

# **Перспективы применения оксидных сцинтиляторов для ядерной спектрометрии и томографической техники**

*Б.Гринев<sup>1</sup>, Ф.Даневич<sup>2</sup>, Е.Лосева<sup>1</sup>, Л.Нагорная<sup>1</sup>, Л.Пивень<sup>1</sup>,  
В.Рыжиков<sup>1</sup>, И.Туцицына<sup>1</sup>*

***1 Институт сцинтиляционных материалов  
НАН Украины, Харьков***

***2 Институт ядерных исследований НАН  
Украины, Киев***



## Сравнительные характеристики сцинтилляторов

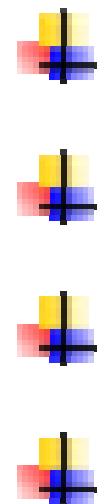
Характеристики и свойства	CsI(Tl)	BGO	CWO	PWO	GSO	LSO
Эффективный атомный номер	54	74	66	73	59	66
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4.51	7.13	7.9	8.23	6.71	7.4
Радиационная длина, см	2.2	1.02	1.06	0.85	1.38	1.14
Коэффициент отражения	1.80	2.15	2.2-2.3	2.2	1.85	1.82
Гигроскопичность	слабо	нет	нет	нет	нет	нет
Максимум люминесценции, нм	550	480	490	430	440	420
Время затухания, нс	1,000	300	5,000	3/10/30	60/600	25/40
Световой выход (662кеВ), Фотон/МэВ	55,000	9,000	20,000	200	11,500	25,000-30,000
Радиационная стабильность, рад	$10^4$	$10^6$	$10^7$	$10^7$	$10^8$	$10^8$
Послесвечение через 5(20) мс, %	0.1 - 5	0,005	0.05 ( $\leq 0.01$ )	-	-	-

# Области применения

- Ядерная физика;
- Физика высоких энергий;
- Астрофизика;
- Геофизическое приборостроение
- Приборы экологического радиационного контроля
- Томографические и интроскопические устройства
- Исследования редких событий в астрофизике частиц (двойной бета-распад, «темная материя»)

# Области применения

- С разработкой нового поколения высокочувствительной аппаратуры и новых методов исследований предъявляются повышенные требования к сцинтилляторам, что обеспечивается с одной стороны усовершенствованием их получения, с другой стороны созданием новых сцинтилляторов.
- Для этих целей широкое применение получили сцинтилляторы на основе тяжелых оксидных кристаллов германатов вольфраматов, сложнооксидных ортосиликатов. В последние годы ведутся поиски новых кристаллов на основе вольфраматов и молибдатов для применения в исследовании регистрации редких событий.



**Me<sub>1</sub>WO<sub>4</sub>**

**Me<sub>1</sub>-Pb, Zn, Mg**



**Me<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>**

**Me<sub>2</sub> - Ca, Zn, Pb**



**GSO(Ce)**



**GYSO (Ce)**

## Кристали GSO

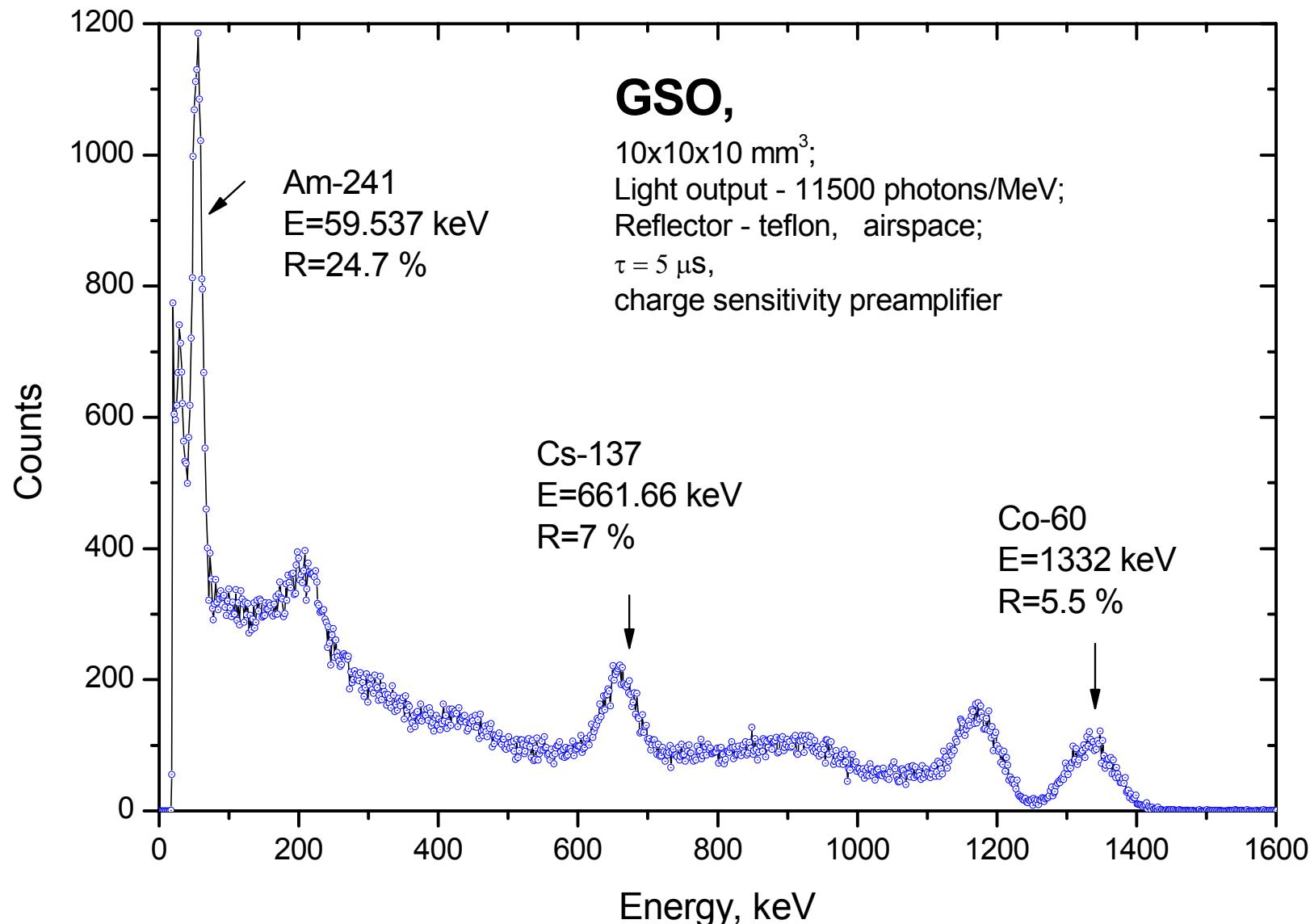


Кристал GSO діаметром 50 мм



Кристал GSO діаметром 43 мм

# Энергетические спектры, измеренные с помощью сцинтиляционного кристалла GSO ( $10 \times 10 \times 10$ mm $^3$ )

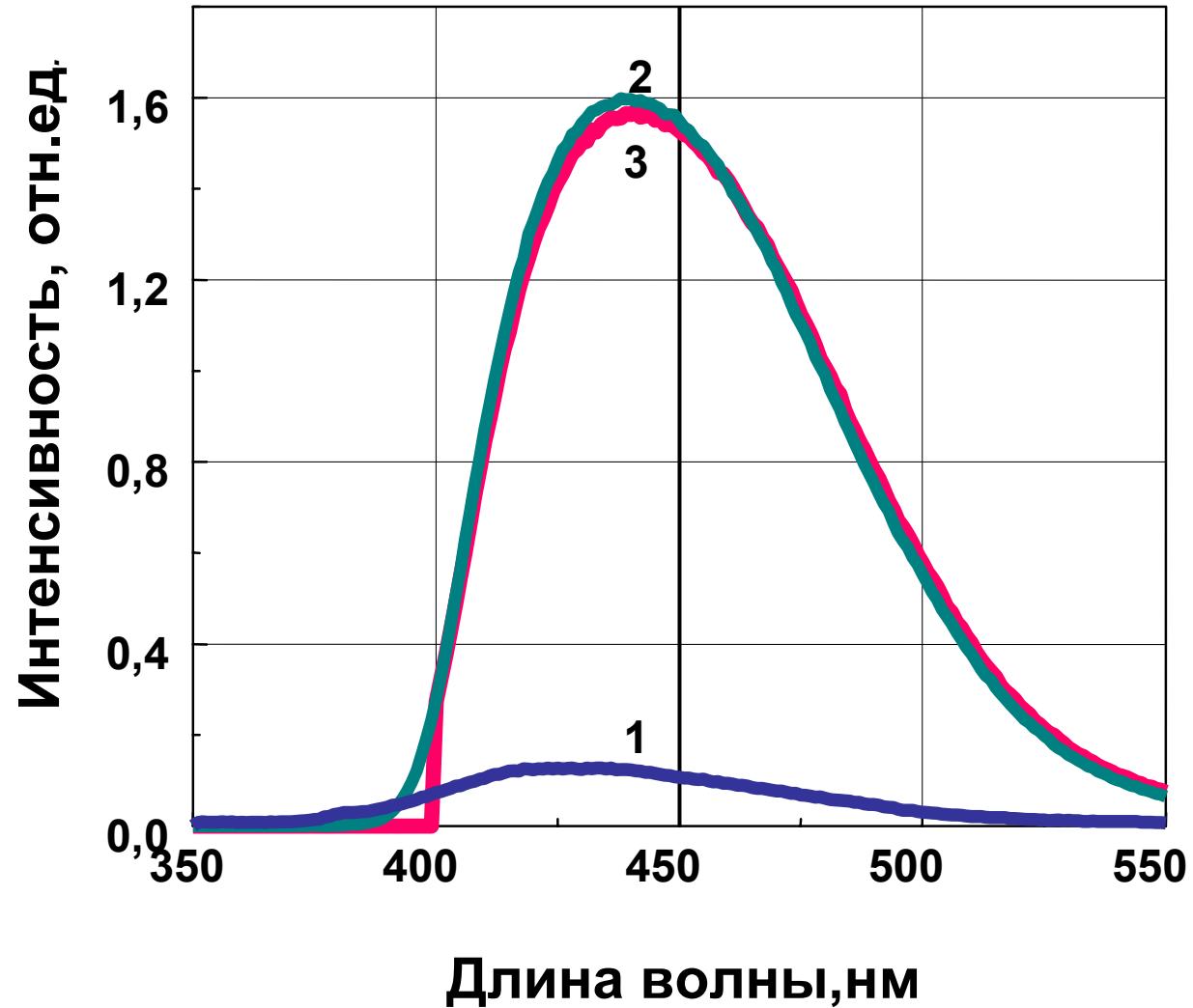


# Механические и структурные параметры кристаллов G(Y)SO

№	Кристалл	Содержание иттрия (мол. %)	Микротвердость H1 (кГ/мм <sup>2</sup> )	Хрупкость Р (кГ)	Объем элементарной ячейки V (Å <sup>3</sup> )
1	GSO	-	1070	0,04	414,83
2	GSO:Ce	-	1000	0,005	415,03
3	G(Y)SO:Ce	10	700	0,06	412,84
4	G(Y)SO:Ce	15	700	0,04	412,83
5	G(Y)SO:Ce	20	700	0,02	412,26

