

Martin Nikl

Moderní anorganické scintilační materiály: Fyzika a aplikace

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 48 (2003), No. 4, 294--307

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141191>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2003

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



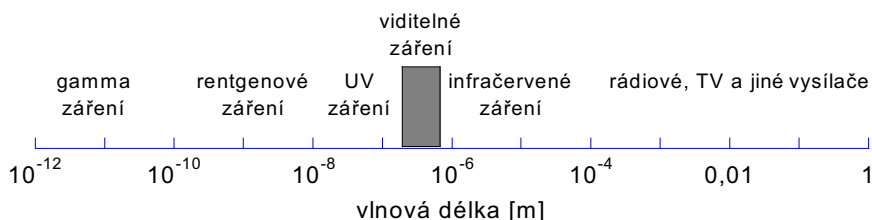
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Moderní anorganické scintilační materiály: Fyzika a aplikace

Martin Nikl, Praha

1. Úvod

Aniž bychom si to zvlášť uvědomovali, žijeme v prostředí, které je naplněno elektromagnetickým zářením nejrůznějšího druhu a prostřednictvím svých očí jsme schopni přímo registrovat jen velmi úzkou část spektra elektromagnetických vln. Z obr. 1 je vidět, že toto záření je charakterizováno délkou vlny nebo také energií svých fotonů, vezmeme-li v úvahu duální, vlnově-částicový charakter záření, který byl zaveden kvantovou mechanikou a který je nutný k pochopení řady jevů v přírodě a prostředí kolem nás. Běžně používáme rádiové a televizní přijímače a mobilní telefony, které pro šíření signálu využívají elektromagnetické záření v oblasti délek vln mm až km. Záření o kratší délce vlny, tzv. infračervené, které „sousedí“ s viditelným (VIS) zářením, je citlivým ukazatelem teploty předmětů a k tomuto účelu se často používá, dále ho často najdeme v systémech pro ostrahu objektů, v přístrojích pro noční vidění atp.



Obr. 1. Schematické znázornění rozložení různých druhů elektromagnetického záření podél osy vlnových délek λ . Viditelné záření zaujímá oblast mezi 400 až 700 nm, rozhraní mezi vakuovým ultrafialovým zářením a rentgenovým zářením se uvažuje kolem $\lambda = 10$ nm. Energii fotonů záření lze přepočítat podle vztahu E (eV) = $1239.5/\lambda$ (nm), $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Směrem k vyšším energiím (kratším délkám vln) nalevo od viditelného spektra v obr. 1 máme nejprve ultrafialové (UV) záření, které tvoří nedílnou část slunečního spektra a před nímž nás varují především lékaři (nadměrné opalování). Zcela vlevo pak je oblast rentgenového a gamma záření, jehož existenci si v běžném životě připouštíme daleko méně. Rentgenové záření máme spojeno především s lékařským vyšetřením plic nebo pohmožděných končetin a gamma záření pak s nebezpečím radioaktivního

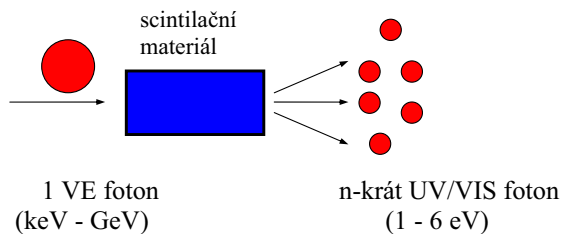
Ing. MARTIN NIKL, CSc. (1957), Fyzikální ústav AV ČR, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha, e-mail: nikl@fzu.cz, www stránka: <http://www.fzu.cz/~nikl>

ozáření při havárii jaderné elektrárny nebo použití zbraní hromadného ničení. Společnou vlastností všech typů záření nalevo i napravo od viditelného spektra je, že jsou „neviditelné“ a že pro zjištění jejich přítomnosti (tzv. detekci) musíme používat speciální přístroje a techniky. Pro detekci UV/VIS záření jsou dnes k dispozici běžně dostupné velmi citlivé detektory na bázi polovodičových diod a speciálně tzv. fotonásobičů, které jsou schopné detekovat i jeden přicházející foton (tj. nejmenší možné množství) záření. Detekce záření o vyšší energii je v určité oblasti spektra ještě možná s pomocí zmíněných polovodičových diod, ale především se pro efektivní detekci rentgenového a gamma záření využívají scintilační materiály. Lze je dále použít i pro detekci urychlených nabitých částic (elektronů, protonů) a pro specifická složení materiálu (obsahující kationty jako Li, B či Gd) i pro detekci neutronů.

Vzhledem k velké rozmanitosti materiálů, které se pro tyto účely používají, je obsah tohoto článku omezen na popis a diskusi anorganických pevnolátkových scintilátorů. Jiné materiály na bázi plastů nebo kapalné scintilátory nejsou předmětem této práce.

