

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Czech Technical University in Prague
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering

Ing. Petr Průša, Ph.D.

Granátové scintilátory a jejich charakterizace metodou
amplitudové spektrometrie

Garnet scintillators and their Characterization by
amplitude spectrometry method

Summary

In the last decade, scintillation properties of garnet scintillators were significantly improved. Two different approaches have been adopted. In both cases, a reduction of slow scintillation component intensity and an increase of light yield have been observed. The first approach is so-called “band-gap engineering,” which resulted in commercially available material $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. So-called “defect engineering” has been exploited Mg and Ca co-doping. Such an improvement would be impossible without a thorough characterization of studied materials and detailed understanding of the scintillation mechanism in garnets.

An abundant set of characterization methods is used for the research and development of scintillator. Among them, the amplitude spectrometry plays an important role. Most often, it is used for a scintillator material quality evaluation by the measurement of light yield, response proportionality and the energy resolution. Nevertheless, this lecture demonstrates that the amplitude spectrometry is able to provide an insight into a kinetics of scintillation response as well.

The special case of thin film samples demonstrates that the interpretation of amplitude spectrometry is not always simple and straightforward. Sometimes, several approaches and models must be combined in order to understand the data. In the thin film case, the knowledge of ionizing radiation interaction, scintillation spectra of both film and substrate, and their scintillation decay kinetics proved to necessary for the light yield values determination. Thanks to the ability to characterize even thin film samples, valuable data have been obtained. These data partially contributed to the success in the garnet scintillator improvement mentioned in the beginning of this summary.

Souhrn

V posledním desetiletí došlo k významnému zlepšení scintilačních vlastností granátových scintilátorů. Dvěma různými způsoby se dospělo k potlačení pomalých složek scintilační odezvy a zvýšení světelného výtěžku. Prvním z nich je tzv. „band-gap engineering“, který vedl k nyní již komerčně používanému materiálu $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Takzvaný „defect engineering“ ke zlepšení scintilačních vlastností využil kodopování granátů ionty Mg a Ca. Toto zlepšení by nebylo možné bez důkladné charakterizace studovaných materiálů a detailního pochopení scintilačního procesu v nich.

Ke studiu scintilačních materiálů se používá celá řada charakterizačních metod, mezi nimiž zaujímá důležité místo amplitudová spektrometrie. Jejím nejčastějším úkolem je posouzení kvality scintilačního materiálu skrze změření světelného výtěžku, proporcionality odezvy a energetické rozlišovací schopnosti. Tato přednáška nicméně ukazuje, že poskytuje určitou výpověď i o kinetice scintilační odezvy.

Na případě vzorků tenkých filmů bude ukázáno, jak je pro úspěšnou interpretaci naměřeného amplitudového spektra nezbytné sloučit řadu přístupů a znalostí. V tomto případě jde o znalost interakce částic ionizujícího záření, znalost emisního spektra různých částí vzorku i kinetiky jejich scintilační odezvy. Díky schopnosti provádět charakterizaci i tenkých vzorků, byla získána data, která též částečně přispěla ke zlepšení vlastností scintilačních materiálů na bázi granátů.

Klíčová slova

Granátový scintilátor, Ce^{3+} , amplitudová spektrometrie, světelný výtěžek, energetická rozlišovací schopnost, epitaxní filmy

Keywords

Garnet scintillators, Ce^{3+} , amplitude spectrometry, light yield, energy resolution, epitaxial films

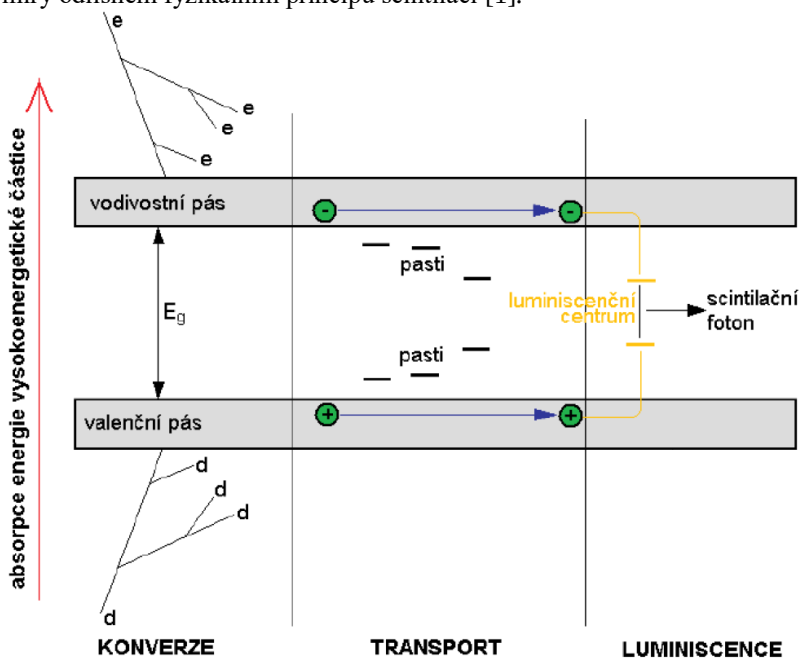
Obsah

1. Úvod do scintilátorů.....	6
2. Vybrané parametry scintilátorů.....	8
3. Granátové scintilátory.....	11
4. Amplitudová spektrometrie.....	13
5. Charakterizace granátů pomocí amplitudové spektrometrie.....	14
6. Závěr	20
Literatura	22
Ing. Petr Průša, Ph.D. – Odborný životopis	24

1. Úvod do scintilátorů

K detekci ionizujícího záření se užívá celá řada detekčních principů a na nich založených detektorů. K nejvýznamnějším druhům patří ionizační komory, proporcionální detektory, detektory Geiger-Müllerovy, Čerenkovovy, polovodičové a zde probírané detektory scintilační [1].

Tyto detektory jsou založeny na jevu zvaném scintilace, tj. druhu luminiscence, která je vybuzena částicí ionizujícího záření, jež interagovala v materiálu, jenž scintilace vykazuje. Scintilující materiál nazýváme scintilátor. Scintilátory se obvykle dělí do dvou rozsáhlých skupin, totiž na scintilátory organické a scintilátory anorganické. Důvod spočívá v do určité míry odlišném fyzikálním principu scintilací [1].



Obr. 1 - Schéma scintilačního procesu v anorganických scintilátorech. E_g – šířka zakázaného pásu, e – elektron, d – díra. Upraveno z [2].

