

Органические сцинтилляционные материалы нового поколения

¹Будаковский С.В., ¹Галунов Н.З., ¹Гринев Б.В.,

²Ким Дж. К., ²Ким Й.К., ¹Тарасенко О.А.

*¹Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, 61001, пр.
Ленина 60, Харьков, Украина*

*²Инновационный технологический центр радиационной безопасности
Ханьянского университета, 133-791, Сеул, Южная Корея*

Органические монокристаллы (обзорные данные)

Сцинтилляционная основа	Люминесцентная добавка	Световой выход, % к стильбену
Стильбен	—	100
Нафталин	фенилбифенилэтилен	100...115
	1,2-ди(β -нафтил)этилен	140...150
	1-(β -нафтил)-2- <i>n</i> -бифенилилэтилен	130...135
	1-фенил-2-(β -нафтил)этилен	100
	1-фенил-2-(α -нафтил)этилен	90
	антрацен	105
	антраниловая к-та	90
	дифенилбутадиен	100
	фенилбифенилилэтилен	102
	дифенилантрацен	9
Флуорен	—	до 60
Аценафтен	—	до 12
Дигидроантрацен	—	до 15
Дифенилоксид	—	до 70
Антрацен	—	160
	антрахинон	до 82
	фенантрен	до 137

Органические монокристаллы (обзорные данные, продолжение)

Сцинтилляционная основа	Люминесцентная добавка	Световой выход, % к стильбену
Дифениленоксид	антрацен	до 85
Аценафтен	антрацен	до 30
<i>n</i>-Терфенил	—	70
	РОРОР	55
	антрацен	65
	фенилбифенилэтилен	82
	4,4'-дистирил- <i>n</i> -терфенил	92
	4,4'-дистирилбифенил	137
	1,4-ди-[-(4-терфенилвинил)]-бензол	105
	1,4-ди-(4-диметиламино-фенилбутадиен)-бензол	80
	1,4-дифенилбутадиен	160
Нафталин-пирен		35
Дифенилацетилен (толан)		
Дифенил		
Дибензил		
Камфора		
Флуорен-пирен		

Характеристики классических неорганических и органических материалов, используемых в сцинтилляционной технике

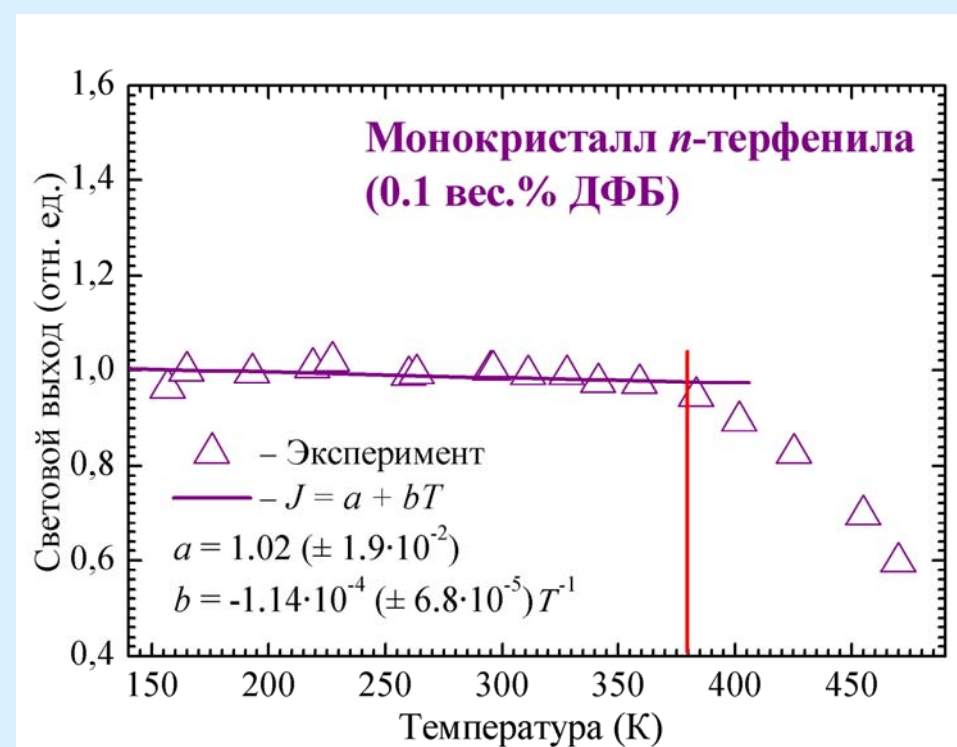
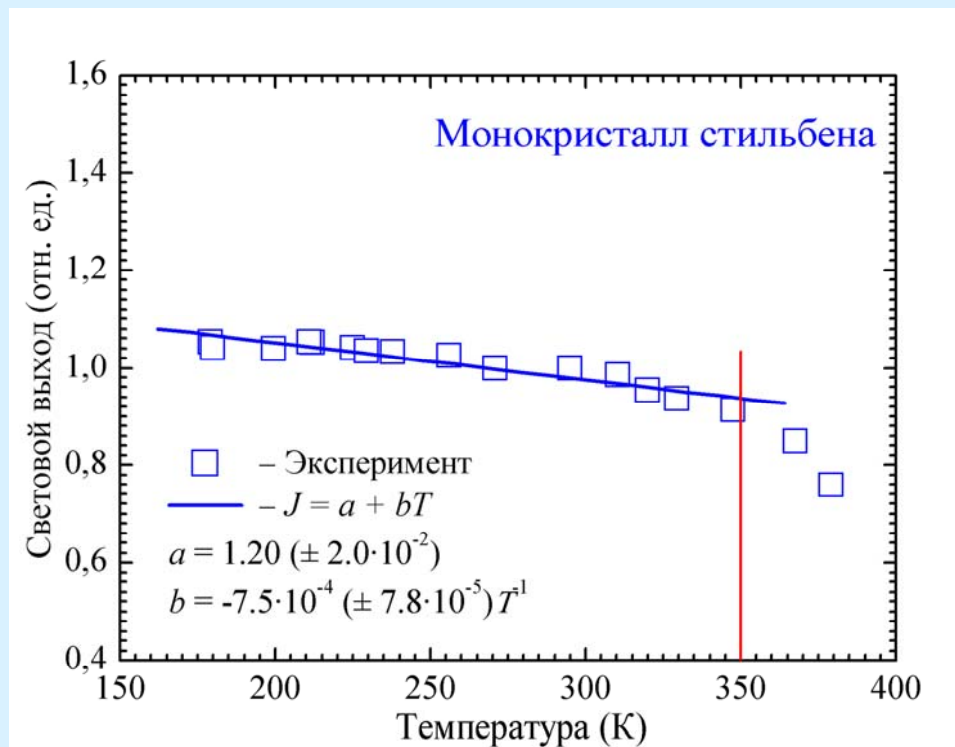
Сцинтиллятор	$Z_{эфф}$	τ , нс	λ_{max} , нм
Неорганические монокристаллы			
LiI(Tl)	52	1000	450
NaI(Tl)	50	250	420
CsI(Tl)	54	700	560
CsI(Na)	54	400	415
Органические монокристаллы			
Нафталин	5,8 (5,5)	70	350
Антрацен	5,8 (5,5)	30	450
Стильбен	5,7 (5,4)	3,5	390
<i>n</i> -Терфенил	5,8 (5,4)	4,1	370
<i>n</i> -Терфенил + 0,1 % дифенилбутадиена	5,8 (5,4)	3,7	420
Пластмассовые сцинтилляторы			
2 % <i>n</i> -Терфенила + 0,1 % РОРОР в полистироле	5,6 (5,3)	2,3	420
2 % <i>n</i> -Терфенила в полистироле	5,6 (5,2)	1,8	370
7 % PBD в поливинилксироле	5,6 (5,2)	0,9	380
Жидкие сцинтилляторы			
ЖС-13 (основа α -метилнафталин)	5,7 (5,3)	2,3	395
ЖС-67 (основа толуол)	5,6 (5,2)	0,7	390
ЖС-70 (основа толуол + ацетофен)	5,6 (5,2)	0,5	390

Значения радиационно-веса фактора для различных типов ИИ

Радиационно-веса фактор w_R	
Тип излучения	w_R
Х- и γ - излучение (все энергии)	1
Электроны и мюоны (все энергии)	1
Нейтроны:	
< 10 кэВ	5
10... 100 кэВ	10
100 кэВ... 2 МэВ	20
2... 20 МэВ	10
> 20 МэВ	5
Протоны > 2 МэВ	5
Альфа-частицы, осколки деления, тяжелые ядра	20