V. Bondar, B.Grinyov, I.Babiychuk et al. Proc.of SCINT-2005, Ukraine, 98 (2006).

# Спектры рентгенолюминесценции



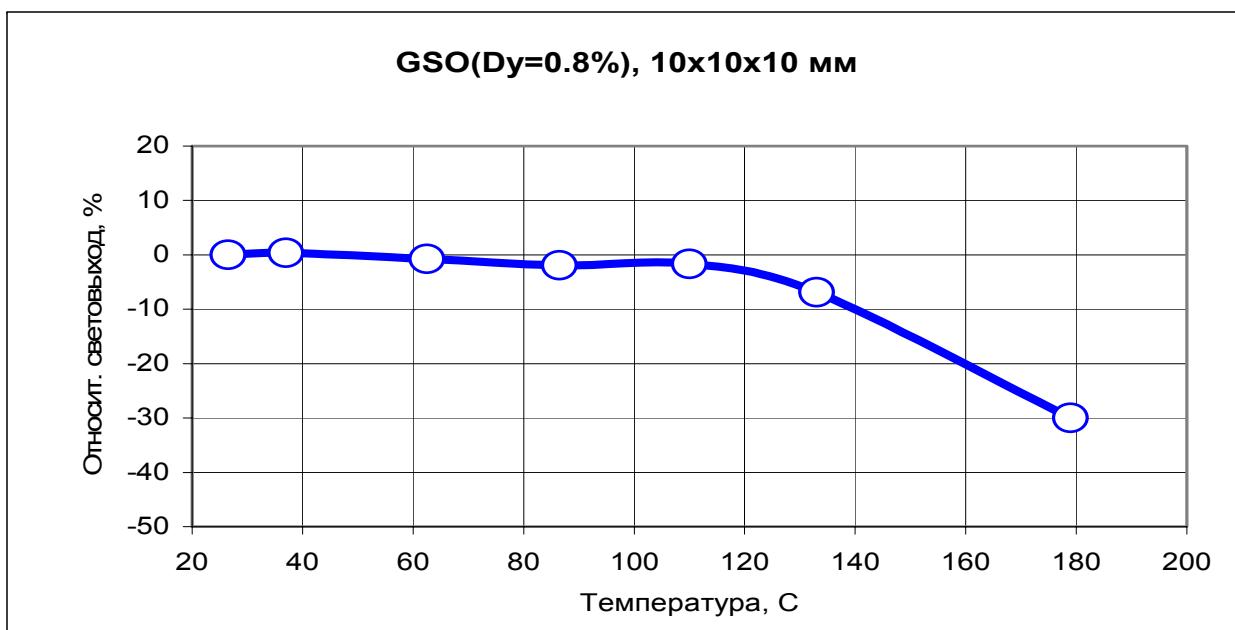
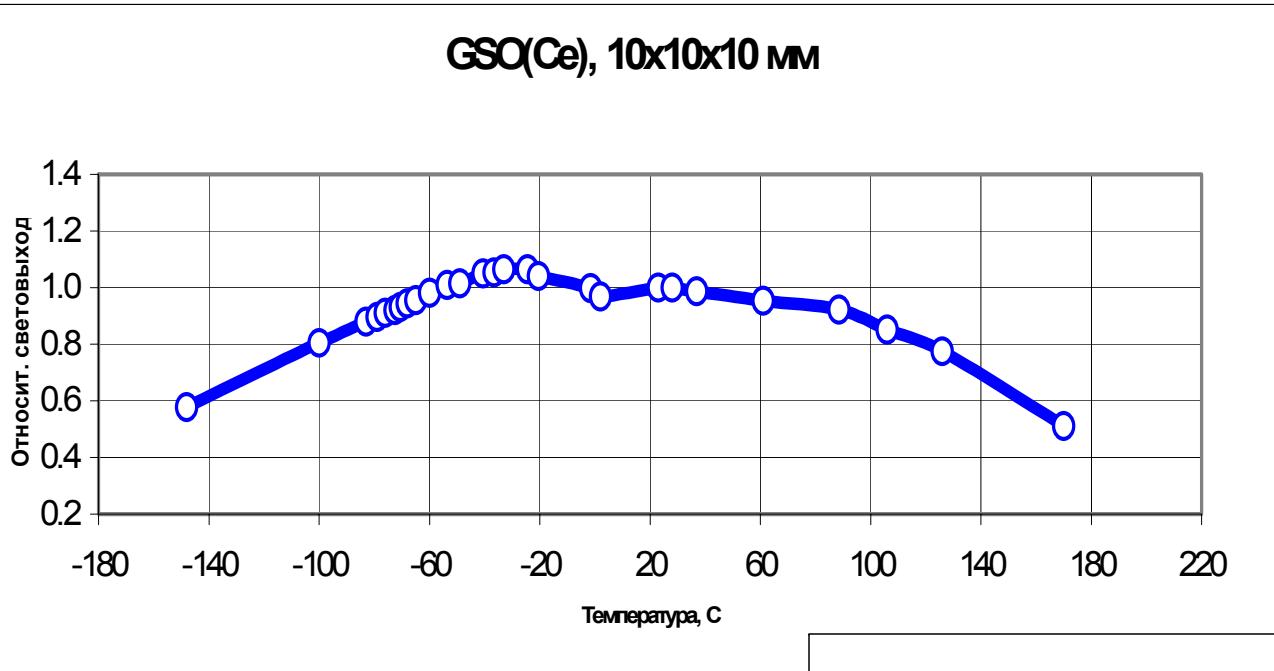
## Оптико-люминесцентные и сцинтиляционные характеристики кристаллов G(Y)SO:Ce

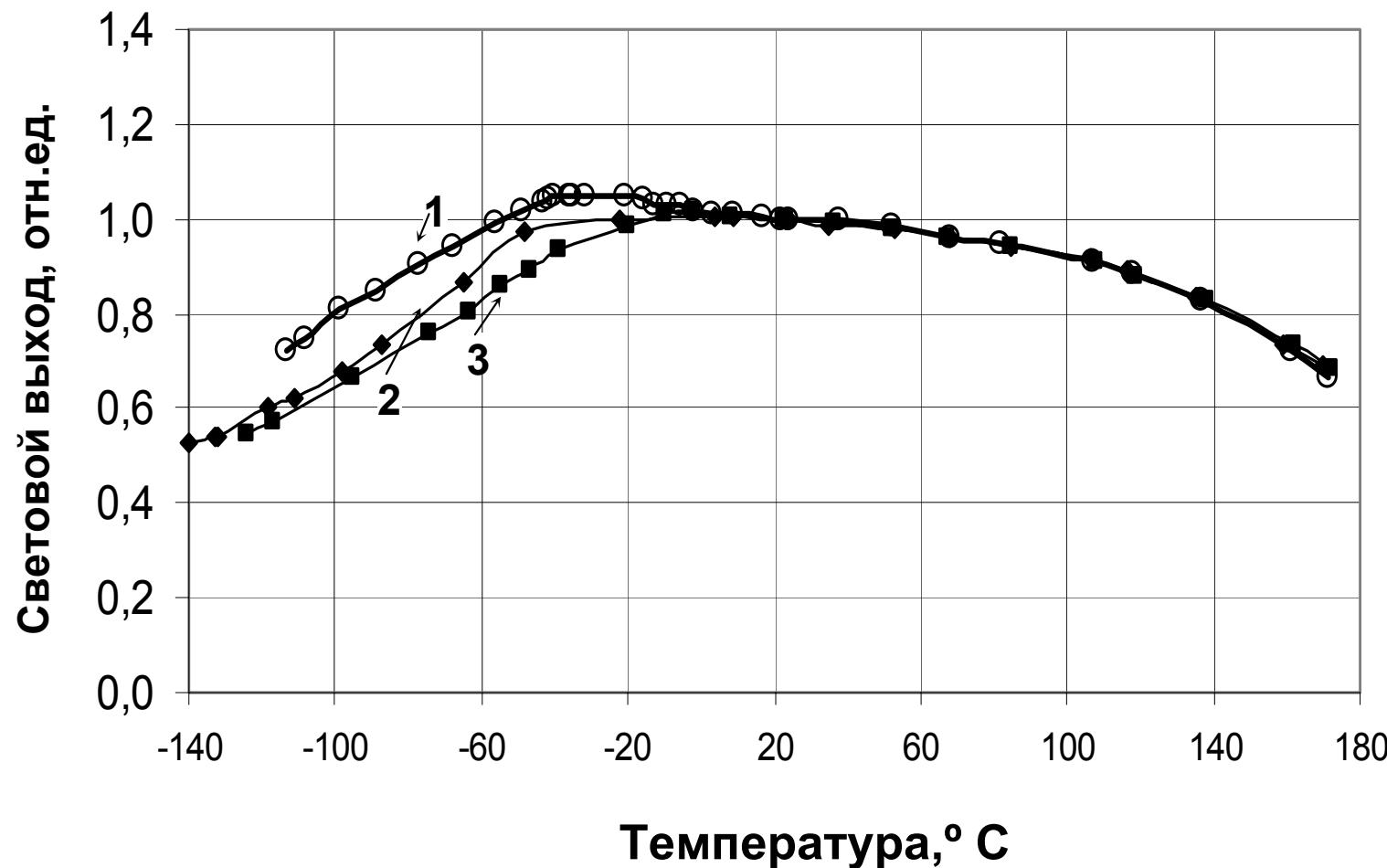
Кристалл	Содержание иттрия, мол.%	Световой выход, отн.ед.		Коэф. по глощению на $\lambda=440\text{nm}$	Максимум РЛ, нм	Послесвечение, %			
		Токовый метод	Спектрометрический метод			3 мс	5 мс	10 мс	20 мс
GSO(Ce)	-	1.00	1,0	0.06	440	0,071	0,020	0,005	0,001
G(Y)SO:Ce	10	1,03	0,9	0.06	440	0.053	0.019	0.005	0.001
G(Y)SO:Ce	15	1,04	0,89	0.055	440	0.105	0.036	0.008	0.002
G(Y)SO:Ce	20	0,93	0,9	0,065	440	0,101	0,037	0,009	0,002

- + допиривание кристаллов GSO:Ce ионами иттрия, (5-10 мол.%) приводит к механическому упрочнению этих кристаллов.
- + основные оптико-люминесцентные характеристики кристаллов GSO:Ce, допированных ионами иттрия, сравнимы с аналогичными параметрами и характеристиками для кристаллов GSO:Ce.