Při interakci předává jediná částice ionizujícího záření scintilátoru energii, typicky v rozsahu asi desítek keV až několik GeV. Nižší energie v praxi odpovídá např. tzv. skiaskopii s pomocí detektorů s plochým panelem, které

již před nějakou dobou v nemocnicích nahradily fotografický film při rentgenovém snímání. S částicemi s energiemi v řádu GeV se setkáváme především ve fyzice vysokých energií, provozovaných např. na urychlovačích v CERN. Scintilační detektory však nacházejí uplatnění i v řadě dalších aplikací, např. výpočetní tomografii (CT – Computed Tomography), pozitronové emisní tomografii (PET), jednofotonové emisní výpočetní tomografii (SPECT – Single Photon Emission Computed Tomography) [3], pátrání po temné hmotě [4], monitorování radiační situace, monitorování technologie v jaderných elektrárnách, detekci neutrin [5] či částic záření, jehož emise doprovází celou řadu jevů (např. blesk) [6].

Energie, kterou částice ionizujícího záření scintilátoru předá, se z větší části přemění v teplo. Z hlediska detekce se jedná o ztrátový proces, do jisté míry redukovatelný, ale nevyhnutelný. Významná část energie, i několik málo desítek procent, se přemění v energii scintilačních fotonů, které patří do oblasti ultrafialového nebo viditelného záření. Jelikož energie jednoho scintilačního fotonu činí jednotky eV, jsou emitovány stovky, ba i statisíce fotonů [2].

Popis scintilačního mechanismu omezíme na tzv. extrinsickou luminiscenci v anorganických scintilátorech, viz Obr. 1 [2]. V důsledku interakce částice ionizujícího záření se uvolní vysokoenergetické elektrony a díry ve vnitřních pásech. Během fáze relaxace elektrony ztrácejí energii, přičemž vytvářejí další elektron-děrové páry. Hluboké díry se přesouvají do valenčního pásu, přičemž se též tvoří elektron-děrové páry. Na konci fáze relaxace jsou díry ve valenčním pásu a elektrony v pásu vodivostním, přičemž energie elektronů je nižší než $2E_g$, kde E_g je šířka zakázaného pásu [7].

V navazující fázi termalizace ztratí elektrony a díry přebytečnou energii, jež se přemění v teplo, a elektrony se přesunou na dno vodivostního pásu, zatímco díry na vrchol valenčního pásu [7].

V následující fázi migrace elektrony a díry difundují krystalem. V ideálním případě zářivě rekombinují v luminiscenčním centru, v posledním stadiu scintilačního procesu zvaném luminiscence. V horším případě rekombinují nezářivě, buď v luminiscenčním centru, nebo jinde. Mohou být rovněž zachyceny v tzv. pastech, což jsou lokalizované stavy uvnitř zakázaného pásu. Zachycení v pasti zastavuje pohyb nosiče náboje a tím brání jeho rekombinaci v luminiscenčním centru. Pouze dodání tepelné energie může nosič náboje z pasti uvolnit a „zachránit“ jej pro scintilační proces [2]. Střední doba setrvání nosiče náboje v pasti závisí na tzv. hloubce pasti a je vysoce variabilní. Pohybovat se může od ns do tisíců let [8]. V prvním případě je emise scintilačního fotonu jen nepatrně zpožděna, v tom druhém je nosič náboje

efektivně ztracen a k užitečnému signálu již nepřispěje. Doba setrvání v řádech jednotek a desítek μs vede k výraznému, téměř vždy nežádoucímu prodloužení dosvitu scintilátoru. Doby setrvání delší, ale nepřekračující dobu životnosti detektoru, mohou mít řadu negativních projevů, které nebudeme rozebírat.

2. Vybrané parametry scintilátorů

V této části pojednáme o některých parametrech scintilátorů, přičemž důraz bude kladen na parametry důležité pro (běžného) uživatele, parametry měřitelné pomocí níže popsané metody amplitudové spektrometrie a parametry úzce související.

2.1 Integrovaná scintilační účinnost

Integrovaná scintilační účinnost η_{SC} vyjadřuje množství scintilačních fotonů emitovaných na 1 MeV absorbované energie částice ionizujícího záření. Platí:

$$\eta_{\text{SC}} = \frac{SQ}{\beta E_g} \quad (\text{R-1})$$

kde S je kvantová účinnost transportu, Q kvantová účinnost luminiscenčního centra, E_g šířka zakázaného pásu a β fenomenologický parametr. Integrovaná scintilační účinnost η_{SC} závisí na lineární brzdě schopnosti částice (u nepřímo ionizujícího záření sekundární částice). η_{SC} se tedy podstatně liší dle druhu částice a částečně též dle její energie [9].

2.2 Fotoelektronový výtěžek

Integrovaná scintilační účinnost zahrnuje všechny scintilační fotony, bez ohledu na dobu uplynulou mezi interakcí a emisí. Pokud je významná část fotonů emitována s výrazným zpožděním za interakcí, η_{SC} přestává být veličinou vypovídající o praktické použitelnosti scintilátoru. Pro tyto účely je zaveden tzv. fotoelektronový výtěžek PhY (photoelectron yield), který lze nej přesněji definovat jako poměr velikosti měřeného signálu (typicky amplitudy pulzu) k velikosti signálu vyvolaného jedním fotoelektronem [1]. Takto definovaná veličina však již není vlastností samotného scintilátoru, ale celé měřicí aparatury, včetně jejího konkrétního nastavení.

2.3 Světelný výtěžek

Podělíme-li PhY kvantovou účinností fotokatody fotonásobiče pro dané emisní spektrum scintilátoru, získáme tzv. světelný výtěžek. LY již není závislý na fotonásobiči, stále však závisí na zpracování signálu. Velikost LY je přibližně rovna počtu emitovaných scintilačních fotonů, na slovo přibližně

ovšem klademe důraz. Např. tvrzení $LY = 40\,000\text{ f/MeV}$ (fotonů/MeV) musíme číst následovně: „Byl naměřen signál o takové amplitudě, kterou by vyvolal i současný dopad 40 000 fotonů na fotokatodu se stejným spektrem.“ Rozdíl (přesněji podíl) mezi LY a η_{sc} narůstá s tím, jak se prodlužuje dosvit scintilátoru.

Světelný výtěžek dosahuje u prakticky použitelných scintilátorů od několika set [10] až do téměř 100 000 f/MeV [11]. Pro prakticky všechny aplikace platí, že vyšší hodnota je lepší. V některých případech však vysoký výtěžek není nezbytností, např. ve fyzice vysokých energií.

2.4 Proporcionalita

Již jsme zmínili, že integrální scintilační účinnost η_{sc} a tedy i světelný výtěžek LY závisí na absorbované energii. Tuto vlastnost nazýváme neproporcionalitou odezvy. V praxi se vyjadřuje jako podíl světelného výtěžku měřeného při energii E_γ vztahený k výtěžku změřenému při energii 662 keV (^{137}Cs), tj. $100 \times LY(E_\gamma)/LY(662\text{ keV}) \%$.

V ideálním případě by LY byl na E_γ nezávislý, to však nikdy nenastává. Materiály se v neproporcionalitě mezi sebou liší, a to i výrazně. Co nejlepší proporcionalita je žádoucí sama o sobě, ale má význam i pro energetickou rozlišovací schopnost.

