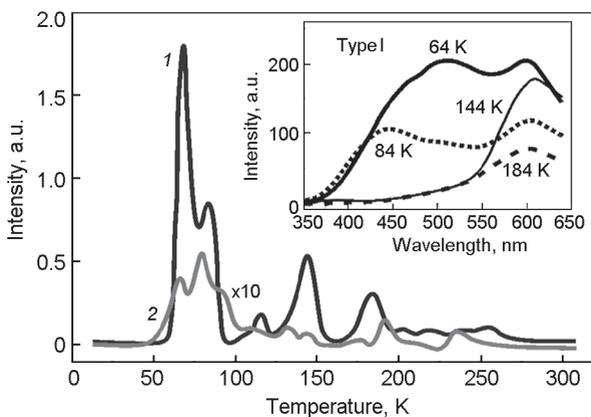


Рис.3 ТСЛ в загрязненном (1) и чистом (2) кристаллах NaI, X-облученных при 10 К [14].

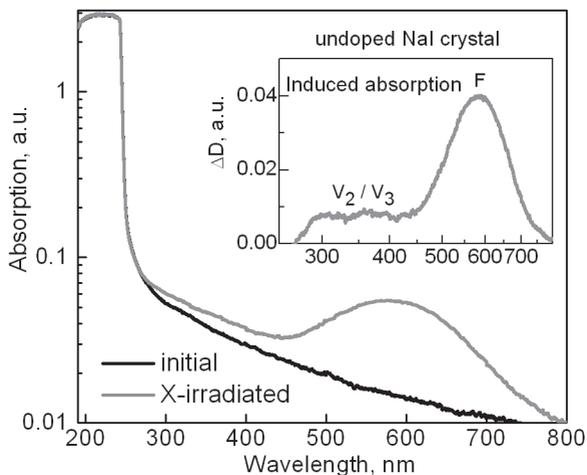


Рис. 4 Радиационно-наведенное поглощение в кристалле NaI, содержащем OH ионы, при 300 К [14].

кристаллы приобретают зеленоватую окраску, связанную с появлением F-полосы поглощения с максимумом 590 нм (Рис. 4). Механизм окрашивания связан с превращением OH^- в U-центры (H^-)

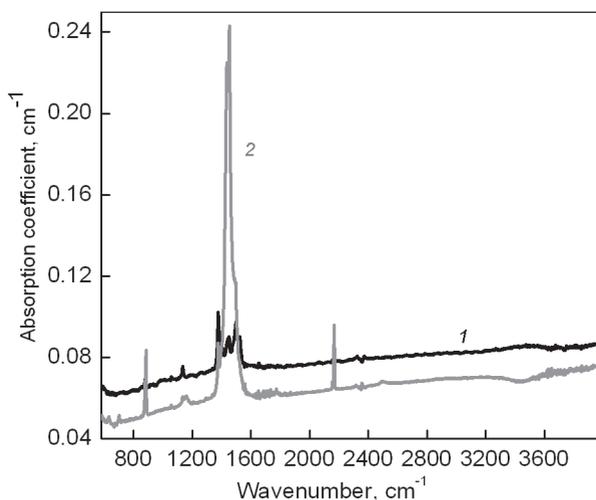


Рис.5 Спектры ИК поглощения кристаллов NaI:Tl со спектрометрическими характеристиками: LY = 45 000 фт/МэВ, R = 6.0% (1) и LY = 37 000 фт/МэВ, R = 6.6% (2). Толщина образцов 3 см.

с дальнейшим переходом $U \rightarrow F$. Таким образом, окрашиваемость номинально чистого NaI при комнатной температуре, является индикатором загрязнения кристаллов OH^- ионами.

NaI:Tl. В легированных кристаллах NaI:Tl в зависимости от концентрации активатора и чистоты, кроме одиночных ионов Tl^+ , образуются димеры $Tl^+ - Tl^+$ и центры, состоящие из иона активатора и соседствующего с ним кислорода или кислородсодержащего радикала [17]. Известно также, что наличие полигалоидных молекулярных ионов иода вызывает снижение прозрачности в области свечения активатора и обуславливает дополнительное послесвечение. [7, 8, 17].

Изучение ИК прозрачности коммерческих сцинтилляторов NaI:Tl указывает на то, что в случае нарушения регламента роста в них выявляются полосы поглощения радикалов CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} и CNO^- . При этом содержание примесей в разных кристаллах различается в зависимости от качества сырья и условий выращивания.

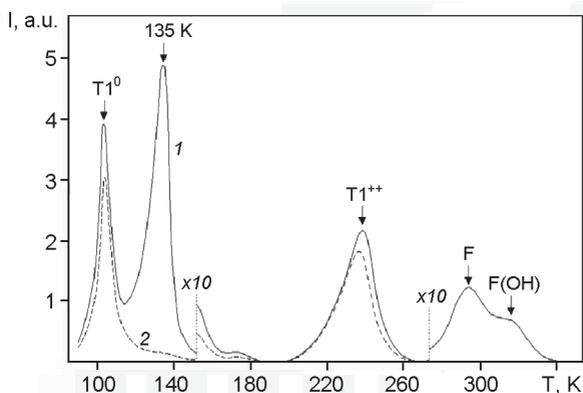


Рис. 6 Кривые ТСЛ кислородсодержащих (1) и чистых (2) кристаллов NaI:Tl. Рентгеновское облучение при 77 К [18].

ния. В качестве примера Рис. 5 приведены спектры ИК поглощения двух типов кристаллов, отличающихся по сцинтилляционным параметрам. Опыт показывает, что световыход и энергетическое разрешение ухудшается в тех случаях, когда суммарное содержание примесей молекулярных анионов превышает 10^{-4} %.

На практике в образцах с увеличением содержания анионных радикалов наблюдается повышение вклада глубоких ловушек, что проявляется в усилении интенсивности пиков термостимулированной люминесценции (Рис. 6) [18, 19].

Окрашиваемость кристалла NaI:Tl при 300 К является одним из важных критериев чистоты. Так, в образцах, содержащих анионы OH^- и CO_3^{2-} , имеет место пониженная радиационная стойкость. Спектр наведенного в кристалле радиацией поглощения представлен на Рис. 7 [14].

Кристаллы CsI, CsI:Tl и CsI:Na. О наличии анионных радикалов в коммерческих кристаллах CsI, CsI:Tl и CsI:Na свидетельствуют спектры инфракрасного поглощения, представленные на Рис. 8. Анализ показывает, что в кристаллах присутствуют ионы H_2O^- , OH^- , SO_4^{2-} , CH_3^- , CNO^- , CO_3^{2-} . Состав и концентрация этих примесей варьируется в зависимости от качества и под-

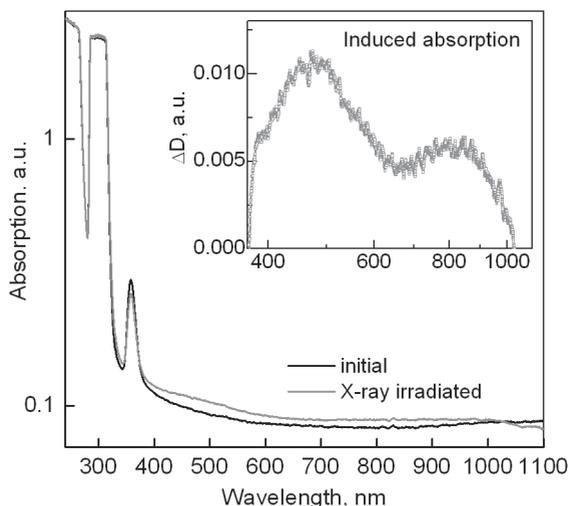


Рис.7 Радиационно-наведенное поглощение в кристалле NaI:Tl, содержащем анионные примеси. 300 К [14].

готовки (обезвоживания) исходной соли, методов выращивания и последующей обработки (шлифовки, полировки, упаковки). Суммарное содержание анионных радикалов может достигать значений $4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ mol.%.

Известно, что практически полного устранения кислородсодержащих радикалов в кристаллах можно добиться лишь с помощью методов многократной перекристаллизации исходной соли, фильтрации расплава и использования в процессе роста реактивной атмосферы [20, 21].

Иодид цезия. Объемное и поверхностное загрязнение номинально чистых кристаллов CsI имеет особое значение. Это связано с их использованием в качестве прозрачных в ИК-области окон в мощных CO₂-лазерах [22], быстрых сцинтилляторов [24, 30], а также фотокатодов в газовых детекторах [23]. Преимущество неактивированного CsI по сравнению с другими известными материалами заключается в его сравнительно невысокой стоимости и возможности получения крупногабаритных кристаллов весом до нескольких

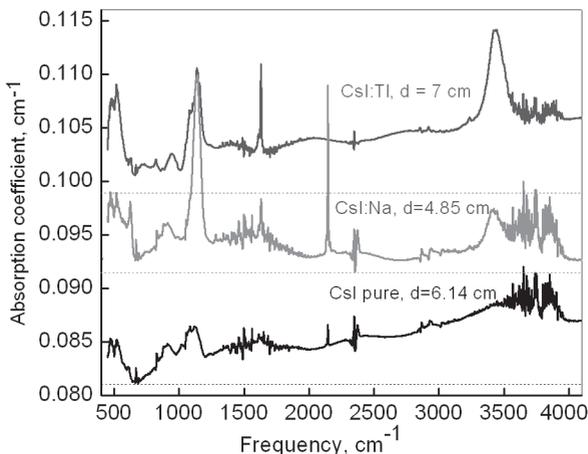


Рис. 8 Спектры ИК поглощения сцинтилляционных кристаллов CsI, CsI:Tl и CsI:Na.

сотен килограммов. Общим для всех случаев применения является требование к максимальной чистоте кристалла.

Постоянно растущий интерес к CsI как детектору для физики высоких энергий объясняется сочетанием таких его уникальных свойств, как высокое быстродействие, радиационная стойкость и эффективность регистрации продуктов ядерных реакций.

Кристаллы йодистого цезия при низких температурах (≤ 77 K) имеют интенсивное быстрое свечение в ультрафиолетовом диапазоне (полосы 290 и 330 нм), связанное с излучательной релаксацией синглетных и триплетных экситонов [24-28]. При температуре жидкого азота кристалл имеет исключительно высокие сцинтилляционные характеристики: световыход достигает значений 124 000 ph/MeV, а энергетическое разделение не превышает 4.3% [12, 13]. Это свидетельствует о перспективности применения материала как криогенного сцинтиллятора для поиска и исследования редких событий в физике элементарных частиц и астрофизике. В то же время, свойства кристаллов существенно зависят от их совершенства и примесного состава. В частности, наличие следов примесных катионов и анионов ведет к снижению эффективности и ухудше-

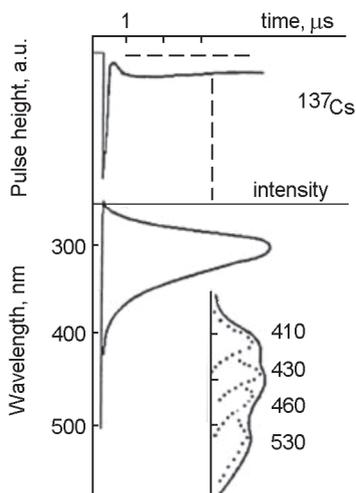


Рис. 9 Форма сцинтилляционного импульса и спектр люминесценции (быстрый и медленный компоненты) кристалла CsI (300K) и ^{137}Cs [28].

нию энергетического разрешения [27, 30]. Экситонное свечение, ответственное за высокий сцинтилляционный выход при низких температурах, исчезает при повышении температуры [29].

При комнатной температуре кристаллы CsI обладают свечением в ультрафиолетовой области (~ 307 нм) с характерным временем затухания ~ 10 нс и медленной (микросекундной) люминесценцией в диапазоне 410 – 530 нм (Рис. 9) [28]. Быстродействие позволяет регистрировать близкие по времени события, что необходимо для детектирования высокоэнергетического излучения. Важнейшим параметром сцинтиллятора CsIЮ как базового материала для калориметра Belle 2, является вклад основного быстрого свечения по сравнению с инерционным компонентом в видимом диапазоне. Размеры используемых кристаллов ($50 \times 50 \times 300$) мм³ и вес 5-6 кг. Присутствие нежелательной длительной люминесценции связано с наличием кислород- и водород- содержащих анионов.

Для оценки совершенства сцинтиллятора принято использовать отношение сигнала быстрого компонента (Fast), к суммарному

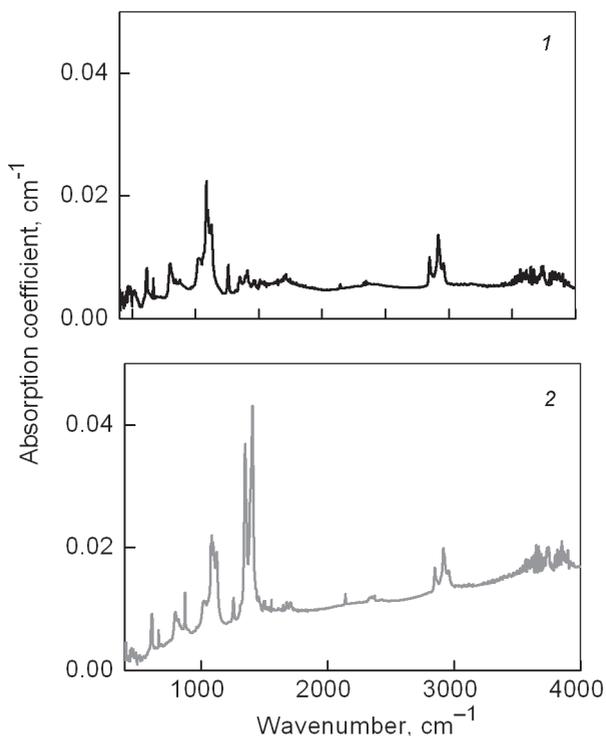


Рис. 10 Спектры ИК поглощения кристаллов CsI с соотношением Fast/Total 0.8 (1) и 0.6 (2).

высвечиванию (Total), то есть параметр F / T [27-29]. В идеальном случае величина F / T должна быть близкой к единице, однако на практике она варьируется в пределах 0.5 – 0.9 из-за присутствия посторонних примесей.

На Рис. 10 приведены спектры ИК поглощения характерные для кристаллов с оптимальным (0.8) и пониженным (0.6) соотношением F/T . Номенклатура и влияние нежелательных примесей разнообразны, но в целом все они связаны с разного рода кислородосодержащими анионами. Повышенное содержание анионных радикалов сопровождается ухудшением сцинтилляционных параметров.

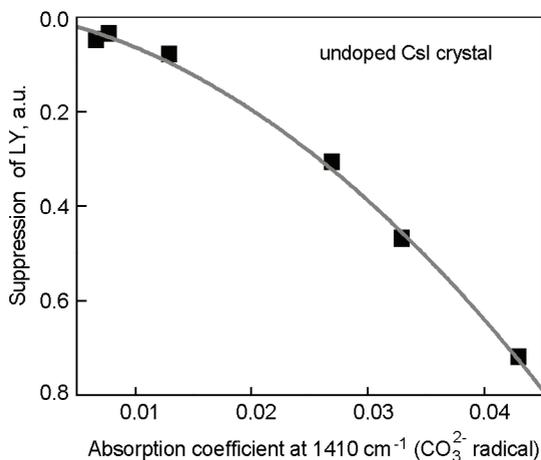


Рис. 11 Деградация световыхода нелегированных кристаллов CsI в зависимости от концентрации карбонат-ионов при дозе γ -облучении 10^4 Рад [30].

Номенклатура и влияние нежелательных примесей разнообразны, но в целом все они связаны с разного рода кислородосодержащими анионами. Повышенное содержание анионных радикалов сопровождается ухудшением сцинтилляционных параметров.

Анализ спектрально-кинетических параметров сложной полосы люминесценции в длинноволновом диапазоне позволяет идентифицировать некоторые компоненты, входящие в её состав. Так, свечение, смещенное в красный диапазон (480 – 600 нм), возбуждающееся на краю фундаментального поглощения при 228 – 233 нм предположительно связано с присутствием ионов кислорода (O^{2-} или O_2^{2-}). В полосе с максимумом 242 нм возбуждается свечение в области 400-440 нм характерное для ионов Na^+ и CO_3^{2-} . Исходя из приведенных данных, можно заключить, что присутствие ионов CO_3^{2-} , O_2^{2-} , O^{2-} ведет к уменьшению соотношения Fast/Total в кристаллах CsI.

Одним из ключевых требований при использовании кристаллов CsI в переменных радиационных полях является **радиационная стойкость**. Ожидаемая нагрузка от электромагнитных ливней в

калориметра Belle 2 составляет 2-10 крад. Установлено, что примеси кислородсодержащих анионов не только снижают отношение F/T, но и ухудшают радиационную стойкость кристаллов CsI [30].

Для того, чтобы номинально чистые кристаллы CsI удовлетворяли требуемым сцинтилляционным параметрам, концентрация кислородсодержащих примесей в них, и, в частности, ионов OH^- и CO_3^{2-} , должна быть минимально низкой. Исследования показывают, что даже незначительное возрастание суммарного содержания примесей CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- и CNO^- ведет не только к деградации сцинтилляционных параметров кристаллов CsI, но и к снижению радиационной стойкости. Так, как видно из Рис. 11, степень деградации световых выходов кристаллов CsI под действием γ -облучения зависит от концентрации карбонат-ионов.

CsI:Tl. Примеси кислородсодержащих анионов существенно ухудшают функциональные параметры не только чистых, но и легированных сцинтилляторов, что проявляется в снижении их эффективности и радиационной стойкости, а также увеличении уровня послесвечения [31, 32]. Спектры наведенного гамма-квантами и дневным светом поглощения в видимом и ИК диапазонах показаны на Рис. 12 и 13. Основной причиной наблюдаемого на практике окрашивания коммерческих кристаллов CsI:Tl является наличие в них радикалов CO_3^{2-} и OH^- , обуславливающих образование сложных активаторных центров окраски и соответствующих полос в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

Снижение остаточного содержания анионных примесей является исключительно сложной технологической задачей, которая обычно решается глубокой очисткой и дегидратацией исходной соли, а также применением реактивной атмосферы в процессе выращивания.

Известно также, что одним из путей решения проблемы подавления нежелательного миллисекундного послесвечения для сцинтиллятора CsI (Tl) является введение европия. В настоящее время доминируют две модели, объясняющие причины положительного эффекта. Первая из них основана на идее вхождения ионов Eu^{2+}

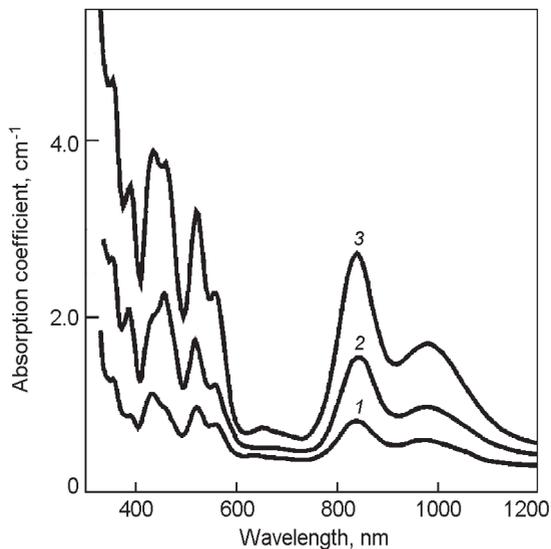


Рис. 12. Спектры наведенного гамма-квантами (^{60}Co ; 10^3 Gy) (1, 3) и дневным светом (2) поглощения кристаллов CsI:Tl. Концентрация (mol %): Tl — $9 \cdot 10^{-2}$; CO_3^{2-} — $7 \cdot 10^{-4}$; OH^- — $6 \cdot 10^{-3}$ [32].

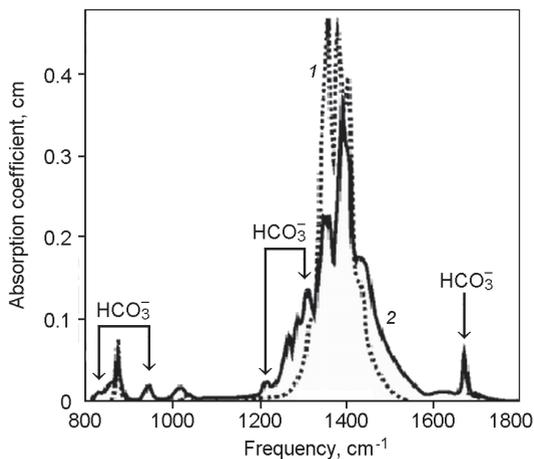


Рис. 13. Спектры ИК-поглощения кристаллов CsI:Tl до (1) и после облучения дневным светом. Концентрация (mol%): Tl — $9 \cdot 10^{-2}$; CO_3^{2-} — $3 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$; OH^- — $6 \cdot 10^{-3}$ [32].

в кристаллическую решетку и создании дополнительных ловушек, которые снижают уровень послесвечения [33, 34].

Второе направление указывает на роль европия как скавангера – чистильщика расплава. В такой модели примесь европия связывает кислородсодержащие соединения, что ведет к образованию тугоплавких оксидов (типа EuO и Eu_2O_3), не входящих в твердый раствор. Этот процесс способствует очищению кристалла. Эффект во многом определяется взаимодействием ионов европия с кислородными примесями, ухудшающими оптические и сцинтилляционные свойства кристалла, и выведением их из расплава в процессе выращивания монокристаллов. Введение небольших ($< 1 \cdot 10^{-4}$ масс% Eu^{2+}) и строго контролируемых добавок иодида европия позволяет существенно улучшить ИК-прозрачность и сцинтилляционную эффективность кристаллов CsI [35, 36].