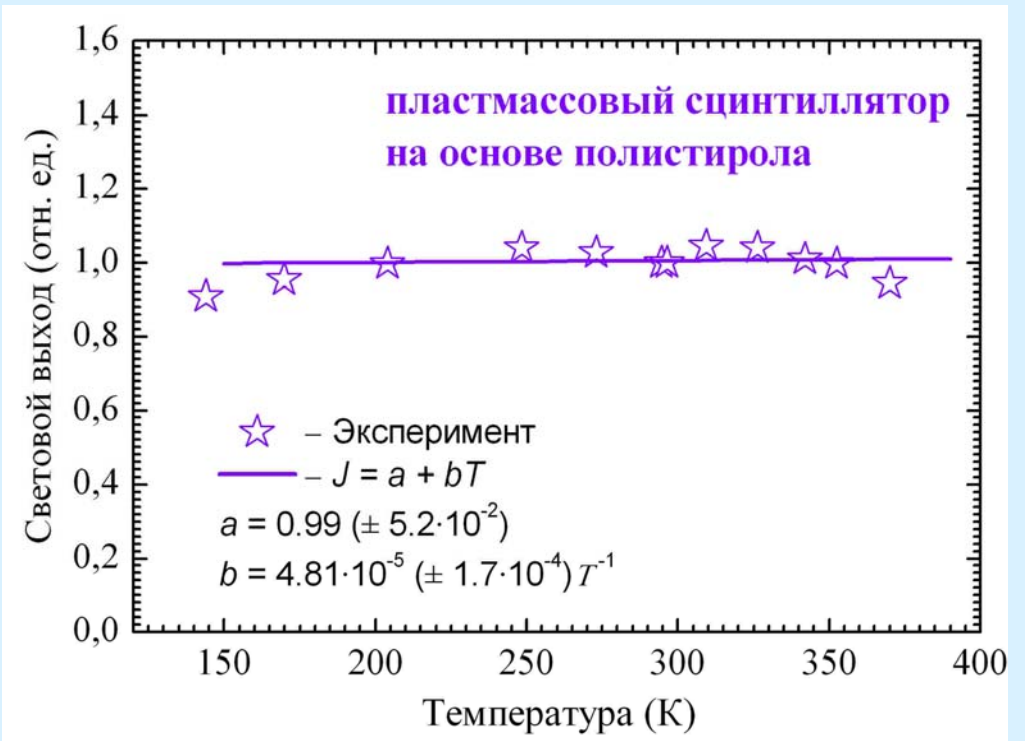
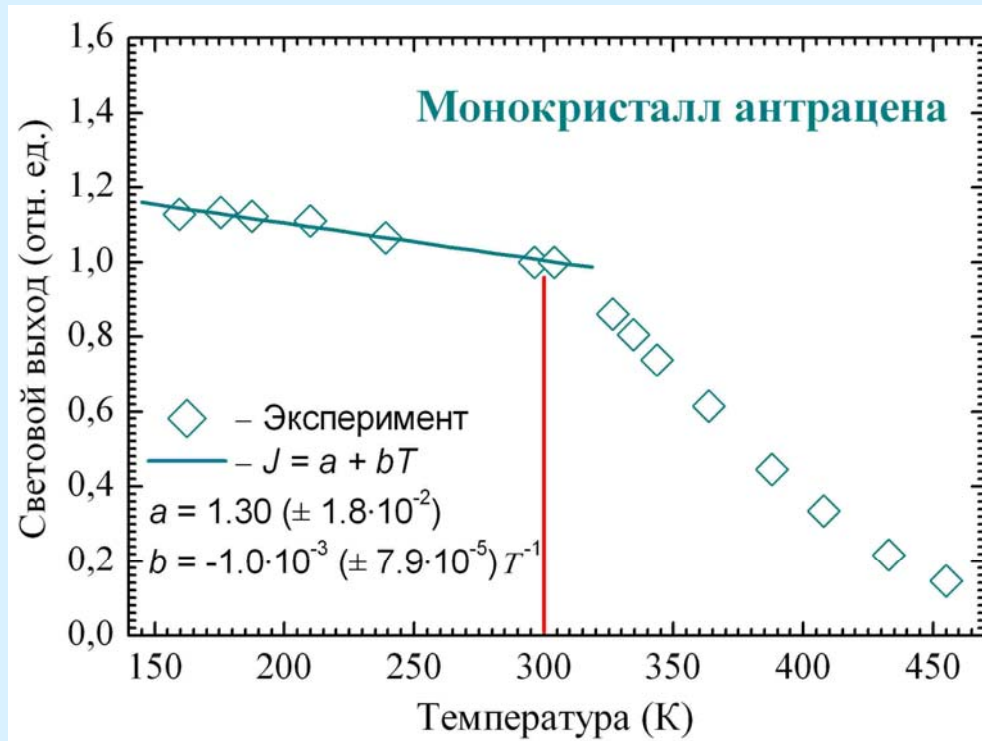
The 2007 Recommendations of the ICRP. *Annals of the ICRP*, vol.37, no.2-4, pp.1-332, Apr.-Jun. 2007

Температурные зависимости светового выхода органических монокристаллов стильбена и *n*-терфенила



J.H. Baker, N.Z. Galunov, O.A. Tarasenko. Variation of scintillation light yield of organic crystalline solids for different temperatures, *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, vol.55, no. 5, 2008

Температурные зависимости светового выхода органических сцинтилляторов



Модифицированный метод роста органических кристаллов

□ В основе модифицированного метода роста органических молекулярных кристаллов лежит процесс введения в расплав электронно-акцепторных примесей, что позволяет контролировать структурное совершенство выращиваемых монокристаллов

I. P. Krainov, N. Z. Galunov, S. V. Budakovsky,
Cryst. Res. Technol., vol. 24, no.2, pp. 193-197, 1989

□ Усовершенствование технологии роста кристаллов позволило получать органические монокристаллы с контролируемым структурным совершенством диаметром до 120 мм и толщиной до 100 мм, световой выход которых в 1.4 раза превышает световой выход аналогичных органических монокристаллов, полученных по стандартной технологии

Материал детектора	Размеры детектора, мм		Рабочая температура, К	Световой выход, фотоны/МэВ	Энергетическое разрешение, %
	Диаметр	Высота			
<i>n</i> -Терфенил + 0,1 % дифенилбутадиена	10...120	1...100	160...380	$2.8 \cdot 10^4$	< 10
Стильбен	10...120	1...100	180...350	$1.4 \cdot 10^4$	< 10

Органические поликристаллические сцинтилляторы

Технология

Метод получения поликристаллического сцинтиллятора на основе стильбена или *n*-терфенила включает:

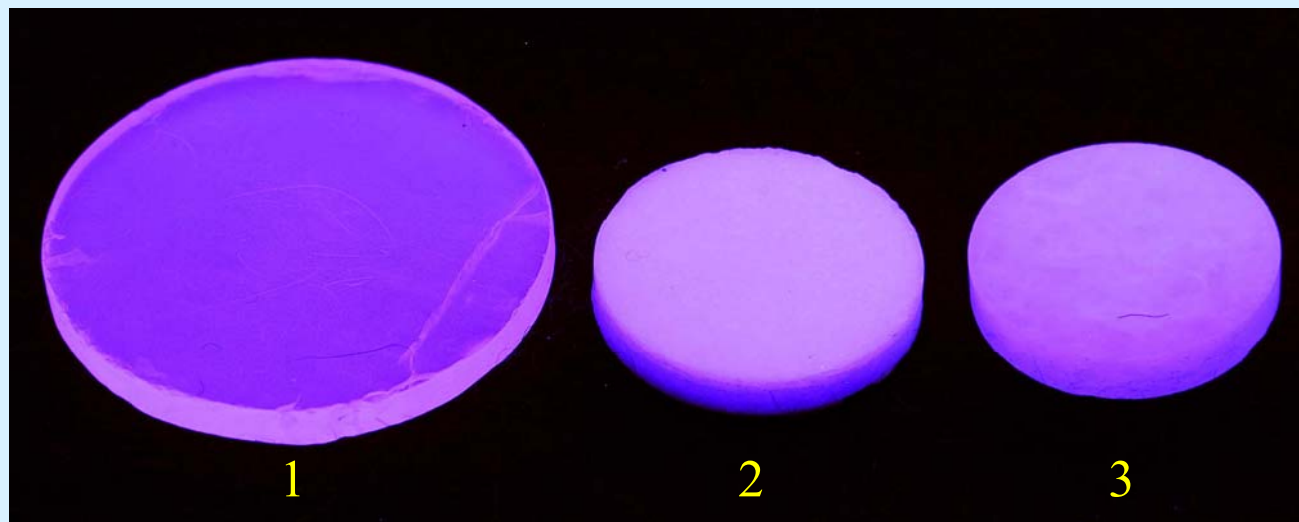
- ✓ выращивание совершенного монокристалла методом Бриджмена-Стокбаргера;
- ✓ дробление кристаллического слитка при низкой температуре с последующим просеиванием зерен через калиброванные сита размером от 0,5 до 4,5 мм

