

З КАФЕДРИ ПРЕЗИДІЇ НАН УКРАЇНИ



ГАЛУНОВ
Микола Захарович —
доктор фізико-математичних
наук, професор, завідувач
відділу молекулярних і
гетероструктурованих матеріалів
Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України
НТК «Інститут монокристалів»

РАДІОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ОРГАНІЧНИХ КОНДЕНСОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ І ЗАСТОСУВАННЯ

За матеріалами наукової доповіді
на засіданні Президії НАН України
10 грудня 2014 року

Розглянуто нові класи сцинтиляційних матеріалів — композиційні та молекулярні полікристалічні сцинтилятори, розроблені останніми роками в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України (ІСМА). Отримані матеріалознавчі результати ґрунтуються на уточненій теорії радіолоюмінесценції органічних конденсованих середовищ, також розробленій в ІСМА.

Ключові слова: радіолоюмінесценція, сцинтилятор, іонізуючі випромінювання.

Вступ

Радіолоюмінесценція, або сцинтиляція, — це явище люмінесценції, що виникає під дією іонізуючих випромінювань. Сцинтилятори є найбільш універсальними і широковідомими матеріалами для реєстрації та ідентифікації іонізуючих випромінювань. На початку ХХІ ст. у зв'язку з необхідністю запобігання ядерному тероризму, гарантування безпеки ядерних станцій, проведення моніторингу довгострокових наслідків техногенної діяльності людини актуальним завданням стала реєстрація іонізуючих випромінювань наднизької інтенсивності. Окремою важливою проблемою є детектування надзвичайно шкідливих для людського організму альфа- та інших заряджених частинок, швидких нейтронів низьких енергій тощо. Для реєстрації таких видів іонізуючих випромінювань використовують органічні сцинтилятори, оскільки вони мають максимальну для люмінесцентних матеріалів концентрацію атомів водню, що забезпечує їх ефективність для реєстрації і спектроскопії швидких нейтронів, дуже малі значення густини, ефективно-

го атомного числа та ефективного заряду ядер, що знижує практично до нуля ймовірність зворотного розсіяння заряджених частинок (коли частинка може відбитися від поверхні скінтілятора і уникнути реєстрації). Застосування цих матеріалів уможливило роздільну реєстрацію різних випромінювань за формою скінтіляційного спалаху. Для ефективної реєстрації надмалих потоків випромінювань необхідно збільшувати площину вхідного вікна детектуючої системи, що в деяких випадках складно зробити. Крім того, ці системи мають бути максимально дешевими, а їх виробництво — екологічно безпечним. Жоден із класичних типів органічних скінтіляційних матеріалів (монокристалічні, пластмасові чи рідкі скінтілятори) не відповідає усій сукупності наведених вимог. Отже, постала потреба у створенні нових скінтіляційних матеріалів: композиційних і молекулярних полікристалічних, так званої ван-дер-ваальсової кераміки. Ці нові скінтіляційні матеріали виявилися перспективними не лише для вирішення стандартних завдань, а й для реєстрації як надмалих, так і надвеликих потоків іонізуючих випромінювань.

Особливості скінтіляційного процесу в органічних молекулярних скінтіляторах

Органічні молекулярні системи, на відміну від іон-ковалентних неорганічних систем, мають не два, а три рівні структурної впорядкованості. Це внутрішньомолекулярні, електронна і між'ядерна, структури, а також надмолекулярна структура. Прикладом надмолекулярної структури для пластмасових скінтіляторів є орієнтація їх макромолекул: хаотична для звичайних полімерів і впорядкована для, наприклад, зшитих полімерів. Для монокристалів — це елементарна комірка, яка в реальному кристалі з певними незначними неточностями в орієнтації повторюється у просторі, формуючи монокристалічну ґратку. Так, для систем із ван-дер-ваальсовим типом міжмолекулярного зв'язку надмолекулярні взаємодії можна пред-

ставити як слабке збурення орієнтованого молекулярного газу, оскільки енергія їх взаємодії на три порядки менша за енергію ковалентних взаємодій у молекулі. Водночас ці досить слабкі взаємодії можуть докорінно змінювати як просторову будову самих об'єктів, так і специфіку перебігу процесів перенесення зарядових станів і збуджень у них.