3.2 Влияние гидратации поверхности кристаллов на люминесценцию.

До сих пор речь шла о влиянии на свойства кристаллов анионных радикалов, входящих в объём. Однако известно, что на поверхности щелочногалоидных кристаллов образуется слой, обусловленный перекристаллизацией поверхности при её гидратации и дегидратации [37].

Изучение процесса гидролиза показывает, что на поверхности твердого раствора под действием атмосферного воздуха образуются свободные и связанные ионы гидроокиси и кристаллизационной воды. Их наличие фиксируется в первую очередь методом ИК-спектроскопии по характерным полосам 3740 и $3300\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ (группа $\text{H} - \text{OH}^-$), а узкому пику 1610 cm^{-1} (H_2O^-). Модель взаимодействия между поверхностью CsI и молекулами воды приведена на Рис. 14.

Слой играет роль экранирующей корки, резко снижающей сцинтилляционную эффективность для квантов низких энергий [39–43]. Известно, что механическая обработка (шлифовка и полировка) всегда создает нарушенный приповерхностный слой. Кристаллы

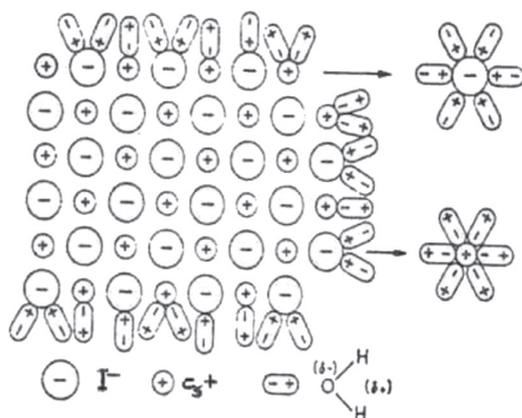


Рис. 14 Модель взаимодействия между поверхностью CsI и молекулами воды [38].

CsI не имеют плоскостей спайности, поэтому стандартный способ исследования поверхности в виде скола без дефектов, вызванных обработкой, неприемлем. Изучение влияния условий обработки поверхности на собственную люминесценцию кристаллов CsI показало, что стандартная полировка приводит к образованию нестабильных во времени центров свечения, сосредоточенных преимущественно в приповерхностном слое [43]. Процесс релаксации затрагивает не только вакансионную, но дислокационную подсистему приповерхностного слоя. Если свободная поверхность является стоком для вакансий, то это означает, что при релаксации создаются благоприятные условия для проникновения центров тушения в приповерхностный слой кристаллов. Типичным центром тушения для йодидов щелочных металлов является ион OH^- .

Следует отметить, что пластическая деформация на воздухе влияет на состав центров свечения в кристаллах CsI [44]. Так, в спектрах радиoluminesценции возникают перекрывающиеся полосы свечения в области 440 – 580 нм, интенсивность которых возрастает с ростом степени сжатия (Рис. 15). Появление дополнительных центров люминесценции может быть связано не только с ростом концентрации вакансий и вакансионных кластеров, но

и с облегчением диффузии продуктов гидролиза (гидроксила и воды) по границам зерен из приповерхностного слоя в объем кристалла. Число примесных дефектов в приповерхностном слое CsI удаётся минимизировать с помощью специально разработанных методов химической полировки [43].

Кристаллы NaI (в отличие от CsI) гигроскопичны, но при этом обладают совершенной спайностью, поэтому исследования влияния поверхности могут быть проведены на свежих сколах. Для монокристаллических сцинтилляторов NaI:Tl характерно заметное, до 20%, снижение светового выхода приповерхностных слоев. Зависимость удельного выхода

(L/E) от энергии квантов для кристаллов NaI:Tl с зеркальным сколом и с полированной поверхностью представлена на Рис. 16. Причиной снижения свечения является обогащение поверхности продуктами гидролиза – водой и ионами OH^- [40, 41]. Образующийся неактивный «мертвый» слой может влиять на степень непропорциональности энергетического фотонного отклика сцинтилляторов. Вообще говоря, влияние поверхности важно учитывать при изучении фундаментальных ограничений светового выхода, разрешения и энергетической пропорциональности сцинтилляторов, и особенно гигроскопичных материалов.

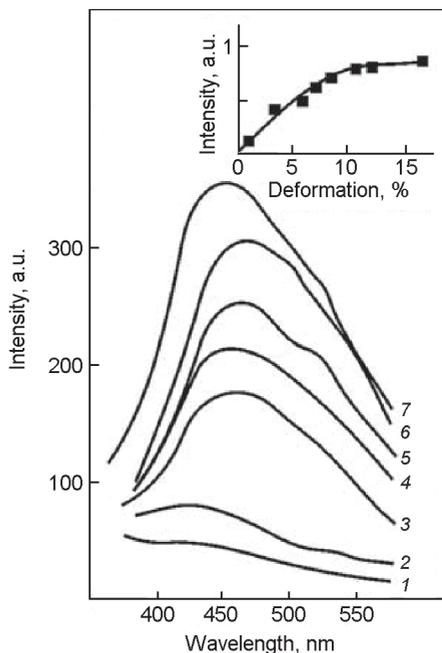


Рис. 15 Гамма-люминесценция исходных (1) и деформированных на воздухе кристаллов CsI при 297 К [44].

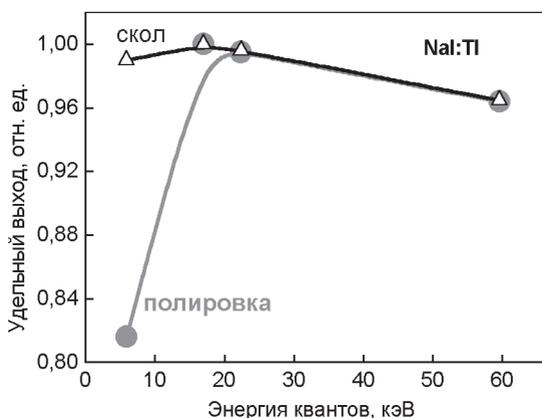


Рис. 16 Зависимость удельного выхода (L/E) от энергии квантов для кристаллов NaI:Tl с зеркальным сколом и с полированной поверхностью [41].

Следует отметить, что пластическая деформация применяется на практике при изготовлении из монокристаллических буль NaI:Tl диаметром 250 мм поликристаллических пластин большой площади (до 600 мм) и толщиной 6 – 10 мм для гамма-камер. При этом используется деформирование кристаллов сжатием при температурах $0,5 T_{пл} < T < T_{пл}$ [45]. Толщина нарушенного слоя в пластинах не превышает 100 – 300 мкм. Для исключения гидролиза, а также диффузии гидроксидов и воды по границам зерен, жестко соблюдаются режимы сухой атмосферы при деформации, обработке поверхности и герметизации. Получаемые плоские экраны не уступают исходным монокристаллам NaI:Tl по оптическим и сцинтилляционным параметрам.

3.3 Гидролиз пленок и колончатых структур щелочных галогенидов.

Переходя к рассмотрению порошковых и пленочных детекторов, прежде всего надо отметить, что в них из-за высоко развитой поверхности гидролиз происходит более интенсивно, чем в монокристаллах. В пленочных сцинтилляционных детекторах на основе чистых и легированных галогенидов щелочных металлов имеет место

диффузия воды по границам зерен, что должно сказываться на их оптических параметрах. Это касается в первую очередь напыленных в вакууме пленок CsI, которые благодаря высокой квантовой эффективности применяются в качестве фотокатодов для детектирования вакуумного ультрафиолетового излучения (ВУФ). Схема диффузии воды по границам зерен в пленке показана на Рис. 17. Поверхность пленки деградирует на воздухе и её прозрачность существенно ухудшается в результате образования и диффузии химических дефектов. В качестве примера на Рис. 18 приведены спектры оптического пропускания пленки CsI до и после хранения 24 часа во влажной атмосфере [38].

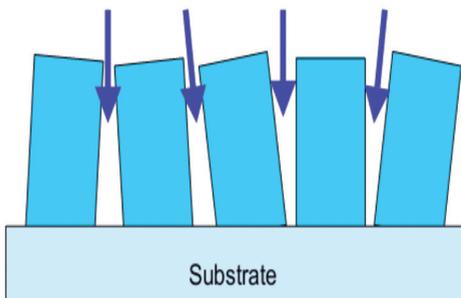


Рис. 17 Схема проникновения воды по границам зерен в пленке CsI [38].

Схема диффузии воды по границам зерен в пленке показана на Рис. 17. Поверхность пленки деградирует на воздухе и её прозрачность существенно ухудшается в результате образования и диффузии химических дефектов. В качестве примера на Рис. 18 приведены спектры оптического пропускания пленки CsI до и после хранения 24 часа во влажной атмосфере [38].

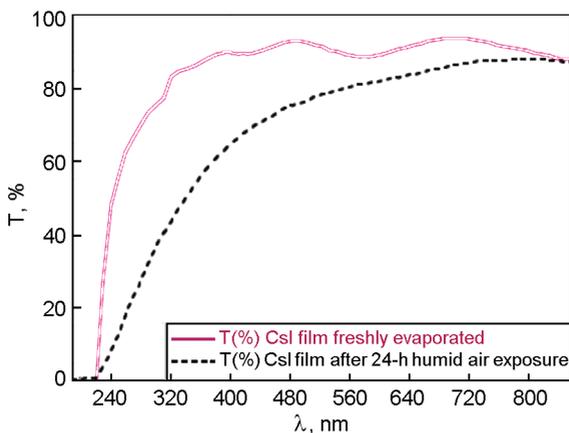


Рис. 18 Спектры пропускания пленки CsI до и после хранения 24 часа на воздухе [38].

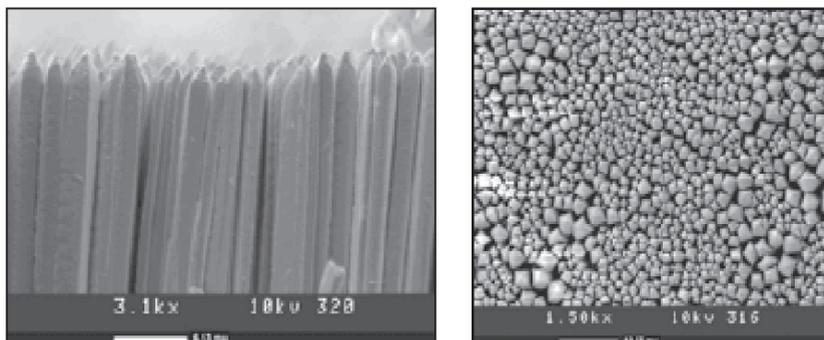


Рис.19 Электронно-микроскопическое изображение толстой (200 μm) колончатой пленки CsI(Tl) [46].

Структурированные (колончатые) пленки галогенидов щелочных металлов, активированных таллием и европием, обладают высоким пространственным разрешением, необходимым для визуализации изображения в медицине и технике [46-49].

CsI:Tl. Электронно-микроскопическое изображение колончатой пленки CsI:Tl, представлено на Рис. 19 [46]. Исследования показали, что спектрально-кинетические люминесцентные параметры пленок и монокристаллов CsI:Tl практически не отличаются, однако, в пленках усиливается нежелательный вклад фосфоресценции, т.е. запасаения энергии, что обусловлено увеличением миграционных потерь, связанных с кислородными примесями [48, 49]. Отмечено, что сцинтилляционная эффективность экранов, изготовленных из колончатых пленок, при контакте с окружающей атмосферой снижается, несмотря на то, что гигроскопичность CsI:Tl не высока. Поэтому для сохранения высокой эффективности и пространственного разрешения структурированных экранов применяется их тщательная герметизация.

CsBr:Eu и CsI:Eu. Излучательная рекомбинация электронных возбуждений наиболее эффективна в легированных европием щелочноземельных иодидов (см. Таблица 1), однако, детальные данные для них ограничены, поэтому полезными могут быть ре-

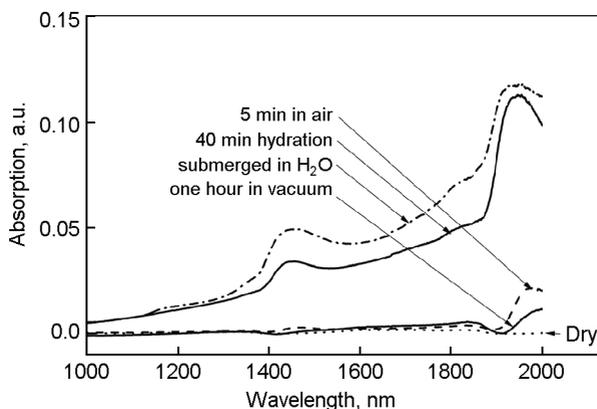


Рис. 20. Спектры поглощения пленок CsBr:Eu^{2+} , подвергнутых гидролизу. 300 К [51].

зультаты, полученные для Eu -содержащих щелочных галогенидов. С этой точки зрения, в частности, представляет интерес сравнение свойств колончатых пленок и монокристаллов.

Структурированные слои CsBr:Eu применяются в медицинской компьютерной радиографии для получения цифрового изображения [50]. Для выяснения природы центров свечения были изучены чистые и легированные европием образцы пленок и монокристаллов с помощью разнообразных абсорбционных и люминесцентных методов [51]. На Рис. 20 представлено поглощение в ближнем ИК-диапазоне пленок CsBr:Eu^{2+} , подвергнутых гидролизу. Установлено появление характерных для молекул воды полос поглощения при 1440 и 1930 нм, которые свидетельствуют о том, что пребывание во влажной атмосфере приводит к их вхождению в твердый раствор. Свободные молекулы воды могут быть частично устранены вакуумной откачкой, тогда как сильно связанные молекулы образуют активаторные центры свечения типа $(\text{Eu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}^- - \nu_c^-)$. При этом радиационная чувствительность и, соответственно, интенсивность свечения CsBr:Eu многократно усиливается. Примечательно, что в гидролизованных пленках чистого бромида цезия присутствие молекул воды не выявлено.

Детальное изучение структуры центров люминесценции в кристаллах и колончатых пленках CsBr:Eu было проведено также с использованием оптической спектроскопии и методов ЭПР и ДЯМР [52]. Анализ полученных результатов подтвердил, что в состав доминирующих центров свечения входят ионы Eu^{2+} и радикалы H_2O^- (или OH^-). На этом основании была предложена модель такого рода комплексов, включающих Eu^{2+} , $\text{H}_2\text{O}^-/\text{OH}^-$ и катионные вакансии (Рис. 21).

CsI:Eu. Изучение свойств структурированных пленок CsI:Eu [53] и сопоставление полученных данных с результатами для CsBr:Eu [52] показывает, что их спектрально-кинетические параметры люминесценции подобны, что говорит о возможной общности структуры активаторных центров. В спектрах ИК-пропускания колончатых структур CsI:Eu отчетливо проявляются пики, соответствующие колебаниям кристаллизационной воды и гидроокиси (Рис. 22). По-видимому, в игольчатых пленках CsI:Eu (как и в CsBr:Eu) радикалы $\text{H}_2\text{O}^-/\text{OH}^-$ входят в состав активаторных центров свечения.

Анализ результатов, полученных для чистых и легированных Европием монокристаллов CsI, показал, что введение в слабо гигроскопичную матрицу CsI чрезвычайно гигроскопичной добавки EuI_2 вызывает появление примесных анионов. Так, в спектрах ИК-поглощения CsI:Eu интенсивность пиков, соответствующих ионам CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2O^- , OH^- и CH_3^- , многократно увеличена (Рис. 23) [54].

Люминесцентные характеристики монокристаллов и структурированных пленок CsI:Eu подобны и на основании полученных

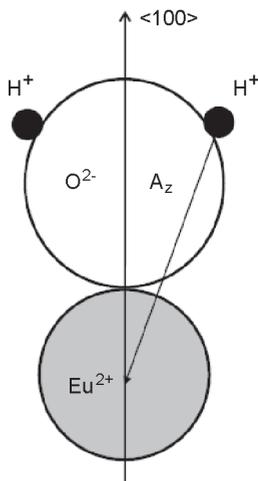


Рис. 21 Модель активаторного центра свечения в колончатой пленке CsBr:Eu [52].

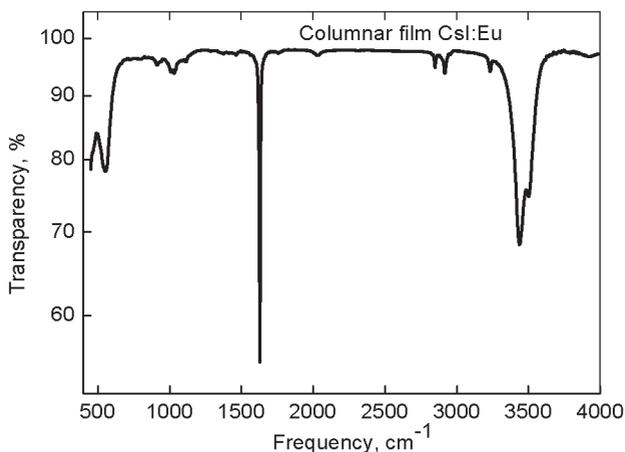


Рис. 22 Спектр ИК-пропускания колончатой пленки CsI:Eu [53].

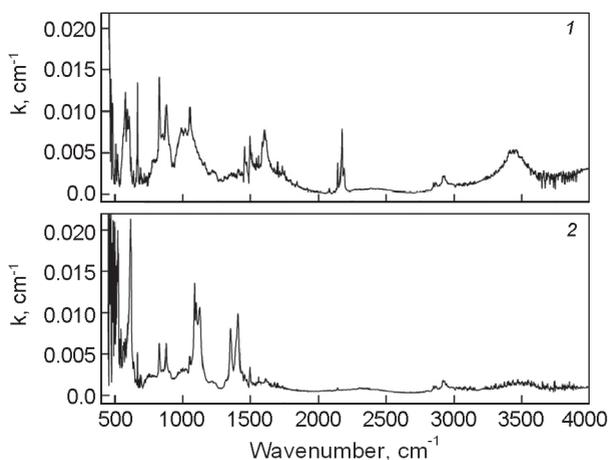


Рис. 23 Спектры ИК-поглощения кристаллов CsI:Eu (1) и CsI (2) [54].

данных можно полагать, что их свечение обусловлено наличием комплексов, в состав которых входят ионы Eu^{2+} и $\text{H}_2\text{O}^-/\text{OH}^-$.

NaI:Eu. При рассмотрении роли кислородных соединений в создании центров свечения в Eu-содержащих щелочных галогенидах, следует обратить внимание на кристаллы NaI:Eu. Харак-

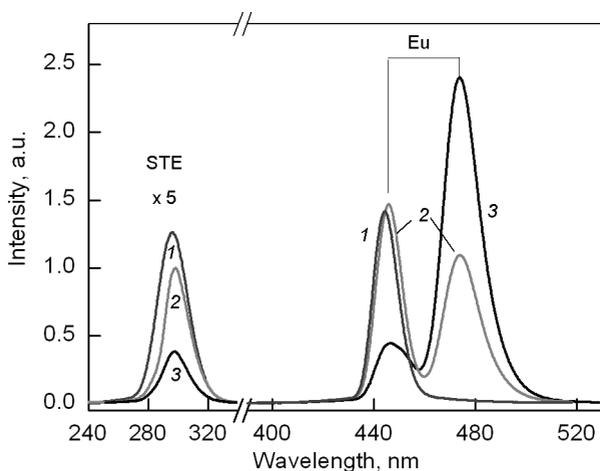


Рис. 24 Спектры люминесценции кристаллов NaI:Eu, содержащих 0.03(1); 0.1(2) и 0.5 (2) % Eu^{2+} . $E_{\text{exc}} = 15$ эВ. 10 К [56].

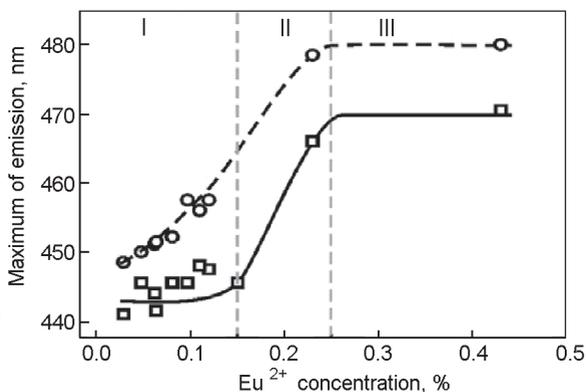


Рис. 25 Зависимость пика активаторной люминесценции от содержания европия в кристаллах NaI:Eu при возбуждениях 340 нм (сплошная кривая) и гамма (пунктир). 297 К [55].