# Зависимость светового выхода кристаллов GSO (Ce) и GSO(0.8%Dy) от температуры

11



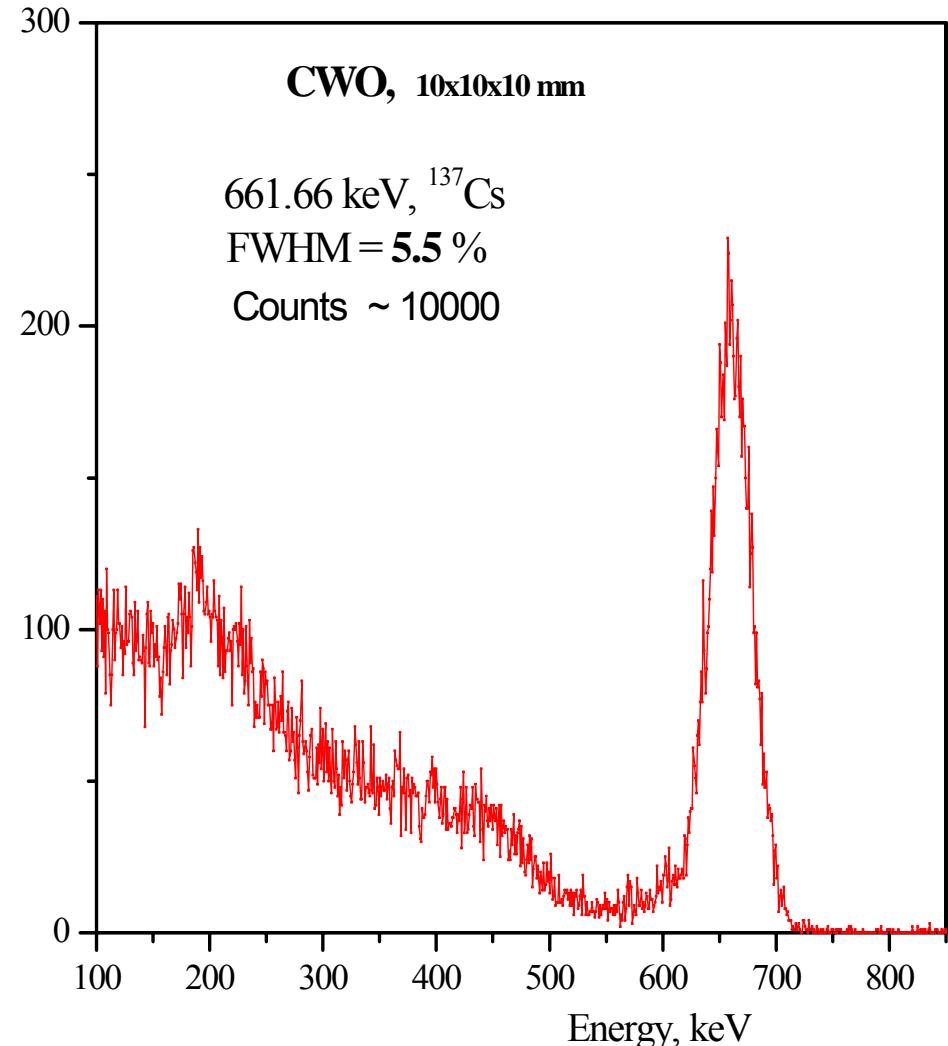
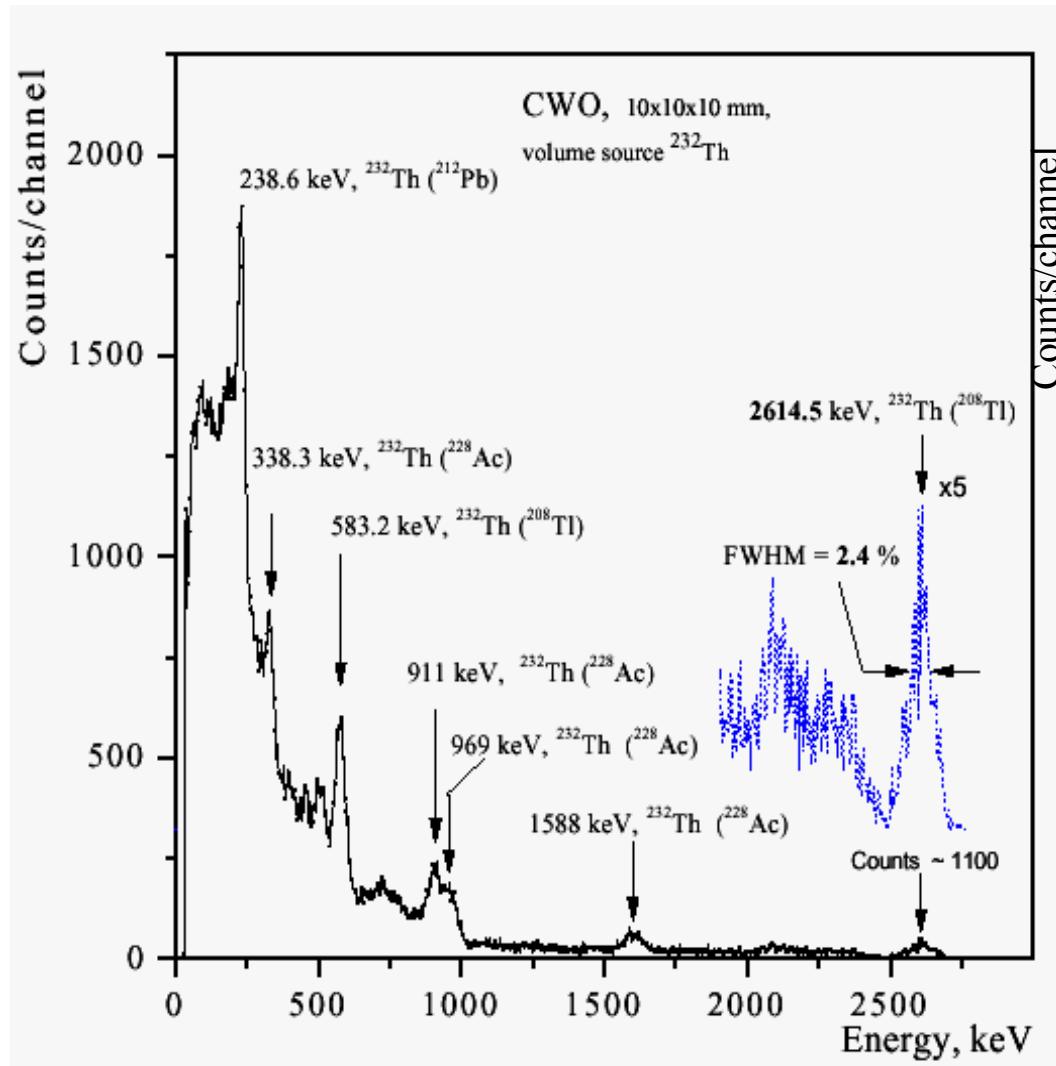


Температурная зависимость светового выхода  
кристаллов **GSO(Ce)-1**, **GYSO(Ce) -2,3**

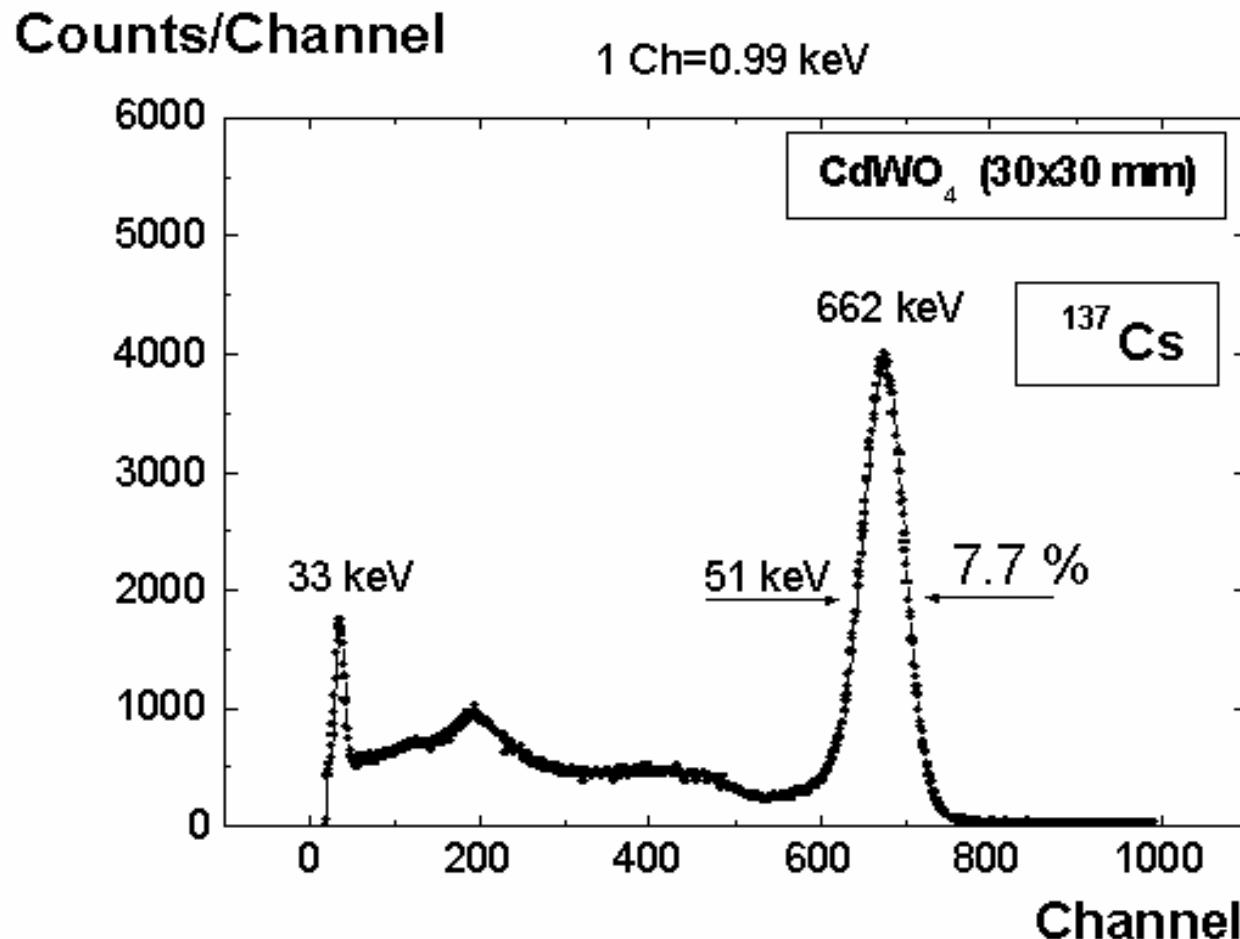
## Сцинтиляционные параметры кристаллов CdWO<sub>4</sub>

Crystal	Термо-отжиг	Св.выход %	Послесвечение, % (через 20 мс)
CWO	-	100	0,007
	H <sub>2</sub> , 700°C, 3 ч	75	0,004
	O <sub>2</sub> , 900°C, 7 ч	106	0,006
CWO:Li (2×10 <sup>-2</sup> %)	-	125	0,001
	H <sub>2</sub> , 700°C, 3 ч	100	0,001
	O <sub>2</sub> , 900°C, 7 ч	130	0,001
CWO:Li (2×10 <sup>-2</sup> %) с восстановленным W	-	98	0,001
	H <sub>2</sub> , 700°C, 3 ч	48	0,001
	O <sub>2</sub> , 900°C, 7 ч	113	0,001
CWO:Bi (2.5×10 <sup>-1</sup> %)	-	31,5	2,4

**Энергетические спектры  $^{232}\text{Th}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , измеренные с помощью  
сцинтиляционного кристалла  $\text{CdWO}_4$  ( $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ )**