2.5 Energetická rozlišovací schopnost

Energetická rozlišovací schopnost se nejčastěji kvantifikuje jako tzv. FWHM (Full Width on Half Maximum), tj. plnou šířku píku úplné absorpce v polovině jeho maxima. Dle publikace [12] lze identifikovat několik nezávislých zdrojů jejího zhoršení:

$$(\Delta E/E)^2 = (\delta_{sc})^2 + (\delta_p)^2 + (\delta_{st})^2 + (\delta_n)^2 \quad (\text{R-2})$$

kde δ_{sc} je intrinsická rozlišovací schopnost krystalu, δ_p zohledňuje vliv transportu fotonů k fotodetektoru, δ_{st} je statistický rozptyl počtu nosičů informace z fotodetektoru a δ_n zastupuje příspěvek temného proudu/pulzů.

δ_{sc} závisí na proporcionalitě odezvy, čím je odezva proporcionalnější, tím je tento člen (R-2) nižší. Byly již učiněny úspěšné pokusy pomocí kodopování závislost LY na E_γ „narovnat“, a tím zlepšit rozlišovací schopnost [13].

Závislost rozlišovací schopnosti na fotoelektronovém výtěžku je známa podstatně delší dobu a vyjadřuje ji člen δ_{st} . Platí:

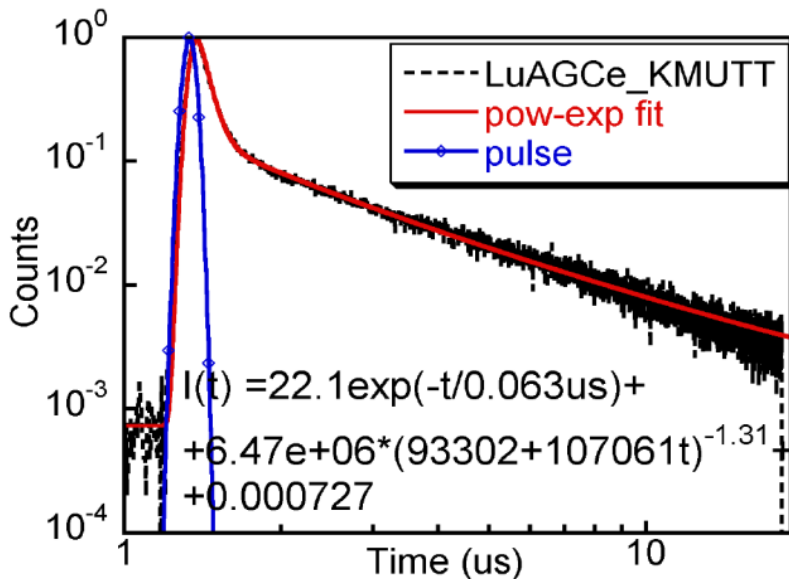
$$\delta_{st} = 2\sqrt{\ln 4} \times \sqrt{N} \times \sqrt{1 + \varepsilon} \quad (\text{R-2})$$

kde ε vyjadřuje rozptyl celkového zesílení fotonásobiče, jež u dnešních běžných fotonásobičů činí 0,1-0,2 a N je počet detekovaných fotoelektronů [1]. Je tedy zřejmé, že vyšší světelný výtěžek zlepšuje energetickou rozlišovací schopnost.

Energetická rozlišovací schopnost je jeden z klíčových parametrů pro velké množství aplikací, nejenom pro prostou spektrometrii. Např. zobrazovací metody SPECT a PET využívají spektrometrických vlastností scintilátorů.

2.6 Časový průběh scintilační odezvy

V případě přímého buzení do absorpčního pásu, tj. v případě fotoluminiscence, se běžně setkáváme s jednoexponenciálním dosvitem s dobou života excitovaného stavu τ , totožnou s tzv. dobou dosvitu.



Obr. 2 – Scintilační dosvit LuAG:Ce. Dlouhé složky odezvy jsou proloženy mocninnou funkcí [14].

Interakce ionizujícího záření vede k vybuzení odezvy se složitějším časovým průběhem. Excitační energie musí nejprve (jedno v jaké formě) domigrovat k luminiscenčním centrům, což může vést k pozorování exponenciálního nárůstu odezvy krátce po interakci. Je nicméně poměrně časté, že tento (obvykle) exponenciální nárůst probíhá tak rychle, že se jeví jako okamžitý. Na průběh scintilační odezvy mají zásadní vliv pasti, které vedou ke vzniku pomalejších složek odezvy, které obecně mohou mít i neexponenciální charakter, viz obr. 2 [14].

Na časovém průběhu odezvy závisí řada klíčových parametrů detekčního systému, např. koincidenční časová rozlišovací schopnost, zásadní pro PET,

afterglow (v podstatě podíl fotonů vyzářených v ms po skončení excitace), který musí být velmi nízký u CT, či maximální měřitelná četnost impulzů, důležitá pro, mimo jiné, zobrazování velmi rychlých jevů.

3. Granátové scintilátory

Granátové scintilátory mají kubickou krystalickou mřížku a obecnou strukturu $A_3B_2C_3O_{12}:RE$, kde A, B, C a RE jsou trojmocné ionty. A se nachází v dodekahedrální poloze, B oktahedrální a C tetraedrální [15]. Obvykle platí $B=C$, což vede k redukci vzorce na $A_3B_5O_{12}:RE$. Vzácná zemina RE (rare earth) plní v materiálu funkci dopantu, jenž vytváří luminiscenční centra, nejčastěji se jedná o Ce, používá se i Pr, vzácně pak Nd. RE v krystalu substituuje především ionty A. Tabulka 1 porovnává vlastnosti granátových scintilátorů s nejběžnějšími anorganickými scintilátory. Všechny granátové scintilátory mají vynikající mechanické vlastnosti a jsou vysoce chemicky stabilní. Dále pojednáme o Ce dopovaných granátech.

Scintilátor	Hustota [g/cm^3]	Z_{eff}	LY [f/keV]	Hygroskopický	Doba dosvitu [ns]	λ_{max} [nm]	Příklady aplikací
Nal:Tl	3,67	51	38	Ano	230	415	SPECT, letecká γ spektrometrie
CsI:Tl	4,51	54	65	Ne	680	540	Skiografie, γ spektrometrie v n- γ polích
BGO	7,13	75	8	Ne	300	480	Anticompotonovský spektrometr
LaBr ₃ :Ce	5,29	47	63	Ano	26	380	γ spektrometrie in-situ
LSO:Ce	7,40	66	25	Ne	47	420	PET
YAG:Ce	4,56	32	17	Ne	88	530	Elektronová mikroskopie
LuAG:Ce	6,73	63	~20	Ne	~60	515	Mikroradiografie
GGAG:Ce	~6,7	55	~50	Ne	88	535	γ spektrometrie - bezpilotní prostředky

Tabulka 1 – Základní vlastnosti vybraných scintilačních materiálů. Doba dosvitu se vztahuje pouze k hlavní komponentě scintilační odezvy. Číselné údaje převzaty z [1] [16] [17]. Jiné publikace mohou uvádět odlišné údaje. Příklady aplikací jsou namátkové a nepokrývají všechny možnosti.