терная люминесценция центров, играющих определяющую роль в сцинтилляционном процессе, проявляется в виде узкой полосы с максимумом 474 нм Рис. 24 и 25 [55, 56]. С ростом концентрации

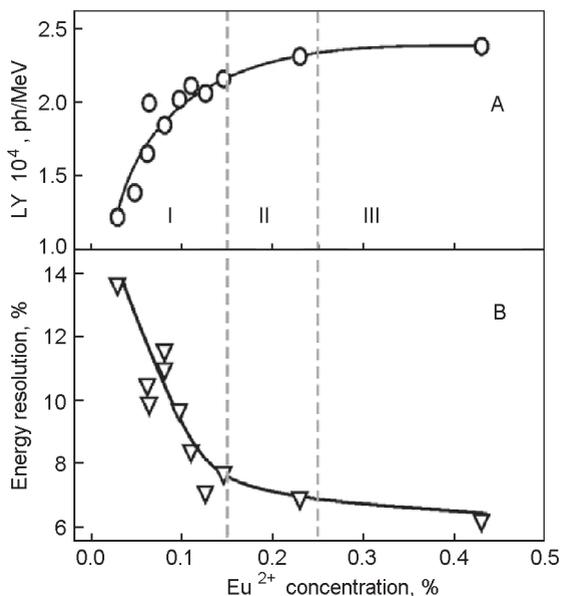


Рис. 26 Зависимость световыхода (A) и энергетического разрешения (B) кристаллов NaI:Eu от концентрации европия. RC 12 мкс, 662 keV, ^{137}Cs

активатора происходит увеличение световыхода и улучшение энергетического разрешения (Рис. 26). При этом в ИК-спектрах усиливаются пики, соответствующие поглощению ионов воды и гидроксила. Аналогично CsI:Eu и CsBr:Eu, свечение NaI:Eu может быть обусловлено комплексами, включающими ионы Eu^{2+} , $\text{H}_2\text{O}^-/\text{OH}^-$ и вакансии.

Приведенные данные показывают, что структура центров люминесценции в NaI:Eu определяется гигроскопичностью базовой матрицы и активирующей добавки. Сцинтилляционная пригодность кристаллов NaI:Eu связана с активаторными центрами свечения, в состав которых входит вода, гидроксил и катионные вакансии [56].

В целом отметим, что представленный анализ показывает, что кислородсодержащие примеси в щелочных галогенидах создают не только нежелательные ловушки носителей заряда, но и активные центры излучательной рекомбинации (в частности, в матрицах, легированных европием).

5 Сцинтилляторы на базе щелочноземельных иодидов.

Эффективные сцинтилляторы на основе активированных европием щелочноземельных иодидов обладают высокой гигроскопичностью (см. Таблица 1). Спектротрические свойства этих кристаллов в последние годы достаточно активно изучаются, однако данные об основных физико-химических свойствах, механизме сцинтилляционного процесса, и структуре центров свечения пока ограничены. Это связано с отсутствием системных спектрально-кинетических люминесцентных исследований в широком температурном и энергетическом диапазонах. Кроме того, нет достоверных значений энергии межзонных и экситонных переходов. Недостаток информации во многом определяется высокой гигроскопической способностью кристаллов, что делает проведение даже элементарных спектральных измерений достаточно проблематичной задачей. Наиболее полные данные на сегодняшний день есть лишь для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, поэтому в данном обзоре мы ограничимся представлением имеющихся для них результатов.

В последнее время сцинтиллятор на основе $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ привлекает к себе особое внимание в связи с достигнутыми выдающимися сцинтилляционными свойствами. Высокий световыход и энергетическое разрешение в сочетании с исключительно высокой линейностью амплитудных характеристик в широком энергетическом диапазоне делает его перспективным сцинтилляционным материалом.

Кристаллы SrI_2 имеют орторомбическую симметрию с пространственной группой $Pbca$. Величина ионного радиуса европия незначительно меньше ($R = 1.1696 \text{ \AA}$ для моноклинной сингонии и $R = 1.1107 \text{ \AA}$ для ромбической сингонии), чем ионов стронция

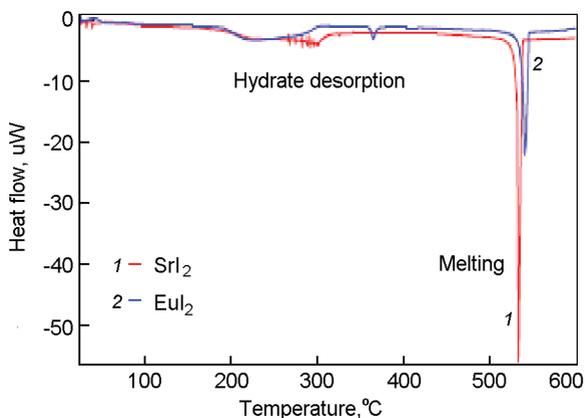


Рис. 27 Температурные зависимости десорбции гидратов в SrI_2 и EuI_2 .

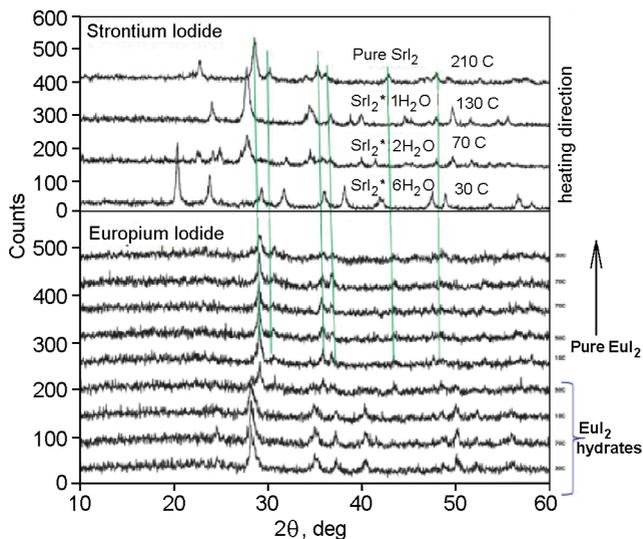


Рис. 28 Спектры рентгеновской дифракции при дегидратации SrI_2 и EuI_2 . [3].

($R = 1.2434 \text{ \AA}$). Ион Eu^{2+} изовалентно замещает Sr^{2+} , расположенный в 8 эквивалентных позициях элементарной ячейки кристалла.

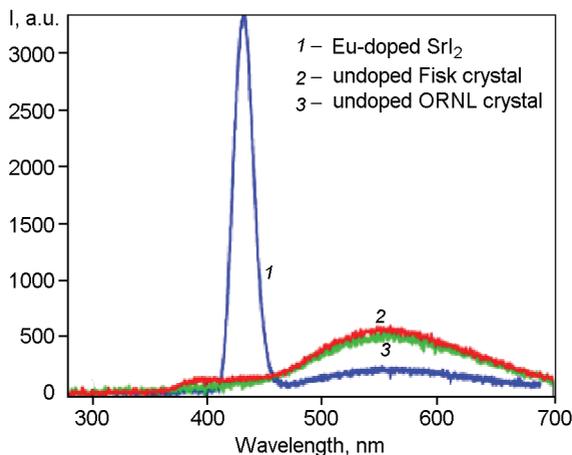


Рис. 29 Радиолуминесценция кристаллов SrI₂: 3% Eu и SrI₂ при 295 К [59].

Из-за высокой гигроскопичности особую роль при получении монокристаллов играет обезвоживание исходной соли. Температурные зависимости десорбции гидратов в SrI₂ и EuI₂ и спектры рентгеновской дифракции, соответствующие дегидратации, представлены на Рис. 27 и 28 [3].

Ширина запрещенной зоны SrI₂ составляет ≈ 5.5 эВ при 300 К и ≈ 5.85 эВ при 10 К [58]. Спектры радиолуминесценции кристаллов SrI₂:Eu и SrI₂ представлены на Рис. 29. Свечение SrI₂:Eu характеризуется полосой с максимумом 435 нм и плечом в области 520-570 нм при 295 К, что позволяет работать в сочетании с современными «синими» фотодиодами. Доминирующая полоса 435 нм с моноэкспоненциальной кинетикой затухания ($\tau=1.2$ мкс) соответствует интерконфигурационным излучательным $d \rightarrow f$ переходам в ионах Eu²⁺. Линейчатое $f \rightarrow f$ свечение в красном диапазоне, характерное для ионов Eu³⁺, не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии трехзарядных ионов европия в твердом растворе.

Следует отметить, что в спектрах фото- и радиолуминесценции номинально чистых кристаллов SrI₂ доминирует широкая сложная

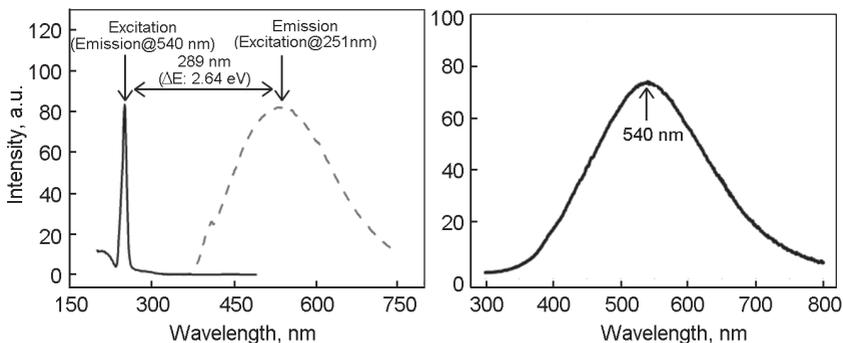


Рис. 30 Нормированные спектры возбуждения и фотолюминесценции (слева) и радиолюминесценции (справа) кристалла SrI_2 . 300 К [60].

полоса в диапазоне 540-575 нм Рис. 29 [59, 60]. Полоса возбуждения «зеленого» свечения лежит на спаде фундаментального поглощения (4.94 эВ) (Рис. 30). Природа наблюдаемого излучения пока не выяснена, но предполагается, что она может быть либо собственной [60] либо связанной с кислородом или другими продуктами гидролиза [59]. Последнее предположение подтверждается тем, что интенсивность полосы заметно возрастает при выдерживании кристалла в атмосфере со следами влаги [61]. Кроме того следует учесть тот факт, что, несмотря на тщательное обезвоживание исходного сырья и использование контролируемой атмосферы при выращивании, в полученных кристаллах практически не удается избежать присутствия продуктов гидролиза. Об этом свидетельствует наличие в спектрах ИК-поглощения полос, характерного для ионов H_2O^- узкого пика 1591см^{-1} и интенсивных пиков 584, 3412 и 3453см^{-1} предположительно связанных с ионами гидроксидов, локализованными вблизи стронция. (Рис. 31). Как показали последние исследования, специальные технологии дегидратации исходного сырья и многократной перекристаллизации позволяют снизить концентрацию кислородсодержащих примесей в кристаллах $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ [62].

Исходя из полученных данных, природу сложной полосы свечения в области 540 – 575 нм можно предположительно связать с

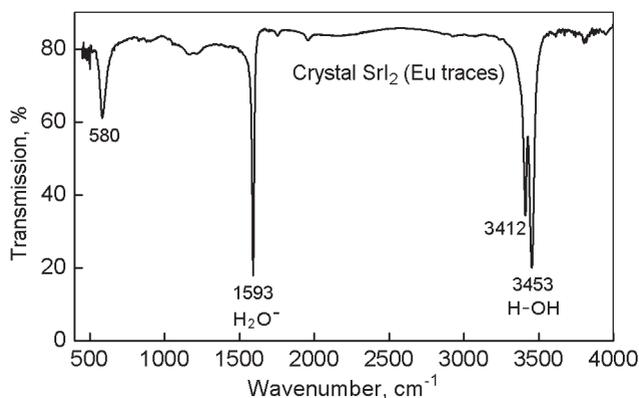


Рис. 31 Спектр пропускания кристалла SrI_2 в ИК-диапазоне [62].

наличием продуктов, появляющихся в кристалле в результате гидролиза. Это могут быть центры, связанные с кислородом (O_2^{2-} , O^{2-}), окси-йодидом (SrOI) и гидроксидом $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и кристаллизационной водой H_2O^- . Заметим, что в иодидах натрия и цезия полосы люминесценции с аналогичными параметрами являются показателями наличия кислородсодержащих анионов [14, 36].

Таким образом, контроль присутствия примесных анионов в кристалле SrI_2 может осуществляться по наличию характерной люминесценции в области 540 – 575 нм и пиков в спектрах ИК поглощения, соответствующих ионам CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2O^- и OH^- . Снижение концентрации кислородсодержащих примесей позволяет существенно улучшить сцинтилляционные характеристики кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ [62].

Для снижения уровня загрязнений перспективна дальнейшая оптимизация процессов обработки сырья, выращивания и обработки образцов.

Заклучение.

Настоящий обзор не претендует на полноту описания всех явлений, имеющих место при непреднамеренном загрязнении

галоидных сцинтилляторов молекулярными анионами. Известно множество физических и химических способов контроля такого рода примесей в кристаллах, но здесь мы сконцентрировали внимание на данных, полученных при использовании лишь двух основных методов: абсорбционной спектроскопии и люминесценции. При этом следует иметь ввиду, что оптическое пропускание в диапазоне от УФ до ИК-области позволяет выявить и идентифицировать примеси лишь при сравнительно высоком их содержании ($\geq 10^{-3}$ %). В то же время, спектрально-кинетический люминесцентный анализ на несколько порядков более чувствителен, но, к сожалению, не может претендовать на прямое выявление структуры центров свечения.

Методики получения и контроля коммерческих детекторов на основе чистых и активированных таллием кристаллов NaI и CsI в настоящее время надежно разработаны. Анализ абсорбционных и люминесцентных данных для традиционных сцинтилляторов NaI, NaI:Tl, CsI, CsI:Tl, и CsI:Na показывает, что в случаях нарушения условий выращивания происходит гидролиз, приводящий к появлению в объёме кристаллов анионных радикалов CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CNO^- , OH^- и H_2O^- . Установлено, что даже следовое содержание молекулярных анионов ($\sim 10^{-3}$ %) оказывает существенное влияние на эффективность детектирования и радиационную стойкость. При этом степень ухудшения сцинтилляционных характеристик зависит от содержания и состава анионных радикалов в объёме кристалла, а также от гидратация его поверхности.

В тех случаях, когда в качестве активатора и/или со-допирующей добавки используется европий (NaI:Eu и NaI:Tl, Eu, CsI:Eu и CsI:Tl, Eu) совершенство кристалла и структура центров свечения определяется гигроскопичностью не только матрицы, но и добавки EuI_2 . Как правило, европий в следовых содержаниях ($\sim 10^{-4}$ %) играет роль скавангера, т.е. связывает и выводит из расплава кислород [35, 36.]. Этот эффект используется для получения кристаллов CsI:Tl с пониженным послесвечением. В то же время при концентрациях выше 0.1% Eu такие кристаллы, как NaI:Eu, NaI:Tl, Eu и CsI:Eu становятся сцинтилляторами. Предполагается, что в таких

детекторах активными центрами свечения являются комплексы, включающие ионы Eu^{2+} , $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}^-$ и вакансию v_c^- . Заметим, что в сцинтилляторах на основе гигроскопичных щёлочноземельных иодидов (SrI_2 , CaI_2 , BaI_2 , CsBa_2I_5 , BaBrI и др.) используется высокая концентрация европия (1–10%), поэтому возрастает вероятность образования комплексов, содержащих кислородные соединения.

Оценки показали, что щёлочноземельные галогениды обладают лучшими условиями для реализации излучательной рекомбинации электронных возбуждений [3.]. Поэтому и экспериментальные измерения сцинтилляционной эффективности дают результаты, близкие к теоретическим оценкам максимально возможного выхода и энергетического разрешения. Это справедливо для достаточно широкого круга как бинарных, так и смешанных ШЗ иодидов, бромидов и даже хлоридов. К сожалению, при достаточно полных спектрометрических сцинтилляционных данных люминесцентные свойства этих кристаллов изучены пока недостаточно.

Приведенные данные могут служить основой для выявления ключевых аспектов влияния кислород- и водород содержащих примесей на свойства эффективных сцинтилляторов, характерной чертой которых является высокая гигроскопичность.

Опираясь на имеющийся опыт в выращивании крупногабаритных кристаллов на основе NaI и CsI , можно заключить, что совершенствование сцинтилляторов на основе щёлочноземельных иодидов может быть достигнуто путем дегидратации исходной соли, многократной перекристаллизации расплава, выращивания в реактивной атмосфере, а также тщательной герметизации полученных кристаллов.

Литература

1. R. Hofstadter, E.W. O'Dell, C.T. Schmidt, Rev. Sci. Instrum, 35 (1964) 246-247.
2. R. Hofstadter, Europium activated strontium iodide scintillator. U.S. Patent No. 3,373,279. 1968.

3. N.J. Cherepy, S.A. Payne, S.J. Asztalos, et al., IEEE TNS 56 (2009) 873–880.
4. S.E. Derenzo Properties of Scintillators <http://scintillator.lbl.gov/>
5. A. Gektin, N. Shiran, A. Vasil'ev, A. Belsky, Development of high efficient scintillators generation. Theory and practice of scintillator production, in *Funct. mater. for scint. technique and biomedicine*, Kharkov: ISMA, 2012, p. 52-71 (in Russian)..
6. A. Gektin, Scintillators: crystals growth and performance, in *Bulk Crystal Growth*, ed. by P.Capper, WILEY, England , 2006, p. 357-386.
7. P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, C. Pedr ini, *Inorganic Scintillators for Detector Systems*, Springer, 2006, 287 p.
7. N.S. Kostenko, E.P. Mokhir, and R.Kh. Mustafina, *J. Appl. Spectroscopy*, 3 (1965) 573-575.
8. R.Kh. Mustafina and A.N. Panova, *J. Appl. Spectroscopy*, 6 (1967) 370-375.
9. L. P. Smolskaya and T. A. Kolesnikova, *Zhurn. Prikl. Spektroskopii* 38, N1 (1983) 150-154.
10. G. Gundiah, Z.Yan, G. Bizarri, et al. *J. Luminescence* 138 (2013) 143–149.
11. M. Zhuravleva, L. Stand, H. Wei et al., *NSS/ MIC Conf.*, Seoul, 2013, DOI:10.1109/NSSMIC.2013.6829669.
12. M. Moszynski, W. Czarnacki, M. Kapusta et al., *NIM A486* (2002) 13-17, *IEEE TNS* 50, 4 (2003).
13. M. Moszynski, W. Czarnacki, , Syntfeld-Kazuch et al. *IEEE TNS* 56 (2009) 1655.
14. N. Shiran, I. Boiaryntseva, A. Gektin et al. *Materials Research Bulletin* 59 (2014) 13– 17.
15. G.P. Baldacchini, U.M. Gallerano, Grassano and F. Luty, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5039-5045.
16. D. Bauerle and B. Fritz, *Phys. Stat. Sol.* 24 (1967) 207-215.
17. Л. П. Смольская, *Изв. АН СССР сер. физ.* 50, 3 (1986) 547-550.
18. K. Kudin, A. Kolesnikov, B. Zaslavsky et al., *Funct. Materials*, 18 (2011) 254-258.
19. К. А. Кудин, А. В. Шкоропатенко, А. Ю. Волошко et al., *ФИП*, 9, 3 (2011) 256-261.
20. I. Hud, I. Garapyn, B. Pavlyk, *Rad. Eff. Def. Sol.* 158 (2003) 151–156.

21. I. Garapyn, I. Hud, B. Pavlyk, Rad. Meas. 38 (2004) 475–479.
22. E.L. Still, J.J. Martin, Material Research Bulletin, 12, N2 (1977) 127-132.
23. M.A. Nitti, A. Tinti, A. Valentini et al. NIM, A 610 (2009) 234 – 237.
24. A. Gektin, N. Shiran, A. Belsky, A. Vas iliev, Nucl. Tracks Rad. Meas., 21 (1993) 11 – 13.
25. A. Gektin, N. Shiran, Proceed. Int. Conf . SCINT’97, Shanghai, China (1997) 115 - 120.
26. D. Pooley and W.A. Runciman, J. Phys. C: Solid State Phys. 3 (1970) 1815-1824.
27. Gektin AV, Shiran NV, Charkina TA et al. Heavy Scintillators for Scientific and Industr. Appl. Frontieres, France (1992) pp. 493–498.
28. N. Shiran, T. Charkina, S. Vasetsky et al., Nucl. Tracks Radiat. Meas. 21, 1 (1993) 107-108.
29. A. Gektin, S. Gridin, S. Vasyukov et al., Phys. Stat. Sol. B, 1–6 (2014) / DOI 10.1002/pssb.201451399.
30. А.В. Гектин, В. Н. Жилич, З.А. Крумпштейн и др., сб . «Тенденции развития сцинтилляционной техники » (ред. А.В. Гектин) – Харьков: «ИСМА», 2013. с.16–29.
31. L.N. Trefilova, B.V. Grinyov, V. Alekseev et al. Rad. Meas. 42 (2007) 839 – 842.
32. L.N. Trefilova, A.M. Kudin, L.V. Kovaleva и др., Rad. Meas. 33 (2001) 687–692.
33. C. Brecher, A. Lempicki, S.R. Miller et al. NIM, A 558, N2 (2006) 450 - 457.
34. L.A.Kappers, R.H.Bartram, D.S.Hamilton et al., Rad. Meas., 42 (2007) 537 – 540.
35. A.M. Kudin, A. I. Mitichkin, T. A. Charkina et al. J. Opt. Technol., 74, N9 (2007) 633 - 635.
36. N. Shiran, A. Gektin, S. Vasyukov et al., Funct. Mater, 18, 4 (2011) 438-441.
37. А.Б. Александров, Э.Д. Алукер, И.А. Васильев и др. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочноалюидных кристаллов – Рига: Зинатне, 1989, 244 с.
38. B.K. Singh, M.A. Nitti, A. Valentini et al., NIM A 523 (2004) 323–333;

- A 581 (2007) 651 – 655.
39. L.A. Andryushenko, A.Yu. Boyarintsev, B.V. Grinyov et al., *Funct. Mater.* 13, 3 (2006) 534-537.
 40. К. Кудин, А. Кolesnikov, В. Zaslavsky et al. *Funct. Materials* 18, 2 (2011) 254–258.
 41. К.А. Кудин, А.В. Шкоропаченко, А.Ю. Волошко и др., *PSE*, 9, № 3 (2011) 256-261.
 43. А.М. Кудин, Л.А. Андриященко, В.Ю. Гресь и др., *Оптический журнал*, 77, 5 (2010) 7-10.
 44. А.В. Гектин, Н.В. Ширан, В.Я. Серебряный и др., *Опт. и Спектр.* 72, 5 (1992) 1061-1063.
 45. V.V. Shlyakhturov, A.V. Gektin, A.Yu. Boyarintsev, V.I. Taranyuk, *Funct. Mater.* 20 (2013) 434-437.
 46. S.C. Thacker, B. Singh, V. Gaysinskiy et al. *NIM A* 604 (2009) 89–92.
 47. А. Fedorov, А. Gektin, А. Lebedynskiy, P. Mateychenko et al. *Rad. Meas.*, 56 (2013) 163-166.
 48. A.N. Belsky, N. Garnier, C. Dujardin et al. *Electrochem Soc. Proceed.* 98- 24 (1998) 195 – 200.
 49. V. Babin, A. Krasnikov, H. Wiczorek et al. *NIM A* 486 (2002) 486–489.
 50. P. Leblans, D. Vandenbroucke, P. Willems, *Review.* 4 (2011) 1034-1086.
 51. G.A. Appleby, J. Zimmermann, S. Hesse et al., *J. Appl. Phys.* 105, (2009) 073511; 109 (2011) 073510.
 52. H. Vrielinck, F. Loncke, J.-P. Tahon et al. *Phys. Rev. B* 83, (2011) 054102; B 85, (2012) 144119.
 53. A.M. Lebedynskiy, N.V. Shiran, A.V. Gektin et al., *J. Appl. Spectroscopy.* 79, 4, (2012) 583-588.
 54. A. Gektin, N. Shiran, S. Vasyukov et al. *Optical Materials*, 35, 12 (2013) 2613-2617.
 55. N. Shiran, A. Gektin, Y. Boyarintseva et al. *Optical Materials* 32 (2010) 1345–1348.
 56. N. Shiran, A. Gektin, Iа. Boiaryntseva et al. , *J. Lumin*, 2014 in press.
 57. N.V. Shiran, A.V. Gektin, Y. Boyarintseva et al., *IEEE TNS*, 57, 3 (2010) 1233-1235.