Холодное прессование

- одноосное давление от 100 до 2000 МПа
- температура = $T_{\text{комн}}$

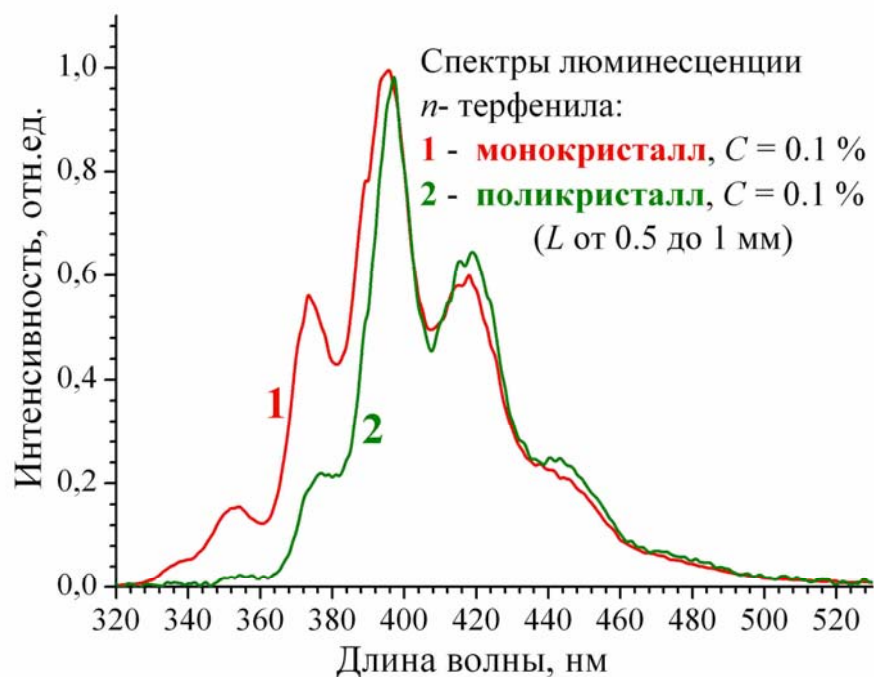
Горячее прессование

- одноосное давление до 1000 МПа
- $2/3T_{\text{пл}} < T_{\text{пресс}} < 4/5T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, $T_{\text{пресс}}$ – температура прессования

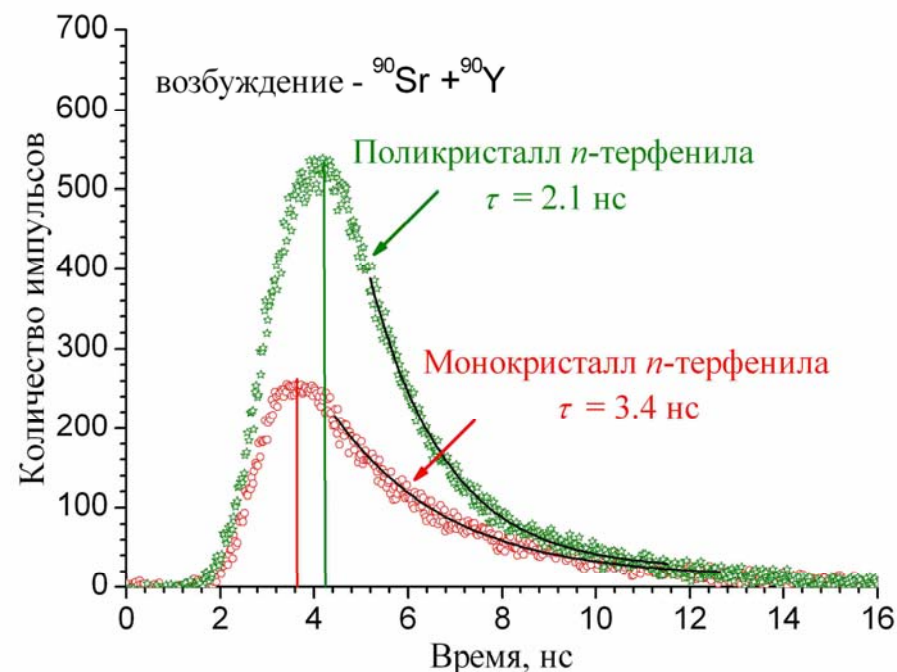


1 – монокристалл
2 – поликристалл, полученный методом **холодного** прессования,
3 – поликристалл, полученный методом **горячего** прессования

Органические поликристаллы (результаты исследований)

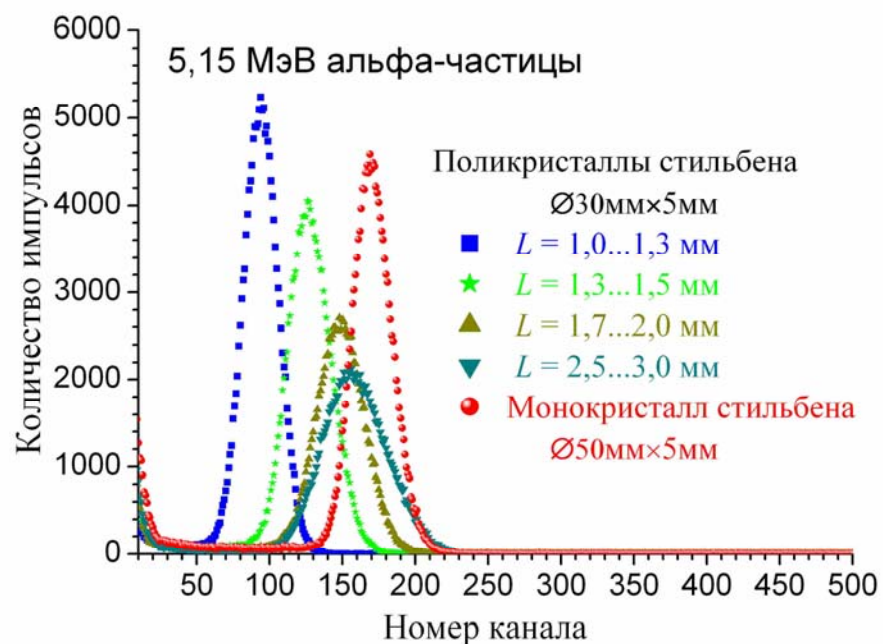


Сравнительные спектры люминесценции монокристалла и поликристалла (размер зерна L от 0.5 до 1 мм) *n*-терфенила, содержащих 0.1% дифенилбутадиена. Длина волны возбуждения – 270 нм.

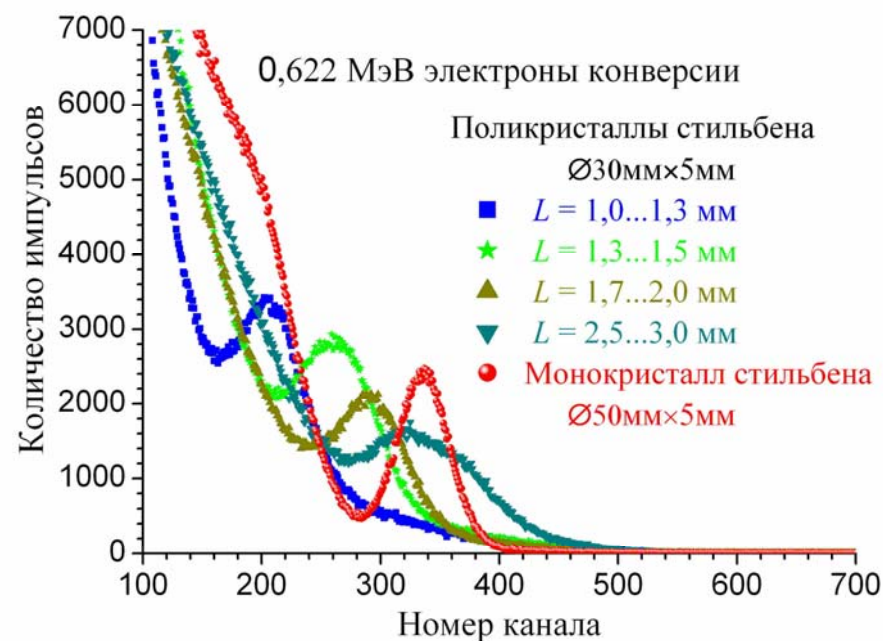


Кривые кинетики мгновенной радиолюминесценции органического монокристалла и поликристалла *n*-терфенила. Образцы содержат 0.1 % дифенилбутадиена