Nejstarším granátovým scintilátorem je YAG:Ce ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) [18] [19]. Vykazuje rychlý dosvit, byť s určitým množstvím pomalých složek odezvy a další vhodné vlastnosti, viz Tabulka 1. YAG:Ce má bohužel relativně nízkou hustotu a efektivní protonové číslo Z_{eff} , což vede k nízké detekční účinnosti pro fotony. Naopak pro detekci elektronů je nízké Z_{eff} spíše výhodou. Díky nízkému Z_{eff} , dobré opracovatelnosti, vysoké optické čistotě, tepelné vodivosti, použitelnosti ve vakuu a dalším vlastnostem se YAG:Ce využívá ke konstrukci detekčních elementů v elektronových mikroskopech [20].

LuAG:Ce ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) již nabízí pro fotony podstatně lepší detekční účinnost [21]. Světelný výtěžek je mírně snížen, přičemž přibližně dosahuje třetiny teoreticky dosažitelné hodnoty [22]. Hlavní nevýhodou však jsou velmi intenzivní pomalé složky scintilační odezvy, které jsou způsobeny mělkými elektronovými pastmi, za něž zodpovídají tzv. Lu_{Al} antisite defekty (AD), tj. Lu iont na místo Al iontu (v oktaedrální pozici) [23]. Tyto defekty vznikají v materiálu v důsledku vysoké teploty růstu z taveniny. Při použití alternativních metod přípravy (keramika [24], epitaxní filmy [25]) příslušné pasti nejsou pozorovány, např. v termoluminiscenčních měřeních [26]. Při růstu z taveniny je vznik AD nevyhnutelný, existují však způsoby, jak potlačit jejich vliv na scintilační odezvu.

Prvním takovým pokusem byla příprava materiálu $\text{Lu}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ [27]. Spodní část vodivostního pásu je tvořena právě ionty Al a/nebo Ga, přičemž vyšší obsah Ga vede k posunu dna vodivostního pásu směrem k nižším energiím. Poloha pastí se prakticky nemění, výsledkem je tedy snižování jejich hloubky. Při určité koncentraci Ga dokonce dojde k tomu, že se pasti „ponoří“ do vodivostního pásu a tím je jejich vliv na scintilační odezvu eliminován. Nežádoucím vedlejším účinkem je přiblížení excitovaného stavu Ce^{3+} ke dnu vodivostního pásu, což nezanedbatelně zvyšuje pravděpodobnost jeho ionizace. Nyní se uplatní substituce Gd/Lu, která snižuje energii excitovaného stavu Ce^{3+} [28]. Výsledný materiál $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ má proti LuAG:Ce vynikající vlastnosti, viz Tabulka 1.

Výše popsaná metoda tzv. „band-gap engineeringu“ využívá změny pásové struktury se změnou složení matrice. Alternativní metoda „defect engineeringu“ využívá malých koncentrací příměsí tzv. kodopantů. U granátů se zatím nejlepších výsledků dosáhlo s ionty Mg^{2+} a Ca^{2+} [29] [30] [31]. Kvůli nutnosti nábojové kompenzace, přidavek těchto iontů způsobí změnu Ce^{3+} iontů na Ce^{4+} [29].

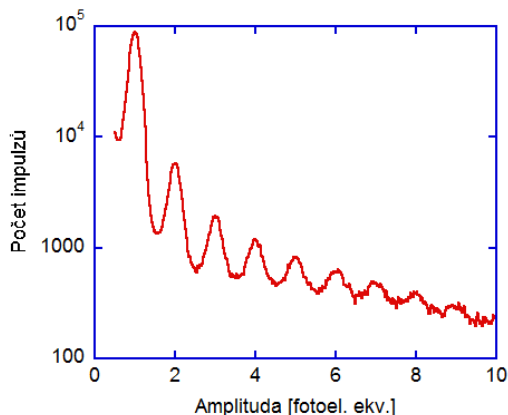
Tyto ionty vykazují jednu důležitou odlišnost ve scintilačním mechanismu. U iontu Ce^{3+} probíhá následovně: vznik dočasného Ce^{4+} zachycením díry, vznik excitovaného Ce^{3+} zachycením elektronu, návrat do původního stavu emisí fotonu. U Ce^{4+} pozorujeme jiné pořadí: vznik excitovaného Ce^{3+} zachycením elektronu, emise fotonu, návrat do původního stavu zachycením díry. Ce^{4+} mnohem lépe konkuruje elektronovým pastem při zachytávání elektronu oproti Ce^{3+} , jelikož nemusí nejdříve zachytit díru. Při optimální koncentraci je výsledkem zrychlení scintilační odezvy a u LuAG:Ce a YAG:Ce též zvýšení světelného výtěžku [29]. Vysoké koncentrace sice odezvu dále zrychlují, ale za cenu snížení světelného výtěžku [32].

Všechny výše uvedené materiály se připravují řadou různých metod. Vysoce kvalitní krystaly velkých rozměrů vděčí za existenci Czochralského metodě [33]. Tzv. metoda „micro-pulling down“ je vhodná k rychlému screeningu materiálů různého složení, krystaly však vykazují značné množství defektů [34]. Obě metody využívají růst z taveniny, výsledné materiály tedy obsahují vyšší koncentrace AD, neboť teplota tání činí asi 2000°C [35]. Metoda epitaxe z kapalně fáze umožňuje přípravu tenkých (mikrometrické rozměry) krystalických filmů, a to za podstatně nižší teploty (asi 1000°C) [36]. Také je vhodná k tzv. „material screening“, viz [37] pojednávající o 16 vzorcích rozdílného složení matrice. Keramické materiály lze připravit ve větších objemech a přitom za relativně nízké teploty [24]. Výroba transparentní keramiky se však často ukazuje jako problematická.

4. Amplitudová spektrometrie

Ve výzkumu scintilátorů se užívá celá řada experimentálních technik, mezi nimiž amplitudová spektrometrie má své stálé místo. Jejím hlavním úkolem je určení světelného výtěžku, proporcionality odezvy a energetické rozlišovací schopnosti. Tyto parametry jsou klíčové pro posouzení použitelnosti scintilátoru pro konkrétní aplikaci.

Hodnota světelného výtěžku a energetické rozlišovací schopnosti, ani data o proporcionalitě neposkytují detailní vhled do scintilačního procesu, informují pouze o jeho konečném výsledku. Velmi zjednodušeně lze tvrdit, že znalost těchto hodnot neposkytuje vysvětlení, nýbrž po vysvětlení volá.



