

ТЕХНИКА ЯДЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 539.1.07+539.1.074.3

Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ СРЕДАХ

© 2023 г. А. А. Федоров^а, В. В. Дубов^б, Л. В. Ермакова^б, А. Г. Бондарев^а, П. В. Карпюк^б,
М. В. Коржик^а, Д. Е. Кузнецова^б, В. А. Мечинский^а, В. Г. Смыслова^б,
Г. А. Досовицкий^б, П. С. Соколов^{б,*}

^аИнститут ядерных проблем Белорусского государственного университета
Беларусь, 220006, Минск, ул. Бобруйская, 11

^бНИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА
Россия, 107076, Москва, ул. Богородский вал, 3

*e-mail: sokolov-petr@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 24.09.2022 г.

Впервые методом 3D-печати получены образцы сетчатых сцинтилляционных керамических элементов сложной формы на основе граната Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce для использования в сцинтилляционных проточных детекторах α -, β - и γ -излучения в газообразных и жидких средах. Описан способ их получения, представлены результаты измерений выхода сцинтилляций при облучении α -частицами образцов керамических элементов, предложены пути улучшения их сцинтилляционных характеристик. Рассмотрена возможность их применения в негомогенных проточных сцинтилляционных ячейках, используемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Отмечаются уникальные возможности технологии 3D-печати при создании детекторных элементов сложной формы с оптимизированной эффективностью.

DOI: 10.31857/S0032816223010159, EDN: PVHRIR

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические сцинтилляционные материалы широко применяются при измерении ионизирующих излучений в силу своей относительно высокой эффективности и возможности работать при высокой нагрузке с фотоприемниками как в токовом режиме, так и режиме счета единичных сцинтилляционных импульсов [1]. В отличие от газообразных, жидких и пластиковых, неорганические сцинтилляторы обеспечивают уникальную комбинацию высокой тормозной способности к ионизирующим излучениям, высокий выход и быструю кинетику сцинтилляций. Благодаря таким характеристикам неорганические сцинтилляторы в значительной степени определили прогресс в ядерном приборостроении за последние десятилетия. Однако методы, традиционно используемые для их получения, стали ограничивающим фактором для будущего прогресса. Выращивание кристаллов из расплава позволяет получать совершенные кристаллические заготовки большого объема, но с ограниченной номенклатурой составов и высокими производственными затратами. Из кристаллических бушь изготавли-

вают преимущественно плоские детекторные элементы либо элементы в виде простых форм: цилиндров, параллелепипедов или пирамид. Их изготовление требует разнообразной оснастки для обработки, что существенно удорожает процесс изготовления. Керамические сцинтилляторы могут быть получены, например, методом горячего прессования [2, 3]. Такой метод позволяет получать элементы только в виде простых геометрических форм, однако также является весьма время- и энергозатратным, а товарный выход за единицу времени оказывается еще меньше, чем при выращивании монокристаллов методом вытягивания. Производство сцинтилляционных материалов в стеклянных или стеклокерамических формах позволяет удешевить производство и разнообразить формы детекторных элементов, однако большинство сцинтилляционных стекол и стеклокерамик имеют низкий выход сцинтилляций при возбуждении ионизирующим излучением по сравнению с кристаллическими сцинтилляторами.

Развитие методов получения поликристаллических полупрозрачных сцинтилляционных ке-

рамик, занимающих промежуточное положение между монокристаллами и стеклами, привлекает внимание в последние два десятилетия благодаря ряду потенциальных преимуществ, в том числе низким производственным затратам по сравнению с монокристаллами, а также возможности достижения высокого выхода сцинтилляций и гибкости композиций [4]. Полупрозрачная сцинтилляционная керамика нашла множество применений, особенно в компьютерной томографии (Computed Tomography, CT) и сканерах безопасности. Керамика Gd₂O₂S:Tb и ее клоны, отличающиеся от основного состава набором активаторов, хорошо соответствовали спецификации сканеров нескольких поколений. Тем не менее быстрый прогресс в импульсных источниках рентгеновского излучения выдвинул во главу угла задачу укорочения кинетики сцинтилляций. Сочетание быстрой кинетики сцинтилляций с высоким световым выходом достигается в нескольких плотных сцинтилляционных материалах, таких как LaBr₃:Ce или GdBr₃:Ce [5], которые, однако, довольно дороги в монокристаллической форме и не подходят для получения плотной керамики. В то же время использование оксидных соединений структуры граната открывает возможности для конструирования их сцинтилляционных свойств: укорочение сцинтилляции и увеличение выхода достигаются при переходе от бинарных к тройным и, далее, к четверным соединениям [6, 7]. В отличие от монокристалла, гранатовая керамика может быть сильно легирована церием. Это может уменьшить фосфоресценцию в материале, но вносит концентрационное гашение при определенной концентрации легирующей примеси. Гранатовая керамика высокой плотности может быть получена в полупрозрачной кристаллической форме путем применения относительно дешевых процедур прессования и спекания на воздухе, поэтому ожидается, что она будет востребована для сканеров нового поколения.