Органические поликристаллы (результаты исследований)

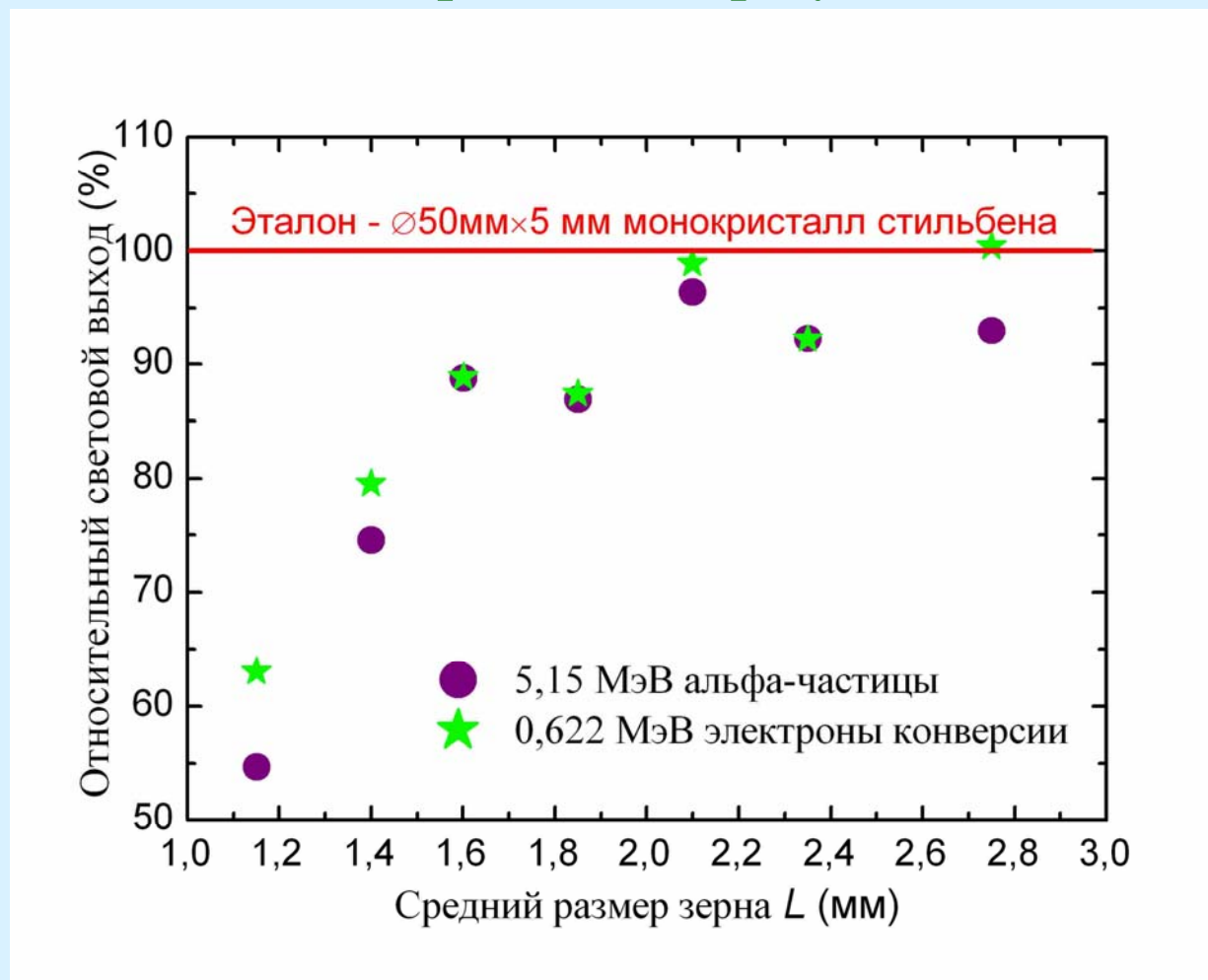


Спектры амплитуд альфа-сцинтилляций органических поликристаллов стибьбена Ø30мм×5мм, полученных методом горячего прессования, и органического монокристалла стибьбена Ø30мм×5мм



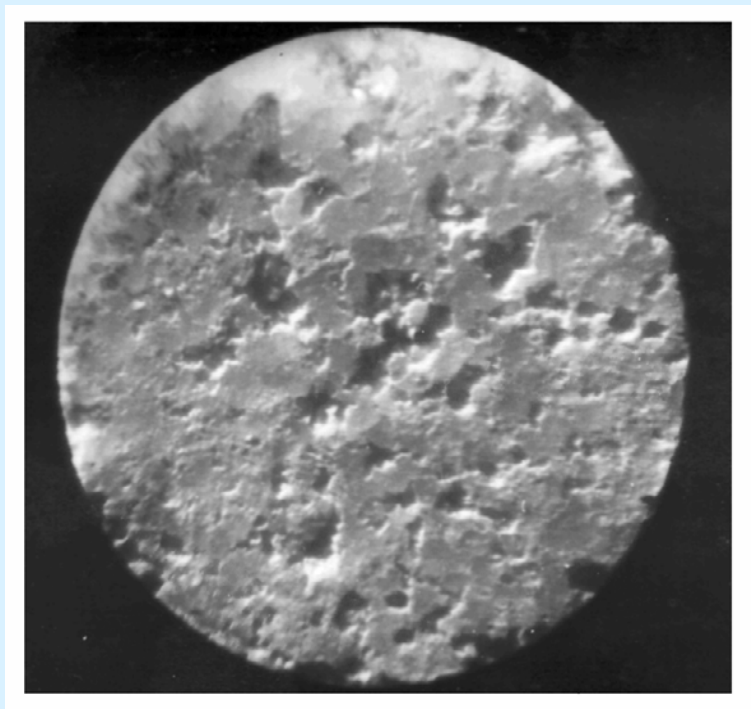
Спектры амплитуд бета-сцинтилляций органических поликристаллов стибьбена Ø30мм×5мм, полученных методом горячего прессования, и органического монокристалла стибьбена Ø30мм×5мм

Органические поликристаллы (результаты исследований)



Расчетные значения относительного светового выхода органических поликристаллов стибьбена $\varnothing 30\text{мм} \times 5\text{мм}$, полученных методом горячего прессования, для случаев альфа-возбуждения и возбуждения электронами конверсии.

"Пористые" органические сцинтилляторы



Микрофотография образца
пористого сцинтиллятора

Применение

Детектирования сверх-малых активностей особо опасных излучений в задачах радиозэкологии и радио медицины

Граница определения стронция-90 составляет **0.04 Бк** ($7 \cdot 10^{-12}$ мг/л), что позволило впервые опуститься ниже нормативных допустимых содержаний радионуклида в природных водах

Andryushchenko A.Yu., Blank A.B., Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Shevtsov N.I., Tarasenko O.A. *NIM A*. 2003, Vol. A 511, Issue 3 pp. 425 - 430

Органические композиционные сцинтилляторы (технология)



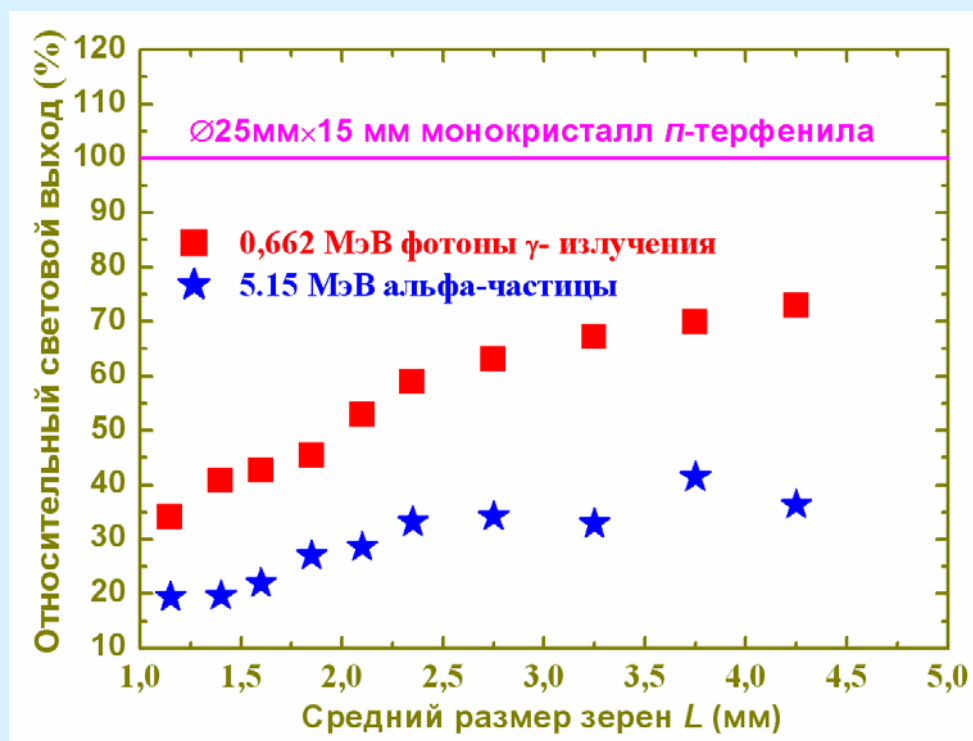
Рис.1 Фотография контейнера для композиционного детектора (1), образца композиционного детектора Ø30 мм×20 мм (2) и эталонного монокристалла стильбена Ø25×20 мм (3).