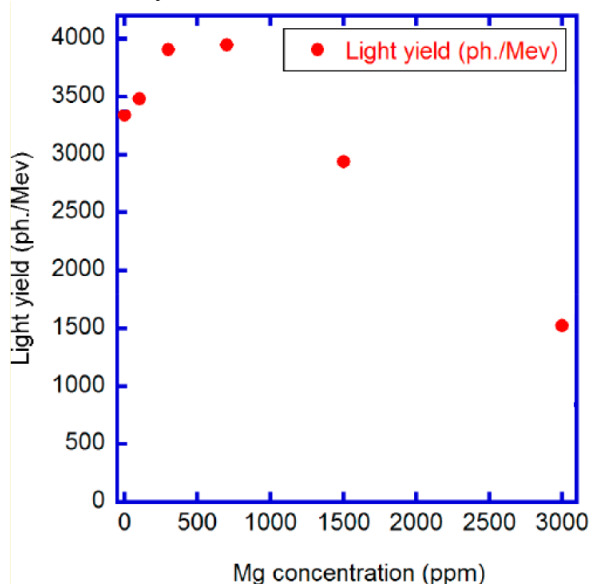
Obr. 3 – Kalibrační spektrum měřené HPMT Photonis; buzeno záblesky z PbWO_4 buzeného ^{137}Cs .

Např. u scintilátoru LuAG:Ce dosahuje světelný výtěžek asi 20 000 f/MeV, přičemž dle teorie by mohl při vysokém S a Q z R-1 dosahovat asi 60 000 f/MeV [22]. Měření světelného výtěžku identifikuje tuto diskrepanci, ale zjištění, že na vině jsou mělké pasti přítomné kvůli AD vyžadovalo komplexní přístup s nasazením celé řady experimentálních a výpočetních metod.

Aparatura amplitudové spektrometrie na Fyzikálním ústavu AV ČR sestává z hybridního fotonásobiče Photonis (dříve DEP PP0475B), zesilovače ORTEC 672, mnohokanálového analyzátoru ORTEC ASPEC 927 a počítače s programem MAESTRO. Velikost amplitudy scintilačního signálu se srovnává s velikostí amplitudy jednofotoelektronových událostí. Tato amplituda se určí ze spekter velmi slabých a krátkých světelných záblesků, viz obr. 3.

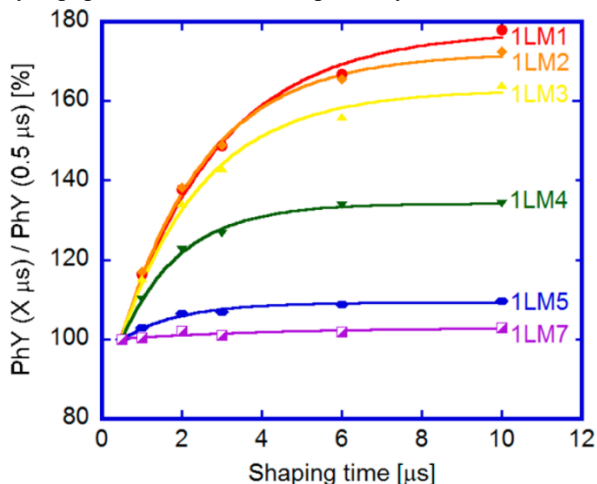
5. Charakterizace granátů pomocí amplitudové spektrometrie

5.1 Určení světelného výtěžku



Obr. 4 – Závislost světelného výtěžku LuAG:Ce,Mg na koncentraci Mg; buzeno α částicemi z ^{239}Pu . Upraveno z [32].

Vraťme se nyní k případu zlepšení scintilačních vlastností LuAG:Ce pomocí kodopování Mg, případně Ca. Teoretická úvahy a data z dalších charakterizačních metod umožňují dojít k závěru, že Mg (Ca) povede ke zlepšení scintilačních vlastností. Nicméně pouze proměření závislosti světelného výtěžku na koncentraci kodopantu umožňuje nalezení optimální koncentrace. Navíc je možné, že se projeví neočekávané efekty, které nemají původ ve výše popsaném mechanismu přeměny Ce^{3+} na Ce^{4+} ionty.



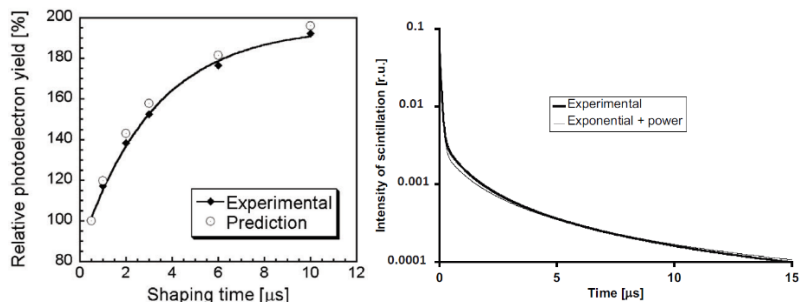
Obr. 5 – Závislost relativního světelného výtěžku na časové konstantě zesilovače pro různé koncentrace Mg v LuAG:Ce,Mg; buzeno α částicemi z ^{239}Pu [32].

Příkladem budiž obr. 4 [32]. S rostoucí koncentrací Mg vidíme nárůst světelného výtěžku, který ovšem končí někde mezi 300-700 ppm Mg. Při vyšších koncentracích se naopak dostavuje pokles. Ten je způsoben buď poklesem účinnosti transportu S, nebo luminiscenčního centra Q. Fotoluminiscenční měření však na tak významný pokles Q neukazují. Lze tedy vyvodit, že Mg vytváří nový neradiační rekombinační kanál. Tvorba iontu Ce^{4+} není totiž jediným nábojově kompenzačním mechanismem, jenž se uplatňuje. Poměrně široká shoda panuje v názoru, že oním neradičním kanálem jsou centra O^- [38], jejichž existence je v LuAG:Ce,Mg prokázána metodou elektronové paramagnetické rezonance [39].

5.2 Souvislost světelného výtěžku a scintilačního dosvitu

Amplitudová spektrometrie není ideální metodou k měření kinetiky scintilační odezvy, přesto je schopna velmi jednoduchou úpravou experimentu, určitě informace o kinetice poskytnout. V případě aparatury

popsané v části 4 změna časové konstanty zesilovače obecně vede ke změně experimentální hodnoty LY. Platí, že čím delší časová konstanta je, tím později emitované fotony mají šanci přispět k signálu. Pokud je významné procento fotonů emitováno několik μs po interakci, prodloužení časové konstanty vede k vyšší hodnotě světelného výtěžku. Naopak neexistence pomalejších složek odezvy způsobí, že časová konstanta nemá na hodnotu LY žádný vliv.