Для молекулярних систем середній час, необхідний для перескоку носія заряду з однієї молекули на іншу, становить порядку 10^{-12} с, а час, потрібний для електронної поляризації сусідніх молекул, — від 10^{-16} до 10^{-15} с. Тобто розмін енергії зарядових станів можливий лише в результаті взаємодії полярионів. Доведено, що для цих станів механізм взаємодії суттєво відрізняється, коли вони знаходяться на великих відстанях і на відстанях, менших за розміри їх поляризаційного оточення. Із цього випливає, що не можна, як це робилося в попередніх теоріях, нехтувати впливом поляризаційних взаємодій на формування скінтіляційного відгуку. Ми показали, що поляризаційні ефекти насправді мають визначальний вплив на процеси формування, транспорту і рекомбінації зарядових станів в органічних твердих тілах. Зокрема, це дозволило не тільки пояснити розбіжності попередніх теорій і результатів експерименту, а й оцінити мінімальний розмір структурно досконалої частини скінтілятора, подальше зменшення якої вже призводить до погіршення скінтіляційних характеристик матеріалу.

Скінтілятори на основі мікромонокристалічних гранул

Для розроблення скінтіляційних систем, технологія виготовлення яких не обмежувала б їх розміри, було висунуто ідею переходу до формування цих систем з маленьких монокристалічних гранул. Тобто запропоновано перейти від створення матеріалів, які є *суцільними середовищами*, до матеріалів з *мезоструктурами*, макроскопічні властивості яких мають визначатися їх мікроскопічною неоднорідністю, яка, у свою чергу, пов'язана з розмірами мікромо-

нокристалічних гранул. Для з'єднання таких гранул у суцільний матеріал було розроблено два технологічних підходи: введення гранул у діелектричну гель-композицію (композиційний скінтілятор) і спікання гранул у процесі гарячого пресування (органічні молекулярні полікристали, які формально можна назвати ван-дер-ваальсовою керамікою).

Отримання монокристалічних гранул. Монокристалічні гранули органічних речовин отримували подрібненням у рідкому азоті органічних монокристалів або полікристалічного злитка (булі), який формувався у процесі очищення вихідної сировини зонною плавкою. Другий зі згаданих підходів було запатентовано, оскільки уникнення найбільш енергомісткої стадії розрощування структурно досконалого монокристала дає змогу істотно здешевити процес отримання гранул. Було зроблено спробу поширити цей підхід і на неорганічні речовини, однак у цьому разі досягти позитивних результатів не вдалося, і гранули доводилося одержувати механічним подрібненням невеличких монокристалів, що пов'язано з механізмами люмінесценції — в органічних матеріалах люмінесценція має молекулярний характер, а в неорганічних іон-ковалентних системах - гратковий. Тобто на відміну від органічних систем у неорганічних з руйнуванням кристалічної ґратки люмінесценція може змінитися докорінно або навіть узагалі зникнути. За допомогою каліброваних сит кристалічні гранули розділяли на фракції різного розміру. Вибрану фракцію гранул вводили в кремнійорганічний діелектричний гель або пресували.

Отримання органічних полікристалів. Гаряче пресування подрібнених кристалічних гранул здійснювали за температури $2/3T_{\text{плав}} < T_{\text{прес}} < 4/5T_{\text{плав}}$, де $T_{\text{плав}}$ — температура плавлення сировини, $T_{\text{прес}}$ — температура, яку підтримують під час пресування. Подальше зростання $T_{\text{прес}}$, вище від межі $4/5T_{\text{плав}}$, призводить до сублімації матеріалу, а її зниження нижче за межу $2/3T_{\text{плав}}$ — зменшує здатність вихідної сировини до пластичної деформації, оскільки в полікристалі утворюються пори, що знижує міцність матеріалу скінтілятора і зумовлює

розсіювання світла скінтіляцій, різко зменшуючи його скінтіляційний сигнал. На відміну від неорганічних систем оптимальний тиск одновісного стискання є істотно нижчим і дорівнює 20–30 МПа.

Отримання композиційних скінтіляторів. Вибрану фракцію монокристалічних гранул як органічних, так і неорганічних речовин вводили в кремнійорганічний діелектричний гель і за необхідності одержану масу до завершення процесу полімеризації переносили у формоутворювальний контейнер (наприклад, для тонких зразків це може бути навіть кільце) так, щоб забезпечити щільну упаковку кристалічних гранул у матеріалі композиційного скінтілятора.