58. V. Pankratov, A. I. Popov, L. Shirmane et al. *Rad. Meas.* 56 (2013) 13-17.
59. B.W. Sturm, N.J. Cherepy et al. *IEEE NSS Conf. Record*, N1-4, 2011.
60. Ju. Chen, Sh. Wang, Y. Du, L. Chen, *J. Alloys and Compounds* 568 (2013) 49–54.
61. V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, Goloshumova et al., *Opt. Mater.* 34 (2012) 926-930.
62. Е. Галенин, Инженерия гигроскопических сцинтилляторов с высоким световым выходом, ИСМАРТ-2014 Минск, Беларусь.

ЭФФЕКТЫ ПОВРЕЖДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА КОЛЛАЙДЕРАХ

М. Коржик

*Научно-исследовательский институт ядерных проблем
Белорусского государственного университета*

1 Введение.

Недавно был опубликован достаточно подробный обзор [1] по технике эксперимента в современной физике частиц и высоких энергий. Представив подробный анализ современных методов исследований, авторы оставили за пределами рассмотрения эффекты в детекторах, обусловленные радиационным фоном, образующимся при столкновении пучков или взаимодействии пучков и мишеней в ходе экспериментов. Уже первые годы эксплуатации экспериментальных установок на ЛНС показали настоятельную необходимость замены отдельных их частей, вследствие радиационного повреждения элементов и материалов детекторов.

Вместе с тем, для выполнения программы экспериментов на ЛНС потребуется увеличить светимость ускорителя – по 300 фбн⁻¹ в год, начиная с 2020 г, с тем чтобы к 2030 году светимость достигла 3000 фбн⁻¹ [2]. При такой светимости заряженные адроны с интегральным потоком свыше 10¹⁴ частиц/см² в год будут оказывать безусловное повреждение материалов. Аналогичные эффекты будут возникать в экспериментальных установках на FAIR (GSI, Darmstadt) [3], и широко обсуждаемом в настоящее время ILC[4].

Более того, с возрастанием активации экспериментальных установок остается все меньше возможностей для периодической замены и обслуживанию элементов детекторов, что неизбежно приводит к требованию более обоснованной оценки рисков потери работоспособности детекторов вследствие их радиационного повреждения. Такая оценка может быть сформирована на основе понимания механизмов повреждения ионизирующим излучением тех или иных компонентов детекторов.

Основной частью детектора ионизирующего излучения является среда, где происходит, собственно, взаимодействие с регистрируемым ионизирующим излучением. В калориметрических детекторах среда выносится как можно ближе к точке взаимодействия, что предопределяет как ее взаимодействие с регистрируемым излучением, так и нагруженность фоновым ионизирующим излучением. Компактность таких детекторов диктуется, с одной стороны, способом построения многослойных детекторных систем, использующих магниты, с другой стороны, доминирующим фактором все же является цена детектора, к сожалению, растущая нелинейно с возрастанием его объема.

В последние 40 лет применение кристаллических материалов в детекторах ионизирующего излучения стало решающим фактором в открытии радиационных свойств материалов и обусловило поступательное развитие методик и способов их измерений. За это время ученые-экспериментаторы прошли путь от небольших детекторов на основе NaI(Tl) , CsI(Na) , BaF_2 , PbF_2 и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ до гигантского электромагнитного калориметра CMS коллаборации на LHC [2], состоящего из 11 м^3 сцинтилляционных кристаллов PbWO_4 . Высокое качество электромагнитного калориметра на основе CMS-PWO и отличные рабочие характеристики позволили открыть новый бозон предсказанный Хиггсом [5].

Систематические исследования радиационной стойкости сцинтилляционных неорганических материалов начались параллельно с разработкой проектов коллайдеров. В середине 80-х гг. прошлого века в рамках программы Superconducting Super Collider (SSC, США)

проводились широкие поисковые работы по разработке новых сцинтилляционных материалов, а в ЦЕРНе ведется научно-исследовательская работа RD18 при участии экспертов из 15 стран. В результате были проведены достаточно подробные исследования широкого круга как активированных, так и самоактивированных люминесцентных неорганических соединений. Аналогичные работы проводились в КЕК (Япония) и в рамках программы UNK (Протвино, Россия). Повышенный интерес к радиационному повреждению кристаллических сцинтилляционных материалов снова появился с анонсированием проекта по модернизации ЛНС с целью существенного повышения его светимости [6]. В 2004–2012 гг. различными исследовательскими группами в ЦЕРНе был выполнен цикл работ, позволивший вскрыть основные закономерности в повреждении свойств кристаллических соединений протонами высоких энергий [7–17]. Прогрессу в исследованиях способствовала возможность облучения образцов кристаллов 24 ГэВ протонами на ускорителе PS с потоком до 10^9 частиц/см² с.

Вместе с тем, недавно было экспериментально установлено, что эффекты повреждения, аналогичные эффектам, измеренным после облучения протонами с энергией 24 ГэВ, могут быть получены при сравнительно низких энергиях протонов (150 МэВ) [18] и сопоставимых интегральных потоках. На первый взгляд, взаимодействие релятивистских частиц с кристаллической матрицей сильно отличается от подобного взаимодействия протонов низких энергий. Действительно, дебройлевская длина волны для протонов с энергией 24 ГэВ меньше 0,01 фм и протон взаимодействует с отдельным нуклоном в ядре. В результате упругого столкновения налетающая частица сообщает кинетическую энергию нуклону, и происходит каскад нуклон-нуклонных соударений. При низких энергиях падающих частиц (~ 100 МэВ) взаимодействие происходит одновременно со всеми нуклонами ядра [19]. Однако, известно [20], что сечение деления тяжелых ядер под действием протонов σ_f сильно зависит от энергии падающей частицы. Например, для ядра ^{208}Pb сечение деления быстро увеличивается от 10^{-7} до 0.1 бн при

энергиях падающих частиц от 20 до 90 МэВ и достигает 1 бн при 1 ГэВ. Плавное изменение зависимости σ_f от энергии в диапазоне энергий выше 100 МэВ позволяет экстраполировать кривую зависимости σ_f от энергии на диапазон до нескольких десятков ГэВ. Таким образом, при интегральных потоках одного порядка, эффект облучения протонами с энергией 150 МэВ будет аналогичным, но меньшим по величине, поскольку $\sigma_f(150 \text{ МэВ}) < \sigma_f(24 \text{ ГэВ})$. Обнаруженная идентичность эффектов повреждения при облучении протонами низких энергий существенно упрощает проведение дальнейших исследований по радиационной стойкости материалов.

Принимая участие в многочисленных дискуссиях по совершенствованию электромагнитных калориметров различных экспериментальных установок я, к своему удивлению, обнаружил присутствие схематичности в описании повреждения свойств кристаллических сцинтилляционных материалов ионизирующим излучением. По-видимому, такая ситуация возникла вследствие учета только основного требования, предъявляемого к эксплуатации электромагнитных калориметров – способности сохранять энергетическое разрешение на высоком уровне в течение срока их использования. Поскольку ухудшение энергетического разрешения напрямую связано с ухудшением светосбора в детекторных кристаллах, то традиционно повреждение рассматривается как повреждение их оптического пропускания, с этой точки зрения рассматриваются сцинтилляционные кристаллы, например, в недавно опубликованном обзоре [21]. Однако, взаимодействие детекторных кристаллов с ионизирующим излучением выливается в целый ряд эффектов, время жизни которых сопоставимо, либо много больше времени образования и распространения сцинтилляций в них.

Изменение оптического пропускания вследствие образования центров окраски под действием ионизирующего излучения составляет лишь небольшую долю эффектов, обусловленных повреждением и нарушением регулярности кристаллической структуры детекторных кристаллов.

К традиционно рассматриваемым метастабильным центрам окраски следует добавить короткоживущие центры окраски, а также эффекты взаимодействия детекторных материалов с радиоизотопами, генерируемыми в детекторах вследствие ядерных реакций. Сложение только этих эффектов в процессе эксплуатации может привести к неприемлемой деградации детекторов, которая выражается в уменьшении статистического члена и возрастании значения и доли константного члена в энергетическом разрешении, появлении нелинейности отклика детектора и существенном ухудшении временного разрешения как индивидуальных детекторных модулей, так и детектора в целом. Комбинация этих эффектов и формирует по существу границу радиационной нагрузки при эксплуатации кристаллических детекторных материалов в интенсивных полях ионизирующего излучения. Очевидно, такая граница есть индивидуальный параметр для каждого материала. Однако, поскольку свойства кристаллов систематизированы, не в последнюю очередь благодаря свойствам симметрии, их зависимость от атомного состава достаточно хорошо изучена и может быть учтена при его изменении, то полученные данные для отдельных кристаллических соединений могут быть экстраполированы на их классы, что позволяет выявить основные тенденции при развитии эффектов повреждения.

Например, результаты, полученные для кристалла Lu_2SiO_5 могут быть применимы и к его структурному аналогу Y_2SiO_5 , но с учетом существенной разницы в атомном номере первого катиона. Аналогично экстраполяция может быть использована для кристаллов перовскита YAlO_3 и LuAlO_3 , граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, оливина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и др., либо их твердых растворов. Таким образом, ограничения по применению в интенсивных полях ионизирующего излучения могут быть выяснены при анализе свойств лишь отдельных представителей кристаллических семейств. Такой подход является вполне обоснованным и с той точки зрения, что измерение образцов кристаллов после облучения высокоэнергетическими заряженными частицами может проводиться лишь на нескольких ускорителях в мире, более того, исследовательский цикл

непрерывно включает стадию остывания радиоактивных образцов до безопасного уровня, позволяющего манипуляции с ними. Образцы становятся доступными для измерений спустя месяцы, т.е. цикл исследования одного материала существенно растягивается во времени и, по-видимому, подобные исследования в обозримом будущем не превратятся в рутинные.

2. Эффекты радиационного повреждения.

Большинство синтетических кристаллов имеют только несколько типов дефектов, которые, по крайней мере, отчасти обусловлены флуктуациями на фронте кристаллизации в процессе роста кристалла и примесями в исходном материале. Эти дефекты можно разделить на три группы: внутренние точечные дефекты, примеси и линейные дефекты [22]. Первые два вида дефектов под действием ионизирующего излучения могут образовывать ловушки свободных носителей в кристалле. Заряженные частицы, даже такие легкие как электрон, создают дополнительные дефекты в кристаллах. Более тяжелые заряженные частицы, такие как адроны или фрагменты ядер теряют намного больше энергии и создают ливень смещенных ионов в кристалле. По этой причине повреждение кристаллов, вызванное заряженными частицами больших энергий, представляет собой более сложное явление, однако оно включает один и тот же набор эффектов, которые проявляются одновременно в любых кристаллах, при этом вклад каждого эффекта зависит от химического состава кристаллического соединения. Очевидно, повреждения кристалла, вызванные адронами высокой энергии, проходящими через кристалл, возникают вследствие совместного действия первичных частиц и фрагментов ядерных взаимодействий. Атомы отдачи, образованные первичными частицами и фрагментами образуют точечные вакансии (V), атомы в междоузлиях, дефекты Френкеля и каскады вторичных атомов отдачи вдоль своей траектории. Вторичные атомы отдачи также образуют вакансии, однако, когда их энергия достигает 4–6 кэВ,

Таблица 1. Стадии развития сцинтилляций

	Фаза	Характерное время, секунды
1	Выделение и преобразование энергии: начальная энергия высвобождается с образованием «горячих» электронов и дыр	$10^{-18} - 10^{-9}$
2	Термализация: неупругие процессы взаимодействия «горячих» носителей с матрицей	$10^{-16} - 10^{-12}$
3	Перенос к центрам люминесценции: захват термализованных носителей	$10^{-12} - 10^{-8}$
4	Эмиссия люминесценции: релаксация возбужденных центров люминесценции и эмиссия света сцинтилляций	$> 10^{-10}$

Появление сцинтилляции – многостадийный процесс. В отличие от черенковского излучения сцинтилляции происходят в результате цепи процессов, которые характеризуются разными постоянными времени. Развитие сцинтилляций описано в работах [25,26]. Четыре ключевые стадии процесса приведены в Таблице 1.

Первоначальное энерговыделение в среде происходит в широком временном диапазоне, но не может быть менее $2R/c$ ($R \sim 10^{-10}$ м – порядок атомного радиуса) или превышать время пролета частицы или γ -кванта в сцинтилляторе, а в случае неорганических кристаллических соединений это время ограничивается несколькими наносекундами. Образование экситонных состояний и перенос их возбуждения к центрам люминесценции в общем случае имеет характерные постоянные времени в диапазоне до долей наносекунды. Этот процесс заканчивается релаксацией возбужденных центров люминесценции и соответствующим излучением света и характеризуется постоянными времени в широком временном диапазоне, в зависимости от излучательного времени возбужденного уровня.

торых имеется в зоне проводимости после облучения, и образуют $F^+(V_a + e^-)$ и $F(V_a + 2e^-)$ электронные центры, а катионные вакансии захватывают избыточные дыры в валентной зоне и образуют одно-, двухдырочные центры.

Примеси в кристалле также являются точечными дефектами структуры, но они гораздо более разнообразны по сравнению с внутренними точечными дефектами. Ионы примесей, с параметрами, близкими к некоторым параметрам ионов решетки, могут образовать твердые растворы, т.е., соединения, где они замещают ионы матрицы в определенных узлах регулярной кристаллической решетки. Это, в частности, имеет место при изовалентном замещении с ионным радиусом, близким к ионному радиусу некоторых ионов кристаллической решетки. В кристаллическую решетку могут включаться и гетеровалентные примеси, а их конечное зарядовое состояние можно регулировать. К сожалению, известные активизирующие ионы, такие как Се, Pr, и Eu, используемые для создания сцинтилляторов, являются гетеровалентными и могут изменять свое валентное состояния под действием облучения вследствие ионизации или захвата свободных носителей.

При захвате электронов или дыр дефекты изменяют свое зарядовое состояние и во многих случаях оказываются в стабильном или метастабильном состоянии. Основное свойство многих перезаряженных дефектов – способность создавать полосы поглощения в ультрафиолетовом-инфракрасном диапазоне вследствие внутрицентровых переходов, ППЗ и фото-ионизации. Поэтому такие дефекты называют центрами окраски [28]. Естественно, вследствие метастабильных центров эффект наведенного поглощения является временным. Обычно такие центры распадаясь способствуют спонтанному восстановлению прозрачности кристалла, кинетика такого процесса определяется температурой [29].

10^5 рад/ч наблюдается дополнительное увеличение наведенного поглощения при $\lambda = 420$ нм, которое продолжает увеличиваться с ростом мощности дозы облучения. Данный эффект вызван сильной поляризацией кристаллической среды благодаря центрам окраски и свободным носителям при высокой мощности дозы. При высоких дозах облучения большинство дефектов преобразуются в центры окраски, и их электрическое поле вызывает сдвиг атомов. По этой причине образуются пары Френкеля. Отличительной особенностью дефектов Френкеля в вольфрамате свинца является полоса поглощения около 350 нм. При облучении дефектом Френкеля захватываются два электрона и они образуют глубокие электронные центры. Захват электронов приводит к преобразованию центра окраски и конверсии полосы 350 нм в полосу с максимумом при 410 нм. Подобные эффекты и агрегация дефектов наблюдались и в щелочно-галогидных кристаллах под действием гамма излучения с высокой мощностью дозы [34,35]. Агрегация такого рода дефектов может привести даже к образованию коллоидных частиц металла в кристалле [36,37].

Во-вторых, эффект роста концентрации дефектов наблюдается в случае облучения малыми дозами гамма-квантов низкой энергии в течение длительного времени. Например, кристаллы вольфрамата свинца содержат мелкие электронный центры, связанные с кислородными вакансиями. Было обнаружено, что их воздействие практически не влияет на радиационное повреждение пропускания при кратковременном облучении [38]. Это предположение было основано на том, что мелкие центры захвата создают также мелкие электронные центры, высвобождающие электроны в зону проводимости за очень короткое время при комнатной температуре и поэтому не вносят вклад в квазистационарное наведенное поглощение. Однако, облучение кристалла в постоянном режиме в течение длительного времени создает условия для диффузии нейтральных мелких электронных центров, что значительно увеличивает возможность их соединения в пары и образования более сложных дефектов. Пары имеют более глубокие уровни захвата,

чем одиночные вакансии, и могут создавать метастабильные центры окраски, увеличивая оптическое поглощение в видимом спектральном диапазоне под действием ионизирующего излучения. В кристалле вольфрамата свинца этот эффект обусловлен преобразованием одиночных кислородных вакансий V_o в дивакансии ($WO_3 - WO_3$). Появление центров окраски на основе дивакансий приводят к образованию широкой полосы наведенного поглощения в красной и ближней ИК областях спектра с максимумом около 670 – 700 нм [38], которая частично перекрывает полосу сцинтилляций. Это приводит к отсутствию динамического насыщения наведенного поглощения при низкой мощности дозы при долговременном облучении и к медленному, но устойчивому снижению количества света, регистрируемого фотодетекторами.

Образование кластеров происходит и за счет спонтанного переноса ионов кислорода к пустым узлам решетки, что приводит к миграции вакансий [39,40]. Некоторые вакансии рекомбинируют с кислородом на поверхности кристалла и макродефектов, однако большинство из них агрегируют в процессе миграции. В результате этого процесса появляются дивакансии. Могут также образовываться кластеры на основе трех и четырех вакансий, однако вероятность их образования мала. Спонтанный процесс агрегирования идет медленно, поскольку незаряженные вакансии имеют положительный некомпенсированный заряд и стремятся оттолкнуться друг от друга.

Процесс агрегирования значительно ускоряется, если, часть вакансий нейтрализована путем захвата носителей и если в кристалле создан градиент концентрации вакансий. Профиль дозы облучения в кристалле и неоднородное распределение вакансий в процессе роста кристалла создают градиент концентрации нейтральных и заряженных вакансий. В ходе этого процесса постепенно нарастает и концентрация глубоких электронных центров в кристалле с большими постоянными времени релаксации, что ведет к постоянному медленному уменьшению пропускания кристалла а, следовательно, светосбора.

Для таких сцинтилляторов важнейшим требованием является сведение к минимуму радиационного повреждения, вызванного гамма облучением [22].

Подводя итог описанию радиационных повреждений в кристаллах под действием γ -излучения, отметим, что мелкие ловушки также вносят вклад в ухудшение оптического пропускания. В общем, идеальность кристаллической структуры является наиболее существенным требованием к сцинтилляционным кристаллам, выполнение которого обеспечивает их надежную работу в условиях облучения высокими дозами γ -излучения.

5 Компенсация дефектов при производстве кристаллических материалов.

Как следует из предыдущего рассмотрения, повреждение оптического пропускания в кристаллах напрямую зависит от их структурного совершенства, то есть от того, насколько идеальными и свободными от дефектов выращены кристаллы. Идеальность кристаллов, однако имеет термодинамический предел, то есть точечные дефекты в кристаллах, полученных при выращивании из расплава, существуют всегда. Задача технологов – вырастить кристаллы, в которых отклонение от термодинамический предела не превышает несколько порядков величины.