Предложенный композиционный материал представляет собой кристаллические зерна стильбена или *n*-терфенила, введенные в полимерную двухкомпонентную матрицу. Метод получения предложенного композиционного детектора включает:

- ✓ выращивание совершенного монокристалла методом Бриджмена-Стокбаргера;
- ✓ дробление кристаллического слитка при низкой температуре с последующим просеиванием зерен через калиброванные сита размером от 0,5 до 4,5 мм;
- ✓ подбор оптимального размера кристаллических зерен (от 0,5 до 4,5 мм);
- ✓ приготовление и подбор несцинтиллирующей полимерной матрицы;
- ✓ введение кристаллических зерен стильбена или *n*-терфенила в матрицу;
- ✓ введение полученной композиции в прозрачный контейнер;
- ✓ вакуумная обработка полученных образцов;
- ✓ герметизация сцинтилляционного детектора.

S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, J.K. Kim, Y.K. Kim, O.A. Tarasenko, E.V. Martynenko, *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, vol. 54, no. 6, pp. 2734-2740, 2007

Органические композиционные сцинтилляторы (краткие результаты)

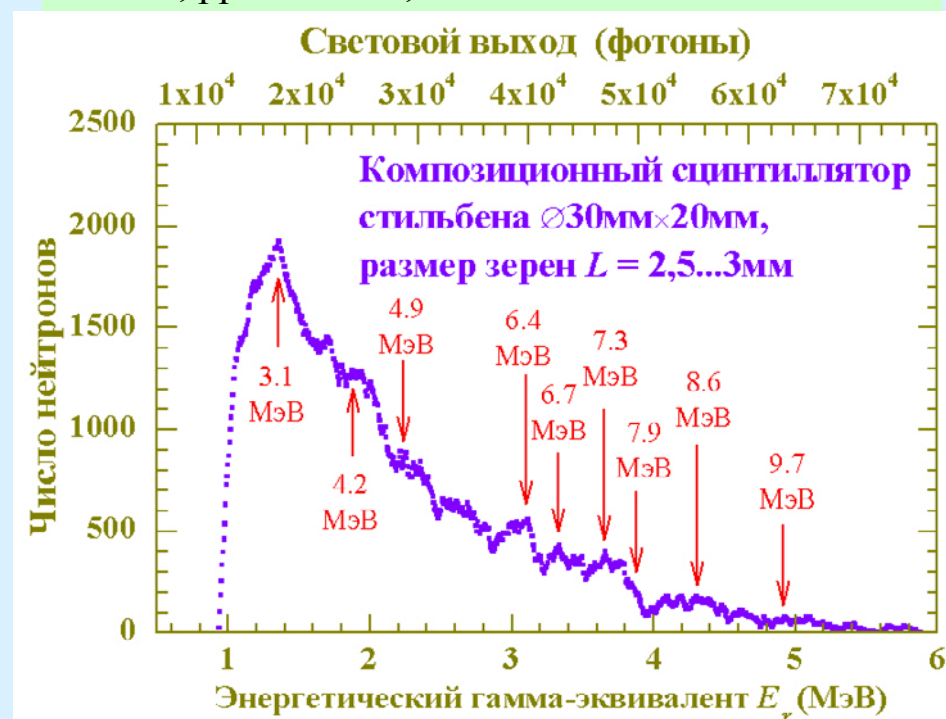


Значения относительного светового выхода серии композиционных сцинтилляторов, полученных из кристаллических зерен активированного *p*-терфенила для случаев гамма- и альфа-возбуждения

$$\varphi(E_n) = -\frac{E_n}{\varepsilon(E_n)} \times \left. \frac{du(E_p)}{dE_p} \right|_{E_p=E_n}$$

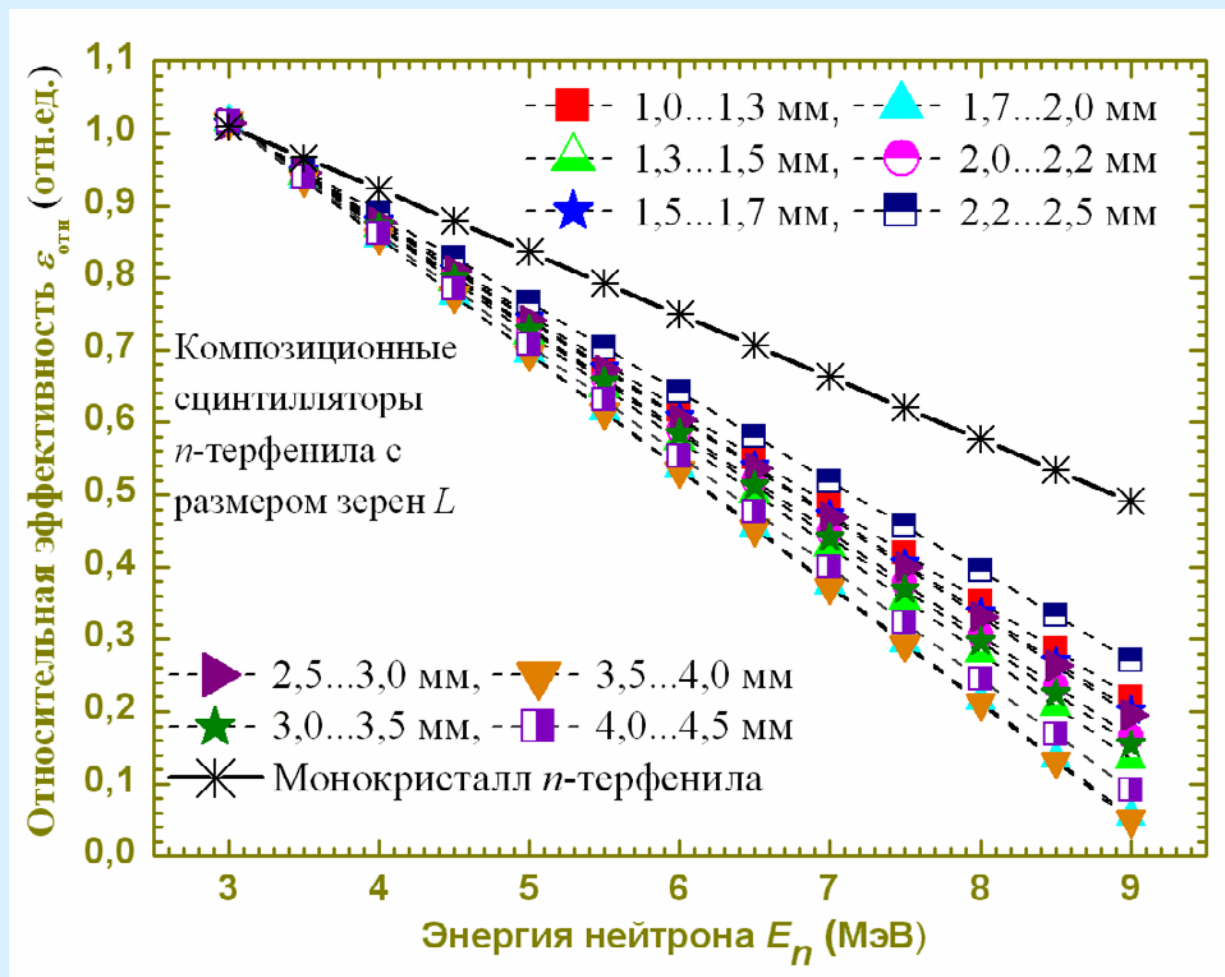
$u(E_p)$ спектр протонов отдачи (для $E_p \leq E_n$), и $\varepsilon(E_n)$ – эффективность детектирования нейтронов