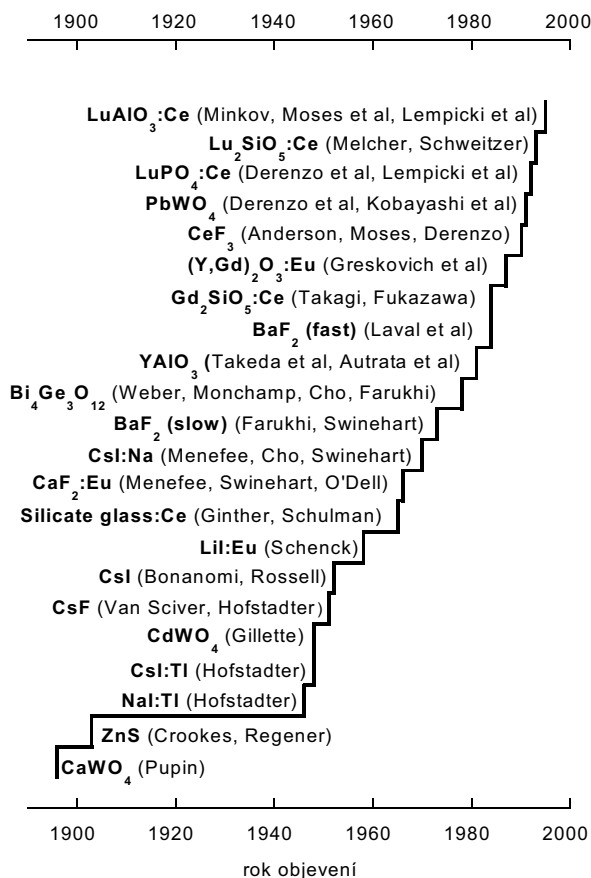
2. Základní pojmy a charakteristiky

Scintilační materiál je jednoduše řečeno konvertor, který dokáže přeměnit foton vysokoenergetického (VE) záření na skupinu fotonů z oblasti UV/VIS záření, které je pak možno detekovat např. zmíněnými fotonásobiči (obr. 2). K tomuto účelu se používají většinou monokrystaly binárních nebo komplexních halogenidů nebo oxidů — v obr. 3 je znázorněna historie objevů scintilačních vlastností těchto materiálů, která začala krátce po objevu rentgenového záření na konci 19. století. Jejich společnou vlastností je, že mají dostatečně širokou zónu zakázaných energií mezi valenčním (po-



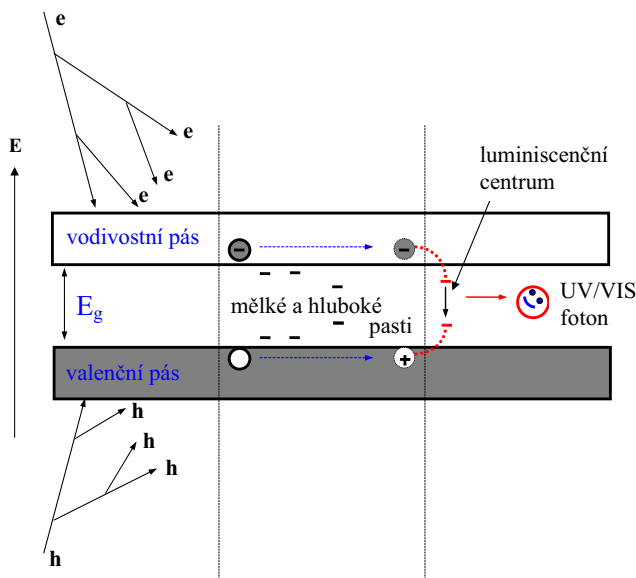
Obr. 2. Schematické znázornění funkce scintilačního materiálu — co nejrychlejší a nejefektivnější transformace jednoho vysokoenergetického fotonu na skupinu fotonů s energií příslušející viditelné nebo blízké ultrafialové oblasti spektra.

slední elektrony zcela obsazený energetický pás) a vodivostním (první zcela neobsazený energetický pás následující nad pásem valenčním) pásem, což v praxi znamená, že jsou zcela průhledné pro viditelné, příp. UV záření. Tato vlastnost je logicky nutná pro to, aby se scintilací produkované UV/VIS záření znovu v materiálu neabsorbovalo a mohlo být posléze vnějším detektorem registrováno. Detailní scintilační mechanismus probíhající v pevné látce je relativně složitá záležitost a jeho popis výrazně přesahuje možnosti středoškolské fyziky; pro zájemce je možné doporučit speciální literaturu [1–4].



Obr. 3. Přehled scintilačních materiálů, roků a jmen, která jsou spojena s objevem jejich scintilačních vlastností (sestaveno podle údajů v publikaci WEBER, M. J.: *Scintillation Materials for Calorimetry*. Proceedings of 5th IC on Calorimetry in High Energy Physics, September 1994. World Scientific 1994, s. 17). Pro objasnění konstrukce chemických vzorců viz též záhlaví tabulky 1.

Alespoň přibližně je celá záležitost demonstrována na obr. 4. Pevná látka (v tomto případě monokrystalický scintilátor) je představena v rámci pásové teorie pevných látek, podle které jsou energetické stavy elektronů v látce přítomných sdruženy do energetických pásů, které jsou navzájem odděleny nepřístupnými energetickými stavy, tzv. pásy zakázaných energií. Pro optické vlastnosti (např. zmíněnou průhlednost) má zásadní význam charakter nejvýše energeticky položeného posledního obsazeného — valenčního pásu, šířka následujícího zakázaného pásu a charakter dalšího výše položeného — vodivostního pásu, který je v rovnovážném (základním) stavu materiálu zcela neobsazen. Toto pásové uspořádání energií elektronů v pevné látce lze pochopit tak, že diskrétní energetické stavy elektronů obíhající kolem jednotlivých atomů na orbitálních drahách se vlivem interakce s dalšími atomy v pevné látce rozšíří do zmíněných energetických pásů, ale mezi těmito pásy zůstávají stále mezery, tj. existují



KONVERZE TRANSPORT TVORBA SVĚTLA

Obr. 4. Schematické zázornění scintilačního mechanismu v pevné látce. Obsazený valenční a prázdný vodivostní pás jsou od sebe odděleny pásem zakázaných energií šíře E_g . V počátečním stadiu konverze je energie absorbovaného VE fotonu spotřebována na vznik mnoha elektron-(e) děrových-(hole — h) párů, které migrují materiálem (stadium transport) až do okamžiku jejich nezářivé rekombinace na pastech (ztráty) nebo zářivé rekombinace na luminiscenčních centrech (tvorba scintilačního světla). Osa E označuje vzrůstající energii elektronů.

hodnoty energií, které elektrony nemohou nabývat. Vraťme se k obr. 4. V první fázi pronikající VE foton interaguje s pevnou látkou pomocí tří mechanismů: fotoefektu, Comptonova rozptylu a pro energie fotonu vyšší než cca 1 MeV i tzv. tvorbou párů; zájemce o detailnější popis těchto interakcí lze odkázat na [2] nebo vysokoškolské učebnice fyziky pevných látek. V důsledku těchto interakcí jsou elektrony v pevné látce vytrhávány ze svých původních pozic, kde po nich zůstávají neobsazená místa, tzv. díry. Tyto „horké“ elektron-děrové páry předávají svou přebytečnou energii okolí a posléze se dostávají do nejnižších energetických stavů, které jsou v jejich vzbuzeném stavu možné — díry na „vrchol“ valenčního pásu a elektrony na „dno“ pásu vodivostního. Významným parametrem materiálu v těchto procesech je jeho hustota, neboť se zvyšující se hustotou klesá objem (tloušťka) materiálu nezbytný(á) pro totální přeměnu vstupujícího VE fotonu na elektron-děrové páry. Toto první stadium KONVERZE trvá velmi krátkou dobu, typicky méně než 1 ps. Termalizované elektrony a díry pak difundují materiálem (stadium TRANSPORT) až do míst, kde buď mohou svou nabytou energii neúžitečně ztratit (nezářivá rekombinace v pastech), anebo se mohou v pozitivním případě setkat na luminiscenčních centrech, kde svou zbylou energii přemění při finální rekombinaci a návratu do základního stavu na žádané světlo — fotony UV/VIS záření (stadium TVORBA SVĚTLA).