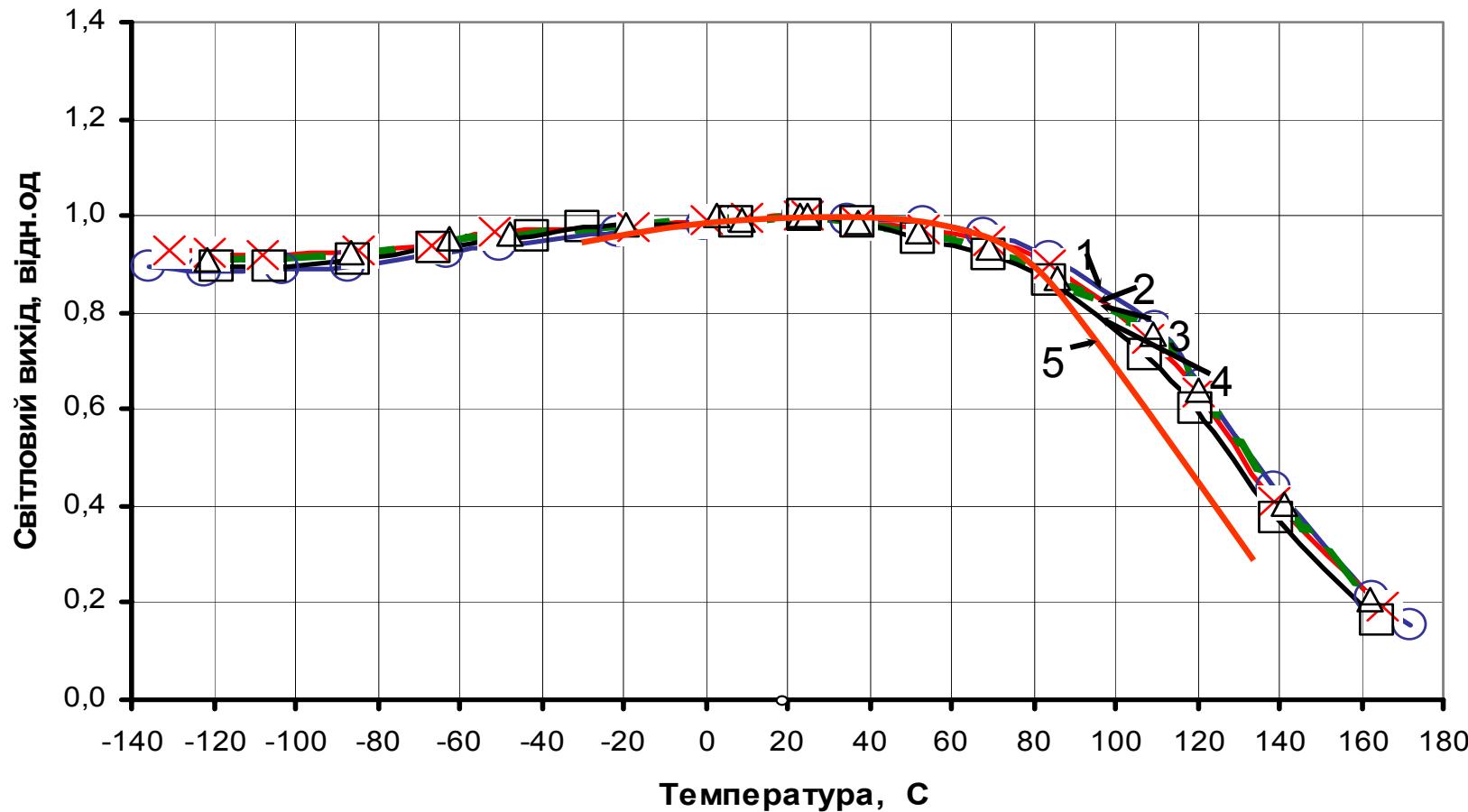


**Энергетический спектр  $^{137}\text{Cs}$ , измеренный с  
помощью сцинтиляционного кристалла  $\text{CdWO}_4$   
(dia. 30x30 mm)**



# Характеристики кристаллов вольфрамата кадмия

Технические параметры	Новая технология CWO:Li
Световой выход, фотон/МэВ	32000
Энергетическое разрешение по $^{137}\text{Cs}$ (662 кэВ)	6,5
Послесвечение (через 20 мс)	$\leq 0,002$
Радиационная стойкость, Р	$10^7$
Однородность функциональных характеристик в партии кристаллов	$\pm 5 - \pm 10$



Температурная зависимость светового выхода кристаллов CWO: 1-н/ч (шихта получена твердофазным методом), 2-н/ч (шихта получена жидкофазным методом), 3- легированный Li (шихта получена жидкофазным методом), 4- легированный Li (шихта полученная жидкофазным методом с восстановленным WO<sub>3</sub>) 5- из работы Melcher C.L.

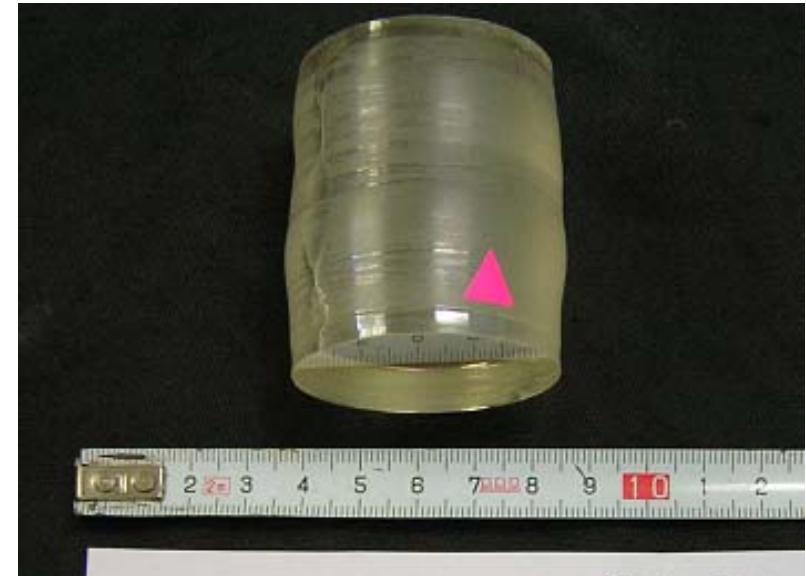
# $\text{ZnWO}_4$ for $2\beta$ of zinc, tungsten and DM

$26 \times 24 \times 24$  mm



$\text{ZnWO}_4$  (Kharkov, Ukraine)  
 $26 \times 24 \times 24$  mm  
119.13 g

$\varnothing 44 \times 55$ , 0.7 kg



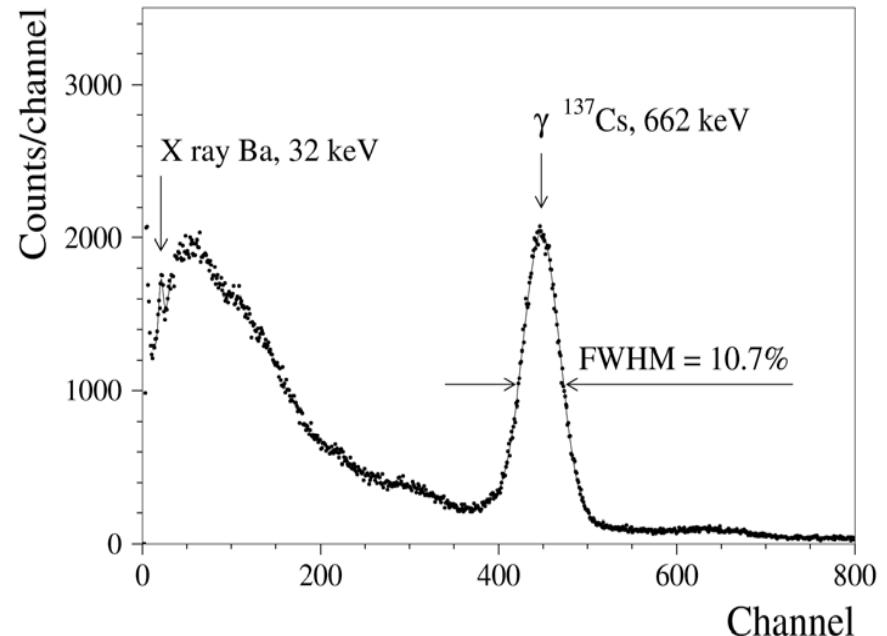
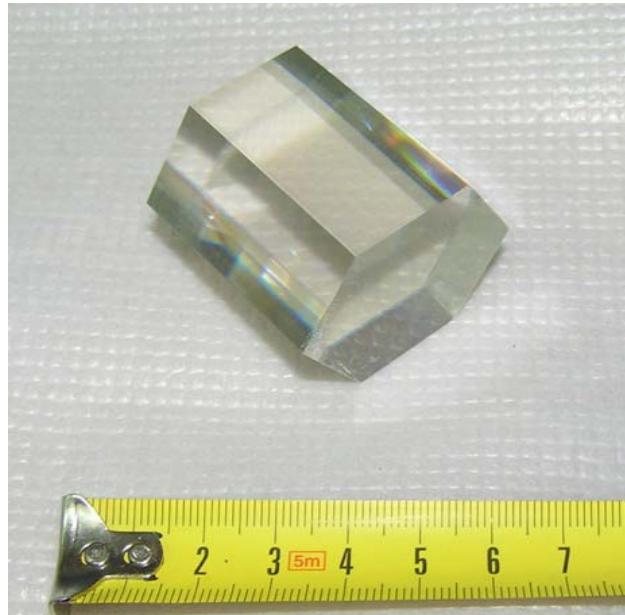
crystal  $\varnothing 40 \times 40$  can be produced

Alongside with optimization of the preparation process of large-sized ZnWO<sub>4</sub> crystals, studies were carried out on the effects of stoichiometric and admixture defects and univalent dopants.

# ZnWO<sub>4</sub> scintillation crystal

#	Dopants	Size of samples, mm	Light yield, % CdWO <sub>4</sub>	Energy resolution for <sup>137</sup> Cs (E=662 keV)	Afterglow, % (20 ms)
1	-	10x10x10	11	23	0.79
2	MeF	10x10x10	32	11	0.104
3	MeF	10x10x10	41	9.6	0.004
4	ZnF <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> O	10x10x10	47	10.2	0.005
5	Me <sub>2</sub> O ZnF <sub>2</sub>	10x10x10	50	8.95	0.002
6	Me <sub>2</sub> O	10x10x10 30x30x14	47.5 39	9.3 11	
7	Me <sub>2</sub> O	◇ 40×40	27	10.7	

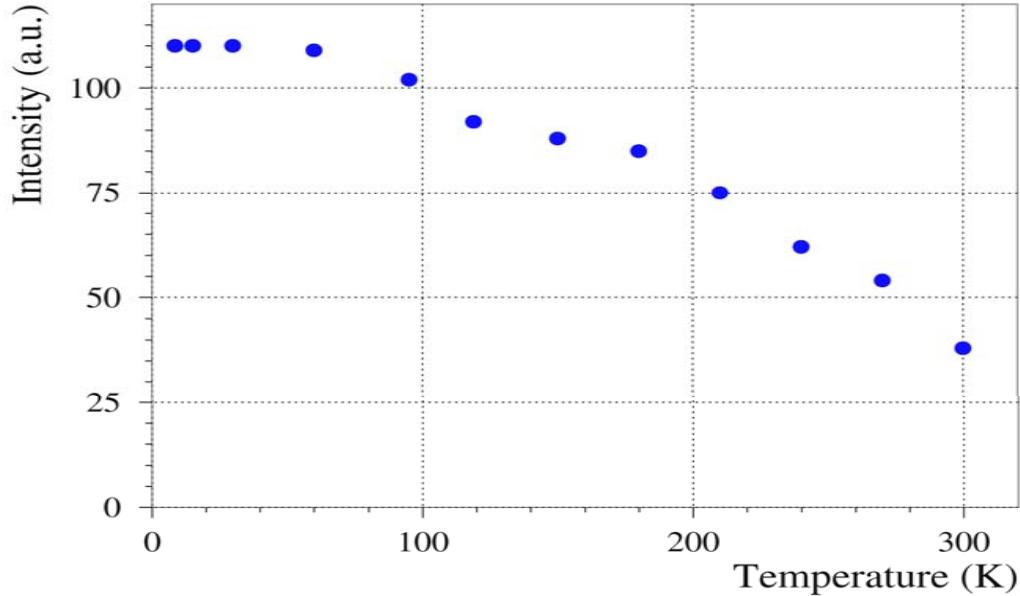
Data are presented on the effects of dopants on scintillation characteristics, including afterglow. It can be seen that some of the univalent dopants can substantially improve these characteristics.