Крім цієї методики було розроблено низку технологічних прийомів для ізотропного введення в гель-композицію органічних люмінофорів, причому не у вигляді впорядкованих структур, якими є мікромонокристалічні гранули, а як окремі молекули. На практиці такі матеріали можуть становити інтерес для створення радіаційно стійких світловодів, що містять молекули люмінесцентної добавки, яка поглинає люмінесценцію скінтілятора і випромінює фотони світла в більш довгохвильовій ділянці, зміщуючи спектр радіолюмінесценції скінтілятора в зону його вищої прозорості. Це не лише дозволяє уникнути втрат на реабсорбцію, а й дає змогу знімати сигнал з поверхні складної форми.

Для отримання таких матеріалів готують розчин люмінесцентної добавки в толуолі. Розрахований об'єм розчину вводять в одну з компонент діелектричного гелю з наступним видаленням надлишку розчинника. Далі додають необхідну кількість другої компоненти діелектричного гелю, ретельно перемішують, переносять у формоутворювальний контейнер, видаляючи повітряні вclusions, і залишають до повної полімеризації середовища.

Гель-композиції. Використовували діелектричні кремнійорганічні гель-композиції Sylgard-184, Sylgard-186, Sylgard-527, СКТН-МЕД (густиною 20 і 100 П), СУРЭЛ-СЛ-1, які серійно виробляють компанії DOW CORNING

(США) і СУРЭЛ (РФ). Дві компоненти діелектричних гель-композицій змішують у відповідному співвідношенні й залишають у формоутворювальному кільці до повної полімеризації.

Особливості застосування сцинтиляторів на основі мікрокристалічних гранул для реєстрації іонізуючих випромінювань наднизької інтенсивності

Композиційні сцинтилятори можна виготовляти будь-яких розмірів і форми, для чого потрібне лише відповідне формоутворювальне обладнання, проте перевозити і монтувати зразки дуже великих розмірів незручно. Саме тому було розроблено й запатентовано методику з'єднання окремих частин в єдиний суцільний зразок. На рис. 1 ліворуч показано два композиційних одношарових сцинтилятори, нанесених на оптичні скельця, праворуч — ті самі зразки, з'єднані в один композиційний сцинтилятор. На лінію з'єднання вказує стрілка. Якщо придивитися, можна побачити лише межу між скельцями, оскільки сам сцинтилятор є вже суцільним прозорим зразком.

Для детекторів великої площини актуальною стає проблема неоднорідності сигналу, тобто відмінності його значень у різних точках поверхні. Якщо позначити величини світлового сигналу в центрі детектора і в точці i відповідно J_1 і J_i , то неоднорідність виходу світла можна описати так:

$$\Delta LY = \left| \frac{J_1 - J_i}{J_1 + J_i} \right|.$$

Вимірювання світлового сигналу композиційних сцинтиляторів на основі гранул як органічних, так і неорганічних речовин свідчать, що розкид значень неоднорідності виходу світла в різних точках поверхні сцинтилятора не перевищує 1%. Для цих експериментів брали сцинтилятори діаметром 20 см (зазначимо, що органічні монокристали такого розміру вже неможливо виростити). Розмір гранул вибирали в діапазоні від 0,5 до 1,0 мм. Роль

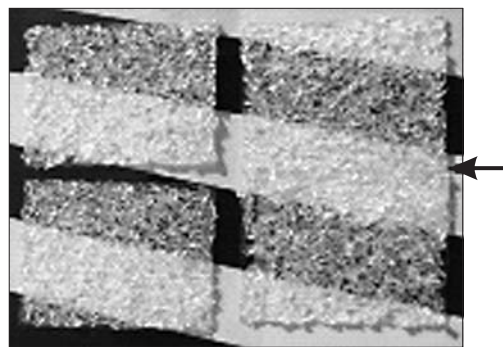


Рис. 1. Демонстрація з'єднання окремих композиційних сцинтиляторів у суцільний зразок