Obr. 6 – Vlevo: Závislost relativního světelného výtěžku na časové konstantě zesilovače. Závislost je srovnána s výsledky vypočtenými na základě kinetiky scintilační odezvy. Vpravo: Srovnání experimentální kinetiky scintilační odezvy s výpočtem na základě závislosti relativního světelného výtěžku na časové konstantě zesilovače [40]. Materiál: Epitaxní film LuAG:Ce.

Zůstaňme u předchozího příkladu LuAG:Ce,Mg. Jak vidíme z obr. 5, význam pomalých složek monotónně klesá s rostoucí koncentrací Mg [32]. Za zrychlení odezvy je zodpovědná menší pravděpodobnost zachycení elektronů v pasti, na němž se podílí jak Ce^{4+} , tak O^- centrum.

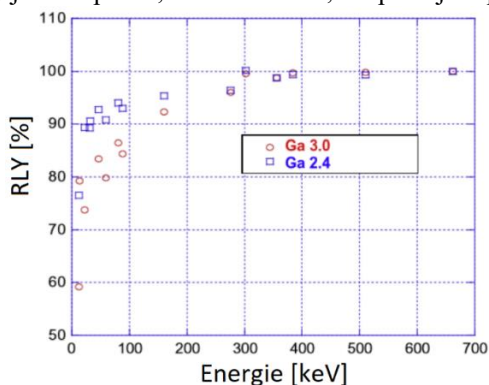
Známe-li tvar impulzu aparatury způsobeného jedním fotoelektronem, můžeme konvolucí se scintilačním dosvitem spočítat relativní světelné výtěžky pro daný způsob tvarování, viz obr. 6 vlevo [40].

Naopak, ze znalosti závislosti relativního světelného výtěžku na časové konstantě zesilovače lze odvodit kinetiku scintilační odezvy. V tomto případě je ovšem přesnost podstatně nižší a experimentálně přístupné jsou jen časy v přibližně μs oblasti, viz obr. 6 vpravo [40].

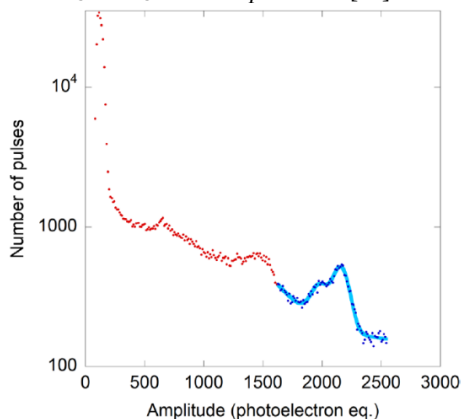
5.3 Proporcionalita a rozlišovací schopnost

Proměření závislosti světelného výtěžku na energii excitačního záření umožňuje stanovit proporcionalitu odezvy. Proporcionalita je vlastnost ceněná sama o sobě, má však vliv i na energetickou rozlišovací schopnost. Učebnicový příklad dvou scintilátorů s velmi rozdílným LY a prakticky stejnou energetickou rozlišovací schopností je dvojice LSO:Ce ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$)

a BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) [41]. V této práci však je prezentována dvojice vzorků $\text{Gd}_3\text{Al}_{2,6}\text{Ga}_{2,4}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($\text{LY} = 46\,000$ f/MeV; $\text{FWHM} = 4,2\%$) a $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($\text{LY} = 55\,000$ f/MeV; $\text{FWHM} = 5,2\%$). Vzorek s nižším světelným výtěžkem má lepší rozlišovací schopnost a měl by tedy mít i proporcionálnější odezvu, což obr. 7 potvrzuje [42]. Obdobný jev autor pozoroval v $(\text{Ce}_{0,01}\text{Lu}_{0,27}\text{Gd}_{0,74})_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ga}_{2,48}\text{Al}_{2,46}\text{O}_{12}$, $x = 0-0,002$ [43]. Již při nižších koncentracích Mg docházelo k poklesu LY, ale zlepšení FWHM (30 ppm Mg odpovídá optimu 7,8 %). Pokles LY při vyšších koncentracích pak již vedl i ke zhoršení FWHM. Odůvodnění tohoto pozorování zlepšením proporcionality je však pouze, sice rozumnou, ale přeci jen spekulací.



Obr. 7 – Závislost relativního světelného výtěžku na energii záření γ pro vzorky $\text{Gd}_3\text{Al}_{2,6}\text{Ga}_{2,4}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ a $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Upraveno z [42].



Obr. 8 – Amplitudové spektrum $\text{LuAG}:\text{Pr}$ krystalu připraveného metodou micro-pulling down; buzeno ^{137}Cs [44].

5.4 Tenké vzorky

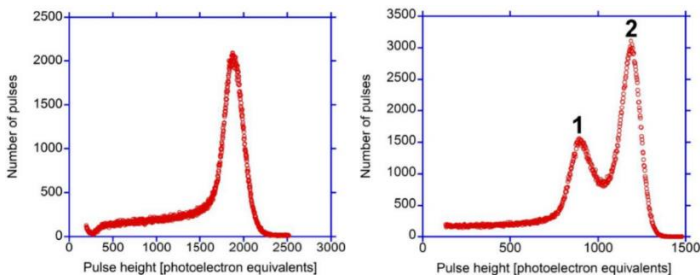
Typická amplitudová spektra tzv. bulkových vzorků („velkoobjemových“) buzená zářením γ pro účely charakterizace scintilátorů odpovídají běžným spektrům záření γ snad jen s tou výjimkou, že píky úplné absorpce mají vůči Comptonově kontinuu relativně malou plochu a objevují se výrazné únikové píky i při vyšších energiích, viz např. obr. 8 [44].

Vzorky epitaxních filmů tímto způsobem měřit nelze, neboť většina záření γ by interagovala v substrátu, jehož příspěvků k odezvě se chceme vyvarovat. Proto se běžně používá k buzení záření α , které je podstatně méně pronikavé. Aby nebylo nutné měření ve vakuu, je nízkoaktivní zářič α téměř v kontaktu s měřeným vzorkem. Typické spektrum je na obr. 9 vlevo [45].