К недостаткам сцинтилляционных керамик следует отнести худшую, по сравнению с монокристаллами, оптическую прозрачность к свету сцинтилляций, а также ограниченность в основном планарной геометрией размеров и форм получаемых изделий. В то же время при небольшом оптическом пути света сцинтилляций современные транслюцентные сцинтилляционные керамики, например в виде тонких пластин, уже способны эффективно заменять традиционные монокристаллы и пленки в задачах измерений заряженных частиц, особенно α -, β -частиц и мягкого γ -излучения.

Ранее [8] нами была впервые продемонстрирована возможность получения сцинтилляционных керамических элементов из материала Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce) методом 3D-печати. Возможность полу-

чения сложных форм сцинтиллятора была доказана воспроизведением структуры Кельвина. Элемент имел высокие сцинтилляционные характеристики и продемонстрировал уникальные возможности 3D-печати при создании объектов сложной формы.

К одной из задач измерения ионизирующих излучений, где может оказаться эффективным применение сцинтилляционных керамик сложной формы, например в виде трубок, капилляров, фильтров или решеток, можно отнести разработку проточных детекторов α -, β - или γ -излучения для газообразных и жидких сред. Проточный сцинтилляционный анализ (Flow Scintillation Analysis, FSA) – это применение сцинтилляционных методов детектирования для количественного анализа радиоактивности в проточной системе. Технология чаще всего применяется для измерения с помощью проточной сцинтилляционной ячейки активности радионуклидов в сточных потоках высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), называемой также радио-ВЭЖХ [9]. В гетерогенных проточных сцинтилляционных ячейках (на основе твердотельных, а не жидких сцинтилляторов), используемых в данном методе, применяются иттриевое стекло, поликристаллический силикат иттрия, активированный церием, CaF₂(Eu), шарики из сцинтилляционного пластика и т.д. В целом, используемый в ячейках набор форм сцинтилляционных материалов, как правило, ограничен пластинами, порошками и шариками, как, например, в твердотельных сцинтилляционных ячейках Berthold [10]. Подробный анализ преимуществ применения более сложных форм сцинтилляционных материалов в данном методе выходит за рамки настоящей работы, однако представляется очевидным, что компьютерная оптимизация счетной эффективности и эффективности сбора света сцинтилляций в данном методе, как и во многих других, для заданных типов излучений, энергий, длин пробега и т.д. не может не требовать вариативности форм и размеров сцинтилляционных элементов. С этой точки зрения технология 3D-печати предоставляет практически безграничные возможности.

ОБРАЗЦЫ

Особый интерес вызывают сетчатые формы детекторных элементов, позволяющие прокачивать через них жидкие и газообразные вещества. При этом в детекторном элементе в виде полого цилиндра свет может собираться внутри цилиндра и транспортироваться к окну фотоприемника за счет переотражений. Набор из таких цилиндров, заполняющих площадь фотоприемника, может обеспечивать высокую чувствительность.

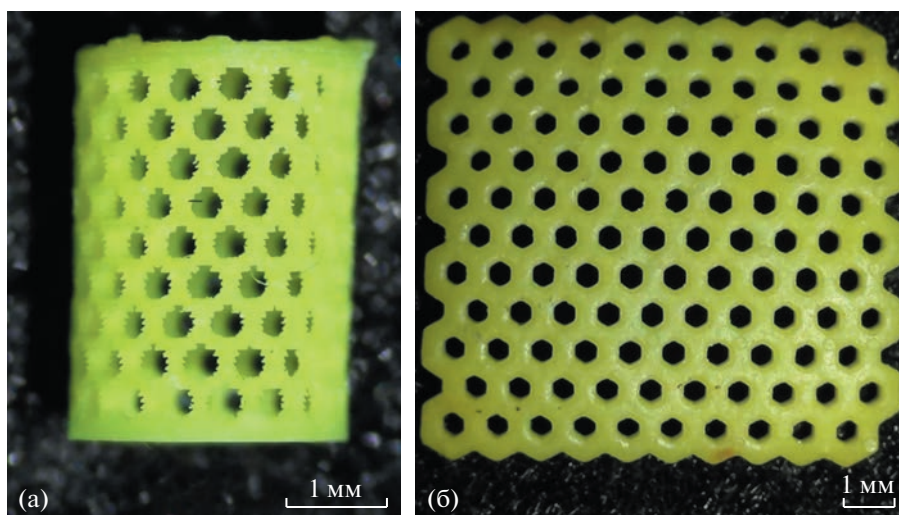


Рис. 1. Сетчатые сцинтиляционные детекторные элементы из керамического материала $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$: **а** — цилиндрический элемент; **б** — планарный элемент.