Выращивание высококачественных кристаллических сцинтилляционных материалов обычно осуществляется с помощью метода Чохральского или различных модификаций метода Бриджмена [54]. Основное преимущество синтетических монокристаллических материалов состоит в возможности контролировать их свойства, регулируя условия синтеза. Однако, сравнительно большая скорость трансформации расплава в кристаллическую массу в процессе роста кристалла и недостаточная чистота сырья приводят к образованию специфических дефектов в кристалле, влияющих на сцинтилляционные свойства. Помимо образования центров окраски, облучение может изменить валентное состояние ионов в кристалле. Такое

специфическое повреждение зависит от типа сцинтилляционного материала. Известные самоактивированные сцинтилляционные кристаллы $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, PbWO_4 и CeF_3 обладают люминесцентными центрами, являющимися частью матрицы [55–59]. Это регулярные анионные комплексы на основе ионов вольфрама, висмута и церия, которые не перезаряжаются под действием гамма облучения. Благодаря их близкому взаимному расположению в матрице обеспечивается очень быстрая рекуперация валентного состояния катиона, если он ионизируется или захватывает электрон на короткое время. В анионных комплексах электронные переходы осуществляются только внутри центра или с переносом заряда, так что происходит очень быстрая релаксация возбужденных матричных состояний через излучательные и безизлучательные каналы. Таким образом, большинство самоактивированных сцинтилляторов под действием гамма излучения обнаруживают преимущественно центры окраски, а повреждение центров люминесценции отсутствует. И наоборот, сцинтилляторы, легированные Ce, Eu и Pr, могут демонстрировать при облучении как образование центров окраски, так и изменение валентного состояния активаторов. В зависимости от условий синтеза и соединения ион церия локализуется в кристалле с валентными состояниями 2+, 4+, а Eu и Pr – в кристалле с валентными состояниями 2+ и 3+. Изменение равновесия между фракциями под действием излучения, особенно перезарядка ионов Ce^{3+} , вызывает изменения в концентрации центров люминесценции, что приводит к уменьшению световыхода под действием облучения. В кристаллах оксидов возможным механизмом этого эффекта является непосредственная ионизация ионов Ce^{3+} падающим ионизирующим излучением. После ионизации ионов Ce^{3+} часть электронов захватывается соседними кислородными вакансиями. Если концентрация вакансий в кристалле высокая, вероятность захвата электрона увеличивается, и следовательно увеличивается концентрация метастабильных ионов Ce^{4+} . Очевидно, что образование кислородных вакансий в процессе роста оксидных кристаллов неизбежно ведет к увеличению в них концентрации

Ce^{4+} под действием гамма излучения, а следовательно, к уменьшению световыхода.

Одним из наиболее действенных способов минимизации концентрации точечных дефектов является дополнительное легирование кристаллов. Различные вопросы, касающиеся положительного влияния добавочных легирующих ионов на сцинтилляционные свойства и радиационную стойкость самоактивированных и легированных церием сцинтилляторов, обсуждались во многих работах. Тем не менее, общие требования к примесям, необходимым для компенсации точечных дефектов структуры в процессе роста кристаллов были предложены лишь недавно [60]. Они основаны на простом учете компенсации заряда в кристаллах, имеющих точечные дефекты структуры и легирующие ионы. Предположим, что сцинтилляционный кристалл с общей формулой $(\text{A}_i\text{B}_j\text{C}_k\text{D}_l\dots)\text{O}_x$, где А, В, С, и D – катионы, О – кислород, а i, j, k, l и x – их содержание в кристалле, выращивается из очищенного сырья и тщательно подготовленной стехиометрической смеси соответствующих оксидов. Однако, даже при конгруэнтном плавлении, в процессе роста кристалла происходит преимущественная утечка из расплава катионов какого-то одного типа. Это приводит к преобладанию одного вида катионных вакансий V_c и, как следствие, появлению анионных вакансий V_o и их ассоциатов. При такой модели образования дефектов основной задачей становится компенсация недостатка катионов при одновременном подавлении кислородных вакансий. Этого можно добиться дополнительным легированием кристалла ионами примеси, имеющими стабильное валентное состояние $(n+1)$ (n – валентное состояние недостающего иона) и локализующимся в том же кислородном полиэдре, либо ионами, имеющими стабильное валентное состояние $(n-1)$ в кислородном полиэдре, в котором недостающий в матрице ион не может занять место. Кроме того, коэффициент их распределения в кристалле должен быть близким к единице, а их испарение из расплава должно быть меньше, чем испарение А-D катионов. Вышеописанные легирующие ионы уменьшают количество катионных вакансий в кристалле, а также

вносят дополнительные некомпенсированные положительные заряды, препятствуя образованию V_0 вакансий.

Рассмотрим для примера, как легирующий ион с такими свойствами работает в реальном синтетическом кристалле вольфрамата свинца. Результаты, опубликованные в работе [60–63], показывают, насколько сильно уменьшилась интенсивность спектров наведенного поглощения благодаря легированию кристалла иттрием. Трехвалентный ион иттрия, замещает двухвалентный в матрице и удовлетворяет указанным требованиям. Но для ионов иттрия коэффициент распределения в кристалле немного меньше единицы, они оказываются сосредоточенными преимущественно в нижней части выращенного кристалла. Чтобы компенсация вакансий, образующихся в выращенном кристалле, была более равномерной, при выращивании кристаллов $PbWO_4$ используется двойное легирование Y и La. Легирование La удовлетворяет тем же требованиям, однако коэффициент распределения La в кристалле больше и равен 1,3. Ионы La оказываются сосредоточенными в верхней части выращенного кристалла $PbWO_4$, там, где наблюдается дефицит ионов Y. Эта технология была разработана для использования кристаллов вольфрамата свинца, позднее названных PWO-II, для использования в эксперименте PANDA при -25 C [47].

Описанный эффект компенсации дефектов зависит от атмосферы, в которой выращивается кристалл. Кристаллы PWO, рассматриваемые в данной работе, выращивались в атмосфере инертного газа, где утечка кислорода из расплава невелика. Некоторые сцинтилляционные кристаллы, например YAP:Ce, выращиваются в вакууме [64] при температурах, близких к 1900°C . В таких условиях дополнительно происходит интенсивное накопление кислородных вакансий. На Рис. 3 показаны начальные спектры поглощения и спектры наведенного γ -излучением поглощения, полученные для различных кристаллов $YAlO_3:Ce$ (YAP), выращенных с помощью горизонтального метода Бриджмана в вакууме. Спектр поглощения кристаллов, легированных церием, вблизи 300 нм вызван межконфигурационным переходом из основного состояния $4f^15d^0$ в

преобладает утечка из расплава Al. Дефицит Al компенсируется Zr, локализованном в кислородном октаэдре. Механизм подавления эффектов, возникающих под действием облучения, аналогичен описанному для кристалла вольфрамата свинца, легированному иттрием. И хотя примесь циркония уменьшает концентрацию V_c в кристалле, одновременно подавляя кислородные вакансии, коэффициент распределения в YAP для него значительно больше единицы, и поэтому использование такой примеси эффективно только в затравочной части кристалла. Более того, значительная часть V_0 обусловлена наличием вакуума в ростовой камере, и таким образом, концентрация ионов циркония оказывается недостаточной для их компенсации. Поэтому приведенное поглощение в кристаллах YAP:Ce, Zr уменьшается, но остаточное поглощение все же оказывается значительно выше, чем в кристаллах PWO:La, Y. Уменьшение концентрации V_0 также подтверждается сильным подавлением красной люминесценции в кристаллах, дополнительно легированных Zr, ее наличие коррелирует с присутствием кислородных вакансий. Эффект дополнительного легирования кристаллов YAP:Ce ионами Zr^{4+} также подтверждается в работе [66]. Этот метод не очень подходит для комплексных оксидов, где один катион располагается в узлах с несколькими координациями, например, в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$, и $Lu_3Al_5O_{12}$ со структурой граната, когда ионы алюминия локализованы в узлах с октаэдрической и тетраэдрической координацией. В этом случае дополнительное легирование Si^{4+} оказывается более эффективным, чем легирование Zr [66]. Ион циркония попадает преимущественно в узлы с октаэдрической координацией в структуре граната, а катионные вакансии в тетраэдрических узлах остаются некомпенсированными. И наоборот, ионы Si могут занимать узлы с тетраэдрической координацией. Если в кристалле разрешены несколько анионных координаций для одинаковых катионов, то может потребоваться совместное легирование ионами двух различных примесей – по одному для каждого координационного узла.

Еще один удачный пример – дополнительное легирование кристалла $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LSO) ионами Ca^{2+} . Кристаллы ортосиликатов обычно выращиваются в атмосфере с концентрацией кислорода от нуля до доли процента. В кристалле такого состава преобладает утечка Si из расплава. Таким образом, двухвалентный ион в структуре ортосиликата должен соответствовать вышеуказанным требованиям. Двухвалентный ион, замещающий ион Lu^{3+} в матрице может возместить некомпенсированный положительный заряд, обусловленный кислородными вакансиями в кристалле. Как следствие, все высокотемпературные полосы ТСЛ, соотносящиеся с центрами окраски на основе кислородных вакансий [67], при дополнительном легировании кристалла двухвалентным Са оказываются сильно подавленными [68].

Еще один способ минимизации концентрации дефектов заключается в отжиге выращенных кристаллов в различных атмосферах при температурах ниже точки плавления кристалла. Хотя кристаллы $\text{LSO}:\text{Ce}$ исследовались уже более 20 лет [69–71], лишь недавно было признано, что концентрацию дефектов в них можно уменьшить с помощью отжига в атмосфере кислорода [72].

6 Центры окраски в кристаллических материалах PbWO_4 и $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$.

В качестве примера рассмотрим центры окраски, возникающие при облучении γ -квантами, в двух сцинтилляционных кристаллах, PWO и $\text{LSO}:\text{Ce}$. Кристаллы, PWO в настоящее время широко применяются в электромагнитной калориметрии экспериментов CMS, ALICE (LHC), PriMex (JeffersonLab) и будут использоваться в PANDA (FAIR). Кристаллы $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ и их твердые растворы с $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ уже используются в эксперименте KLOE и предлагаются к использованию в экспериментах на LHC с увеличенной светимостью [73]. Более того, PWO является типичным представителем самоактивированных сцинтилляторов, в то время как $\text{LSO}:\text{Ce}$ – типичный представитель активированных материалов. Для оценки параметров центров окраски в кристаллах использует-

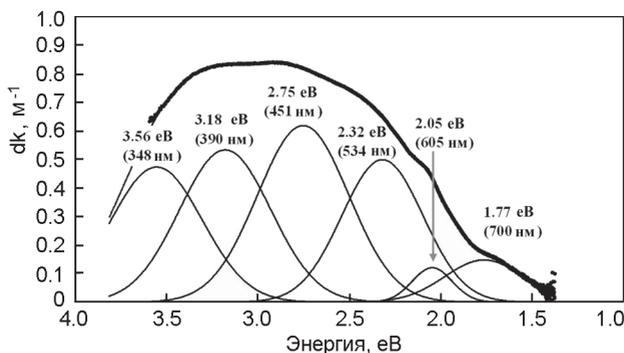


Рис. 5. Спектр наведенного поглощения для кристалла PWO, измеренный при комнатной температуре через 1 минуту после облучения источником ^{60}Co (30 Гр) и его аппроксимация.

Для аппроксимации спектр, измеренный в шкале длин волн должен быть преобразован в спектр в шкале энергий, желательно eV, поскольку рассматриваемые полосы имеют максимумы от долей до единиц eV.

Спектр наведенного поглощения в кристаллах вольфрамата свинца после облучения состоит из нескольких полос с максимумами, расположенными вблизи 348 нм (3,56 эВ), 390 нм (3,18 эВ), 470 нм (2,66 эВ), 520 нм (2,4 эВ), 600 нм (2,08 эВ) и 700 нм (1,77 эВ). Происхождение этих полос в спектрах поглощения описано в [33]. Заметим, что интенсивность полос с 3,56 эВ и 3,18 эВ в спектре, обусловленных дефектами типа Френкеля и соответствующими центрами окраски на их основе довольно слабая. Это означает, что выращенный кристалл обладает достаточно совершенной структурой. После обработки при 200°C в течение 2 часов наблюдалось практически полное восстановление пропускания. Спектр наведенного γ -излучением поглощения в кристаллах вольфрамата свинца, если же конечно кристалл не выращен с существенными нарушениями технологии, формируется указанными полосами, причем их парциальный вклад определяется особенностями применяемого способа получения монокристаллов.

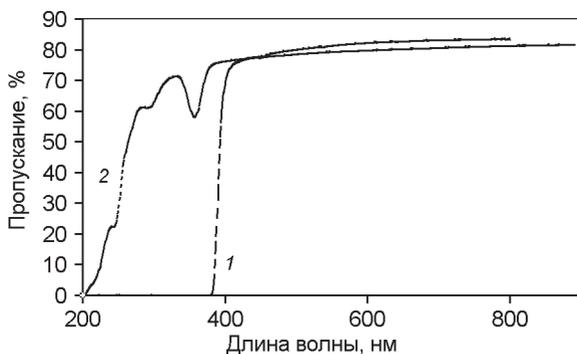


Рис. 6. Спектры оптического пропускания 1 – кристалл LSO:Ce (толщина 1 см), 2 – легированный примесью в низкой концентрации кристалл LSO:Ce (1.29 см).

Доступные сегодня на рынке кристаллы LSO, легированные Ce (LSO:Ce), считаются устойчивыми к воздействию гамма излучения [74]. Они обычно выращиваются из расплава с концентрацией активирующих ионов по отношению к ионам редкоземельных элементов, равной 0,1-0,5 %. Активирующие ионы обладают высоким уровнем поглощения в УФ диапазоне благодаря $5f \rightarrow 4d$ межконфигурационным электронным переходам Ce^{3+} . По этой причине большая часть спектра пропускания от границы фундаментального поглощения кристалла (200 нм) до длиноволнового плеча полосы перехода активатора на самый низкий энергетический уровень (370 нм) заблокирована для однофотонных измерений. Поэтому, несмотря на более чем 20-летнюю историю исследований кристаллов LSO:Ce, наведенное облучением поглощение в УФ диапазонах лишь недавно стало предметом исследования [15]. Измерения проводились на кристаллах LSO:Ce с низкой концентрацией легирующей примеси. На Рис. 6 приведено сравнение спектров оптического пропускания доступных на рынке кристаллов LSO:Ce и кристаллов с низкой степенью легирования. Использование нелегированных кристаллов или кристаллов с очень низкой степенью легирования позволяет наблюдать спектры пропускания вплоть до края фундаментального поглощения, и таким образом появляется возможность наблюдать

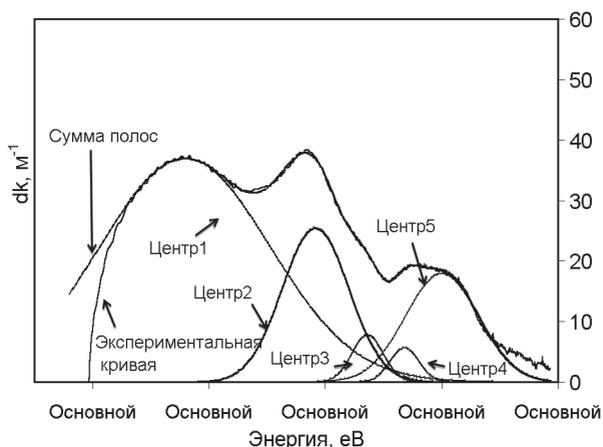


Рис. 8. Спектр наведенного γ -облучением поглощения для кристалла LSO, легированного небольшим количеством Se при комнатной температуре и его аппроксимация набором полос гауссовой формы.

окраски лежат в спектральной области, не перекрывающей полосу люминесценции ионов Ce^{3+} . Это выгодно отличает широкозонные, активированные ионами Ce^{3+} и самоактивированные, на основе ионов Ce^{3+} , кристаллы от большинства самоактивированных сцинтилляторов с точки зрения величины наведенного поглощения в спектральном диапазоне сцинтилляций.

7 Вынужденное восстановление наведенного облучением поглощения в кристаллах PbWO_4 .

Поскольку образование центров окраски переводит кристалл в неравновесное состояние за счет локализации части электронов выше уровня Ферми по отношению к статистическому распределению по энергии, то, естественно, происходит спонтанная релаксация центров окраски за счет термоактивации.

Фактически, это термодинамический процесс в открытой системе, так что его вполне можно ускорить введением энергии в определенной форме. В ситуации, когда большинство носителей, высвобождающихся из центров окраски, рекомбинируют и больше

не захватываются, процесс релаксации центров окраски можно описать простой формулой

$$n_i = n_0 \exp \left(-\omega_T^i - \sum_j b_j I_j \right) t, \quad (2)$$

где n_0 , и n – начальная и текущая концентрации центров окраски i – типа, соответственно, $\omega_T^i = \exp(-E_{TA} / kT)$ – вероятность спонтанной релаксации, E_{TA} – энергия термоактивации центра окраски, k – постоянная Больцмана, T – температура, I_j – интенсивность энерговыделения в единице объема, b_j – постоянная взаимодействия между центром окраски и потоком энергии. Хотя степенная зависимость ω_T^i от температуры позволяет сделать весьма заманчивое предположение о том, что ускорить процесс релаксации можно просто нагревая кристалл, на деле оказывается, что нагревание экспериментальной установки, состоящей из тысяч кристаллов, между периодами сбора данных потребует огромных затрат энергии, и может разрушить элементы конструкции и даже весь калориметр. Вместо этого энергия может вводиться в кристалл с помощью фотонов с определенной длиной волны, соответствующей высоким коэффициентам b_j центров окраски. Фотоны инициируют два процесса: 1) ионизацию центров окраски и 2) перенос захваченных электронов из основного состояния центра окраски на более высокий, излучающий уровень. Первый процесс (иногда его называют оптическое обесцвечивание, см, например, [75]) зависит от ширины энергетического уровня зоны проводимости и положения основного состояния центра окраски в запрещенной зоне и может быть инициирован в широком спектральном диапазоне от УФ до видимого. Однако, ионизация – процесс весьма затратный, поскольку энергия инжектируемых фотонов E_f должна быть намного больше, чем E_{TA} . Второй процесс (называемый вынужденное восстановление) представляет собой резонансный переход внутри центра и требует фотонов меньшей энергии $E_f \sim E_{TA}$, так что он может инициироваться даже инфракрасными (ИК) фотонами. Условия эффективности вынужденного восстановления описаны в работе [76]: 1) хотя бы

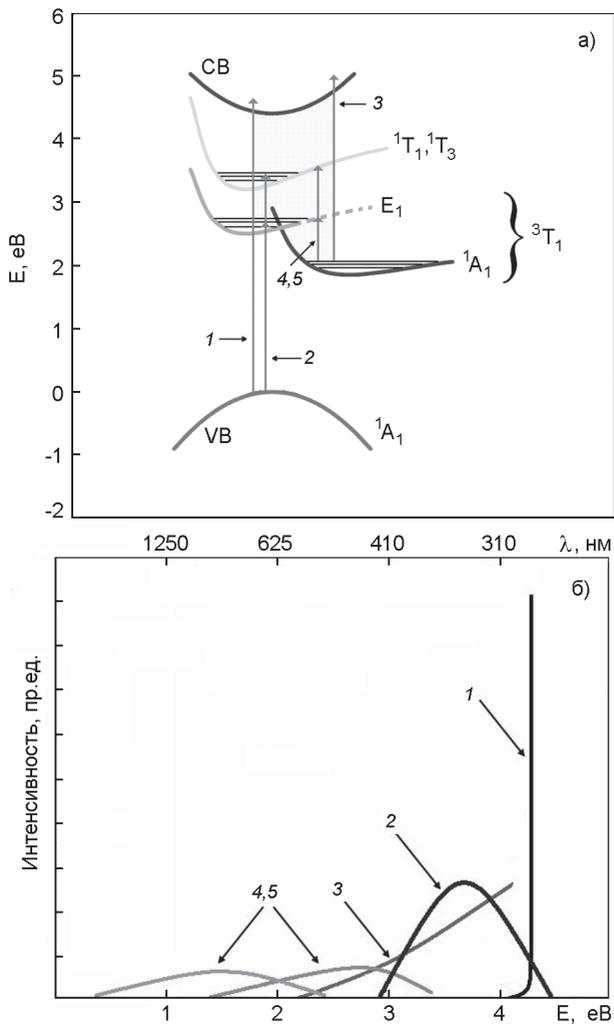


Рис. 9. Схематическое изображение электронных переходов и их спектральный диапазон в центрах окраски на основе дефектов типа Френкеля в кристалле PWO:La, Y.

один энергетический уровень в центре расположен немного выше излучающего состояния и обеспечивает рекомбинационную люминесценцию; 2) процессы повторного захвата носителей в кристалле сильно подавлены.

Второе условие обеспечивается минимизацией типов центров окраски в кристалле (в идеальном случае $j=1$), перекрывающих полосу люминесценции. В этом случае стимулирование процесса может осуществляться параллельно с облучением, и уровень динамического насыщения наведенного оптического поглощения в кристалле понизится. Изменяя интенсивность света или ИК, можно контролировать скорость вынужденного восстановления. На Рис. 9 схематически показаны процессы взаимодействия между центрами окраски и фотонами с различной длиной волны в кристалле PWO : La, Y. Как мы уже отмечали ранее, такое легирование кристаллов PWO подавляет V_0 , но не может помешать появлению в кристалле дефектов типа Френкеля, которые вызывают образование глубокого электронного центра захвата и соответствующего центра окраски ($E_{TA}=0,7$ эВ) и отвечают за величину коэффициента наведенного облучением поглощения, равную $0,6 - 1 \text{ м}^{-1}$ в спектральном диапазоне сцинтилляций при комнатной температуре. Этот центр доминирует в спектре наведенного поглощения в спектральном диапазоне сцинтилляций, поэтому частично выполняется второе условие ($j = 1$) (см. выше). Более того, переходы между электронными уровнями в дефектах типа Френкеля удовлетворяют первому требованию, и поглощение между самой низкой штарковской компонентой расщепленного уровня 3T_1 , являющегося основным состоянием электронной ловушки, и уровнем 1T_1 можно использовать для транспорта электронов в излучательное состояние центра окраски. Энергия фотонов, необходимая для ионизации дефектов типа Френкеля, была оценена на основании данных спектроскопического анализа кристаллов PWO и лежит в диапазоне от 3,3 до 1,8 эВ (380–700 нм). Минимальная энергия фотона, необходимая для вынужденного восстановления, составляет $\sim 0,7$ эВ, а верхний предел определяется порогом ионизации дефектов типа Френкеля,

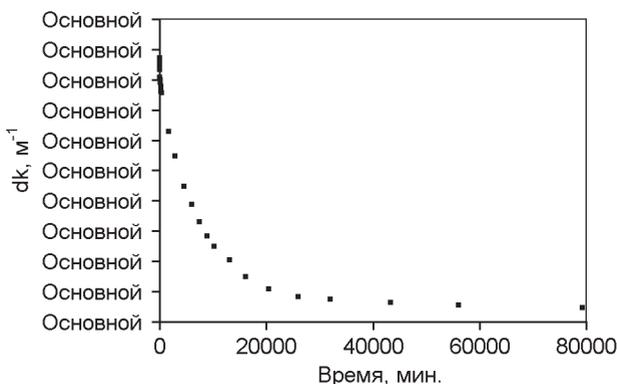


Рис. 10. Стимулированное восстановление наведенного поглощения на 420 нм для кристалла PWO:La, Y при комнатной температуре.