TABULKA 1. Vybrané parametry scintilačních materiálů. V případě scintilační odezvy se uvádějí typické hodnoty pro rychlou a pomalou komponentu ve scintilačním dosvitu, pokud existují. Hodnoty světelného výtěžku se z různých laboratoří velmi odlišují, takže uváděné hodnoty je nutno brát pouze orientačně. Označení např. CsI:Tl znamená, že základní materiál (CsI) je dotován malým množstvím (typ. méně než 1 %) iontů thalia, neboli vstupní prášková surovina je směs CsI + TlI, popis přípravy krystalů je schematicky popsán v kap. 3.

| | CsI:Tl | NaI:Tl | BaF ₂ | PbWO ₄ | YAlO ₃ :Ce | Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ | Lu ₂ SiO ₅ :Ce |
|--|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|---|--------------------------------------|
| Max. emise [nm] rychlá/pomalá komp. | 400/565 | 415 | 220/310 | 410/500 | 340–380 | 490 | 420 |
| Svět. výt. [fot./MeV] rychlá/pomalá komp. | 4–5 ×10 ⁴ | 4–4.5 ×10 ⁴ | 1.4/9 ×10 ³ | 1–3 ×10 ² | 1.1–1.8 ×10 ⁴ | 4–5 ×10 ³ | 2.7–3 ×10 ⁴ |
| Doba života komp. pom. [μs]/rych. [ns] | 0.6/ – | 0.23/ – | 0.62/ 0.6 ns | 0.1–10/ 2 + 10 ns | 0.1–10/ 22–38 ns | 0.3 – | –/ 40 ns |
| Hustota [g · cm ⁻³] | 4.51 | 3.67 | 4.88 | 8.23 | 5.36 | 7.13 | 7.41 |

Definujme si nyní parametry, kterými lze scintilační materiál v rámci právě popsaného principu činnosti charakterizovat a které jsou důležité pro praktické aplikace. Základním parametrem scintilačního materiálu je celková účinnost, kterou lze definovat jako podíl úhrnné energie vzniklého světla (UV/VIS fotony) a vstupující (absorbované) energie VE fotonů. V praxi se používá tzv. světelný výtěžek (light yield), který je proti celkové účinnosti vždy menší, neboť uvažuje pouze vzniklé světlo v určitém (krátkém) časovém intervalu, typicky jedné mikrosekundě, po pohlcení jednoho VE fotonu. Udává se většinou jako počet registrovaných UV/VIS fotonů na 1 MeV pohlcené energie VE fotonu. Z definice světelného výtěžku vyplývá požadavek na rychlost celého scintilačního aktu. Scintilátor se totiž často používá jako čítač VE fotonů anebo se sledují koincidenční události (detekce dvou scintilačních fotonů ve stejném okamžiku, ale na různých místech). Rychlé scintilátory dnes poskytují scintilační odezvy v řádu několika málo desítek nanosekund a superrychlé materiály využívající cross-luminiscenční mechanismus (např. monokrystal BaF₂ [2]) dokonce v subnanosekundových časech. Z výše uvedeného schématu na obr. 4 je zřejmé, že rozhodující vliv na časové charakteristiky scintilátoru mají stadia Transport a Tvorba světla. Základní charakteristikou pro časové vlastnosti scintilátoru je jeho tzv. scintilační dosvit, který v reálném čase ukazuje, jak klesá (doznívá) jeho produkce UV/VIS fotonů po pohlcení VE fotonu. Další charakteristikou je tzv. luminiscenční spektrum materiálu, které detailně popisuje spektrální složení emitovaného světla. Tato vlastnost je podstatná pro volbu následujícího detektoru: pro fotonásobiče jsou ideální materiály emitující v modré oblasti spektra (400 až 500 nm), zatímco polovodičové křemíkové diody jsou nejcitlivější v červené oblasti spektra (600 až 700 nm). Důležitá je i hustota materiálu, jak již bylo zmíněno. S rostoucí hustotou významně roste schopnost zbrzdit VE fotony, takže na jejich úplné pohlcení stačí menší tloušťka materiálu a lze dosáhnout lepšího prostorového rozlišení v pozičně citlivých detektorech. Dále následuje schopnost rozlišit dva VE fotony s podobnou hodnotou energie, tzv. energetické rozlišení; udává se v procentech a u špičkových materiálů se dosahuje méně než 5 % při pokojové teplotě. Dnes velmi sledovaným parametrem je pochopitelně také cena

těchto materiálů: zatímco pro klasické halogenidové scintilátory (NaI:Tl, CsI:Tl) je tržní cena vlastního materiálu na úrovni cca 1 USD/cm³, pro nejnovější materiály typu Lu₃Al₅O₁₂:Ce či Lu₂SiO₅:Ce může být i stokrát vyšší a je tedy srovnatelná s cenou zlata. V tabulce 1 jsou uvedeny příklady parametrů několika vybraných scintilačních materiálů.

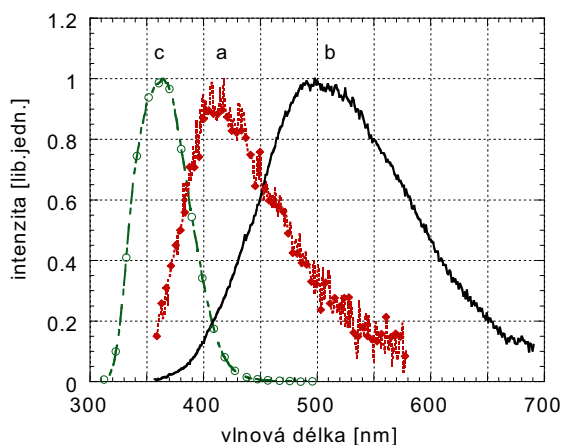
3. Příprava materiálů

Jak již bylo řečeno, scintilační materiály jsou většinou monokrystaly halogenidových nebo oxidových sloučenin, ale v praktických aplikacích se používají i (především silikátová) skla a v poslední době vzrůstá význam transparentních keramických materiálů [4, 5].