Pulse amplitude spectra of  $\text{ZnWO}_4$  scintillation element  $\diamond 40 \times 40$  mm when irradiated with 662 keV  $\gamma$ -rays ( $^{137}\text{Cs}$ ).

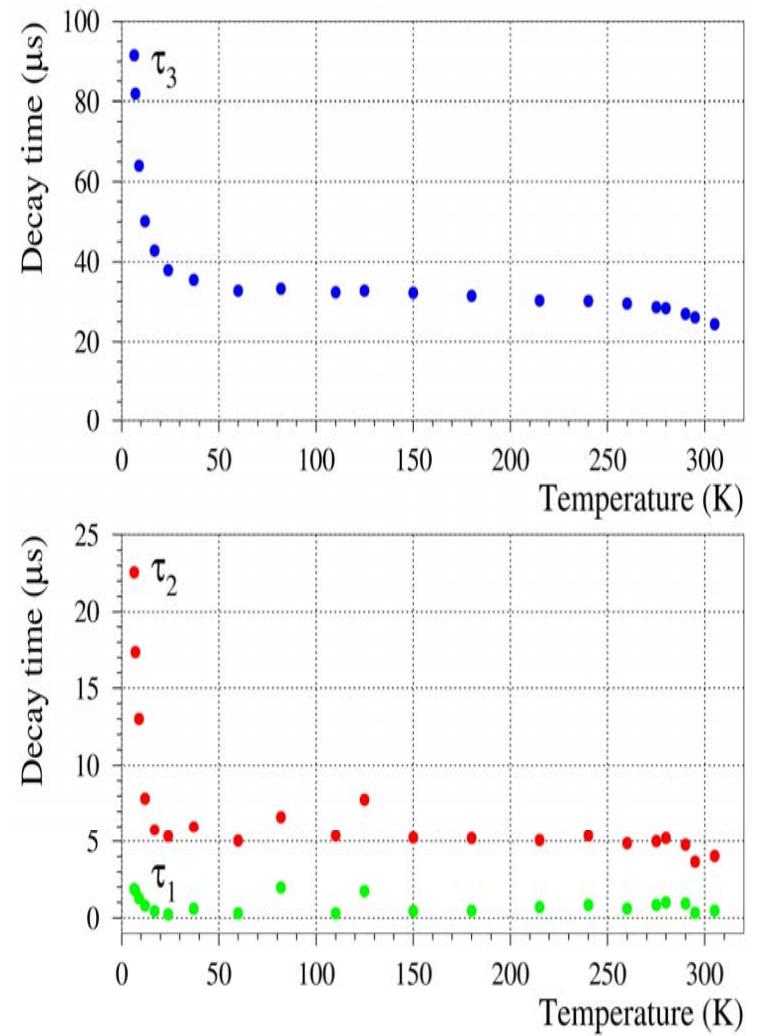
The energy resolution of scintillation elements made from  $\text{ZnWO}_4$  crystals was 8.5 % with  $1\text{ cm}^3$  sample and 10.7 % with a large hexagonal scintillation element

$\diamond 40 \times 40$  mm for 662 keV  $\gamma$  line of  $^{137}\text{Cs}$ .



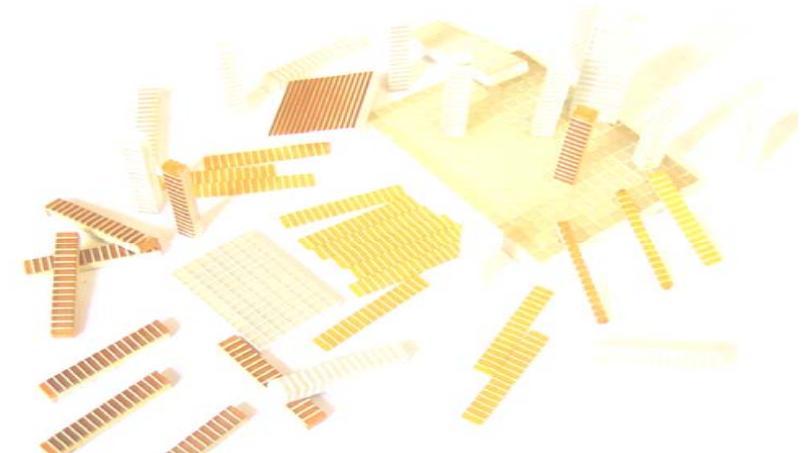
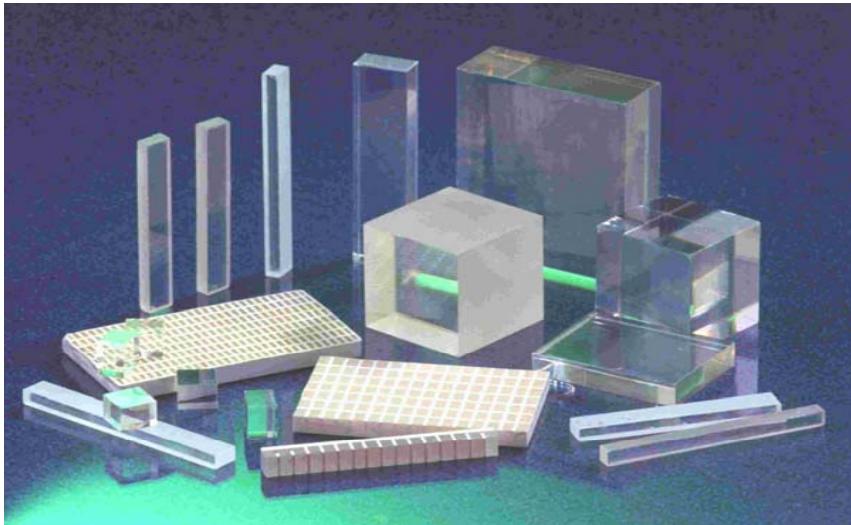
Temperature dependence of light output of  $\text{ZnWO}_4$  crystal scintillator at excitation with  $\alpha$  particles of  $^{241}\text{Am}$ .

Relative intensity and scintillation decay kinetics were studied over the temperature range 7 - 300 K. The light yield of  $\text{ZnWO}_4$  demonstrates about 70% increases and decay time becomes about three times longer with decrease of temperature from 300 K to 7 K.



Temperature dependence of the decay time constants measured with  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  source.

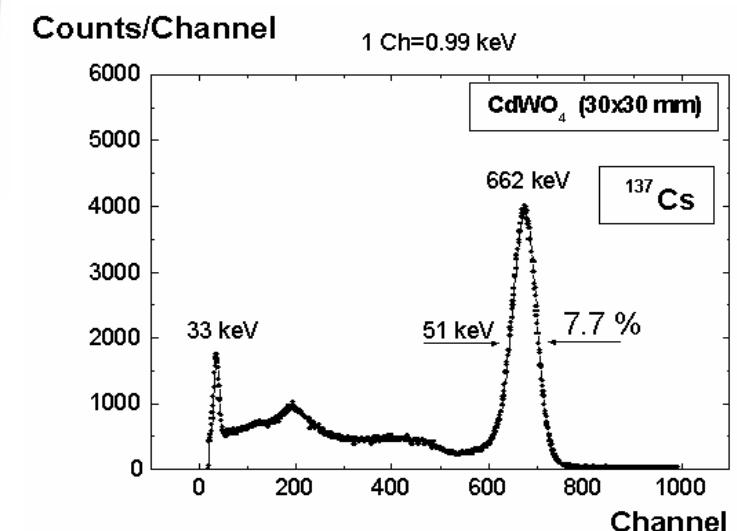
Томографические элементы, 1D и 2D-сборки, изготовленные на основе кристаллов СWO.



## Детекторы С-ФЭУ



## Детекторы С-ФД



Early, results were presented on possibilities of these detectors for detection of fast neutron sources placed inside protective screens [2].

In this work, we discuss our results on detection efficiency studies of oxide scintillators CWO, BGO, GSO, ZnWO, LiI(Eu) used for detection of fast neutrons.

It has been shown that the most probable mechanism of highly efficient detection of fast neutrons by these scintillators is the reaction of inelastic scattering on heavy nuclei of the scintillator materials ( $n, n'\gamma$ ). [2]

Experimental results are compared with model estimates made in [3].

---

[2]. V.D. Ryzhikov, G.M.Onyshcheko, L.A. Piven, B.V.Grinyov, C.F.Smit, T.Pochet, L.L.Nagorna. Detectors for high efficiency detection of fast neutrons using inelastic scattering. SORMA-2008.

[3] V. Ryzhikov at al IEEE (in press )

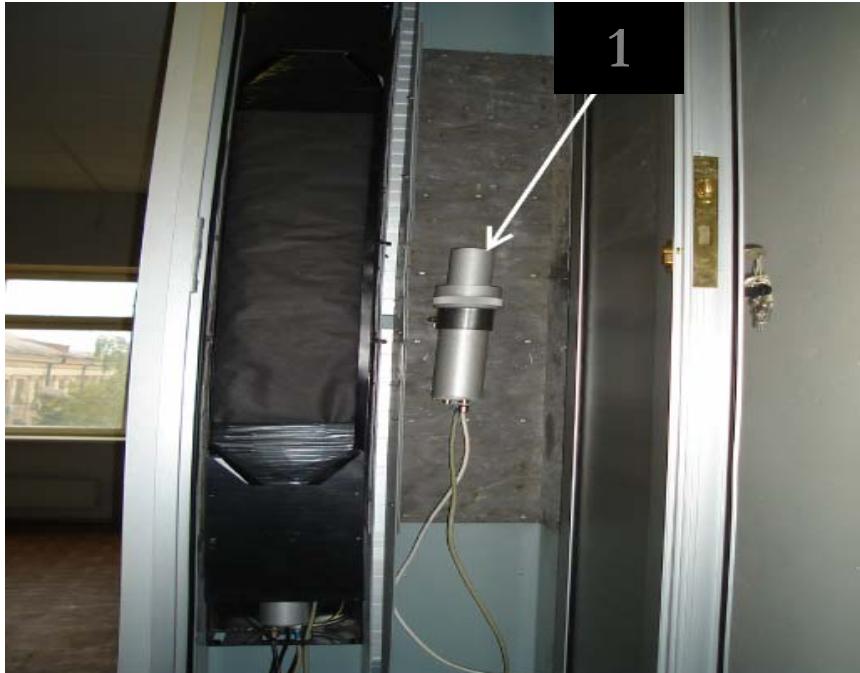
# Results of measurements of detection efficiency of neutron fluxes by different scintillators in the equivalent energy range for electrons (gamma-quanta) 10-300 keV.