N. Z. Galunov, E. V. Martynenko, *Radiat. Meas.*, vol. 42, pp. 715–718, 2007



Восстановленный спектр быстрых нейтронов источника $^{239}\text{Pu-Be}$ для композиционного сцинтиллятора стильбена

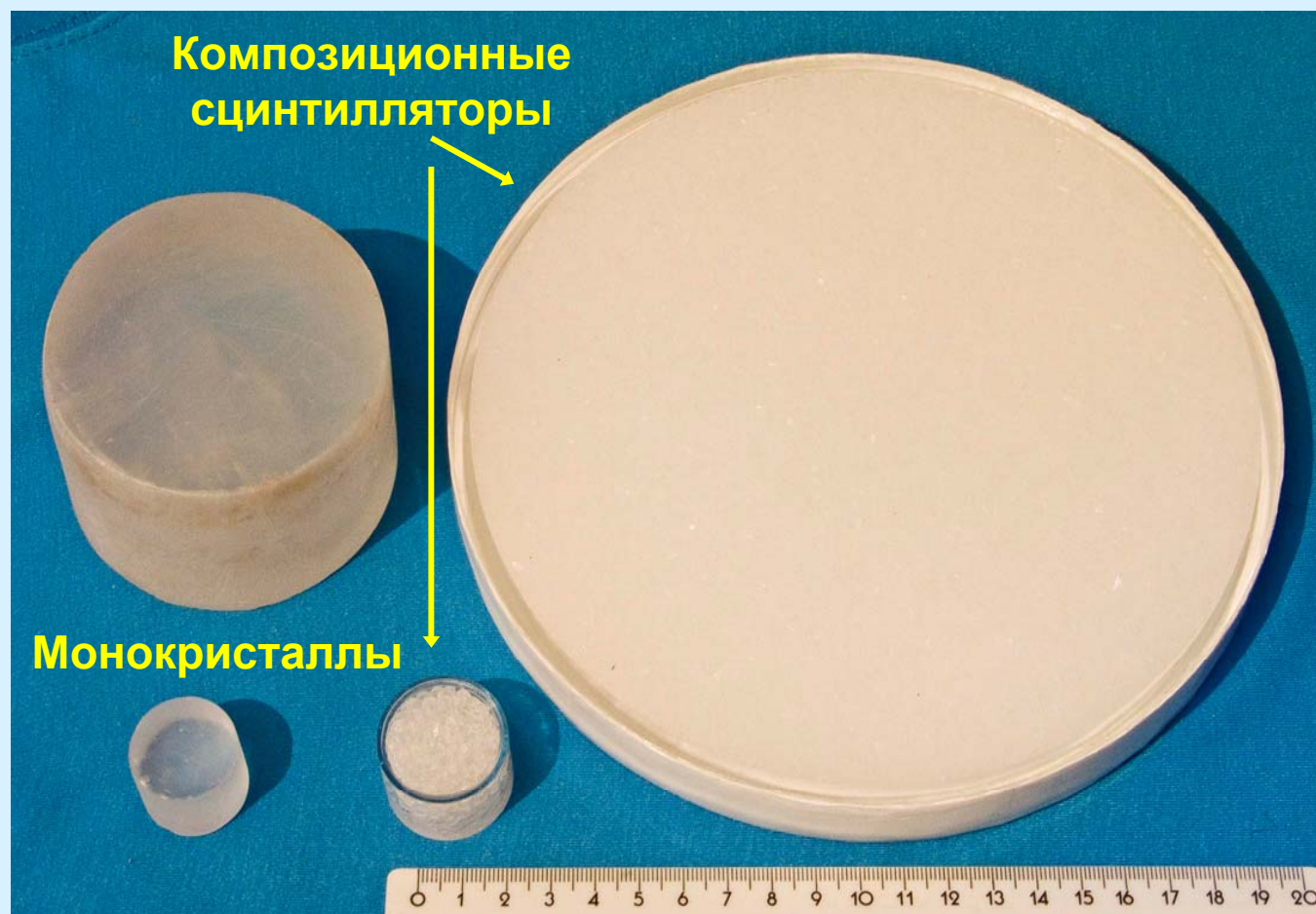
Органические композиционные сцинтилляторы (краткие результаты)



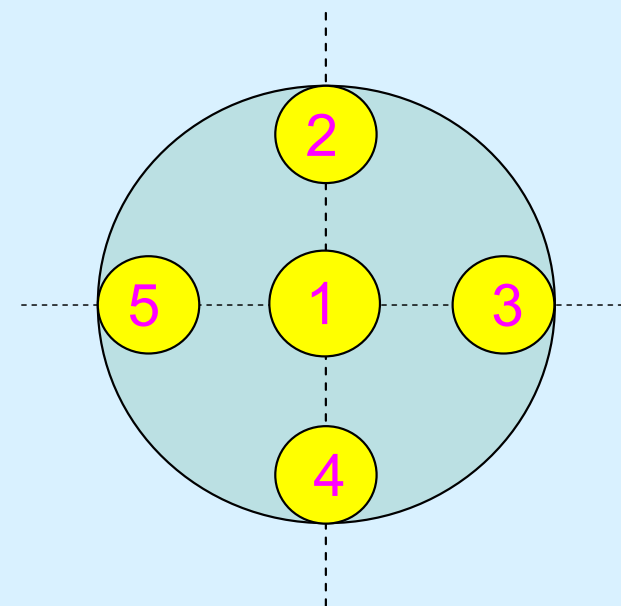
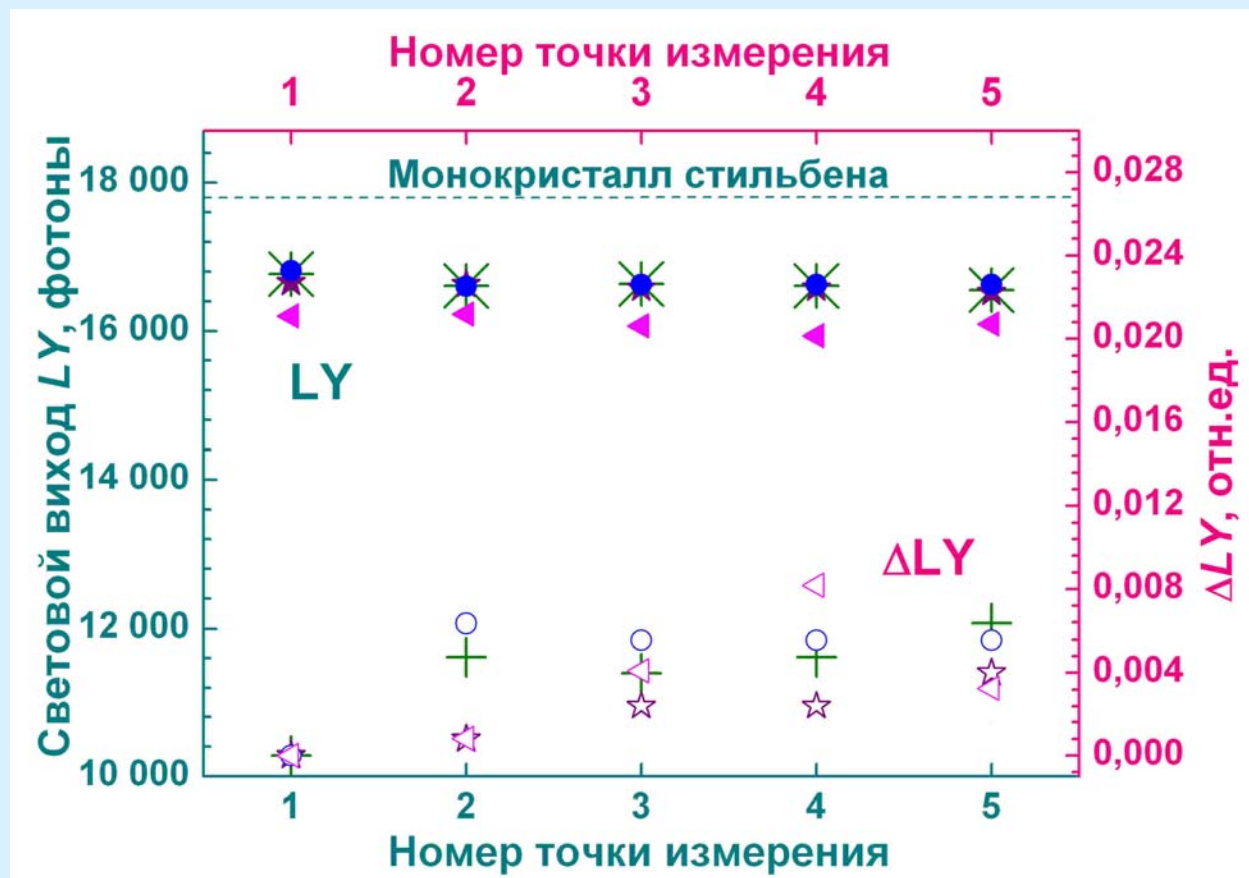
Относительная эффективность регистрации $\varepsilon_{\text{отн}}$ быстрых нейтронов с энергией E_n для эталонного органического монокристалла n -терфенила и серии композиционных сцинтилляторов на основе кристаллических зерен n -терфенила различных линейных размеров