Přípravou monokrystalických scintilačních materiálů v makroskopických objemech (krystaly o typ. objemu jednotky až stovky cm³ i více) se zabývá řada laboratorí a firem po celém světě (v ČR např. CRYTUR s.r.o., Turnov, viz <http://www.crytur.cz>). Zmiňme stručně základní způsob přípravy monokrystalů z vysokoteplotní taveniny, tzv. Czochralského metodou (pro detailnější popis a další metody viz [6]): Připravená prášková surovina o vysoké čistotě typicky v řádu 99,999 % nebo lepší (v případě komplexních sloučenin jde o (blízce) stechiometrickou směs binárních oxidů či halogenidů) se roztaví v kelímku z platiny, iridia, molybdenu, grafitu nebo jiných teplotně a chemicky odolných materiálů ve speciální peci. Do taveniny se shora ponoří nebo spíše se jejího povrchu pouze dotkne tzv. zárodek (orientovaný kousek monokrystalu požadovaného materiálu), který se zvolna otáčí. Při správné volbě technologických teplot a dalších parametrů začne na zárodku přirůstat krystalická fáze z taveniny, otáčející se zárodek s rostoucím krystalem je zvolna vytahován a při definované velikosti pěstovaného krystalu se proces přeruší — v praxi se zřídka spotřebuje veškerá tavenina z kelímku, protože v procesu růstu se spontánně mění její složení, což má za následek zhoršování kvality pěstovaného krystalu. Vzhledem k nízkým rychlostem růstu (několik mm/hod či méně) a nutnosti pěstovaný krystal zvolna chladit a případně dále temperovat před vyjmutím z pece trvá celý proces několik dnů až týdnů podle typu materiálu a velikosti pěstovaného krystalu. Příprava scintilačních skel je výrazně jednodušší a tedy i lacinější: připravená tavenina se odlévá do forem, kde zatuhne a dále se temperuje pro odstranění vnitřních pnutí stejně jako v případě krystalů. V případě krystalů i skel se často pracuje pod definovanou atmosférou v uzavřené peci, speciálně v případě neoxidických materiálů. Transparentní keramické materiály se připravují lisováním za horka (tzv. hot pressing technology), kdy se práškový mikrokystalický materiál stlačením za tepla spéká na hranicích zrn a lze tak připravit i několik mm tlusté průhledné a kompaktní materiály. Tento postup je výhodný zvláště v případech, kdy z dané sloučeniny nelze připravit monokrystal, ale tato sloučenina má výhodné scintilační parametry. Jako příklad lze uvést Gd₂O₂S:Pr, jeden z neúčinnějších scintilačních materiálů, využívaný při aplikacích v lékařství.

4. Fyzikální charakterizace

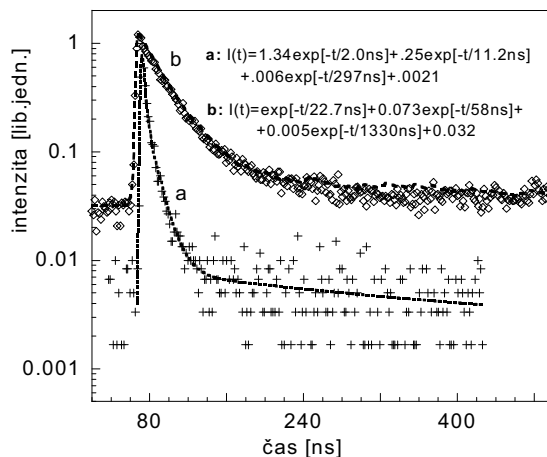
Vývoj a optimalizace scintilačních materiálů jsou typické tím, že se v tomto procesu musí účastnit laboratoře s různým zaměřením a experimentálním zázemím. Je nutná úzká spolupráce mezi týmy chemiků, technologů růstu krystalů, fyziků především z oblasti spektroskopických metod, a dále pak i průmyslových laboratoří a koncových uživatelů těchto produktů. Proto je v tomto oboru nutná dobře organizovaná mezinárodní spolupráce. Jako příklad lze uvést již více než deset let fungující sdružení laboratoří v rámci „Crystal Clear Collaboration“, které vzniklo začátkem 90. let v CERN kolem výzkumného programu scintilačních materiálů iniciovaného potřebou nových materiálů pro detektory ve fyzice vysokých energií. V rámci tohoto programu se systematicky studovaly monokrystalů např. CeF_3 [7] a později PbWO_4 [8]; přehled studovaných fyzikálních problémů a výsledků dosažených do r. 1999 je systematicky popsán v [3]. Jako další příklad specificky orientované mezinárodní spolupráce je možné uvést mezinárodní projekt v rámci programu NATO Science for Piece, který je koordinován autorem článku a v jehož rámci se vyvíjejí a zdokonalují scintilační materiály pro obecnější použití [9].



Obr. 5. Luminiscenční spektra monokrystalů PbWO_4 (křivka a); $\text{PbWO}_4:\text{Mo}$ (křivka b, 2750 ppm MoO_3 v tavenině) a $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (křivka c, 10 000 ppm CeO_2 v tavenině). Excitace kontinuálním rentgenovským zářením (Mo katoda, operační napětí 35 kV, proud 16 mA), spektra měřena při pokojové teplotě.