	Lil	GSO	ZnWO	CWO	BGO	Lil (reaction Li(n, $\alpha$ ))
$Z_{\text{eff}}$	52	59	61	66	75	52
Full detection efficiency, %	27	47	58	45	50	0.66
Detection efficiency of fast neutrons, %	25	46	54	42	48	0.66
Detection efficiency of fast neutrons with moderator	30	90	70	46	83	-
Detection efficiency of thermal neutrons, %	90	65	44	67	34	93

Experimental results presented in Table 1 show that integral detection efficiency of fast neutrons by different crystals in the energy range of gamma-radiation 10-300 keV is within 40-60% and correlates with effective atomic number of the scintillator. This result is in agreement with literature data [4].

- 
- 
4. M. Anelli, G.Battistoni, S.Bertolucci at al. Measurement and simulation of the neutron response and detection efficiency of a Pb-scintillating fiber calorimeter. NIM, A580 (2007) 368-372.

# STATIONARY DETECTION SYSTEMS



*Fig. 4. 1 - neutron detector on the base  $CdWO_4$ , used for system "Portal".*

The stationary detection "Portal" [5] on the base 2 racks with neutron detectors  $CdWO_4$   $\varnothing 40 \times 100$  mm at rather small dimensions and weight (2 kg) has the same sensitivity as well as of system "Yantar" with neutron detectors on the base  $^3He$ -counters (weight 130 kg).

---

[5] Б.В. Гринев, В.Р. Любинский, В.Г. Сенчишин и др. Радиометрическая система для обнаружения гамма и нейтронного излучения. Патент Украины на изобретение 80455. МПК G01T1/00, 3/00. Опубл. 25.09.07 в бюлл. N15.

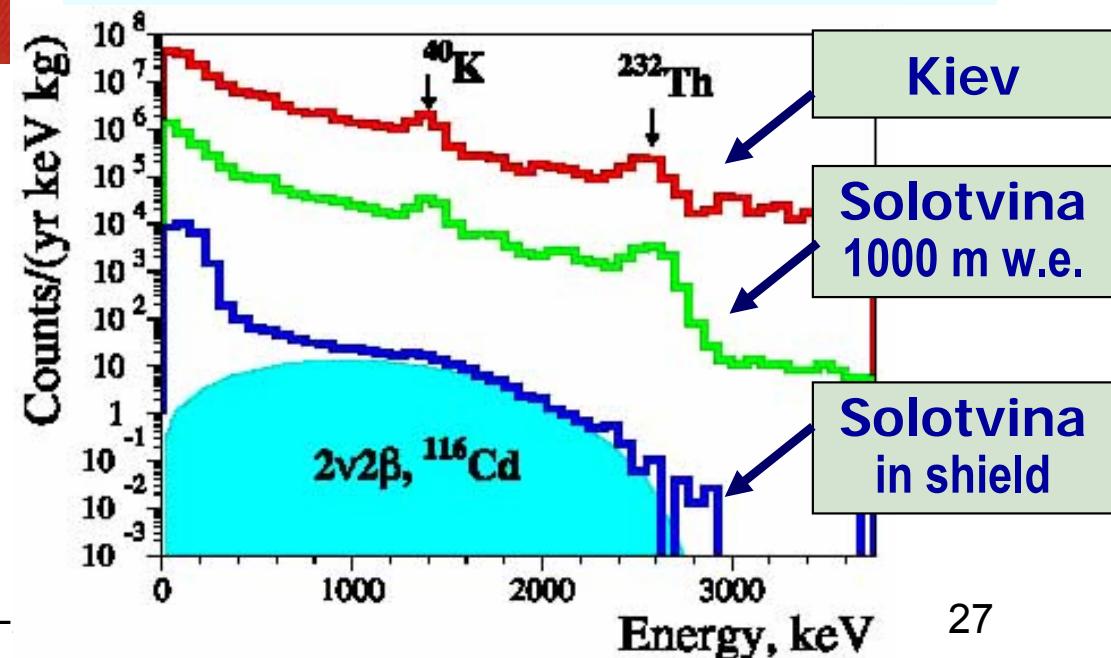
# Solotvina Underground Laboratory



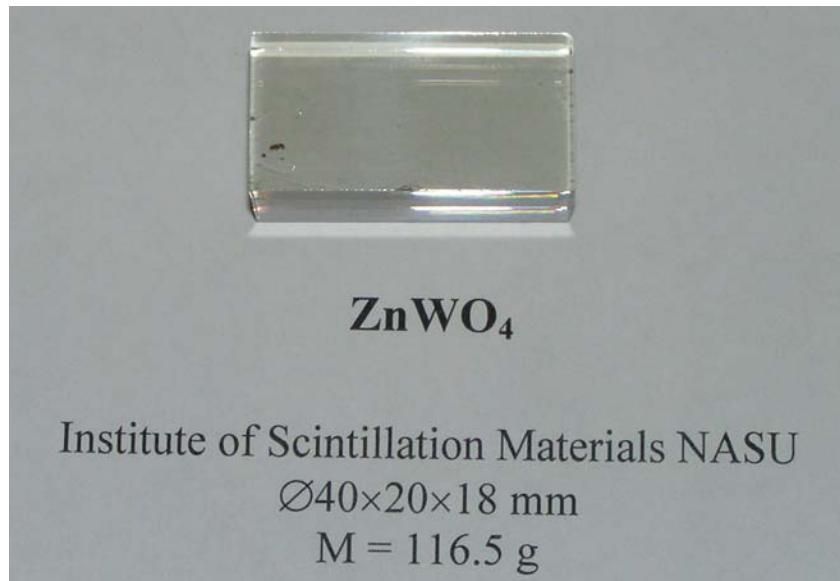
main hall 30×20×8 m  
4 chambers 6×6×3 m

- **NaCl salt mine 430 m depth (1000 m w.e.)**
- **$\mu$  flux:  $\approx 1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$**
- **n flux:  $\leq 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$**
- **Radon:  $\approx 30 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$**
- **Temperature:  $23 \pm 1 \text{ C}$**

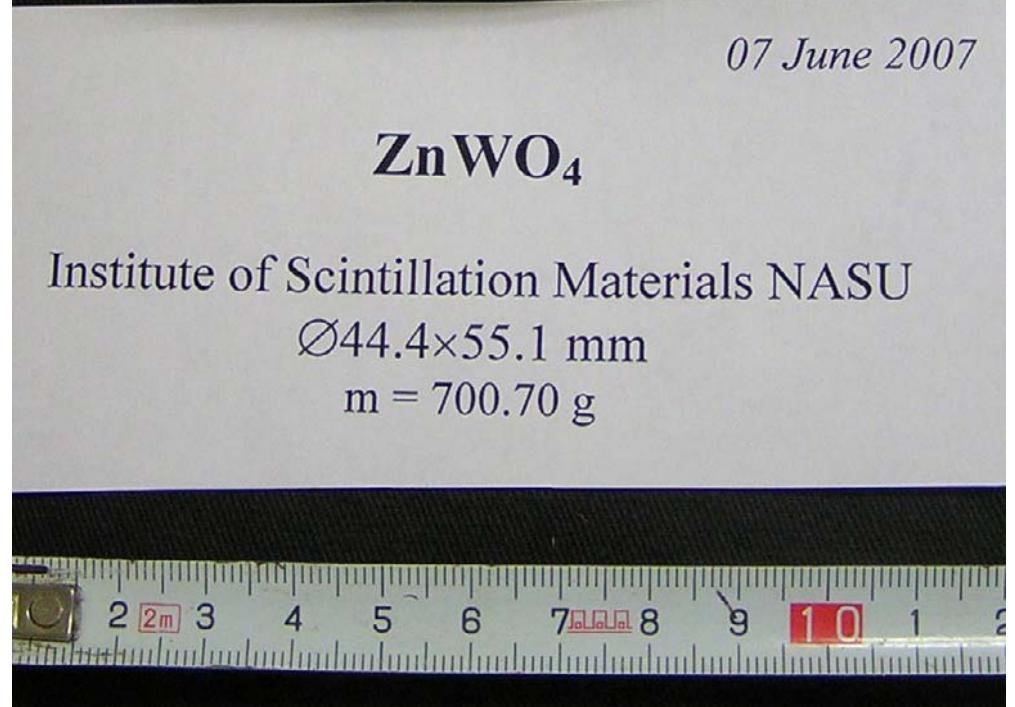
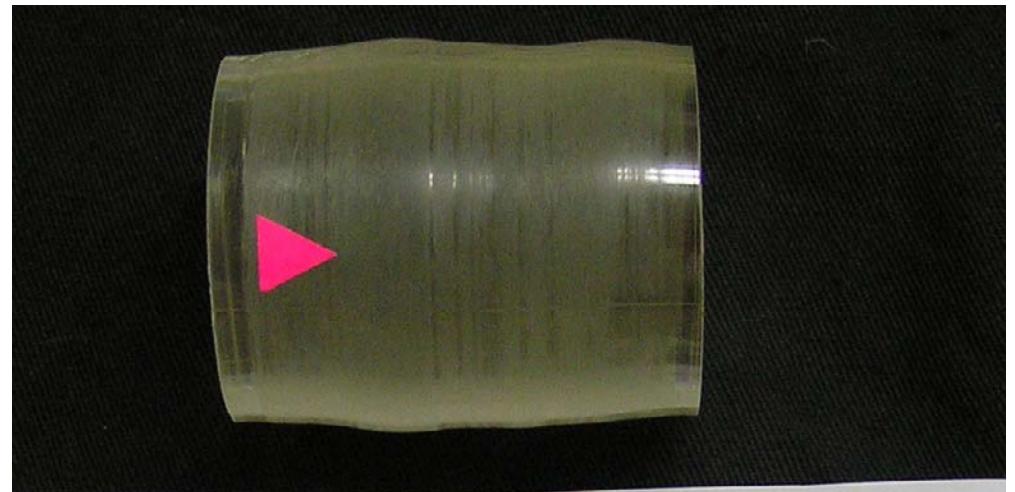
## Background of $\text{CdWO}_4$ scintillator