равным 1,8 эВ (700 нм) [24]. Конечно, ионизация более эффективна для высвобождения электронов из центров окраски, однако она запускает процесс повторного захвата носителей и повторного их появления.

Спонтанное восстановление коэффициента наведенного поглощения на 420 нм облученного кристалла PWO : La, Y при мощности дозы 30 Гр/ч показано на Рис. 10. Кривая восстановления практически не зависит от начального значения коэффициента наведенного поглощения, а постоянные распада слабо зависят от длины волны [22,76]. Впечатляющее ускорение восстановления наведенного поглощения наблюдается при ионизации дефектов по типу Френкеля светом при 464 нм и стимулировании путем возбуждения переходов внутри центров под действием ИК в диапазоне 860–1300 нм, как показано на Рис. 11.

Постоянные времени процесса восстановления постепенно увеличиваются, сдвигаясь к ИК диапазону, что предполагает уменьшение постоянных b_j при переходе от ионизации к переходам внутри центров. Наличие двух участков в кривой восстановления означает, что кроме дефектов типа Френкеля, в процессе, возможно, участвует еще один центр, для которого постоянная b_j меньше, чем для

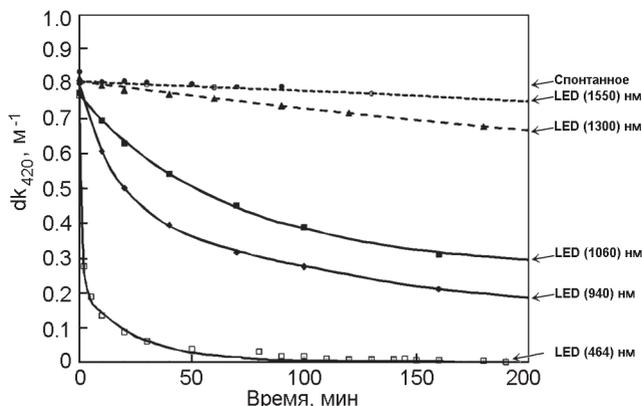


Рис. 11. Изменение dk_{420} для кристалла РВО при комнатной температуре вследствие спонтанной релаксации и в условиях стимулированного восстановления под действием фотонов различной длины волны.

дефектов типа Френкеля. Стимуляция релаксации обеспечивает одновременное уменьшение наведенного поглощения в широком спектральном диапазоне. Более того, графики восстановления световыходов и релаксации наведенного поглощения зеркально симметричны. Очевидно, что стимулированная релаксация может положительно влиять на снижение уровня фосфоресценции в облученных кристаллах.

8 Общие характеристики повреждений, вызванных в кристаллических материалах протонами высоких энергий.

Хотя исследование радиационного повреждения в неорганических сцинтилляционных материалах под действием протонов проводилось с девяностых годов [77,78], впервые внимание на кумулятивный характер повреждения оптического пропускания различных кристаллов было обращено в работе [80]. Было установлено, что спонтанная релаксация наведенного поглощения в сравнении с релаксацией после облучения γ -квантами проходит почти на два порядка медленней. В дальнейшем научным кол-

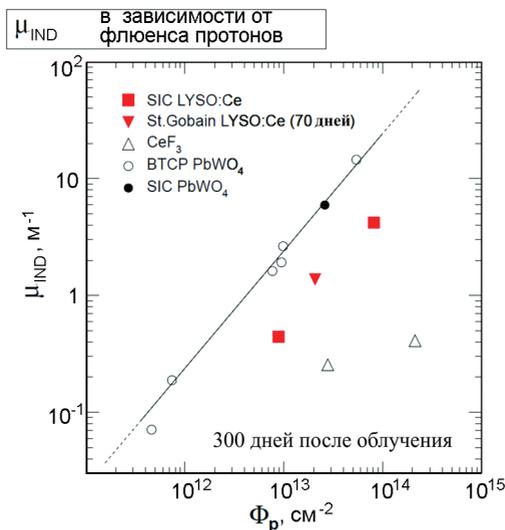


Рис. 12. Зависимость коэффициента наведенного поглощения от интегрального флюенса протонов с энергией 24 ГэВ для различных кристаллов. (Предоставлено ЕТН (Zurich)).

лективом ЕТН (Цюрих) в результате целенаправленных исследований было установлено, что кумулятивный характер повреждения пропускания присущ всем исследованным кристаллам, причем зависимость наведенного поглощения изменяется по закону, близкому к линейному в широком диапазоне интегральных потоков. На Рис.12 приведены зависимости для исследованных к настоящему времени кристаллов.

Авторы работ [15–17] сравнили ухудшение оптического пропускания под действием протонов высоких энергий для четырех разных тяжелых кристаллических материалов PWO, BSO и PbF₂, LSO:Ce. Общим свойством этих кристаллов является то, что их матрицеобразующие элементы тяжелые. Кроме того, у трех из этих кристаллов имеются атомы, у которых $Z = 82$ (Pb) и $Z = 83$ (Bi), так что можно ожидать увеличения вклада продуктов взаимодействия в повреждение матрицы под действием протонов. Помимо процессов отдачи, когда атомы выталкиваются из узлов решетки,

протоны могут вызывать два вида адронно-ядерных реакций: деления и расщепления. Сечение этих взаимодействий зависит от энергии. Измерения, проведенные для протонов с энергией 1 ГэВ и ^{208}Pb , показали, что сечение взаимодействий, связанных с расщеплением, в 10 раз превышает аналогичное сечение, связанное с делением [80], и позволили предположить, что во взаимодействиях протонов высоких энергий с ядрами с большим зарядовым числом Z доминирует расщепление. Это подтверждается и первыми наблюдениями за продуктами взаимодействия протонов с самыми тяжелыми элементами [81]. Для реакции расщепления характерно образование легких осколков (фрагментов) с высокой кинетической энергией и тяжелых ядер отдачи с низкой энергией [80,82]. Благодаря большой кинетической энергии вклад этих легких осколков в повреждение матрицы доминирует, поскольку тяжелые ядра отдачи имеют малую длину пробега и теряют большую часть своей энергии на ионизацию. Легкие осколки и ядра отдачи создают похожие дефекты. Вместо случайно распределенных дефектов, которые практически не взаимодействуют друг с другом, возникают новые дефекты в кластерах с высокой концентрацией вакансий, междоузлий и дефектов типа Френкеля. В кристаллах PWO, например, появляются дополнительные эффекты в кластерах, в связи с локальным изменением симметрии и величины кристаллического поля. Поэтому деформация окси-комплексов WO_4^{2-} , формирующих кристалл, происходит в кластерах из-за высокой концентрации окружающих дефектов. Поскольку нижняя часть зоны проводимости вольфрамата свинца образована d -орбиталями ионов W^{6+} , которые очень чувствительны к локальному кристаллическому полю, то деформация окси-комплексов матрицы вызывает расщепление d -уровней. На микроскопическом уровне эффект приводит к уменьшению запрещенной зоны вблизи кластеров. На макроскопическом уровне он приводит к сдвигу границы спектра образца, содержащего кластеры дефектов. Тоже самое происходит и с кристаллами LSO, в которых верхняя часть валентной зоны возникает в результате $2p$ -состояний атомов кислорода, ниже которых расположены

3p-состояния атомов Si и 4f-состояния атомов Lu. Нижняя часть зоны проводимости образована в основном 5d-состояниями атомов Lu.

Очевидно, что нет больших различий между вакансиями, образованными в процессе роста кристалла, и вакансиями, образованными под действием протонов, поэтому они должны создавать сходные центры окраски. Единственное различие состоит в том, что выбитые ионы кислорода остаются в кристалле и после облучения, особенно в кластерах дефектов. Они приводят к высокой концентрации дефектов типа Френкеля и атомов в междоузлиях, вызывающих возмущение кристаллической решетки. Однако в целом спектроскопические свойства центров окраски, измеренные в кристаллах после облучения γ -излучением и протонами, должны быть весьма похожими. С этой точки зрения механизм повреждения в тяжелых кристаллах также должен быть аналогичным. На Рис. 13–16 показаны спектры наведенного поглощения для кристаллов PWO и LSO:Ce после облучения протонами и отжига при 300 С.

Сравнение спектров наведенного поглощения при γ - и протонном облучении показывает, что при облучении протонами и в PWO и в LSO образуются совокупности дефектов, похожие на образующиеся в матрице в процессе роста кристалла. Отжиг уничтожает кластеры, восстанавливая регулярную кристаллическую решетку.

И хотя от кластеров можно избавиться с помощью отжига, температура восстановления регулярной кристаллической структуры слишком высока, для того, чтобы использовать ее в детекторах *insitu*. Медленное спонтанное восстановление кластеров при комнатной температуре обусловлено активным повторным захватом свободных носителей в кластерах, более глубокие ловушки немедленно снова захватывают носители, поддерживая равновесие зарядов внутри кластеров.

Сдвиг границы спектра пропускания вблизи фундаментального поглощения по описанным выше причинам наблюдался в кристаллах PWO, BSO, PbF₂, LSO и BGO [83], так что мы можем отметить, что это общее свойство повреждения тяжелых кристал-

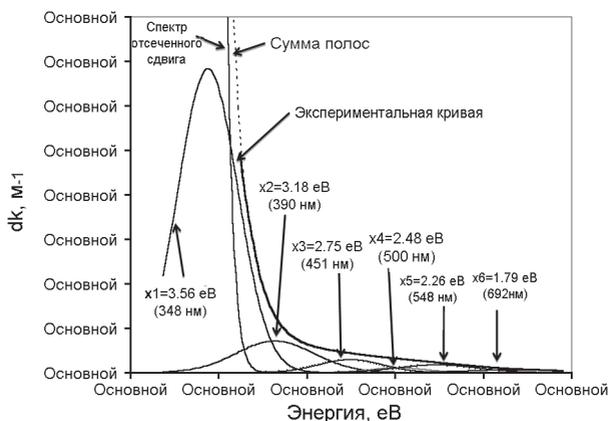


Рис. 13. Спектр наведенного поглощения в кристалле PWO, измеренный через три месяца после облучения протонами: и его аппроксимация.

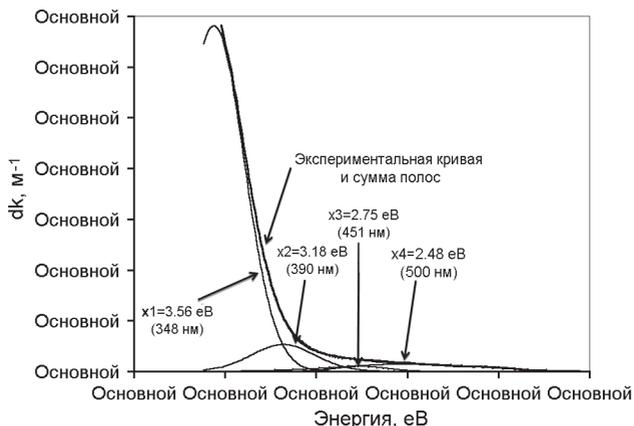


Рис. 14. Спектр наведенного поглощения в кристалле PWO, измеренный через 3 месяца после облучения протонами и отжига при 300С (5 часов).

лических материалов под действием протонов. Возникающий в результате сдвиг границы спектра поглощения в направлении большей длины волны приводит к уменьшению выхода света в обоих режимах – сцинтилляционном и черенковском.

Стимулированное восстановление повреждения оптического пропускания наблюдалось в кристаллах PWO, как после облучения

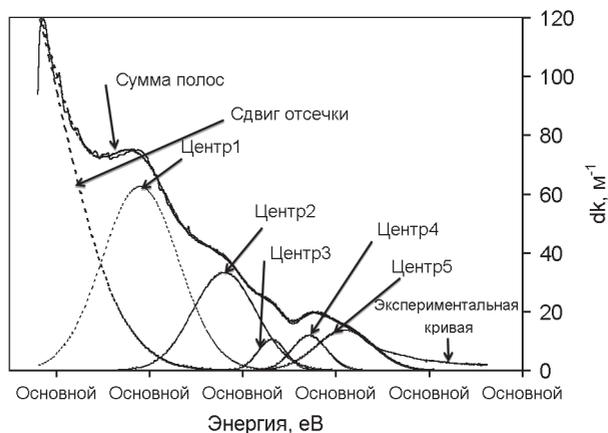


Рис. 15. Спектр поглощения, наведенного облучением протонов образца кристалла LSO:Ce и его аппроксимация набором полос гауссовой формы.

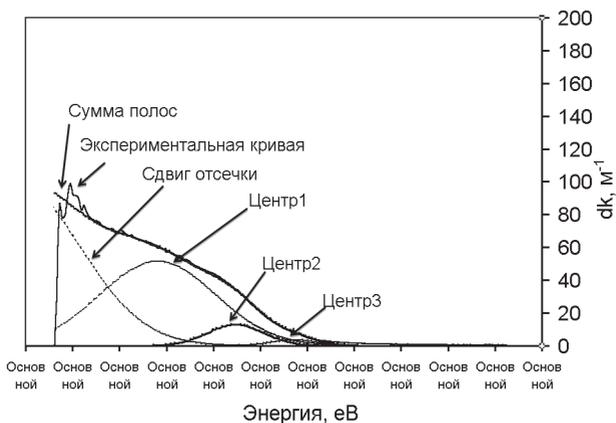


Рис. 16. Спектр наведенного поглощения образца кристалла LSO:Ce после облучения протонами, отжига при 300Св течение 5 часов, и его аппроксимация набором полос гауссовой формы.

протонами, так и после гамма облучения [13,84]. Было показано, что под действием света ускоряется рекомбинация центров окраски в поврежденных кристаллах, однако на сдвиг границы такое облучение влияния не оказывает. Если кристаллы при этом еще и

нагревать до 75°C , то центры окраски разрушаются и в кластерах, при этом происходит сдвиг границы спектра в направлении спектра необлученного кристалла.

9 Фосфоресценция.

Напомним, что сцинтилляция – это люминесценция, вызванная ионизирующим излучением в прозрачной диэлектрической среде. Ионизирующее излучение также взаимодействует с дефектами, образуя центры окраски. Центры окраски, в свою очередь, взаимодействуют с люминесцентными центрами, причем вероятность такого взаимодействия, очевидно, зависит от среднего расстояния между взаимодействующими центрами. Посредством туннелирования или кулоновского взаимодействия центры окраски доставляют электроны к излучающим центрам и приводят к появлению медленной части в кинетике высвечивания с постоянными времени в диапазоне от микросекунд до часов.

Люминесценция, которая излучается после затухания импульса сцинтилляции, называется фосфоресценцией. Для ее возбуждения нужно не только ионизирующее излучение, но и дополнительный механизм передачи возбуждений излучающим центрам после того, как вещество сцинтиллятора провзаимодействовало с ионизирующим излучением. Такая же люминесценция возникает и при любом другом виде возбуждения, которое, помимо люминесцентных центров, возбуждает и другие центры, захватывающие электроны или дырки. Параметр, позволяющий описывать фосфоресценцию, называется послесвечением и является отношением амплитуды отклика детектора в определенный момент времени к максимальной амплитуде. Этот момент времени зависит от метода, использованного для регистрации импульса сцинтилляций, например, для метода рентгенографии с помощью фотоприемников, работающих в токовом режиме, это время обычно выбирается в пределах эффектов, сопровождающих сцинтилляции во многих неорганических материалах. Ее присутствие в кинетике излучения света зависит от многих факторов, особенно тех, которые играют заметную роль

в появлении ловушек и центров окраски в кристаллических соединениях. Таким образом, нарушения технологии производства кристаллов и повреждение материала, вызванное ионизирующим излучением, являются существенными причинами образования фосфоресценции в сцинтилляционных материалах детекторов.

В настоящее время нет достаточной информации о фосфоресценции в сцинтилляторах, однако анализ опубликованных данных показывает, что в самоактивированных сцинтилляторах фосфоресценция имеет меньше шансов на появление ввиду следующего очевидного факта. Поскольку люминесцентными центрами в таких кристаллах являются непосредственно анионные комплексы металлов, формирующие каркас кристалла, то вблизи центра окраски всегда найдётся люминесцентный центр, который обеспечит быструю релаксацию центра окраски. Вот почему CdWO_4 [85] является одним из наиболее используемых материалов в рентгеновских сканерах, использующих интенсивные потоки рентгеновского излучения. При своей относительно медленной кинетике сцинтилляций он обеспечивает наименьший уровень послесвечения через 20 мс. В физике высоких энергий малым уровнем послесвечения обладает кристалл вольфрамата свинца [86], причем по двум причинам: кристалл является самоактивированным сцинтиллятором, более того обладает сильно потушенной люминесценцией.

В активированных кристаллах, где уровень концентрации активатора не превышает более 1 ат.% по замещаемому элементу в кристаллической решетке и, следовательно, среднее расстояние между центрами окраски и центрами люминесценции как минимум превышает размер элементарной ячейки, возникают весьма благоприятные условия для возникновения фосфоресценции. В работах [86,87] обнаружено сильное послесвечение в кристаллах $\text{LSO}:\text{Ce}$. Установлено, что кристаллы LSO , LYSO , LaBr_3 , активированные церием обладают значительно более высоким уровнем послесвечения, чем кристаллы BGO либо $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (GSO).

В работах [89–92] рассматривается механизм возникновения фосфоресценции в кристаллах силикатов. Установлено, что как

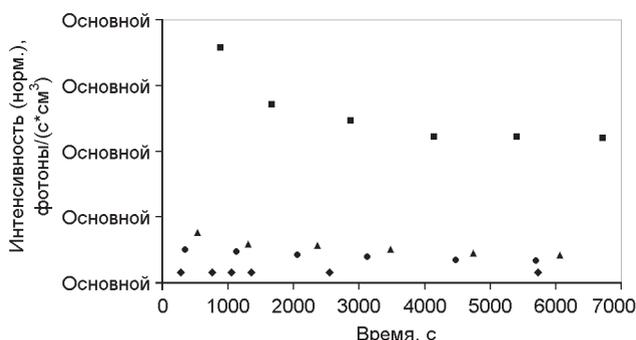


Рис. 17. Скорость счета флуоресценции нормализованная к 1 см^3 образцов: (●) контрольный образец кристалла LSO:Ce, не облучавшийся только γ -излучением, (■) LSO:Ce, (▲) LSO:Ce с очень низким содержанием Ce и (◆) YSO:Ce.

туннелирование, так и перенос через зону проводимости участвуют в процессе появления флуоресценции. Таким образом, в кристаллах ортосиликатов, облученных протонами, следует ожидать существенного увеличения эффекта флуоресценции за счет наработки дополнительных дефектов. Этот факт подтвержден исследованиями флуоресценции в облученных кристаллах LSO и YSO [93].

На Рис. 17 показана флуоресценция в кристаллах LSO и YSO, легированных Ce после облучения протонами с интегральным потоком $3,6 \cdot 10^{13}$ частиц/см² после отжига при 300 С и повторного облучения γ -излучением при мощности дозы 0,15 Гр/ч в течение 24 часов. Подробности, касающиеся образцов и механизмов флуоресценции приведены в [94]. Уровень флуоресценции облученного кристалла YSO:Ce сравним с флуоресценцией необлученного контрольного образца кристалла LSO:Ce и в 10 раз меньше чем у облученного образца LSO:Ce. Кристаллы LSO с низкой концентрацией Ce^{3+} демонстрируют низкий уровень флуоресценции. Этот эффект можно объяснить снижением вероятности туннелирования в кристаллах с низкой концентрацией Ce^{3+} . С ростом концентрации Ce^{3+} в кристалле поток фотонов флуоресценции достигает 5 МГц/см^3 сразу же после облучения при мощности дозы 0,15 Гр/ч, но, очевидно, может быть намного выше при более высокой мощности

дозы. Фосфоресценция является фактором, сильно ограничивающим использование легированных материалов в однородных электромагнитных калориметрах в экспериментах на LHC с повышенной светимостью. Одна детектирующая ячейка LSO:Ce, размером $25X_0 \cdot (1.5R_M)^2$, которая поглощает более 90% электромагнитного ливня, содержит 275 см^3 материала. Таким образом, можно ожидать, что общий поток фотонов фосфоресценции будет более 1,3 ГГц. Значительная часть этих фотонов достигнет фотодетектора, что сильно увеличит темновой ток фотоприемников – лавинных фотодиодов, увеличивая энергопотребление детектора в целом.