Podívejme se tedy podrobněji na fyzikální metody a postupy, které se k charakterizaci scintilačních materiálů používají. Metody luminiscenční spektroskopie se používají ke zjištění emisních spekter scintilačních materiálů, což je nutná charakteristika pro vhodnou volbu následujícího detekčního elementu, jak již bylo řečeno. Na obr. 5 jsou uvedena spektra monokrystalů dvou známých scintilačních materiálů, a to PbWO_4 a $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Jako buzení je použito rentgenovské záření, které dobře simuluje podmínky v reálných aplikacích. Pro PbWO_4 jsou uvedeny dva limitní případy, kdy v materiálu převládá buď intrinsická emise centra $(\text{WO}_4)^{2-}$ v modré

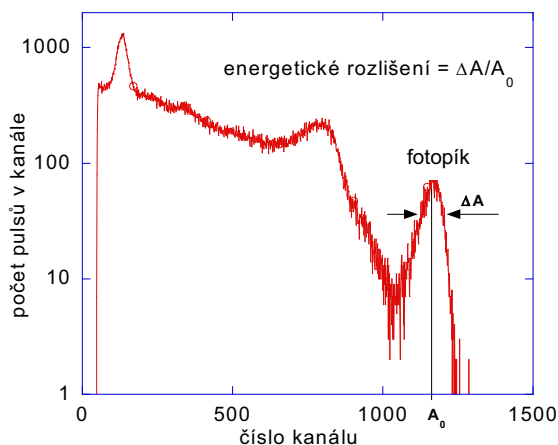
oblasti spektra, nebo (v případě dopování ionty molybdeny) emise skupiny $(\text{MoO}_4)^{2-}$ kolem 500 nm. V případě tohoto materiálu je tedy možné do jisté míry „ladit“ pozici emisního spektra podle potřeb konkrétní aplikace. V případě scintilátoru $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ je pozorován typický emisní pás centra Ce^{3+} kolem 360 až 370 nm (tedy v blízké UV oblasti), jehož pozice je v tomto případě neměnná a je určena silou krystalického pole struktury YAlO_3 v místě kationtu Y^{3+} , který ion Ce^{3+} nahrazuje. Na příkladu těchto dvou materiálů je současně vidět, že můžeme mít scintilátory s luminiscenčními centry tvořenými základním materiálem, zatímco v jiných případech musíme vhodné emisní centrum do materiálu dodatečně přidat (dopování ionty Mo^{6+} nebo Ce^{3+}).



Obr. 6. Scintilační dosvity PbWO_4 (křivka a) a $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (křivka b). Excitace fotony 511 keV (izotop ^{22}Na) při pokojové teplotě, měření spektrálně nerozlišeno. Spojitá křivka je aproximace experimentálních dat součtem exponenciálních funkcí $I(t)$ uvedených v obr. Funkce $I(t)$ je dále konvoluována s tzv. přístrojovou odezvou, aby bylo započteno zkresení v nejkratších časech vlivem konečné rychlosti odezvy aparatury na nekonečně krátký budičí impuls, pro detailní popis metody viz např. [3]. Křivky jsou vertikálně posunuty pro lepší přehlednost.

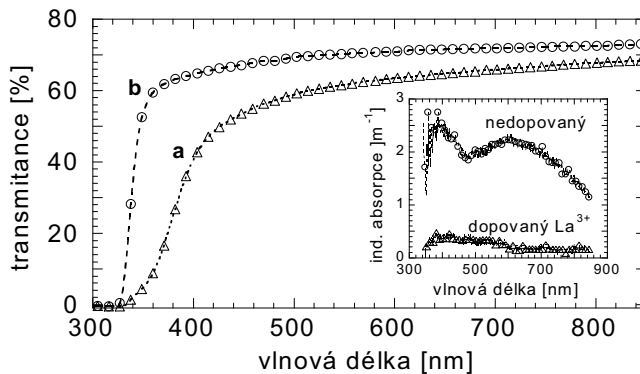
Dosvit (doznívání) rychlé luminiscence a scintilace v nanosekundové škále časů se měří metodou časově korelovaného čítání fotonů, pro další informace viz [10, 11]. Jde o velmi citlivou a přesnou metodu, která může při správném použití poskytnout detailní informaci o časových charakteristikách transportu energie na luminiscenční centra a samozřejmě i center samotných. Příklad scintilačních dosvitových křivek pro tyto materiály je uveden na obr. 6. Pro buzení scintilace se v tomto případě používá radioizotop ^{22}Na . Tento tzv. beta zářič produkuje při rozpadu izotopu ^{22}Na pozitrony, které anihilují s přítomnými elektrony v materiálu za vzniku dvou VE fotonů s energií 511 keV. Tyto dva fotony vyletují ze zářiče v témže okamžiku a ve vzájemně opačných směrech. Jeden z nich se využívá k vybuzení zkoumaného scintilátoru, zatímco druhý je pohlcen v dalším velmi rychlém scintilátoru (v praxi se nejčastěji používá monokrystal BaF_2 nebo plastický scintilátor), jehož světelný puls umožňuje přes další fotonásobič definovaně spustit měřicí elektroniku. Vyhodnocení

těchto křivek se provádí pomocí jejich aproximace součtem exponenciálních funkcí (viz v obr. 6 a jeho popisce). Konstanty v exponentu bývají označovány jako doby života luminiscence/scintilace a poskytují konkrétní fyzikální informaci o kinetice excitovaných stavů luminiscenčních center, příp. procesů přenosu energie na ně. Na tomto místě je vhodné se dále zmínit o dějích, které tento přenos doprovázejí. Na obr. 4 jsou schematicky znázorněny pasti, u nichž již bylo řečeno, že migrující elektrony a díry na nich mohou nezářivě zrekombinovat, tedy neúčinně ztratit nabytou energii. Často ale tyto pasti jen zpomalují vlastní proces migrace, tj. na okamžik zachytí/zastaví pohybující se elektron nebo díru, které se s pomocí termální energie kT opět vrátí do pásu, kde mohou pokračovat v pohybu. Takový pohyb elektronů či děr lze dobře přirovnat k chůzi na hlubší sněhové pokrývce se ztvrdlým zmrzlým povrchem: jde se nám poměrně dobře, ale občas se v místě slabší ledové kůry propadneme do spodního sněhu a je potřeba vyvinout určité úsilí k vytažení nohy a pokračování v chůzi — tyto příhody naší chůzi nepříjemně zpomalují.



Obr. 7. Výstup z měření světelného výtěžku na monokrystalu $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$. Poloha fotopíku na ose X udává (po kalibraci, viz text) velikost světelného výtěžku a pološířka tohoto píku slouží pro určení energetického rozlišení podle vztahu v obrázku.