Органический композиционный сцинтиллятор большого диаметра

- ✓ Композиционный сцинтиллятор большого диаметра, полученный путем введения кристаллических зерен, полученных при дроблении структурно-совершенного монокристалла, в прозрачную несцинтиллирующую кремнийорганическую матрицу



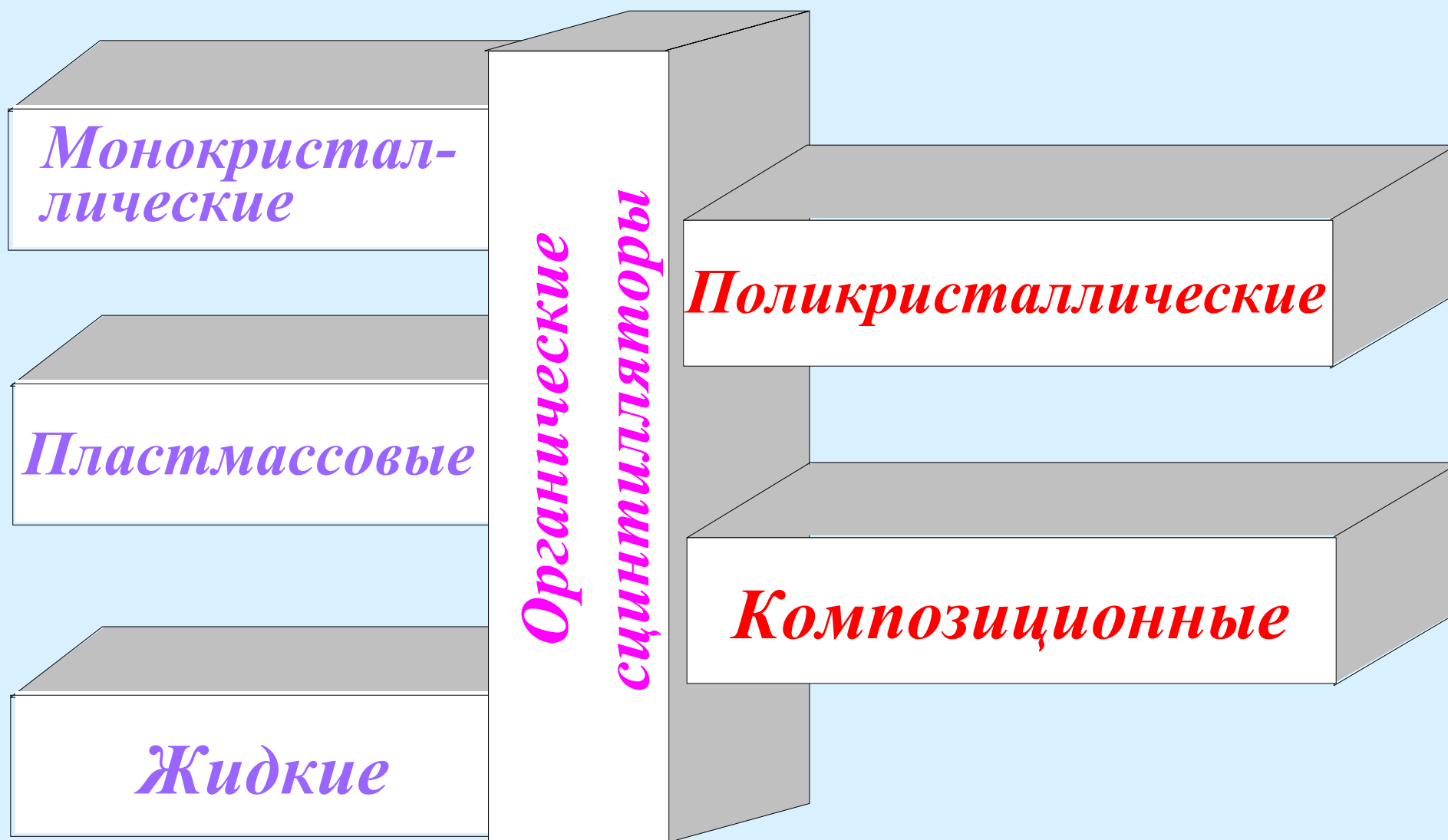
Органический композиционный сцинтиллятор большого диаметра



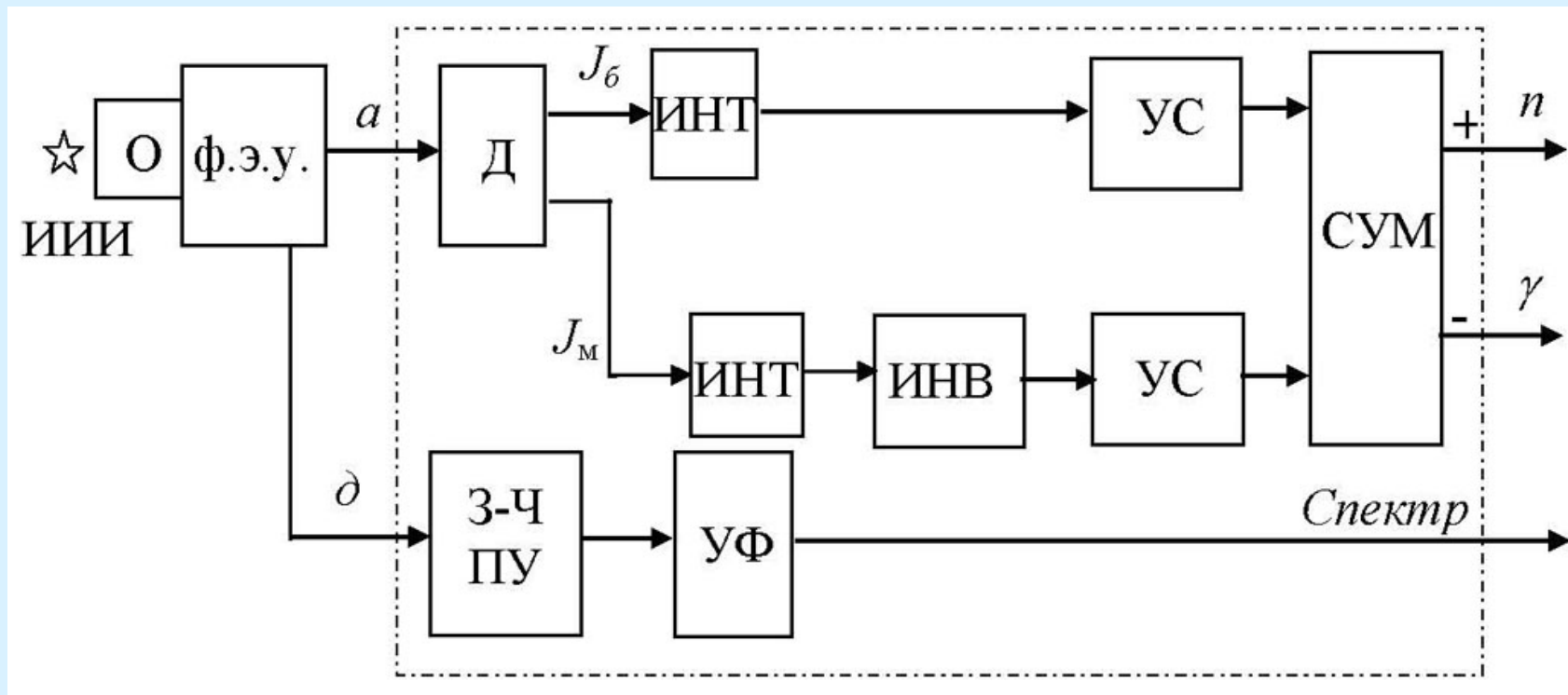
$$\Delta LY_i = \frac{|LY_1 - LY_i|}{|LY_1 + LY_i|}$$

Значения светового выхода LY , измеренные для четырех $\varnothing 200\text{мм} \times 20\text{мм}$ композиционных сцинтилляторов на основе стильбена в точках 1-5 (**семейство заполненных точек сверху**) и результаты расчетов неоднородности светового выхода ΔLY (**семейство прозрачных точек снизу**)

ВЫВОДЫ



СПАСИБО!!