10 Радиолюминесценция, обусловленная изотопами, образованными в тяжелых и легких сцинтилляционных кристаллических материалах.

Под действием адронов протекают ядерные реакции, в процессе которых генерируются радиоизотопы. Радиоизотопы излучают α -, β - и γ -излучение, возбуждая сцинтилляции в сцинтилляционных кристаллах, создавая тем самым световой фон в кристалле.

Очевидно, что чем больше световой выход сцинтиллятора, тем больше световой фон при одинаковой поглощенной дозе от радиоизотопов. Например, в PWO, где выход сцинтилляций в 100 раз меньше чем в LSO:Ce, световой фон будет также в 100 раз меньше при одинаковой поглощенной мощности дозы от радионуклидов. Список измеренных нами радиоизотопов в некоторых сцинтилляционных кристаллах после облучения протонами с интегральным потоком $3 \cdot 10^{13}$ частиц/см² приведен в Таблице 2. Эффективности в таблице нормированы на 1 см³ вещества.

Измерение состава радиоизотопов проводилось через 30 дней после облучения в ЦЕРНЕ Службой радиационной безопасности с помощью германиевого спектрометра. Таким образом, в списке обнаруженных изотопов находятся относительно долгоживущие изотопы. Примечательно увеличение количества радиоизотопов по мере увеличения атомного номера элементов, формирующих

кристаллическое соединение. Также часть радиоизотопов может быть обусловлена неконтролируемыми примесями в кристаллах, например, в $Gd_2SiO_5:Ce$. Таким образом, использование списка приведенных в Таблице 2 изотопов для расчета светового фона в сцинтилляторе дает нижнюю оценку, поскольку не учитываются короткоживущие радиоизотопы.

Знание состава изотопов и времен их распада позволяет рассчитать их активности на момент окончания облучения, либо на любой другой момент времени. Поглощенная энергия излучения радиоизотопов, образованных в кристалле, может быть рассчитана с помощью компьютерной программы GEANT4. Сравним для примера поглощенную энергию излучения измеряемых изотопов в кристаллах с одинаковым выходом сцинтилляций (30000 ph/МэВ): LSO:Ce ($\rho = 7.4 \text{ г/см}^3$) и YSO:Ce ($\rho = 4.45 \text{ г/см}^3$), имеющих одинаковые размеры $25 \times 25 \times 3 \text{ мм}^3$ и объем $1,9 \text{ см}^3$, соответственно. Такие пластины сцинтилляторов могут использоваться в детекторных модулях типа «шашлык» с чередованием пластин сцинтиллятора и поглотителя.

Полная энергия, выделенная в монокристаллической пластине LSO радиоизотопами, образованными в LSO:Ce, составляет $0,9 \text{ ГэВ/с}$. Соответствующий фон фотонов в пластине LSO:Ce составляет $2,4 \cdot 10^9 \text{ фотонов/с}$, или $1,3 \text{ ГГц/см}^3$. Полная энергия, выделенная в монокристаллической пластине YSO радиоизотопами, образованными в YSO:Ce, составляет $0,12 \text{ ГэВ/с}$. Поток фотонов от одной пластины YSO:Ce, облученной протонами, оценивается на уровне $0,34 \cdot 10^9 \text{ фотонов/с}$, или 180 МГц/см^3 .

Видно, что фон, вследствие образованных радиоизотопов, значительно выше в LSO:Ce, чем в YSO:Ce. Это обусловлено как меньшей плотностью YSO:Ce, так и меньшим количеством радионуклидов, образованных в более легком кристалле. Вместе с тем, фон фотонов от радиоизотопов значительно превосходит вклад в фон от фосфоресценции. Если фосфоресценция создает существенный фон в объёмных кристаллах, то радиоизотопы становятся серьезным фактором, ограничивающим использование тяжелых материалов с

высоким световыходом в электромагнитных калориметрах. Таким образом, минимизация фона фотонов вследствие радиоизотопов, образуемых в сцинтилляторах, предполагает использование легких кристаллических сцинтилляционных кристаллов с малым выходом сцинтилляций.

11 Влияние образования радиоизотопов на конструкцию детектирующей ячейки.

Радиоизотопы образуются не только в кристаллах сцинтилляторов, но и в конструкционных материалах детектора. Важность представляют те элементы конструкции, которые находятся в непосредственной близости от сцинтилляционных элементов. Например, из Таблицы 2 видно, что уже в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ and $YAlO_3$, содержащих Al, в сравнении с Y_2SiO_5 , в списке изотопов появляется β^+ изотоп ^{22}Na , при распаде которого и аннигиляции позитронов излучаются две γ -линии: 0,511 и 1,270 МэВ. Очевидно, что такой изотоп нарабатывается в сплавах, содержащих алюминий. Использование таких сплавов в элементах конструкций вблизи сцинтилляторов с высоким выходом может создать дополнительный фон фотонов к фону, описанному в предыдущем параграфе. Ситуация значительно усугубляется в случае использования в конструкциях сцинтилляторов с высоким выходом и пластин тяжелых металлов. В работе [95] выполнены измерения радиоизотопов, образуемых в пластинах вольфрама и свинца при облучении протонами с энергией 24 ГэВ. С помощью GEANT 4 рассчитана энергия излучения радиоизотопов, образованных в металлических пластинах, и поглощенная пластинами сцинтилляторов LSO:Ce и YSO:Ce с одинаковыми размерами $25 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$. При расчетах пластина сцинтиллятора помещалась между двумя металлическими пластинами, имитируя элемент конструкции детекторного модуля типа «шашлык».

Активация пластин Pb и W измерялась через 6 месяцев после облучения протонами, и поэтому в металлических пластинах

Таблица 2. Набор радиоизотопов, образованных в некоторых неорганических кристаллических сцинтилляторах после облучения 24 ГэВ протонами с интегральным потоком $3 \cdot 10^{13}$ ч/см².

Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce(1 at. %)			YAlO ₃ :Ce (0.5 at. %)		
Изотоп	Период полураспада, дни	Активность, Бк/ед	Изотоп	Период полураспада, дни	Активность, Бк/ед
Be-7	5,31E+01	6,78E+02	Be-7	5,31E+01	6,82E+04
Na-22	926,2604	2,12E+03	Na-22	926,2604	1,88E+03
			Sc-46	8,38E+01	3,36E+03
			V-48	1,60E+01	2,96E+03
			Cr-51	2,77E+01	1,12E+04
			Mn-54	3,12E+02	3,10E+03
			Co-56	7,73E+01	1,59E+03
			Co-57	2,72E+02	4,05E+03
Co-58	7,09E+01	9,64E+01	Co-58	7,09E+01	8,45E+03
			Fe-59	4,45E+01	9,96E+02
			Co-60	1,92E+03	1,00E+02
			Zn-65	2,44E+02	4,91E+03
			As-74	1,78E+01	5,30E+03
Se-75	1,20E+02	2,70E+02	Se-75	1,20E+02	1,70E+04
Rb-83	8,62E+01	1,06E+03	Rb-83	8,62E+01	5,25E+04
Rb-84	3,28E+01	5,62E+02	Rb-84	3,28E+01	2,52E+04
			Sr-85	6,48E+01	7,99E+04
Y-88	1,07E+02	3,74E+03	Y-88	1,07E+02	1,18E+05
Zr-88	8,34E+01	1,87E+02	Zr-88	8,34E+01	9,59E+03
			Ce-139	1,38E+02	7,51E+02

Nb-95	3,50E+01	4,24E+04	Nb-95	3,50E+01	4,80E+02
Zr-95	6,40E+01	1,50E+04	Zr-95	6,40E+01	2,29E+02
Ru-103	3,93E+01	4,26E+04			
Ag-105	4,13E+01	3,27E+04			
Ag-110	2,50E+02	3,15E+03			
Te-121	1,68E+01	4,32E+04	Te-121	1,68E+01	1,40E+03
Xe-127	3,64E+01	6,27E+04	Xe-127	3,64E+01	1,96E+03
			Ba-131	1,15E+01	1,56E+03
Ce-139	1,38E+02	2,14E+04	Ce-139	1,38E+02	1,77E+03
Pm-143	2,65E+02	1,70E+04	Pm-143	2,65E+02	6,75E+02
Eu-146	4,59E+00	1,01E+06	Eu-146	4,59E+00	3,76E+03
			Gd-146	4,83E+01	5,15E+03
Eu-147	2,40E+01	8,02E+04	Eu-147	2,40E+01	2,95E+03
			Eu-148	5,45E+01	2,46E+02
Yb-169	3,20E+01	1,71E+05	Yb-169	3,20E+01	9,77E+03
Lu-171	8,24E+00	2,81E+04	Lu-171	8,24E+00	2,07E+03
Lu-172	6,83E+02	1,57E+04	Lu-172	6,83E+00	1,62E+03
Lu-173	5,00E+02	3,46E+04	Lu-173	5,00E+02	3,06E+03
Hf-175	7,00E+01	1,43E+05	Hf-175	7,00E+01	1,62E+04
Ta-182	1,14E+02	1,26E+04	Ta-182	1,14E+02	2,80E+03
Re-183	7,00E+01	2,05E+05			
			Re-184	3,80E+01	8,02E+02
Os-185	9,36E+01	1,78E+05	Os-185	9,36E+01	2,09E+03
Tl-202	1,22E+01	2,86E+05	Tl-202	1,22E+01	3,61E+03
Bi-205	1,53E+01	1,51E+05	Bi-205	1,53E+01	1,95E+03
			Bi-206	6,24E+00	4,30E+02

Bi ₄ Si ₃ O ₁₂					
Изотоп	Период полураспада, дни	Активность, Бк/ед			
Be-7	5,31E+01	5,81E+03			
Na-22	949,6604	1,68E+02			
Sc-46	8,38E+01	3,08E+02			
V-48	1,60E+01	1,42E+02			
Mn-54	3,12E+02	8,36E+01			
Co-58	7,09E+01	1,56E+02			
As-74	1,78E+01	2,73E+02			
Rb-84	3,28E+01	2,06E+03			
Y-88	1,07E+02	2,88E+02			
Zr-88	8,34E+01	2,94E+02			
Nb-95	3,50E+01	5,74E+02			
Zr-95	6,40E+01	2,63E+02			
Ru-103	3,93E+01	7,72E+02			
Eu-146	4,59E+00	9,24E+02			
Hf-175	7,00E+01	9,72E+02			
Tl-202	1,22E+01	7,38E+02			
Bi-205	1,53E+01	9,64E+02			
Bi-206	6,24E+00	8,42E+02			
Bi-207	11505,5	1,83E+02			

обнаруживались только долгоживущие изотопы. Тем не менее, измерения, которые можно считать низкой оценкой уровня активации, показали, что полная энергия, выделенная в пластине из монокристалла LSO долгоживущими изотопами, образованными в пластинах W и Pb составила 5,92 ГэВ/с и 12,14 ГэВ/с, соответственно. При пересчете времени на конец процесса облучения протонами полная энергия, выделяющаяся в кристаллической пластине LSO между двумя металлическими пластинами, составляет 86,8 ГэВ/с для W и 93 ГэВ/с для Pb.

Учет короткоживущих изотопов осуществлялся для пластины монокристалла, расположенной между двумя пластинами Pb. Концентрации короткоживущих изотопов в Pb оценивались с помощью отношения концентрации накопленных изотопов к концентрации ^{121}Te – наиболее активного изотопа, наработанного в процессе облучения. Использовалось сечение процесса образования радиоизотопов, полученное в [80]. Анализ проведен с учетом 50 самых активных изотопов из порядка 800. Эти 50 изотопов дают около 50% активности всех образованных изотопов. Полная энергия, выделившаяся в кристаллической пластине LSO коротко- и долгоживущими изотопами, образованными в пластинах Pb, составила 755 ГэВ/с, т.е., в 63 раза больше, чем энергия, выделившаяся только вследствие долгоживущих радиоизотопов. Энергия, выделившаяся в пластине YSO оказалась в 3 раза меньше – 257 ГэВ/с. Поэтому пластинки кристаллов LSO и YSO должны демонстрировать поток фотонов на уровне 12 и 4 ГГц/см³ вследствие возбуждения кристалла излучением металлических пластин, облученных протонами. Видно, образование радиоизотопов в пластинах тяжелых металлов, используемых для структуры детектирующих блоков типа «шашлык», представляется фактором ограничивающим возможности применения модулей детектора такого типа в условиях мощного потока адронов.

Таким образом, фон фотонов, образуемый в сцинтилляторе за счет поглощения ионизирующего излучения от конструкционных материалов, особенно тяжелых металлов, может значительно

превосходить фон, обусловленный радиоизотопами, образованными в сцинтилляторах. Следовательно, сочетание в детекторных модулях тяжелых металлов и сцинтилляторов с высоким выходом приведет к неизбежному появлению фона фотонов при эксплуатации таких детекторов в поле ионизирующего излучения с мощной адронной компонентой. Помимо существенной фоновой нагрузки на фотоприемники, существование интенсивного фона фотонов существенно ухудшает временное разрешение таких детекторов. Как и в предыдущем случае, минимизация фона фотонов предполагает использование легких материалов конструкций в сочетании с легкими сцинтилляционными кристаллами с малым выходом сцинтилляций.

12 Заключение.

Сказанное выше позволяет сделать выводы о возможности использования сцинтилляционных кристаллов в детекторах ионизирующего излучения при сильных радиационных нагрузках. По-видимому, электромагнитная компонента ионизирующего излучения не является ограничивающим фактором для использования неорганических сцинтилляционных материалов в экспериментальных установках. Даже при длительном облучении в условиях больших мощностей доз γ -излучения, в кристалле может происходить преобразование дефектов за счет диффузии, вызываемой излучением, однако такие изменения не приводят к увеличению концентрации дефектов, а только к их преобразованию. Такие изменения могут быть учтены при мониторинговании спектров пропускания кристаллов, как это сделано в Коллаборации CMS [96].

Высокоэнергетические протоны приводят к наработке дефектов и радиоизотопов в сцинтилляционных материалах, тем самым формируя ограничения по их использованию. В Таблице 3 дано сравнение различных эффектов, индуцируемых в кристаллах высокоэнергетическими протонами в различных сцинтилляторах.

Таблица 3. Ожидаемый вклад различных эффектов повреждения в ухудшение свойств сцинтилляционного материала при эксплуатации в условиях высокой мощности дозы облучения с сильной адронной компонентой.

Сцинтилляционный материал	Средний атомный номер	Свето-выход	Ожидаемые эффекты повреждения		
			Повреждение оптического пропускания	Фосфоресценция	Фон фотонов вследствие образованных радионуклидов
Кросс-люминоцентный	Низкий	Низкий	Сильное	Слабая	Низкий
	Средний	Низкий	Сильное	Слабая	Низкий
	Высокий	Низкий	Сильное	Слабая	Низкий
Легированный	Низкий	Средний	Умеренное	Слабая	Низкий
		Высокий	Умеренное	Сильная	Умеренный
		Низкий	Умеренное	Слабая	Умеренный
	Средний	Средний	Умеренное	Умеренная	Умеренный
		Высокий	Умеренное	Сильная	Высокий
		Низкий	Сильное	Слабая	Умеренный
Само-активированный	Высокий	Средний	Сильное	Умеренная	Высокий
		Высокий	Сильное	Сильная	Высокий
		Низкий	Умеренное	Слабая	Низкий
	Низкий	Средний	Умеренное	Слабая	Низкий
		Высокий	Умеренное	Умеренная	Умеренный
		Низкий	Умеренное	Слабая	Низкий
Средний	Средний	Умеренное	Умеренная	Умеренный	
	Высокий	Умеренное	Сильная	Умеренный	
	Низкий	Сильное	Слабая	Умеренный	
	Средний	Сильное	Умеренная	Высокий	

Здесь использована классификация сцинтилляционных материалов, предложенная в [22].

Очевидно, что кросс-люминесцентные материалы, имеют серьезное ограничение для использования в рассматриваемых условиях в силу сильного перекрыwania полос люминесценции и фундаментального поглощения в кристаллах. Несмотря на то, что в кристаллах, вследствие малости выхода кросс-люминесценции, не будут существенными фосфоресценция и фон фотонов от радиоизотопов, наработка дефектов в них приведет к быстрому снижению выхода сцинтилляций. В некоторых кросс-люминесцентных материалах, например в BaF_2 , наряду с кросс-люминесценцией, наблюдается относительно медленная рекомбинационная люминесценция, которая может усиливать эффекты фосфоресценции и свечения материала вследствие излучения радиоизотопов.

Только относительно легкие, содержащие атомы с малыми атомными номерами, активированные материалы с малым выходом сцинтилляций имеют удовлетворительную комбинацию параметров для эксплуатации в рассматриваемом радиационном окружении. Идеальным материалом мог бы стать активированный кристаллический кварц SiO_2 . Вместе с тем, количество активаторов, которые могут изовалентно заменять ионы кремния в решетке, ограничено ионами группы железа, способными локализоваться в тетраэдрической координации. Такие ионы могут быть ответственны за медленные сцинтилляции с временами высвечивания в микросекундном диапазоне [24]. Попытка внедрения редкоземельных ионов в кварц требует разрыхления решетки кварца, например ионами гафния. Внедрение даже нескольких атомарных процентов ионов гафния неизбежно ведет к потере радиационной стойкости материала, даже при облучении γ -квантами.

Еще один подходящий материал – монокристалл Al_2O_3 . Сапфир, в отличие от кварца, является сцинтилляционным материалом [24]. Сцинтилляция сапфира обусловлена люминесценцией автолокализованных экситонов и рекомбинацией автолокализованных дырок. Таким образом, параметры этой люминесценции зависят от

мощности дозы. Можно также использовать легирование ионами группы железа с небольшим содержанием ионов редкоземельных элементов [97]. Легирование редкоземельными элементами активно изучается с точки зрения применения в интегральной оптике, однако, технология получения высококачественного $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ пока отсутствует. Для указанных целей могут также подойти другие простые оксиды типа ZnO , Sc_2O_3 , ZrO_2 и др. Однако, технология получения объемных кристаллов высокого качества на основе оксидов пока не разработана.

Тяжелые самоактивированные материалы, ранее активно разрабатывавшиеся для электромагнитной калориметрии в физике высоких энергий, являются наиболее уязвимыми по совокупности эффектов повреждения высокоэнергетическими протонами. Интегральный поток порядка $5 \cdot 10^{13}$ частиц/см², по-видимому, является предельным для использования таких кристаллов, как PWO, в гомогенных калориметрах. Кристаллы BGO и BSO имеют несколько больший запас прочности, вследствие большого сдвига Стокса люминесценции, однако, также, как и черенковский радиатор с PbF_2 , демонстрируют быстро прогрессирующее с флуенсом сокращение полосы оптического пропускания за счет индуцированного поглощения вблизи края фундаментального поглощения. Таким образом, происходит сокращение оптического окна для черенковского света, что делает эти кристаллы малоприспособными для калориметрии с одновременным считыванием сцинтилляций и Черенковского излучения [98] в интенсивных полях ионизирующего излучения с сильной адронной компонентой.

Легкие и средне тяжелые самоактивированные материалы, напротив, имеют весьма благоприятное сочетание эффектов повреждения. Самым исследованным из этой группы материалов является CeF_3 , который к настоящему времени показал наименьшее повреждение оптического пропускания под действием протонов с энергией 24 ГэВ среди исследованных кристаллов [12]. Малость эффектов радиационного повреждения кристалла CeF_3 при взаимодействии с высокоэнергетическими протонами достаточно

легко объяснить, если принять во внимание особенность структуры электронных состояний в кристалле вблизи зоны проводимости: 5d орбитали ионов Ce^{3+} , как видно из спектров оптического пропускания в кристаллах микронной толщины [99], образуют в кристалле ряд узких субзон, отделенных от основной части зоны проводимости энергетическим зазором более 2 эВ. Большинство центров окраски, которые возникают на основе анионной вакансии в позиции фтора, имеют стационарные состояния именно в этом зазоре. По этой причине наведенное поглощение в полосе сцинтилляций ионов Ce^{3+} слабо зависит от накопления дефектов, а центры окраски быстро отдают электроны ионам Ce^{3+} , предотвращая фосфоресценцию в кристаллах. Поскольку выход сцинтилляций в кристалле невысок, менее 3000 ф/МэВ, то следует ожидать значительно меньшего фона фотонов от возбуждения радиоизотопами, чем, например, в $\text{LSO}:\text{Ce}$. CeF_3 не единственный самоактивированный материал на основе церия. Среди многообразия соединений на основе церия можно подыскать двух-, трех- катионный кристаллический материал, легче CeF_3 , возможно имеющий больший выход сцинтилляций и более технологичный.

Соединения на основе Gd не являются самоактивированными сцинтилляторами и используются как активированные ионами Ce^{3+} . Более того ионы Gd имеют большое сечение захвата термальных и эпитептермальных нейтронов, что делает их использование в экспериментальных исследованиях в физике высоких энергий проблематичным. Однако, они имеют особенность, схожую с самоактивированными кристаллами на основе Ce^{3+} . Дело в том, что ионы Gd^{3+} образуют субзоны с помощью более низких возбужденных 4f-состояний $\{^6I_J, ^6P_J, J = 7/2\}\text{Gd}^{3+}$ с энергией около 4 эВ от верха валентной зоны [100]. Эта энергия слабо зависит от структуры кристалла. Для всех кристаллов на основе Gd^{3+} запрещенная зона между этими субзонами и нижней частью зоны проводимости составляет 2–3 эВ. Таким образом, следует ожидать что кристаллы на основе Gd^{3+} будут также демонстрировать приемлемое наведенное поглощение в полосе сцинтилляций при облучении высокоэнер-

гетическими протонами. Такое свойство кристаллов $Gd_2SiO_5:Ce$ было подтверждено нами после их облучения 24 ГэВ протонами с флюенсом $3 \cdot 10^{13}$ ч/см².