Světelný výtěžek se většinou měří s použitím radioizotopů, které poskytují jako produkt rozpadových procesů VE fotony od několika desítek keV až do energií přes 1 MeV. Zjednodušeně řečeno princip měření spočívá v integraci výstupního elektrického signálu z fotonásobiče nebo diody v již zmíněném časovém intervalu po absorpci VE fotonu v materiálu. Získaný signál se porovná se standardní odezvou měřicí aparatury na jeden příchozí foton a pak je jednoduše možné vypočítat počet registrovaných světelných fotonů na 1 MeV pohlčené energie podle definice světelného výtěžku v kap. 2. Typické měření světelného výtěžku a souvisejícího energetického rozlišení je demonstrováno na obr. 7: poloha fotopíku na ose X udává světelný výtěžek a je úměrná velikosti náboje integrovaného z výstupní impedance detekčního fotonásobiče. Energetické rozlišení je definováno vztahem v obrázku, přičemž ΔA se odečítá v polovině amplitudy fotopíku.



Obr. 8. Transmisní spektrum PbWO_4 při pokojové teplotě: křivka (a) pro čistý (nedopovaný) a křivka (b) pro La^{3+} (80 ppm La_2O_3 v tavenině) dopovaný krystal před (T_{ini}) ozářením gamma paprsky z radioizotopu ^{60}Co . Ve výřezu je spektrum indukované absorpce μ , která se vypočítá podle vztahu $\mu = 1/d \times \ln(T_{\text{ini}}/T_{\text{ir}})$, kde T_{ir} je transmisní spektrum po ozáření dávkou 10 Gy, d je tloušťka vzorku (zde 20 mm).

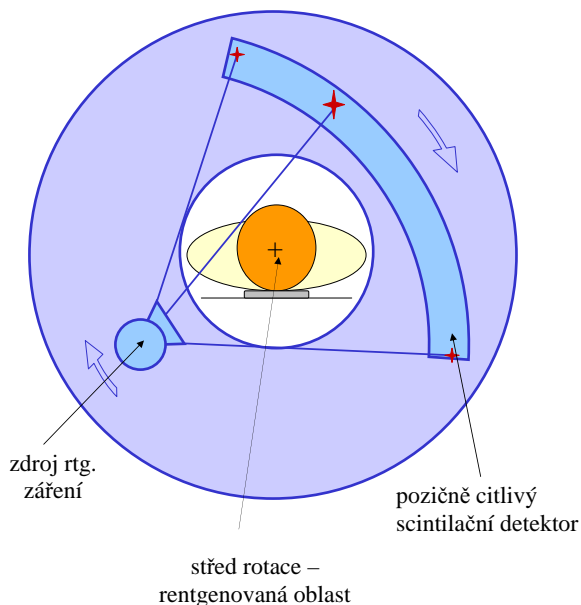
V úvodním výčtu charakteristik scintilačních materiálů nebyla zmíněna tzv. radiační odolnost materiálu vzhledem k tomu, že tento parametr je důležitý jen ve specifických aplikacích, např. zmíněné fyzice vysokých energií nebo v některých průmyslových aplikacích s vysokou intenzitou budícího VĚ záření. Je nutné si uvědomit, že scintilační materiál je VĚ zářením současně i poškozován, protože procesy generace elektronů a děr v něm mohou mít někdy částečně nevratný charakter, pokud se tyto nosiče náboje zachytí v hlubokých pastech, kde mohou strávit při pokojové teplotě několik dnů, případně i měsíců. Zaplněné pasti jsou často charakteristické intenzivní absorpcí v UV/VIS spektrální oblasti, a proto se nazývají barevná centra, neboť mohou původně průsvitný materiál výrazně zbarvit vlivem jeho změněné propustnosti ve VIS spektrálním oboru. Tyto děje mohou výrazně ovlivnit reabsorpci generovaného scintilačního záření, vést ke zmenšení a nestabilitám světelného výtěžku atp. Radiační odolnost byla systematicky studována např. na zmíněném PbWO_4 [3, 8]. Na obr. 8 jsou uvedena transmisní spektra před ozářením pro nedopovaný a La^{3+} dopovaný materiál. Dopování PbWO_4 ionty La^{3+} , příp. dalšími vybranými trivalentními ionty, bylo navrženo autorem ve spolupráci s japonskými a italskými partnery a zásadním způsobem vylepšilo transmisní vlastnosti, rychlost scintilační odezvy a radiační stabilitu PbWO_4 [3, 12]. Z transmisních spekter před ozářením radioizotopem ^{60}Co a po něm se podle vztahu uvedeného v popisce obr. 8 vypočítává tzv. indukovaná absorpce (viz výřez v obr. 8), jejíž amplituda a spektrální závislost nám poskytuje informace o tvorbě barevných center v materiálu.

Uvedené příklady fyzikálních měření na obr. 5 až 8 je nutné chápat jako základní nástroje potřebné pro zjištění potřebných optických a scintilačních charakteristik daného materiálu. Je zřejmé, že důležitou (a často negativní) roli ve scintilátorech hrají pasti a defekty nejrůznějšího druhu. Pro poznání jejich podstaty a jejich role v procesech přenosu a záhytu energie a pro jejich případné odstranění z materiálu jsou však nutná hlubší a systematictější studia s pomocí termoluminiscence, elek-

tronové paramagnetické resonance a dalších metod, jejichž popis přesahuje možnosti tohoto článku. Jen jako příklad lze citovat nedávnou práci [13], kde byla studována role kyslíkové vakance v procesech záchytu elektronů v PbWO_4 , a je snad zajímavé podotknout, že představuje více než roční systematickou spolupráci čtyř zúčastněných laboratoří.