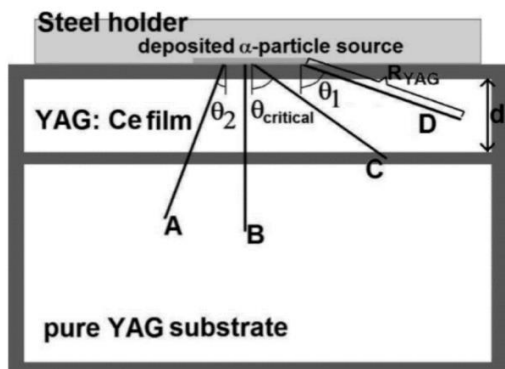
V roce 2008 jsme se setkali s anomálními spektry, která vykazovala píky dva, viz obr. 9 vpravo [45]. Autor postupně zjistil, že se jedná o spektra vzorků s tloušťkou menší, než je dosah α částic ve scintilátoru. O něco později vysvětlil, proč se ve spektru objevují dva píky, viz obr. 10 [45]. Některé částice, emitované pod úhlem větším než θ_{critical} , deponují ve scintilátoru celou svou energii a vytvářejí vysokoenergetický pík. Ten je, pokud není příliš nízký, bez problémů použitelný k určení LY a FWHM. Druhý pík je tvořen částicemi, které část energie odevzdávají v substrátu. Protože tato energie závisí na θ , vykazuje pík asymetrii. Autor odvodil model, který tvar nízkoenergetického píku popisuje, viz obr. 11 [40]. Příslušná rovnice zní:

$$\frac{dN}{dO} = \frac{dE_{\alpha}}{2R} \frac{(PhY_f - PhY_s)}{(O - PhY_s E_{\alpha})^2} A t \quad (R-3)$$

kde E_{α} je energie α částice, R její dosah, PhY_f je fotoelektronový výtěžek filmu, PhY_s fotoelektronový výtěžek substrátu, O je odezva (ve fotoelektronových ekvivalentech), A aktivita zářiče, t doba měření a d tloušťka filmu.

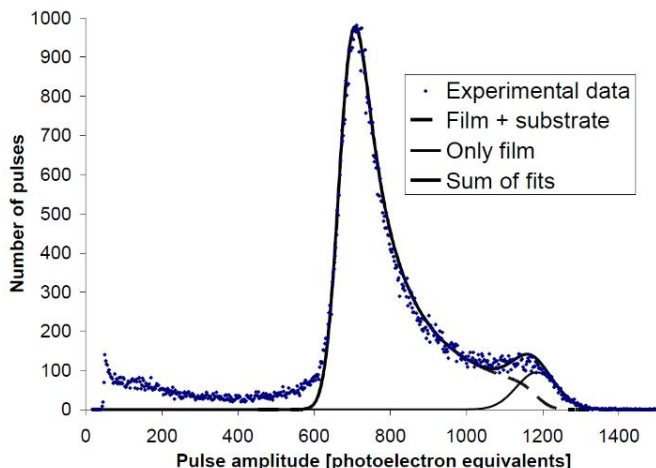


Obr. 9 - Vlevo: Amplitudové spektrum epitaxního filmu YAG:Ce s tloušťkou větší než dosah α částic. Vpravo: Totéž, ale vzorek s tloušťkou menší, než je dosah α částic. Pík 1 je od částic deponujících pouze část energie, pík 2 od částic deponujících veškerou energii [45].

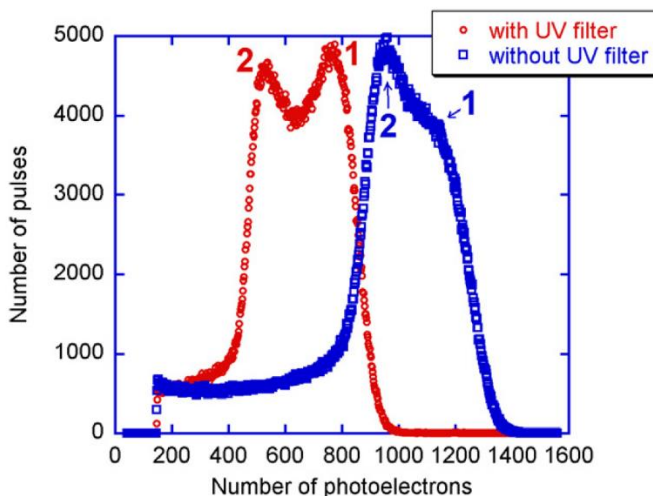


Obr. 10 - Geometrické uspořádání experimentu. Částice pouze prolétávající filmem (A,B) deponují jen část energie a přispívají k piku 1 v Obr. 8 vpravo. Částice C a D deponují veškerou energii ve filmu a přispívají k piku 2 v Obr. 8 vpravo [45].

Zajímavostí je, že substrát vykazuje nenulovou, pomalejší scintilační odezvu, takže s prodlužováním časové konstanty zesilovače mají píky tendenci splývat, což komplikuje vyhodnocení. Odezva substrátu ovšem leží v oblasti kratších vlnových délek. S výše popsanými znalostmi jsme již snadno mohli dospět k závěru, že píky lze oddělit aplikací vhodného optického filtru, což ukazuje obr. 12 [46].



Obr. 11 – Amplitudové spektrum epitaxního filmu YAG:Ce s tloušťkou menší než $2 \mu\text{m}$ fitované konvolucí gaussovy funkce a vztahu R-3 [40].



Obr. 12 – Amplitudové spektrum epitaxního filmu LuAG:Ce měřené s filtrem a bez filtru s tloušťkou 5,2 μm ; časová konstanta zesilovače 1 μs ; buzení ^{241}Am [46].

6. Závěr

Z příkladů aplikace amplitudové spektrometrie pro výzkum granátových scintilátorů plyne, že tato je cennou charakterizační metodou. Nejenom, že umožňuje stanovit světelný výtěžek, jeho proporcionalitu a energetickou rozlišovací schopnost, ale, ovládá-li experimentátor dobře aparaturu, dokáže poskytnout i data o kinetice scintilační odezvy. Přepočet kinetiky scintilační odezvy na relativní světelný výtěžek je z praktického hlediska možná ještě cennější, neboť umožňuje srovnání světelného výtěžku i v případě, že obě hodnoty byly změřeny při rozdílném způsobu tvarování signálu z aparatury. Tento problém není vůbec marginální, neboť autoři publikací o světelném výtěžku různých materiálů často používají rozdílných způsobů tvarování a srovnání publikovaných hodnot se tak stává ošemetným.

V některých speciálních případech vyžaduje i pouhé změření světelného výtěžku zapojení většího množství znalostí. V prezentovaném případě tenkých vzorků se jednalo o výpočet tvaru distribuce odezvy a uvažování skutečnosti, že dva píky v amplitudovém spektru jsou tvořeny spektrálně odlišnými fotony.

Skutečný přínos amplitudové spektrometrie však plně oceníme až ve chvíli, kdy s její pomocí získaná experimentální data vidíme spolu s výsledky

získanými jinými charakterizačními metodami. Přeměna energie ionizujícího záření na energii scintilačních fotonů je totiž komplikovaný proces a neexistuje jediná metoda, která by sama o sobě dokázala získat data, jež by nám umožnila kompletní popis tohoto jevu. Je škoda, že rozsah tohoto habilitačního spisu neumožňuje hlubší pohled na místo amplitudové spektrometrie mezi těmi ostatními a pojednává o ní víceméně samostatně. Autor může jen doufat, že v habilitační práci se tohoto úkolu zhostil lépe.