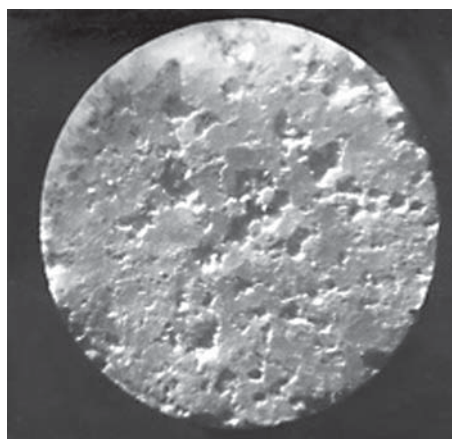


Рис. 2. Полікристалічний сцинтилятор n -терфенілу з наскрізними порами, що містять сорбенти для прекоцентрації іонів певного типу

«точки» опромінення відіграла опромінювана через коліматор частина поверхні сцинтилятора діаметром 5 мм. Отже, такі значення неоднорідності виходу світла є нижчими за похибку вимірювання J , і можна стверджувати, що завдяки перемішуванню різних за своїми оптичними властивостями гранул під час виготовлення композиційних сцинтиляторів ці об'єкти демонструють високу однорідність сцинтиляційних властивостей.

На основі композиційних сцинтиляторів було розроблено детектори швидких і теплових нейтронів, альфа-частинок і електронів, а також комбіновані детектори, які з високою селективністю реєструють різні іонізуючі ви-

промінювання. На рис. 2 наведено унікальний за своїми властивостями сцинтиляційний детектор на основі органічного полікристала *n*-терфенілу з наскрізними порами, які формуються з речовин, що мають високу сорбційну здатність до певного хімічного елемента. Це можуть бути як природні сполуки (наприклад, цеоліти), так і синтезовані, але вони мають бути не розчинними у воді. Для формування майбутніх пор їх заповнюють добре розчинними у воді речовинами (наприклад, NH_4HCO_3), а після пресування зі сцинтилюючою основою отримані полікристали обробляють водою. Інакше кажучи, поєднуючи техніку прекоцентрування певних речовин (скажімо, у випадку стронцію виділятиметься в тому числі його радіоактивний ізотоп ^{90}Sr) і техніку реєстрації випромінювань у 4π -геометрії, було створено нові полікристалічні сцинтиляційні матеріали.

Крім того, було розроблено полікристалічні матеріали для реєстрації джерел електронів і альфа-частинок. Детектуючі системи на основі цих матеріалів мають похибку реєстрації надмалих інтенсивностей іонізуючих випромінювань (одиниці Бк/л) набагато кращу, ніж на основі класичних рідких сцинтиляторів, які розробляли для реєстрації короткопробіжних випромінювань у 4π -геометрії. Це дозволило вперше атестувати воду питної якості на наявність наднизької радіоактивності з малим (одиниці відсотків) значенням похибки.

Особливості застосування сцинтиляторів на основі мікрокристалічних гранул для реєстрації надвеликих потоків іонізуючих випромінювань

Одним із основних параметрів при реєстрації надвеликих потоків іонізуючих випромінювань є радіаційна стійкість матеріалу. Сцинтиляційний матеріал вважають радіаційно стійким при дозі опромінення D , якщо його оптичні характеристики змінюються відносно їх значень за відсутності опромінення ($D_0 = 0$) не більш як на 50%. Ті експерименти, що плануються, і ті,

що вже проводяться на прискорювачах заряджених частинок і важких іонів нової генерації (наприклад, експерименти ЛНС у ЦЕРНі), висувають дуже жорсткі вимоги до радіаційної стійкості детекторів випромінювань. У найближчій перспективі будуть потрібні радіаційно стійкі матеріали для доз близько 100 Мрад, що є надзвичайно складним викликом для матеріалознавців, які створюють сцинтиляційні детектори. Такі навантаження можуть витримувати лише лічені матеріали, і тому було б цікаво з'ясувати можливості тих нових класів матеріалів, про які йдеться.