# $\text{ZnWO}_4$ crystals to test of radiopurity



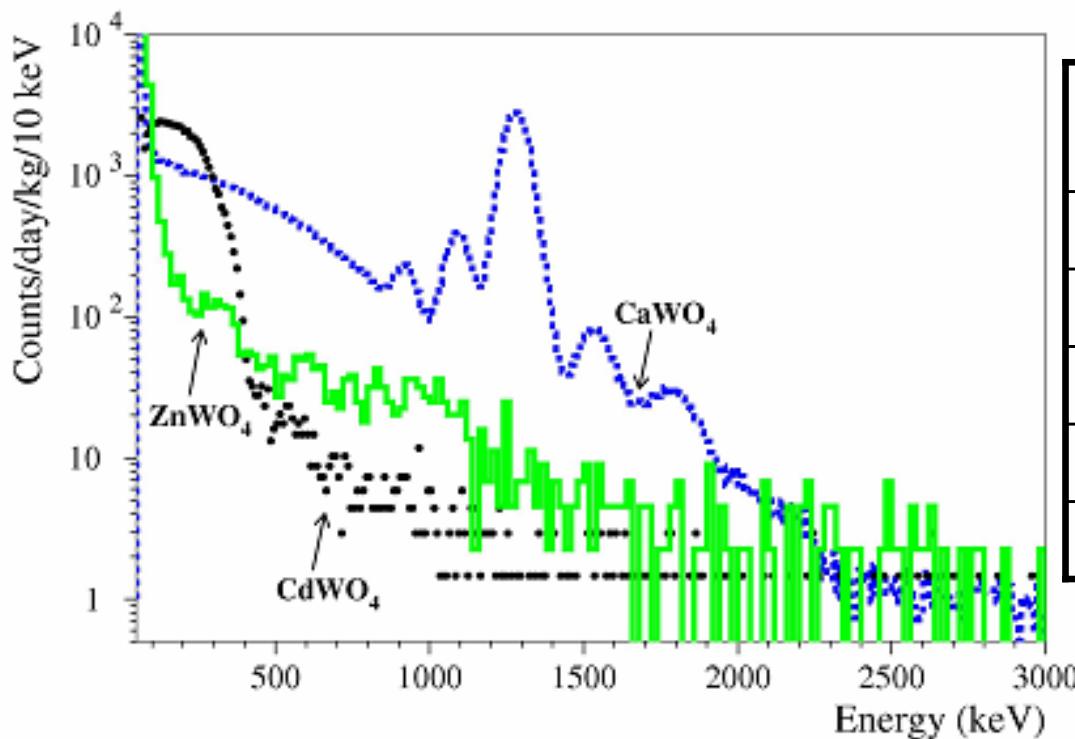
Special attention was paid to radiopurity  $\text{ZnWO}_4$ . The measurements were carried out at Solotvina Underground Laboratory (Ukraine) and Gran Sasso National Laboratories (Italy) on crystals of different size and weight.



# Preliminary results of radiopurity $\text{ZnWO}_4$

$\text{ZnWO}_4$ :  $26 \times 24 \times 24$  mm, 119 g

Time of measurements: 44.7 h



Chain	Source	Present study [1] mBq/kg	$\text{ZnWO}_4$ [2] mBq/kg
$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$	$\leq 0.1$	$\leq 3.3$
$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$\leq 0.16$	$\leq 0.4$
Total $\alpha$		2.4(3)	$\leq 20$
	$^{40}\text{K}$	$\leq 14$	$\leq 12$
	$^{137}\text{Cs}$	$\leq 2.5$	$\leq 20$

[1] L.L. Nagornaya et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. 55 (2008) 1469.

[2] F.A. Danevich et al., Nucl. Instr. Meth. A 544 (2005) 553.

- Radiopurity of large  $\text{ZnWO}_4$  scintillators (117 g, 119 g, and 700 g) were checked in the SUL (Ukraine) and LNGS (Italia)
- $\text{ZnWO}_4$  crystals are extremely radiopure detectors with typical contaminations at the level:

50–100 ppb Total  $\alpha$  activity ( $^{232}\text{Th}$ )

1.6–3.2 ppb Total  $\alpha$  activity ( $^{238}\text{U}$ )

$\leq 1.5$  ppb ( $^{40}\text{K}$ )

$\leq 0.1$  ppb ( $^{147}\text{Sm}$ )

$\leq 3$  ppb ( $^{87}\text{Rb}$ )

$\leq 0.01$  mBq/kg ( $^{147}\text{Sm}$ )

$\leq 3$  mBq/kg ( $^{87}\text{Rb}$ )

0.5 mBq/kg ( $^{65}\text{Zn}$ )

0.18 mBq/kg Total  $\alpha$  activity

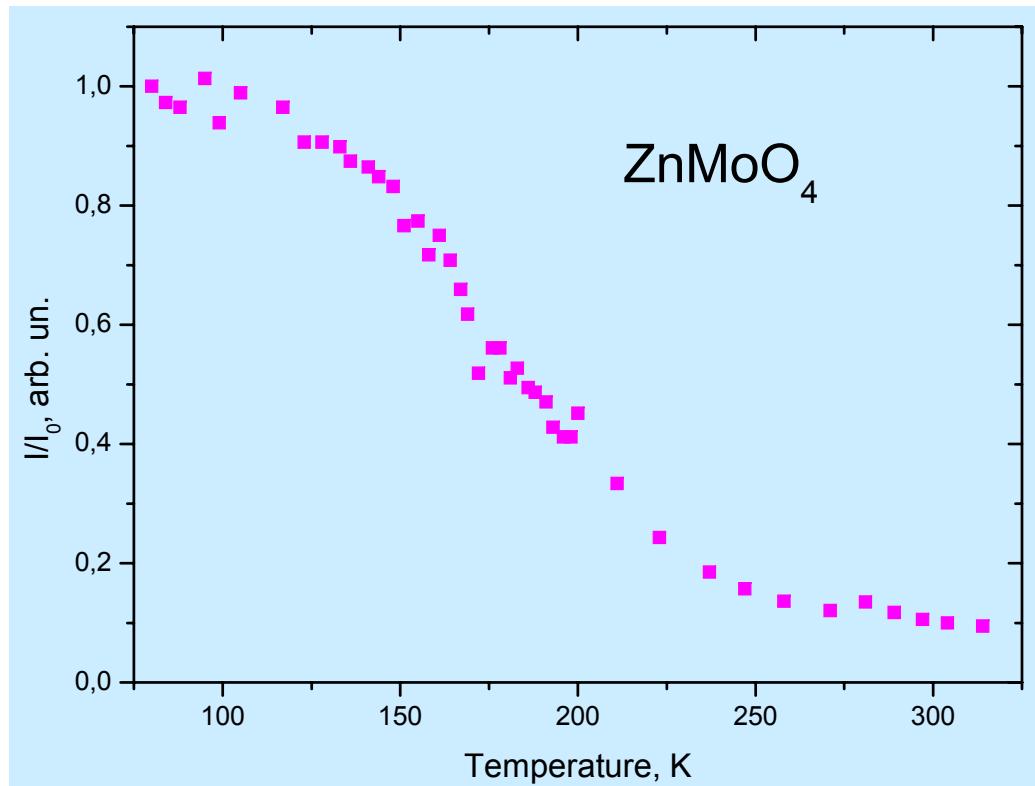
- $\text{ZnWO}_4$  is one of the best candidate as a detector for cryogenic  $2\beta$  decay and Dark Matter experiments

P. Belli *et al.*, "Search for  $2\beta$  decay of Zinc and Tungsten with the help of low-background  $\text{ZnWO}_4$  crystal scintillators," *Preprint of Roma 2 University*, 2008, ROM2F/2008/22, submitted to *Phys. Rev. C*.

# **ZnMoO<sub>4</sub> for 2β of molybdenum**

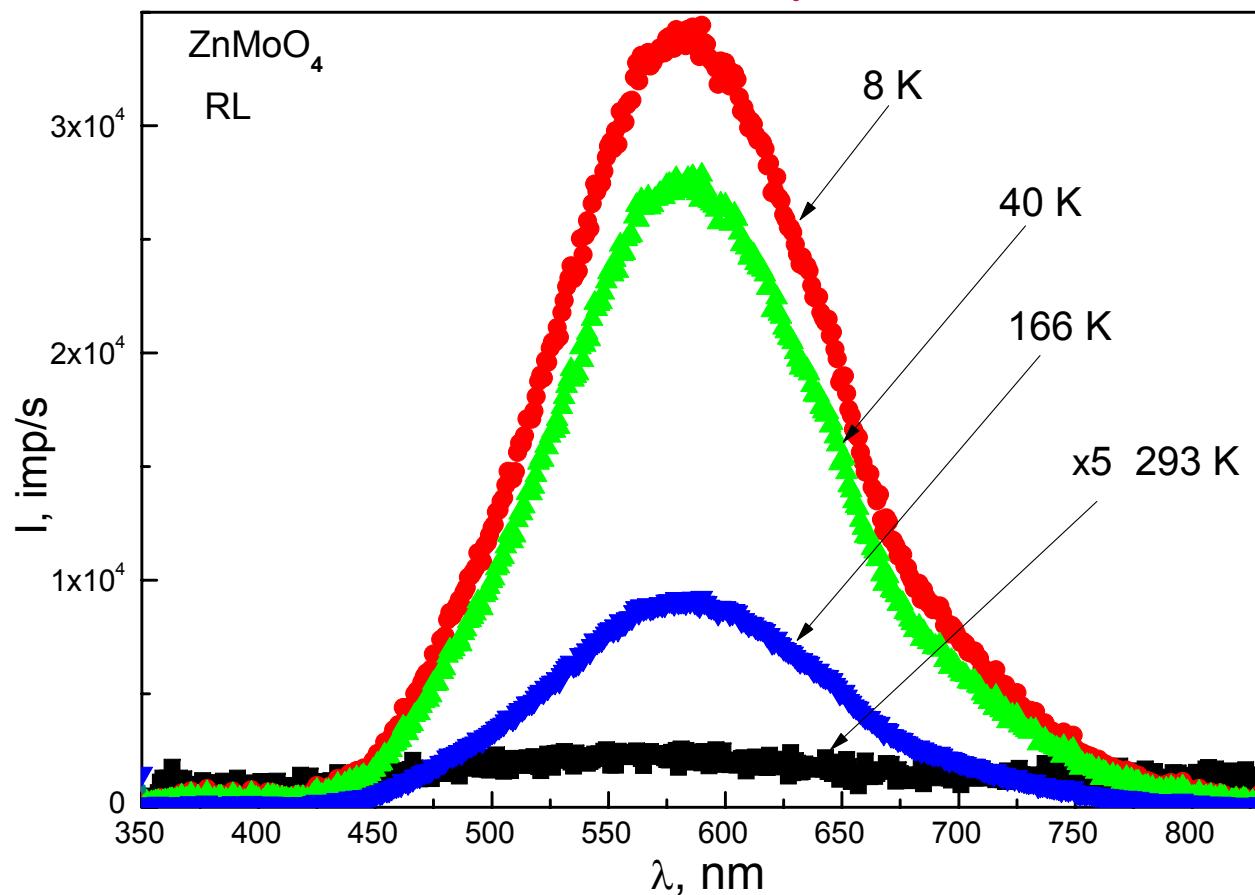


Works have been started on development of the method of Chochralski growth of zinc molybdate ( $\text{ZnMoO}_4$ ) crystals. Physico-chemical conditions of growth and annealing of crystals have been studied, as well as effects of stoichiometric composition upon crystal quality. Dimensions of the grown crystals - diameter and height up to 30 mm. The crystals had intense orange color. Our first studies allowed us to assume that the coloring was due to uncontrolled admixtures. However, further studies in this direction will be continued.



For the obtained, optico- and samples luminescent scintillation characteristics were measured, as well as temperature dependence of X-ray luminescence intensity in the range from 70-300K. The luminescence intensity increased by an order and more at lower temperatures.