Reference

- [1] G. F. Knoll, Radiation detection and measurement (4th edition), New York: Wiley & Sons, 2010.
- [2] M. Nikl, Meas. Sci. Technol. 17, R37-R54, 2006.
- [3] J. Bushberg, J. Seibert, E. Leiboldt Jr. a J. Boone, The Essential Physics of Medical Imaging, Third Edition, LWW, 2011.
- [4] J. Liu, X. Chen, X. Ji, Nature Physics 13, 212-216, 2010.
- [5] R.B. Paterson, Nuclear Physics B - Proceedings Supplement 235-236, 151-157, 2013.
- [6] A. Chilingarian, B. Mailyan, L. Vanyan, Atmospheric Research 114-115, 1-16, 2012.
- [7] A. Vasiliev, Proceedings of Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications SCINT'99, 43-52, 2000.
- [8] S. W. S. McKeever, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, 1985.
- [9] P. A. Rodnyi, Physical Processes in Inorganic Scintillators, 1st edition editor, New York, Baco Raton: CRC Press, 1997.
- [10] M. Kobayashi et al., Nucl. Inst. Meth. A 540, 381-394, 2005.
- [11] N.J. Cherepy, Comparative Gamma Spectroscopy withSrI2(Eu), GYGAG(Ce) and Bi-loadedPlastic Scintillators, LLNL-PROC-462914, 2010.
- [12] M. Moszyński et al., Nucl. Inst. Meth. A 805, 25-35, 2016.
- [13] M. S. Alekhin et al., J. Appl. Phys. 113, 224904, 2013.
- [14] W. Chewpraditkul et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 56, 3800-3805, 2009.
- [15] D. Mateika, E.Volkel, J.Haisma, J. Crys. Growth 102, 994–1013, 1990.
- [16] M. Nikl et al., J. Crys. Growth 59, 47-72, 2013.
- [17] S. Rawat et al., Nucl. Inst. Meth. A 840, 186-191, 2016.
- [18] G. Blasse, A. Brill, Appl. Phys. Lett. 11, 53, 1967.
- [19] R. Autrata, P. Schauer, J. Kvapil, J. Kvapil, J. Phys. E 11, 707–708, 1978.
- [20] P. Schauer, J. Bok, Nucl. Inst. Meth. B 308, 68-73, 2013.
- [21] C. W. E. van Eijk et al., Nucl. Inst. Meth. A 348, 546–550, 1994.
- [22] P. Dorenbos, IEEE Trans. Nucl. Sci. 57, 1162-1167, 2010.
- [23] M. Nikl et al., Phy. Rev. B 76, 195121, 2007.

- [24] M. Nikl et al., J. Appl. Phys. 101, 033515, 2007.
- [25] Y. Zorenko et al., Optika i Spektroskopiya 99, 923-931, 2005.
- [26] M. Nikl et al., Phys. Stat. Sol. B 242, R119–R121, 2005.
- [27] M. Fasoli et al., Phys. Rev. B 84, 081102, 2011.
- [28] K. Kamada al., J. Phys. D 44, 505104, 2011.
- [29] M. Nikl et al., Crys. Grow. Des. 14, 4827-4833, 2014.
- [30] S. Liu et al., Adv. Opt. Mat. 4, 731-736, 2016.
- [31] A. Nagura et al., Japanese Journal of Applied Physics 54, 04DH1, 2015.
- [32] P. Průša et al., Crys. Grow. Des. 18, 4998-5007, 2018.
- [33] S. Oishi, Crystal Growth of Gemstones v knize K. Byrappa, T. Ohashi, Crystal Growth of Gemstones, Berlin, Springer Verlag, p. 590, 2003.
- [34] A. Yoshikawa et al. J. Crys. Growth 205, 305-316, 1999.
- [35] C. R. Stanek et al., Nucl. Inst. Meth. A 579, 27-30, 2007.
- [36] J. Robertson, M. van Tol, Thin solid films 114, 221-240, 1984.
- [37] P. Průša et al., Crys. Grow. Des. 15, 3715-3723, 2015.
- [38] C. Hu et al., Phys. Stat. Sol. RRL 9, 245–249, 2015.
- [39] C. Hu et al. Opt. Mat. 45, 252–257, 2015.
- [40] M. Kučera, P. Průša, LPE-Grown Thin-Film Scintillators, v knize Nanocomposite, Ceramic, and Thin Film Scintillators, M. NIKL, Ed., Pan Stanford Publishing, 2016, p. 155-226.
- [41] V.V. Avdeichikov et al., Nucl Inst. Meth. A 349, 216-224, 1994.
- [42] K. Kamada et al., Opt. Mat. 36, 1942-1945, 2014.
- [43] P. Průša et al., Adv. Opt. Mat. 5, 1600875, 2017.
- [44] J. Pejchal et al., J. Lumin. 181, 277-285, 2017.
- [45] P. Průša et al., Phys. Stat. Sol. A 206, 1494-1500, 2009.
- [46] P. Průša et al., Opt. Mat. 32, 1360-1363, 2010.

Ing. Petr Průša, Ph.D.

Narozen 25. dubna 1979 v Liberci

Email: petr.prusa@fjfi.cvut.cz

Zaměstnání:

2005-2019 FJFI, České vysoké učení technické v Praze

Od 2011 jako odborný asistent

2007-2019 Fyzikální ústav, Akademie věd ČR

Vzdělání:

2003-2010 Ph.D., České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, obor: Jaderné inženýrství

1998-2003 Ing., České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, zaměření: Dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Odborná a pedagogická činnost:

Přednášky v předmětech: Detektory ionizujícího záření, Metody měření a vyhodnocení ionizujícího záření, Pokročilé detekční systémy, Detektory ionizujícího záření v medicíně.

Vedení praktik: Základní praktikum, Praktikum z detekce a dozimetrie ionizujícího záření, Praktikum z metod měření a vyhodnocení ionizujícího záření.

Školitel 1 uznaného výzkumného úkolu. V současnosti školitel 3 studentů doktorského studia, z nichž 1 je autorem a spoluautorem 7 impaktovaných publikací. Školitel specialista 1 dalšího studenta, který je autorem a spoluautorem 4 impaktovaných publikací.

Výzkumná činnost a další aktivity:

Výzkum scintilátorů, převážně na bázi granátů, rozvoj amplitudové spektrometrie pro účely charakterizace scintilátorů, experiment DIRAC v ústavu CERN, Rentgenová fluorescenční analýza (v minulosti)

Autor nebo spoluautor 33 článků v mezinárodních recenzovaných časopisech

Počet citací (Scopus): 395, H-index: 14 (pouze nepřímé autocitace)

Guest editor časopisu Radiation Measurement pro proceedings konference LUMDETR 2018

Guest editor časopisu Radiation Protection Dosimetry pro proceedings konference DRO 2018