Вивчення радіаційної стійкості проводили разом зі співробітниками ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» за грантової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом «Механізми впливу високих доз іонізуючих випромінювань на сцинтиляційні і оптичні властивості нових типів органічних детекторів». Роботи розпочалися наприкінці 2013 р. Опромінення зразків здійснювали на лінійному прискорювачі електронів ЛУ-10 в ННЦ ХФТІ електронами і фотонами гальмівного випромінювання з початковою середньою енергією електронів 9,1–9,4 МеВ за середнього струму пучка 800–820 мкА з темпом набору дози $0,20 \pm 0,01$ Мрад/год (малий темп опромінювання) та близько 1500 Мрад/год (високий темп опромінювання). Нерівномірність опромінювання на площі (500×500 мм²), на якій розміщувалися зразки, не перевищувала 3%. Для визначення накопиченої дози при складанні радіаційної карти дозових навантажень та інтегральної дози, яку отримали зразки під час опромінення, застосовували пластмасові дозиметри Harwell Perrex 4034 (ISO/ASTM 51276) з точністю вимірювання дози $\pm 5\%$ і плівкові дозиметри СО ПД(Ф)-5/150 з точністю вимірювання дози $\pm 20\%$. Величина інтегральної дози, яку отримали зразки монокристалічних, полікристалічних, композиційних сцинтиляторів та світловодів унаслідок опромінення, перебувала в діапазоні 0,1–110 Мрад із відхиленням ± 2 Мрад. Вимірювали також оптичну прозорість T (відносно повітря), світловий сигнал L (світловий

вихід) і спектри люмінесценції та збудження зразків до і після опромінення. Для визначення радіаційної стійкості матеріалів найбільший інтерес становили відносні величини $T_{\text{від}}$ і $L_{\text{від}}$, тобто відношення значення T або L за певної дози опромінення D до значення цих величин до опромінення ($D_0 = 0$).

Гель-композиції. Найбільше радіаційне навантаження припадає на речовину, яка має найбільшу концентрацію у складі суміші. Для композиційних сцинтиляторів такою основою є діелектричні гелі. Ці матеріали не є люмінесцентними, тому зразки атестували за відносною оптичною прозорістю $T_{\text{від}}$. При $D = 90$ Мрад для різних гель-композицій у смузії люмінесценції можливих сцинтиляційних матеріалів $T_{\text{від}}$ коливалася від 5 до 25%. Найкращі результати було отримано для Sylgard-184 і Sylgard-186.

Органічні монокристали, полікристали і композиційні сцинтилятори на основі монокристаличних гранул. Ці об'єкти втрачали радіаційну стійкість при дозах $D \leq 1$ Мрад. Додатково було проведено такий експеримент. Сировину у вигляді дрібнодисперсного порошку опромінювали до $D = 30$ Мрад, очищували, а потім з неї вирощували монокристали. Світловий вихід таких кристалів був на 15% вищий, ніж вирощених з неопроміненої сировини, що пов'язано з радіаційним руйнуванням домішок. Отримані в такий спосіб монокристали також втрачали радіаційну стійкість при дозах $D \leq 1$ Мрад. Тобто низька радіаційна стійкість спричинена не наявністю домішок, а складністю відновлення монокристаличної структури цих моноклінних кристалів після опромінення.

Композиційні матеріали, що містять ізотропно введені у гель-композицію окремі молекули органічних люмінофорів. Якщо висновки попереднього розділу справедливі, то об'єкти, які розглядаються у цьому розділі, мають бути радіаційно стійкими. Експерименти проводили для гель-композицій з молекулами *n*-терфенілу ($C_{18}H_{14}$), РОРОР (1,2-біс-(2-(5-фенілоксазоліл))-бензол — $C_{24}H_{16}N_2O_2$), дифенілбутадієну (1,4-дифеніл-1,3-бутадієн —

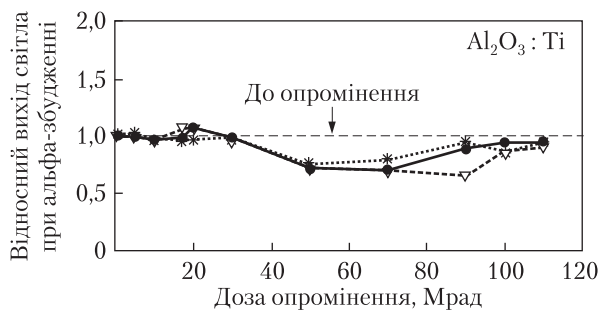


Рис. 3. Відносний вихід світла композиційного сцинтилятора, що містить гранули тікору різних розмірів. Темп опромінення (~ 1500 Мрад/год): ∇ — 0,3–0,5 мм; $*$ — 0,5–1,0 мм; \bullet — 1,5–2,0 мм

$C_{16}H_{14}$). Справді, при опроміненні до $D = 90$ Мрад ці матеріали залишаються радіаційно стійкими.