5. Aplikace

Oblasti lidské činnosti, kde se používá VE záření a je ho tedy třeba i registrovat a monitorovat, jsou velmi rozmanité a neustále jich přibývá. Začneme např. samotnou oblastí fyziky: ve fyzice vysokých energií se na velkých podzemních urychlovačích ve srážkových procesech studuje stavba hmoty, atomů a částic do stále větších detailů. K tomu je potřeba nabitě částice urychlovat na stále vyšší energie, aby bylo možno je při vzájemných srážkách „rozbít“ na stále jemnější komponenty a dopracovávat tak teorii vzniku vesmíru stále těsněji k okamžiku „velkého třesku“ (big bang). V současné době probíhá stavba nového a patrně nejvýkonnějšího urychlovače na světě v projektu „Large Hadron Collider“ v CERNu. Částí několika detektorů bude i vrstva scintilačního materiálu, jejíž objem v největším detektoru „Compact Muon Solenoid“ bude cca 12 m^3 a bude tvořena téměř 80 tisíci monokrystalickými bloky PbWO_4 rozměrů cca $3 \times 3 \times 23\text{ cm}$. Jde tak patrně o největší aplikaci scintilátoru na světě.



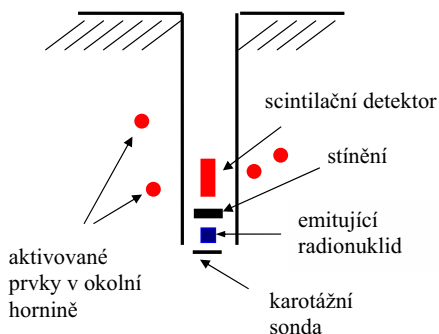
Obr.9. Schéma Computer Tomography lékařské zobrazovací metody. Ve středu rotujícího systému je umístěn pacient a kolem něj (navzájem pevně spojeny) rotují zdroj rtg záření a pozicičně citlivý scintilační detektor. Reálný přístroj lze vidět na [www adrese: http://medical.toshiba.com/clinical/radiology/radiology-2-2.htm](http://medical.toshiba.com/clinical/radiology/radiology-2-2.htm)

V běžném životě jsou pro nás ale jistě bližší aplikace např. v medicíně. Výrazně přibývá moderních zobrazovacích metod lidského těla a jeho částí, kde se pro vlastní registraci rentgenového či gamma záření nepoužívá fotografický film, ale scintilátor, který ve spojení se zmíněnými diodami či fotonásobičem umožňuje přímý záznam obrazu do počítače a jeho další počítačové zpracování. I v menších nemocnicích v oddělení nukleární medicíny dnes najdeme tzv. „cetěčko“ neboli Computer Tomography, kde se snímkuje pacient v několika pozicích uprostřed kruhově uspořádaného zdroje záření a pozičně citlivého scintilačního detektoru (obr. 9) a následně počítačové zpracování umožňuje vytvořit i třídímní obraz zobrazované části lidského těla. Špičkovou metodou, kterou najdeme v ČR pouze v nemocnici na Homolce v Praze, je tzv. pozitronová emisní tomografie (PET). S její pomocí lze například konstruovat mapu nervových center v lidském mozku, a to následujícím způsobem: pacientovi se do krve vpraví krátce žijící pozitronový radioizotop (fungující analogicky jako zmíněný ^{22}Na) chemicky upravený tak, aby se vázal spolu s kyslíkem na hemoglobin. Poté se vhodným způsobem dráždí příslušné mozkové nervové centrum (např. oční nerv světlem), které vyžaduje pro svou činnost zvýšený přísun kyslíku, takže se v něm začne hromadit i příslušný radioizotop a probíhat anihilace produkovaných pozitronů se všude přítomnými elektrony. Jak již bylo řečeno při popisu měření scintilačního dosvitu, produkty této anihilace, dva fotony 511 keV, se rozlétají po přímce v opačných směrech a detekují se v kruhovém, pozičně citlivém scintilačním detektoru kolem pacientovy hlavy. V tomto případě je tedy úkolem detektoru monitorovat tyto dva současně dorazivší fotony a může být rekonstruována přímka, na níž původně došlo k elektron-pozitronové anihilaci, tj. na níž leží i zkoumané nervové centrum. Z mnoha takových přímků lze pak rekonstruovat třídímní obraz příslušného nervového centra v lidském mozku s přesností do cca 2 mm. Názorné příklady a snímky je možno získat na adrese http://www.epub.org.br/cm/n01/pet/pet_hist.htm.

Třetím příkladem těchto zobrazovacích technik je mamograf, který se stále více používá i pro preventivní vyšetření ženského prsu a zachycení počátků možného rakovinného bujení. Pronikající rentgenové paprsky jsou registrovány ve scintilačním detektoru, který je tvořen maticí scintilačních segmentů rozměrů cca $2 \times 2 \times 10$ mm nebo i menších, které jsou po delších stranách spojeny do plošného detektoru rozměrů 10×10 cm nebo i větších. Spojení je přitom provedeno tak, aby generované scintilační světlo nemohlo pronikat mimo svůj segment a ve spojení s pozičně citlivým fotonásobičem se tak dosahuje prostorového rozlišení i pod 2 mm. Scintilátory používané v lékařských aplikacích musí mít co největší světelný výtěžek, ale v případě PET se vyžaduje dále ještě co největší rychlost scintilační odezvy a také vysoká hustota, aby bylo dosaženo co nejlepšího prostorového rozlišení. Zatímco v CT a mamografech velmi dobře vyhoví např. $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$, v PET se standardně používá $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, ale nová generace přístrojů bude patrně používat výrazně lepší (ale také dražší) $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (viz tab. 1); ve vývoji pro tuto aplikaci jsou ale např. i scintilační materiály na bázi $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}$.

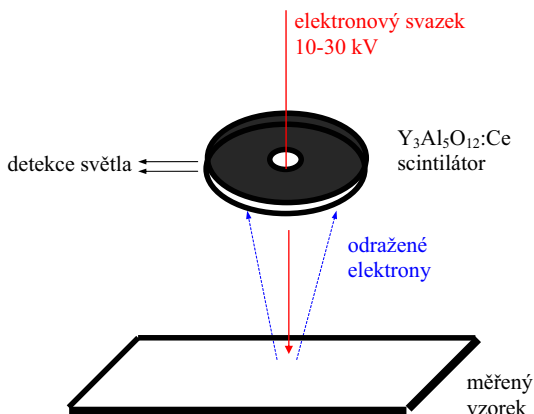
Zajímavou aplikací, která klade velké nároky na teplotní odolnost a mechanickou a chemickou stálost scintilačního materiálu, je hledání nových ložisek ropy či zemního plynu nebo rud (obr. 10). Do geologického vrtu se spouští karotážní sonda obsahu-

jící radionuklidový zdroj a za ním dobře odstíněný scintilační detektor. Scintilátor registruje buď rozptýlené záření zdroje, nebo záření vybuzezené v jednotlivých prvcích obsažených v hornině obklopující sondu. Získáme tak informace o složení hornin v okolí vrtu, a tím i informaci o možné přítomnosti ložisek ropy, zemního plynu nebo rud.