# X-ray luminescence of ZnMoO<sub>4</sub> crystal at different temperatures

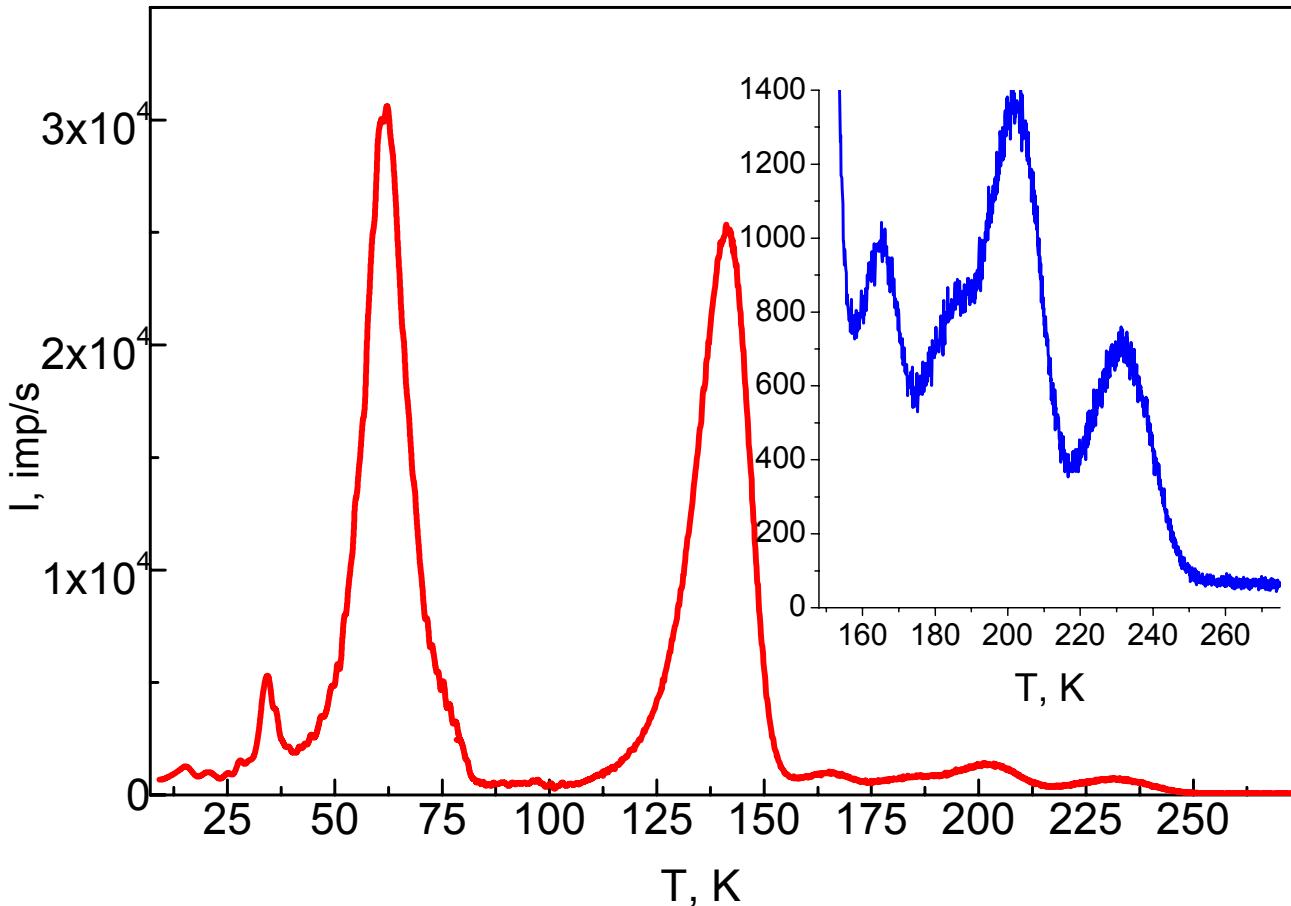


The luminescence of ZnMoO<sub>4</sub> is attributed to the electronic transition of charge transfer type within oxyanion complex [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

---

V.B.Mikhailik et al., "Optical and luminescence studies of ZnMoO<sub>4</sub> using vacuum ultraviolet synchrotron radiation", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **562** 513-516, 2006.

# TSL of $\text{ZnMoO}_4$ crystal



Thermally stimulated luminescence of the crystals measured over the temperature range 6-300 K is displayed in Fig. The glow curves show two intense peaks at 60 and 140 K and week structure in 140-250 K region.

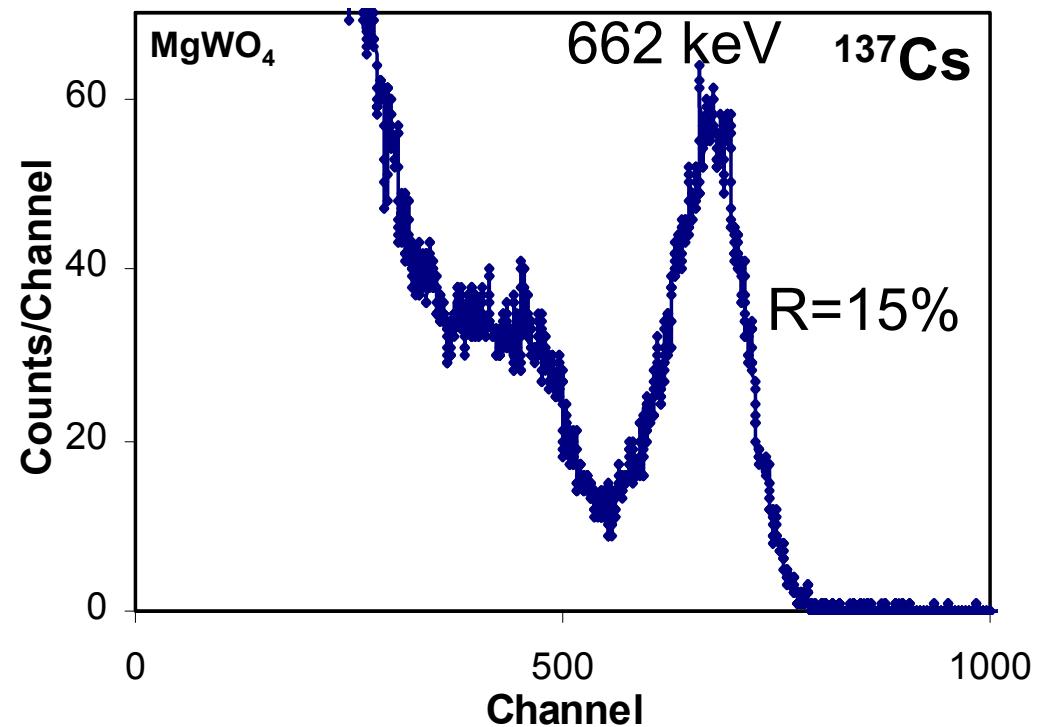
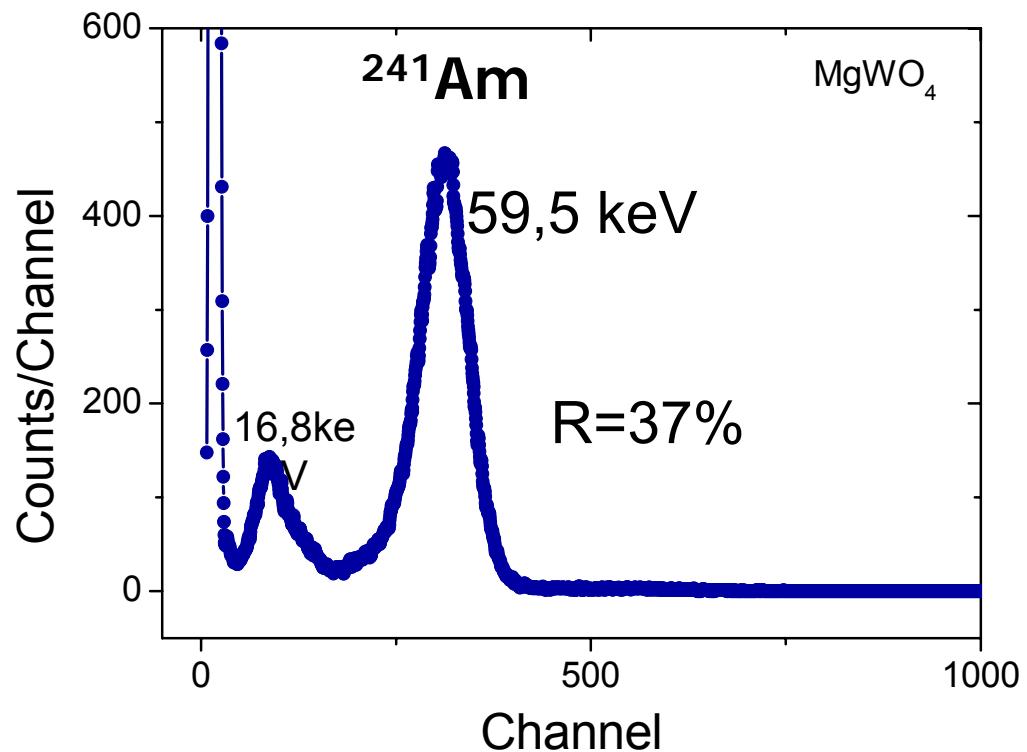
The main TSL peaks are associated with traps that can not give rise to the slow decay processes at room temperature. This is consistent with the small level of afterglow 0.02% that has been detected for  $\text{ZnMoO}_4$  crystal.

# MgWO<sub>4</sub> crystals



There are no data in literature about crystals of large volume. Fundamental characteristics were measured on very small crystals with dimensions of several millimeters. The main difficulty of crystal growth from the melt is the presence in MgWO<sub>4</sub> crystals of a phase transition below the melting point. For the first time MgWO<sub>4</sub> crystals of ca. >1 cm<sup>3</sup> were grown by pulling the seed from the melted flux solution. .

# Pulse amplitude spectra of $\text{MgWO}_4$ scintillator when irradiated $\gamma$ -rays ( $^{241}\text{Am}$ , $^{137}\text{Cs}$ ) at RT.



For the first time, estimates of spectrometric quality of the crystals was made at room temperature.

# ВЫВОДЫ

- ✚ Усовершенствованы технологические процессы получения оксидных сцинтилляторов на основе кристаллов  $CdWO_4$ ,  $ZnWO_4$ ,  $GSO$ ,  $GYSO$ , расширены области применения в томографической и интроскопической технике, геофизическом приборостроении, в ядерной физике.
- ✚ Предложен новый способ регистрации быстрых нейтронов, основанный на использовании механизма неупругого рассеяния в материале оксидных тяжелых сцинтилляторов.
- ✚ Высокая эффективность регистрации быстрых нейтронов оксидных сцинтилляторов позволяет создавать высокоэффективные детекторы небольших размеров на основе системы "сцинтиллятор-ФЭУ" для стационарных и пешеходных систем обнаружения быстрых нейтронов.
- ✚ Разработан способ получения и исследованы криогенные оптико-люминесцентные и сцинтилляционные характеристики, радиочистота кристаллов  $MeWO_4$  ( $Me$ -Cd, Zn, Mg, Pb),  $MeMoO_4$  ( $Me$ -Zn, Pb).
- ✚ Установлено, что  $ZnWO_4$  отличается высокой радиоактивной чистотой по сравнению с другими оксидными сцинтилляторами.
- ✚  $ZnWO_4$  – один из лучших кандидатов как детектор для криогенных экспериментов двойного  $b$ -распада и «темной материи».

Благодарю  
за  
внимание