Композиційні матеріали, що містять гранули неорганічних монокристалів. Було досліджено композиційні сцинтилятори, які містили гранули силікату і піросилікату гадолінію, активовані церієм, — $Gd_2SiO_5:Ce$ і $Gd_2Si_2O_7:Ce$ (далі — GSO:Ce і GPS:Ce), а також тікору ($Al_2O_3:Ti$). До $D = 100$ Мрад вони виявилися радіаційно стійкими об'єктами. Зазначимо, що для малого темпу опромінення розкид значень світлового виходу і прозорості був більший, ніж для високого темпу опромінення. На рис. 3 наведено значення відносного виходу світла для композиційних сцинтиляторів на основі гранул тікору.

Актуальність отриманих результатів, їх наукова значущість та перспективи використання

Розв'язання найскладніших проблем реєстрації надмалих і надвеликих потоків іонізуючих випромінювань зумовило не лише розвиток теорії сцинтиляційного процесу, а й привело до створення нових класів сцинтиляційних матеріалів, що є вже не суцільними середовищами, а мезоструктурами, макроскопічні властивості яких визначаються їх мікроскопічною неоднорідністю, пов'язаною з розмірами мікрмонокристаличних гранул. Для з'єднання таких гранул у суцільний матеріал було розроблено

два технологічних підходи: введення гранул у діелектричну гель-композицію і спікання гранул у процесі гарячого пресування. Це уможливило отримання нових, більш дешевих сцинтиляційних матеріалів, які за основними параметрами близькі до класичних, а за деякими характеристиками навіть перевершують їх. Нові підходи значно розширили коло люмінесцентних матеріалів, придатних для використання у сцинтиляційній техніці.

Заключні зауваження

Можливості використання сцинтиляційних матеріалів із монокристалічних гранул до кінця ще не відомі. Однак, незважаючи на це, можна впевнено стверджувати, що ці матеріали є перспективними для застосування у багатьох галузях науки і техніки, а їх розвиток сприятиме зміцненню економіки України. Отримані результати дають змогу зробити такі висновки.

1. Процес радіаційних перетворень має складний характер. Відношення сталих швидкості люмінесценції в материнських і дочірніх центрах світіння визначає падіння чи зростання інтенсивності світіння на час життя дочірніх центрів.

2. Молекулярні органічні впорядковані системи (кристали, композиційні сцинтилятори на основі монокристалічних гранул) втрачають радіаційну стійкість уже при дозах опромінення $D \approx 1$ Мрад. Невпорядковані системи (ізотропне введення окремих молекул у гель-композиційну матрицю) можуть бути радіаційно стійкими до $D \approx 90$ Мрад.

3. Розроблено радіаційно стійкі композиційні матеріали, які можна використовувати як сцинтилятори або світловоди.

4. З огляду на властивості діелектричних гель-композицій, отриманих відповідно до розробленого технологічного підходу, значно розширюється коло матеріалів для створення радіаційно стійких композиційних сцинтиляторів.

Н.З. Галунов

Институт сцинтиляционных материалов НАН Украины
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

Рассмотрены новые классы сцинтиляционных материалов: композиционные и молекулярные поликристаллические сцинтилляторы, разработанные в последнее время в Институте сцинтиляционных материалов НАН Украины (ИСМА). Полученные материаловедческие результаты базируются на уточненной теории радиолуминесценции органических конденсированных сред, которая также была разработана в ИСМА.

Ключевые слова: радиолуминесценция, сцинтиллятор, ионизирующие излучения.

N.Z. Galunov

Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine
60 Lenin Ave., Kharkiv, 61001, Ukraine

RADIOLUMINESCENCE OF ORGANIC CONDENSE MEDIA: BASIC ASPECTS AND APPLICATIONS

New types of scintillation materials, namely, composite and molecular polycrystalline scintillators, which were designed recently in Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine (ISMA), are discussed. These materials science results are based on the new version of a radioluminescence theory of organic condense media that was sprung up in recent years by scientists of ISMA.

Keywords: radioluminescence, scintillator, ionizing radiation.