Obr.10. Náčrtek použití scintilačního detektoru v geologických vrtech. V karotážní sondě jsou umístěny nejprve radionuklid a za ním (dobře odstíněný) scintilační detektor, který vyhodnocuje gamma záření aktivovaných prvků v hornině kolem.

Jako poslední zmíníme typickou přístrojovou aplikaci, a to použití scintilátoru pro detekci urychlených elektronů v elektronovém mikroskopu (obr. 11). Paprsek urychlených elektronů prochází centrálním otvorem v disku scintilátoru $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, odráží se od povrchu zkoumaného vzorku a je zabrzděn v ploše scintilátoru. Scintilační světlo se vyvádí bokem disku na detektor a po jeho převedení na elektrický signál se tento signál použije k vytvoření obrazu povrchu vzorku.



Obr.11. Schéma detekce urychleného a odraženého elektronového svazku v elektronovém mikroskopu. Urychlené elektrony na cca 20–30 keV procházejí středovým otvorem scintilačního disku na bázi $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ scintilátoru, odráží se od povrchu zkoumaného vzorku a jsou zabrzděny v ploše disku. Získané scintilační světlo je vyvedeno bokem na fotodetektor a elektrický signál pak slouží k rekonstrukci povrchu vzorku, přes který je elektronový svazek scanován.

Scintilační detektory najdeme na mnoha dalších místech — existují různé metody průmyslové defektoskopie pro hledání trhlin materiálů, vadných svarů atp. Zavazadla na letištích procházejí bezpečnostními kontrolami, kde jsou využívány rentgenové paprsky a plastické scintilační detektory. Vozidla a náklady jsou stále častěji podobným způsobem kontrolovány při přejezdu hranic států, v rámci protiteroristických opatření jsou ve vývoji další speciální techniky pro objevování např. pašovaného štěpného materiálu na bázi uranu či plutonia atp.

Závěr

Vzhledem ke zvyšujícímu se počtu a rozmanitosti aplikací používajících vysokoenergetické záření roste obecně potřeba toto záření efektivně monitorovat, a proto jsou scintilační materiály předmětem intenzivního výzkumu v mnoha akademických i průmyslových laboratořích. Efektivní výzkum těchto materiálů vyžaduje dobře zorganizovanou spolupráci mezi výzkumnými týmy různého zaměření a zejména otázky spojené s pochopením vlivu defektů a pastí na procesy přenosu a záchytu energie ve scintilačním mechanismu v pevné látce vyžadují náročné a systematické experimenty. Lze proto i do budoucna očekávat, že tato výzkumná tematika bude mít své místo ve výzkumných programech institucí a firem po celém světě.

Poděkování. Autor by chtěl na tomto místě poděkovat grantovým agenturám GA ČR, GA AV a MŠMT ČR a dále agentuře NATO Science for Peace (Projekt 973510) za financování několika výzkumných projektů v jeho domácí laboratoři v posledních deseti letech, které umožnily efektivní zapojení do mezinárodního výzkumu a vyústily v řadu publikací v mezinárodních fyzikálních časopisech a prezentací na fyzikálních konferencích.

L i t e r a t u r a

- [1] BLASSE, G., GRABMAIER, B. C.: *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [2] RODNYI, P. A.: *Physical Processes in Inorganic Scintillators*. CRC Press, New York 1997.
- [3] NIKL, M.: *WIDE BAND GAP SCINTILLATION MATERIALS. Progress in the technology and material understanding*. Phys. Stat. Sol. (a) 178 (2000), 595–620.
- [4] GLOBUS, M. E., GRINJEV, B. V.: *Inorganic Scintillators*. Akta, Kharkiv, Ukrajina 2000.
- [5] NIKL, M., MIHOKOVA, E., VEDDA, A., SHIMAMURA, K., FUKUDA, T.: *Oxide and fluoride based materials for scintillator applications*. J. Ceramic Proc. Res. 2 (2001), 16–20.
- [6] *Funkcionalnyje materialy dlja nauki i tehniki*. Ed. V. P. SEMINOZHENKO. Institut monokristalov, Kharkov, Ukraina 2001.
- [7] AUFFRAY, E. et al (CC Collaboration): *Extensive studies on CeF₃ crystals, a good candidate for electromagnetic calorimetry at future accelerators*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A383 (1996), 367–390.
- [8] ANNENKOV, A. A., KORZHIK, M. V., LECOQ, P.: *Lead tungstate scintillation material*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A490 (2002), 30–50.
- [9] NATO Science For Peace Project No. 973510 „New Scintillator Materials For Scientific, Medical And Industrial Applications“.
Další informace viz <http://www.fzu.cz/~nikl/NATO/>
- [10] BIRCH, D. J. S., IMHOF, R. E.: J. Phys. E10 (1977), 1044.
- [11] Firma IBH Scotland je jednou z nejlepších firem v oblasti produktů pro měření časově-rozlišené luminiscenční spektroskopie. Viz <http://www.ibh.co.uk/>.
- [12] BACCARO, S., BOHÁČEK, P., BORGIA, B., CECILIA, A., DAFINEI, I., DIEMOZ, M., ISHII, M., JAROLIMEK, O., KOBAYASHI, M., MARTINI, M., MONTECCHI, M., NIKL, M., NITSCH, K., USUKI, Y., VEDDA, A.: *Influence of La-doping on radiation hardness and thermoluminescence characteristics of PbWO₄*. Phys. Stat. Sol. (a) 160 (1997), R5-R7.
- [13] LAGUTA, V. V., MARTINI, M., VEDDA, A., NIKL, M., MIHOKOVÁ, E., BOHÁČEK, P., ROSA, J., HOFSTATTER, A., MEYER, B. K., USUKI, Y.: *Photoinduced Pb⁺ center in PbWO₄: Electron Spin Resonance and Thermally Stimulated Luminescence study*. Phys. Rev. B64 (2001), 165102–8.