Анализ показывает, что в дальнейших экспериментах на коллайдере с высокой светимостью компактные гомогенные калориметры, особенно работающие в части детектора возле пучка частиц, уступят место детекторным модулям со встроенными легкими сцинтилляционными элементами небольшого размера. Такие структуры значительно уменьшат зависимость светосбора от образования дефектов в кристаллах и ослабят эффекты, связанные с фосфоресценцией и возбуждением радиолуминесценции изотопами, образованными в сцинтилляционных элементах и близлежащих конструкционных элементах.

13 Благодарности.

Автор выражает благодарность своим коллегам CMS Collaboration, ЦЕРН CERN и PANDA Collaboration, FAIR (GSI), а особенно Т. Кампореси, за то, что он инициировал изучение вопроса о границах применимости неорганических сцинтилляционных материалов в условиях интенсивного облучения; Е.Аффри А. Федорову, Р. Новотному за многие годы совместных исследований радиационного повреждения неорганических сцинтилляционных материалов; В. Дорменеву, В. Мечинскому, Р. Лекоку, М. Луччини, Ф. Неси-Тедалди за плодотворные совместные исследования и полезные обсуждения, А. Синьговскому, М. Гласеру, А. Мачарду, В. Панову, Р.Зуевскому, и А. Борисевичу за помощь в проведении измерений.

Литература

1. R.M. Brown, D.J.A. Cockerill, Electromagnetic calorimetry // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 666(2012), PP. 47–79.
2. The CERN Large Hadron Collider: Accelerator and Experiments, Vol. 1–2, CERN, Geneva, 2009.

3. FAIR - Baseline Technical Report, Vol.1, Sept. 2006.
4. International Linear Collider Technical Design Report, Tokyo, Geneva, Chicago – 12 June 2013.
5. CMS Collaboration, Search for the standard model Higgs boson decaying into two photons in pp collisions at $\sqrt{s} = 7$ TeV // Phys. Lett. B, Vol. 710 (2012), PP. 403–425.
6. Towards a Roadmap for the Upgrade of the CERN&GSI Accelerator Complexes, Proceedings of the LHC LUMI 2006 Workshop, Valencia, Spain, 16–20 October 2006.
7. M.Huhtinen, P.Lecomte, D. Luckey, F. Nessi-Tedaldi, F. Pauss, High-energy proton induced damage in PbWO_4 calorimeter crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 545 (2005), PP. 63–87.
8. P. Lecomte, D. Luckey, F. Nessi-Tedaldi, F. Pauss, High-energy proton induced damage study of scintillation light output from PbWO_4 calorimeter crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 564 (2006), PP. 164–168.
9. P. Lecomte, D. Luckey, F. Nessi-Tedaldi, F. Pauss, D. Renker, Comparison between high-energy proton and charged pion induced damage in PbWO_4 calorimeter crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 587 (2008), PP. 266–271.
10. G. Dissertori, P. Lecomte, D. Luckey, F. Nessi-Tedaldi, F. Pauss, Th. Otto, S. Roesler, Ch. Urscheler, A study of high-energy proton induced damage in cerium fluoride in comparison with measurements in lead tungstate calorimeter crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 622 (2010), PP. 41–48.
11. G. Dissertori, D. Luckey, F. Nessi-Tedaldi, F. Pauss, R. Wallny, R. Spikings, R. Van der Lelij, G. Arnau Izquierdo et al., A visualization of the damage in Lead Tungstate calorimeter crystals after exposure to high-energy hadrons // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 684 (2012), PP. 57–62.
12. G. Dissertori, D. Luckey, M. Glaser, F. Nessi-Tedaldi, F. Pauss, R. Wallny, IEEE Nuclear Science Symposium 2011, Knowville, USA, NP5.S–228.
13. A.E. Borisevitch, V.I. Dormenev, M.V. Korjik et al., Stimulation of Radiation Damage Recovery of Lead Tungstate Scintillation Crystals Operating in a High Dose-Rate Radiation Environment // IEEE Trans. on Nuc. Sci. Vol. 60(2013), PP. 1368 - 1372

14. E. Auffray, Experimental Study of the Lead Tungstate Scintillator Proton-Induced Damage and Recovery // Proceedings International Conference “Inorganic Scintillators and Their Applications”, SCINNT 2011, Giessen, Germany, 11–16 September 2011.
15. E. Auffray, A. Barysevich, A. Fedorov, M. Korjik, M. Koschan, M. Lucchini, V. Mechinski, C. L. Melcher, A. Voitovich, Radiation damage of LSO crystals under γ - and 24 GeV protons irradiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 721(2013), PP. 76–82.
16. A. Barysevich, M. Korjik, A. Singovski et al., Radiation damage of heavy crystalline detector materials by 24 GeV protons // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 701(2013), PP. 231–234.
17. M. Korzhik, A. Barusevich, V. Dormenev, V. Mechinski, O. Missevitch, A. Fedorov, On the radiation hardness of the optical properties of scintillation crystals under high energy protons // Proceedings of the National academy of sciences of Belarus, Vol. 54 (2010), PP. 53–57 (In Russian).
18. V. Dormenev, M. Korjik, T. Kuske, V. Mechinski, R. W. Novotny, Comparison of radiation damage effects in PWO crystals under 150 MeV and 24 GeV high fluence proton irradiation // Proceedings International Conference “Inorganic Scintillators and Their Applications”, SCINT 2013, Shanghai, China, 15–19 April 2013.
19. J. Cugnon, Cascade models and particle production: A comparison // Particle Production in Highly Excited Matter, Vol. 303 (1993), PP. 271–293.
20. V. P. Eismont., A. I. Obukhov, A. V. Prokofiev, A. N. Smirnov, An Experimental Database on Proton-Induced Fission Cross-Sections of Tantalum, Tungsten, Lead, Bismuth, Thorium and Uranium // Proceedings of 2nd International Conference on Accelerator-Driven Transmutation Technology and Applications, Kalmar, Sweden (1996), PP. 592–598.
21. R.-Y. Zhu, Handbook of Particle Detection and Imaging // Springer, 2012, PP. 535–555.
22. P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, C. Pedrini, Inorganic Scintillators for Detector Systems // Springer, 2006.
23. V. A. J. Van Lint, The physics of radiation damage in particle detection // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 253 (1987), PP. 453–459.
24. M. Korzhik, Physics of scintillators on a base of oxide single crystals, Minsk, BSU, 2003 (in Russian).

25. A.Vasiliev, Relaxation of hot electronic excitations in scintillators:account for scattering, track effects, complicated electronic structure //Proceedings of the 5th International Conference “Inorganic Scintillators and Their Applications”, SCINT99. Moscow State University, Moscow, 2000, PP. 43–52.
26. A. Khruchinski, M. Korzhik, P.Lecoq, The phenomenon of scintillation in solids //Nucl.Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 486(2002), PP. 381–384.
27. Tungstate Crystals //Proceedings of International Workshop on Tungstate Crystals. Rome, Italy, 12–14 Oct., 1998.
28. N. F. Mott, R. W. Gurney, Electronic Process in Ionic Crystals, Oxford, 1948.
29. M.V.Fok, An introducing in the luminescence kinetics of crystallophosphors, Moscow, 1964(in Russian).
30. B.S.Barashenkov, V.D.Toneev, An interaction of high energy particles and nuclei with nuclei, Moscow, 1972 (In Russian).
31. V.G.Nedoresov, Yu.N.Ranyk, Photofission of nuclei above the giant resonance, Kharkov, 1989.
32. M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii et al., Radiation hardness of doped $PbWO_4$ //Proceedings of the 5th International Conference “Inorganic Scintillators and Their Applications”, SCINT99. Moscow State University, Moscow, 2000, PP. 137–146.
33. A. Annenkov, M.Korzhik, P.Lecoq, Lead tungstate scintillation material // Nucl.Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 490(2002), PP. 30–50.
34. A. V. Gektin, V. Ya. Serebryunny, N. V. Shiran, Color centers accumulation model for ionic crystals // Ukrainian Journal of Physics, Vol. 33(1988), PP. 590–592(in Russian).
35. F. Aquilo-Lopez, F. Jaque, Unified model for all stages of F-coloring of NaCl //J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34(1973), PP. 1949–1960.
36. A. E. Hughes, S. C. Jain, Metal Colloids in Ionic Crystals //Adv. Phys., Vol. 28(1979), PP. 717–828.
37. A. E. Hughes, Colloid Formation in irradiated insulators //Radiat. Eff., Vol. 74(1983), PP. 57–76.
38. A.N.Annenkov, E.Auffray, A.E.Borisevich, G.Yu.Drobychev, A.A.Fedorov, A.Inyakin, M.V.Korzhik, A.R.Lopatik, P.Lecoq, J.-P.Mendiburu, P.Nedelec, J.P.Peigneux, P. Rebecchi, D.Sillou, On the mechanism of radiation damage in lead tungstate crystal optical transmission //Physica Status Solidi A Appl. Res., Vol. 191(2002), PP. 277–290.

39. F. A. Kröger, The chemistry of imperfect crystals, Netherlands, Amsterdam, 1964.
40. M.P.Gilevich, I.I.Pokrovsky, Solid State Chemistry, Minsk, 1985 (In Russian).
41. C. D'Ambrosio et al., Low dose rate irradiation set-up for scintillating crystals //Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 388 (1997), PP. 119–126.
42. M. Korjik, A. Khrutchinsky, O. Missevitch et al., On the response Linearity of Scintillation Detectors in Irradiation Environment // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 523 (2004), PP. 271–274.
43. S.E.Derenzo, M.J.Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K.Klintenberg // The quest for the ideal inorganic scintillator, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 505(2003), PP.111–117
44. R.-Y. Zhu, D.-A. Ma, H. Newman, Barium fluoride crystals for future hadron colliders // Proceedings of Scintillator and Phosphor Materials Symposium, Vol.348(1994), PP.91–98.
45. P. Lecoq, Progress on scintillator research by the Crystal Clear Collaboration // Proceedings of Scintillator and Phosphor Materials Symposium, Vol.348(1994), PP. 51–64.
46. The CMS Electromagnetic Calorimeter Group, Radiation hardness qualification of PbWO₄ scintillation crystals for the CMS Electromagnetic Calorimeter // CMS NOTE 2009/016,September, 2009.
47. Technical Design Report for PANDA Electromagnetic Calorimeter (EMC), GSI, Darmstadt, Germany, 2008.
48. BELLE Collaboration, Technical Design Report, KEK Report 95–1, 1995.
49. M. Kobayashi, Radiation Hardness of UndopedCsI Crystals Against High Energy Protons // KEK preprint series, Vol .92, National Laboratory for High Energy Physics, 1992.
50. K. Kazui, Study of the Radiation Hardness of CsI(Tl) Crystals for the Belle Detector // KEK preprint series, Vol .97, National Laboratory for High Energy Physics, 1997.
51. BaBar Collaboration, Technical Design Report, SLAC-R–95–457, 1995.
52. B.Grinyov, V.Ryzhikov, J. K. Kim, M. Jae, Scintillator Crystals, Radiation Detectors & Instruments On Their Base, Ukraine, Kharkiv, 2004.

53. B.Grinyov, M.Globus, J. K. Kim, *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications*, Ukraine, Kharkiv, 2005.
54. K.-Th. Wilke, *Kristallzüchtung*, Berlin, 1973.
55. A.A. Fedorov, V.B. Pavlenko, M.V. Korzhik et al., Stability of scintillation light yield under small radiation doses // *Radiat. Meas.*, Vol. 26 (1996), PP. 215–219.
56. M.V. Korzhik, V.B. Pavlenko, T.N. Timoshchenko, V.A. Kachanov, A.V. Singovskii, A.N. Annenkov, V.A. Ligun, I.M. Solskii, J.-P. Peigneux, Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in $PbWO_4$ single crystals // *Physica Status Solidi A Appl. Res.*, Vol. 154 (1996), PP. 779–788.
57. M.Kobayashi, K.Harada, Y.Hirose, M.Ishii, I.Yamaga, Large size bismuth silicate ($Bi_4Si_3O_{12}$) scintillating crystals of good quality // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 400(1997), PP. 392–400.
58. The L3 Collaboration, The L3 BGO electromagnetic calorimeter // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 265 (1988), PP. 252–257.
59. E. Auffray, S. Baccaro, T. Beckers, Y. Benhammou, A.N. Belsky, B. Borgia, D. Boutet, R. Chipaux, I. Dafinei, F. de Notaristefani, P. Depasse, C. Dujardin, H. El Mamouni, J.L. Faure, J. Fay, M. Goyot, S.K. Gupta, A. Gurtu, H. Hillemanns, B. Ille, et al., Extensive studies on CeF_3 crystals, a good candidate for electromagnetic calorimetry at future accelerators // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 383(1996), PP. 367–390.
60. M.V.Korzhik, A general approach to increasing the radiation hardness of complex structure oxide scintillation crystals // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 500(2003), PP. 116–120.
61. A. Annenkov, E. Auffray, M. Korzhik, P. Lecoq, J.-P. Peigneux et. al., On the origin of the transmission damage in lead tungstate crystals under irradiation // *Physica Status Solidi A Appl. Res.*, Vol. 170 (1998), PP. 47–62.
62. E. Auffray, P. Lecoq, M. Korzhik, A. Annenkov, O. Jarolimek, M. Nikl, S. Baccaro, A.Cecilia, M. Diemoz, Improvement of several properties of lead tungstate crystals with different doping ions // *CMS NOTE 97/54*, CERN, Geneva, 1997.
63. M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishi, Y. Yazava, K. Hara, M. Tanaka, M. Nikl, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, I. Dafinei, Improvement in radiation hardness of $PbWO_4$ scintillating crystals by La-doping // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 404 (1998), PP. 149–156.

64. S. A. Smirnova, M. V. Korzhik, Inorganic scintillators and their applications, Eds. P. Dorenbos, and Carel W.E. van Eijk, Delft University Press, 1995 PP. 495–499
65. V. G. Baryshevsky, B. I. Minkov, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, M. V. Korzhik et al., Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped YAlO₃ single crystals // *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 5 (1993), PP. 7893–7902.
66. M. Nikl, E. Mihokova, V. Laguta, J. Pejchal, S. Baccaro, A. Vedda, Radiation damage processes in complex-oxide scintillators // *Proceedings of SPIE*, Vol. 6586 (2007).
67. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos, C. L. Melcher, Afterglow and thermoluminescence properties of Lu₂SiO₅:Ce scintillation crystals // *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 6 (1994), PP. 4167–4180.
68. K. Yang, C. L. Melcher, P. D. Rack, L. A. Eriksson, Effects of calcium codoping on Charge traps in LSO:Ce crystals // *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 56 (2009), PP. 2960–2965.
69. M. Kobayashi, M. Ishii, C. L. Melcher, Radiation damage of a cerium-doped lutetium oxyorthosilicate single crystal // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 335 (1993), PP. 509–512.
70. M. Kobayashi, M. Ishii, C. L. Melcher, Radiation Hardness Of LSO:Ce // Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 1993 IEEE Conference Record, PP. 151–155.
71. P. Kozma, P. Kozma Jr., Radiation sensitivity of GSO and LSO scintillation detectors // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 539 (2005), PP. 132–136.
72. S. Blahuta, A. Bessiere, B. Viana, V. Ouspenski, E. Mattman, J. Lejay, D. Gourier, Defects identification and effects of annealing on Lu₂(1-x)Y_{2x}SiO₅(LYSO) single crystals for scintillation application, // *Materials*, Vol. 4 (2011), PP. 1224–1237.
73. R. Mao, L. Zhang, R.-Y. Zhu, Crystals for the HHCAL Detector Concept // *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 59 (2012), PP. 2229–2236.
74. R. Mao, L. Zhang, R.-Y. Zhu, LSO/LYSO Crystals for Future HEP Experiments // *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 293 (2011), PP. 012004.
75. R.-Y. Zhu, On optical bleaching of barium fluoride crystals // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 332 (1993), PP. 113–120.

76. V. Dormenev et al., Stimulated recovery of the optical transmission of PbWO_4 scintillation crystals for electromagnetic calorimeter after radiation damage // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol.623 (2010), PP. 1082–1085.
77. M. Kobayashi et al., Radiation damage of BGO crystals due to low energy γ rays, high energy protons and fast neutrons // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Vol. 206 (1983), PP. 107–117.
78. M. Kobayashi et al., Radiation hardness of undoped CsI crystals against high energy protons // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol.328 (1993), PP. 501–505.
79. F. Nessi-Tedaldi, Crystals for high-energy calorimetry in extreme environments // Int. J. Mod. Phys. A, Vol. 20 (2005), PP. 3826–3829.
80. T. Enquist, W. Wlazole, P. Armbruster et al, Isotopic yields and kinetic energies of primary residues in 1 A GeV $^{208}\text{Pb}+\text{p}$ reactions // Nucl. Phys. A, Vol. 686 (2001), PP. 481–524.
81. W. Wade, J. Gonzales-Vidal, R. Glass, G. Seaborg, Spallation-Fission Competition in Heaviest Elements: Triton Production, UCRL3640, March 1955, P.1–14.
82. D. J. Morrissey, Systematics of momentum distributions from reactions with relativistic ions // Phys. Rev. C Nucl. Phys., Vol. 39 (1989), PP. 460–470.
83. M. Kobayashi, Private communication.
84. E. Auffray, M. Korjik, A. Singovski, Experimental Study of Lead Tungstate Scintillator Proton-Induced Damage and Recovery // IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 59 (2012), PP. 2219–2223.
85. Ph. Burachas, F. A. Danevich, A. Sh. Georgadze, H. V. Klapdor-Kleingrothaus, V. V. Kobaychev, B. N. Kropivyansky, V. N. Kuts, A. Muller, V. V. Muzalevsky, A. S. Nikolaiko, O. A. Ponkratenko, V. D. Ryzhikov, A. S. Sai, I. M. Solsky, V. I. Tretyak, Yu. G. Zdesenko, Large volume CdWO_4 crystal scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 369 (1996), PP. 164–168.
86. Y. Hofer, P. Leocmte, F. Nessi-Tedaldi, Afterglow measurements of lead tungstate crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol.433 (1999), PP. 630–636.
87. J.G. Rogers, C. J. Batty, Afterglow in LSO and its possible effect on energy resolution // IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 47 (2000), PP. 438–445.

88. A. Douraghy, D. L. Prout, R. W. Silverman, A. F. Chatziioannou, Evaluation of scintillator afterglow for use in a combined optical and PET imaging tomograph // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 569 (2006), PP. 557–562.
89. A. Vedda, M. Nikl, M. Fasoli, E. Mihokova, J. Pejchal, M. Dusek, G. Ren, C. R. Stanek, K. J. McClellan, D. D. Byler, Thermally stimulated tunneling in rare-earth-doped oxyorthosilicates // Phys. Rev. B Condens. Matter. Mater. Phys., Vol. 78 (2008), PP. 195123–1/195123–8.
90. E. Mihokova, K. Vavru, P. Horodysky, W. Chewpraditkul, V. Jary, M. Nikl, Thermally Stimulated Luminescence in Ce-Doped Yttrium Oxyorthosilicate // IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 59 (2012), PP. 2085–2088.
91. E. G. Yukihara, L. G. Jacobsohn, M. W. Blair, B. L. Bennett, S. C. Tornga, R. E. Muenchausen, Luminescence properties of Ce-doped oxyorthosilicate nanophosphors and single crystals // J. Lumin., Vol. 130 (2010), 2309–2316.
92. T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, F. Pellé, Delayed luminescence of Ce^{3+} doped Y_2SiO_5 // Opt. Mater. (Amst.), Vol. 26 (2004), PP. 107–112.
93. M. Lucchini, E. Auffray, A. Fedorov, M. Korjik, V. Mechinski, N. Naumenko, A. Voitovich // Proceedings International Conference “Inorganic Scintillators and Their Applications”, SCINT 2013, Shanghai, China, 15–19 April 2013.
94. E. Auffray, A. Fedorov, M. Korjik, M. Lucchini, V. Mechinski, N. Naumenko, A. Voitovich, Radiation damage of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ and $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ scintillation crystals under gamma and high energy proton irradiation // IEEE Trans. Nucl. Sci., In press in 2013.
95. E. Auffray, A. Fedorov, M. Korjik, D. Kozlov, M. Lucchini, V. Mechinski, The impact of proton induced radioactivity on the $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ scintillation detectors // Approved for oral presentation at Nucl. Sci. Sump. and Med. Imag. Conf., Seoul, Korea, 27 Oct. 2013.
96. L. Zhang, A Diode-Pumped Solid State Blue Laser for Monitoring the CMS Lead Tungstate Crystal Calorimeter at the LHC // J. Phys. Conf. Ser., Vol. 404 (2012), PP. 012042.
97. N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen, Radiation effects in pure and doped Al_2O_3 crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Vol. 141 (1998), PP. 343–346.

98. N. Akchurin, F. Bedeschi, A. Cardini, M. Cascella et al., A comparison of BGO and BSO crystals used in the dual-readout mode // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 640 (2011), PP. 91–98.
99. C. Dujardin et al., Spectroscopic properties of CeF_3 and $\text{LuF}_3:\text{Ce}^{3+}$ thin films grown by molecular beam epitaxy // Opt. Mater. (Amst.), Vol. 16 (2001), PP. 69–76.
100. V. G. Baryshevsky, D. M. Kondratiev, M. V. Korzhik et al., Mechanism of scintillations in cerium-doped gadolinium orthosilicate $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ crystals // J. Lumin., Vol. 60–61 (1994), PP. 956–959.