Блок-схема установки для раздельной регистрации ионизирующих излучений с различными удельными энергетическими потерями.

ИИИ – источник ионизирующего излучения; О – образец, ф.э.у. – фотоэлектронный умножитель; a – анодный выход ф.э.у.; δ – выход с предпоследнего динода ф.э.у.; Д – дискриминатор; ИНТ – интегратор; ИНВ – инвертор; УС – амплитудный усилитель; СУМ – сумматор; З-Ч ПУ – зарядо-чувствительный предварительный усилитель; УФ – усилитель-формирователь; n – выход управления нейтронным спектром; γ – выход управления гамма-спектром; *спектр* – выходной сигнал для спектрального анализа.

The relative efficiency of neutron detection ε_{rel} as the function of neutron energy was calculated as

$$\varepsilon_{\text{rel}}(E_n) = \frac{N_{\text{rel}}^i(E_n)}{I_{\text{rel}}^i(E_n)},$$

where $N_{\text{rel}}^i(E_n)$ is the relative number of the pulses at a maximum of peak i of a reconstructed neutron spectrum, $I_{\text{rel}}^i(E_n)$ is the relative number of neutrons of energy E_n , which generate the scintillation signal that corresponds to the peak i of reconstructed neutron spectrum. The $I_{\text{rel}}^i(E_n)$ values can be obtained from the calculated energy spectrum of the neutron source. For a ^{239}Pu -Be sources of fast neutrons such information exists only for energies of neutrons $E_n \geq 3.1$ MeV [1-3]. The values of $N_{\text{rel}}^1(E_n)$ and $I_{\text{rel}}^1(E_n)$ for $E_n \sim 3.1$ MeV we took as a unit.

[1] M. E. Anderson, and R. A. Neff, "Neutron energy spectra of different size ^{239}Pu -Be (α , n) sources", *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. 99, pp.231-235, 1972.

[2] K. W. Gieger, and L. Van der Zwan, "Radioactive neutron source spectra from ^9Be (α , n) cross section data", *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. 131, pp.315-321, 1975.

[3] I. V. Goryachev, Ya. I. Kovalev, and L. A. Trykov. *Integral Experiments in the Problem of the Transfer of Ionizing Radiations* (in Russian), Moscow: Energoatomizdat, 1985. – 272 p.

Результаты измерений относительной эффективности регистрации быстрых нейтронов для композиционного сцинтиллятора Ø200 мм×20 мм на основе кристаллических зерен стильбена

№ Точки измерений	Количество импульсов с нейтронного выхода схемы разделения	Относительное количество импульсов *, %
1 (центр)	159	100.0
2	160	100.6
3	158	99.4
4	154	96.8
5	158	99.4

* – для центральной точки количество импульсов за 1 сек принималось за 100 %

Введение в расплав электроноакцепторных (ЭА) примесей галогенопроизводных бензола и бензохинона позволило влиять на структурное совершенство выращиваемых монокристаллов. Эти примеси образуют с молекулами основного вещества **межмолекулярные комплексы с переносом заряда с дипольным моментом $2...3D$** . Для кристаллов, выращенных из расплава, **содержащего 0.1 моль % ЭА примесей** были минимальными среднеквадратичная разориентация блоков мозаики монокристалла, а также концентрация глубоких ловушек носителей заряда и синглетных экситонов. **Наличие ЭА примесей в расплаве не приводило к появлению дополнительных примесных центров люминесценции, а также центров тушения.**

Подбор полимерной матрицы, размера и оптимальной концентрации кристаллических зерен, условий сбора света в детекторе

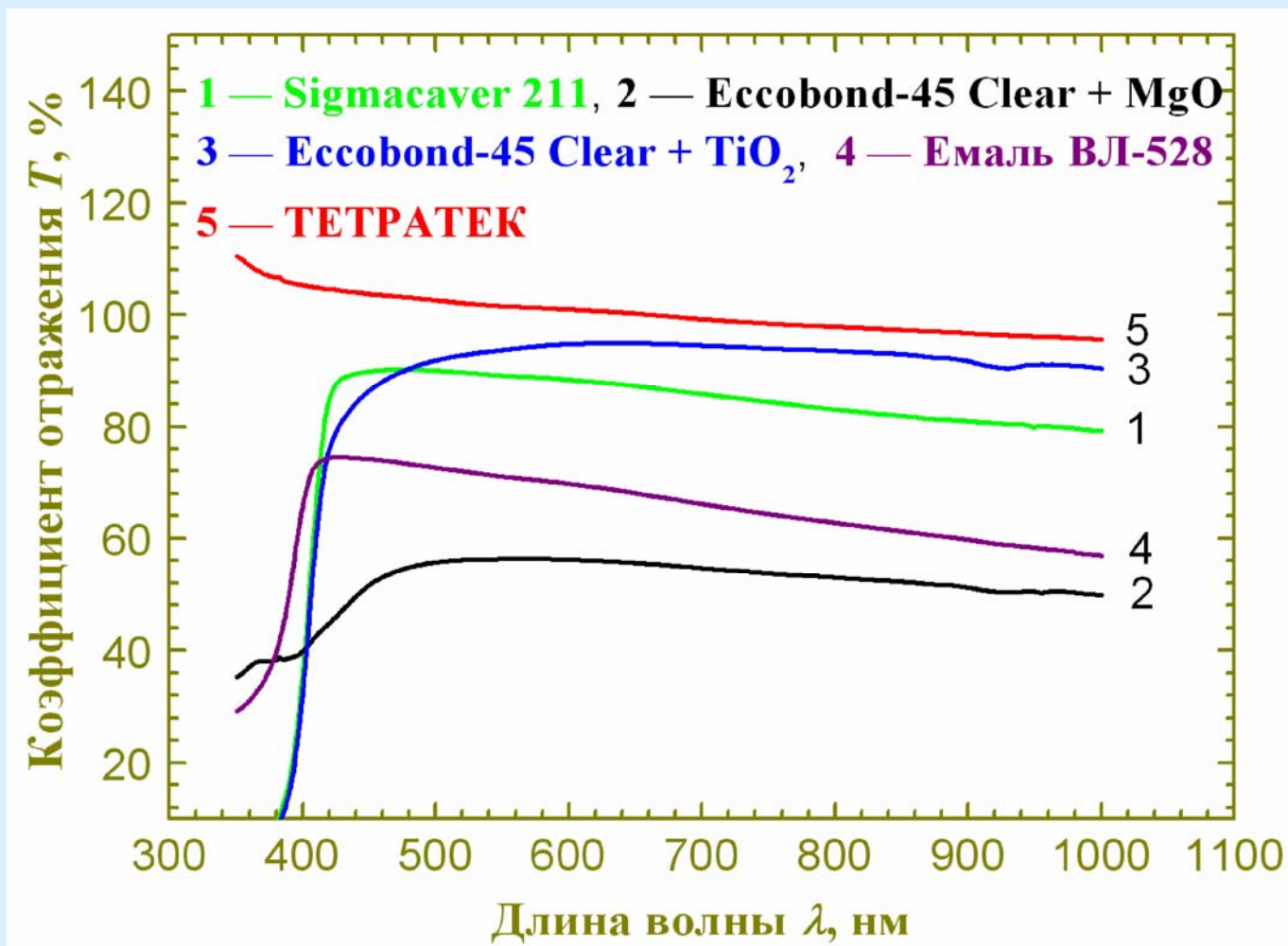
Относительная эффективность χ регистрации быстрых нейтронов рассчитывалась как отношение количества импульсов (событий) под кривой спектра протонов отдачи источника $^{239}\text{Pu-Be}$ для композиционного сцинтиллятора к аналогичной величине для эталонного монокристаллического сцинтиллятора

Номер образца	Размер зерен L , мм	Органосиликоновая основа / вязкость η , пуазы	χ , %
1	1...2	СКТН / $\eta = 110$	40
2	1...2	Sylgard-527 / $\eta = 230$	48
3	1...2	Sylgard-186 / $\eta = 1100$	31

Номер образца	Размер зерен L , мм	Органосиликоновая основа / вязкость η , пуазы	χ , %
4	0,5...1	Sylgard-527 / $\eta = 230$	80
5	1...2	Sylgard-527 / $\eta = 230$	83
6	>2,5	Sylgard-527 / $\eta = 230$	78

Номер образца	Размер зерен L , мм	Содержание стильбена, вес. %	χ , %
7	0,5...2,5	50,4	80
8	0,5...2,5	63,9	82
9	0,5...2,5	73,2	95

$$\chi = \sum_n N_n / \sum_n R_n,$$



Коэффициенты отражения T различных типов отражающих покрытий в диапазоне длин волн 350...1000 нм.