Плоские сетчатые детекторные элементы в виде пластин также позволяют прокачивать измеряемую среду, при этом при активации материала ионами Ce^{3+} возможно использование во всем многообразии вакуумных и полупроводниковых фотоприемников, а при активации ионами Tb^{3+} — и фотографических методов регистрации [11]. Для создания сетчатых детекторных элементов нами был выбран сцинтиляционный материал $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, обеспечивающий более высокий выход сцинтилляций по сравнению с $\text{YAG}:\text{Ce}$ [12].

Высокочистый порошок $\text{Gd}_{2.988}\text{Ce}_{0.012}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ был синтезирован методом гомогенного осаждения с последующей термообработкой при температуре 1300°C на воздухе в течение 2 ч. Затем порошок был помолот в шаровой планетарной мельнице в стакане с шарами из оксида алюминия до $d_{50} = 1.2$ мкм. Согласно рентгенофазовому анализу, порошок состоял из целевой фазы граната с примесью иных фаз в следовых количествах. Согласно растровой электронной микроскопии, форма частиц порошка обломчатая с размерами около 1 мкм, частицы плотные, спеченные. Удельная поверхность порошка, оцененная по методу капиллярной сорбции азота, составила $3.6 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве основы для изготовления фотоотверждаемой суспензии использовали 1,6-гександиолдиакрилат (Sigma-Aldrich). Для запуска реакции полимеризации в качестве фотоинициатора использовали этил(2,4,6-триметилбензоил) фенилфосфинат в количестве 1% от веса мономера. Для получения гомогенной устойчивой суспензии и обеспечения ее низкой вязкости применяли реологическую добавку ВУК w9010 в количестве $2.7 \text{ мг}/\text{м}^2$ порошка. Таким образом, итоговое со-

держание в суспензии порошка $\text{GAGG}:\text{Ce}$ составило 30 об.% (74 мас.%) при вязкости около $1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Для получения объектов сложной формы использовали настольный DLP 3D-принтер Ember (Autodesk, США). Его основной принцип работы заключается в послойной контролируемой полимеризации жидких мономеров при облучении УФ-светом через дно печатной ванны. Толщина слоя при печати составляла 100 мкм. В качестве цифровых моделей для изготовления демонстратора сцинтиляционного элемента были выбраны сетчатая трубочка, ранее описанная нами [13], и пластина с периодической структурой. После 3D-печати полученный объект промывали исходным мономером в ультразвуковой ванне и сушили при комнатных условиях в течение десяти дней. Выжигание органической основы проводили в муфельной печи с постоянной скоростью нагрева $\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 500°C на воздухе. Для получения плотной керамики образцы подвергали спеканию при 1600°C в течение 2 ч на воздухе. Были получены сцинтиляционные элементы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ в форме: 1) полого цилиндра с наружным размером $\varnothing 2.88 \times 4.07$ мм и толщиной стенки 0.2 мм и 2) пластины с размерами $10.2 \times 9.5 \times 0.77$ мм со сквозными отверстиями $\varnothing 0.52 \pm 0.02$ мм. Микрофотографии элементов приведены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ОТКЛИКА ДЕТЕКТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

При измерении амплитудных спектров в качестве образца сравнения использовался диск монокристаллического $\text{YAG}:\text{Ce}$ с размерами $\varnothing 9.7 \times 1$ мм, имеющий выход сцинтилляций 20600 фо-

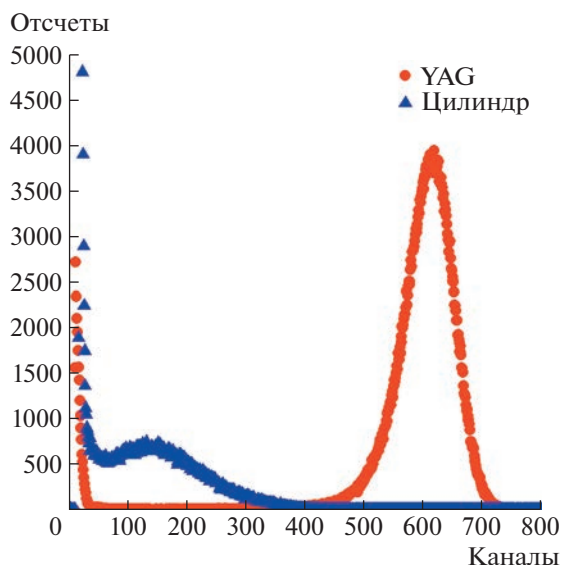


Рис. 2. Амплитудные спектры сетчатого цилиндрического образца Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce и эталонного YAG:Ce, измеренные методом согласно [8].

тонов/МэВ для γ -излучения и 3600 фотонов/МэВ для α -частиц. Для имитации сбора света в керамике поверхности кристалла были заматированы. Измерения проводились без иммерсионной смазки. Использовался фотоумножитель (ФЭУ) Hamamatsu R329 с повышенной чувствительностью в зеленой области спектра. На длине волны максимума высвечивания (550 нм) эталонного YAG:Ce квантовая эффективность катода Hamamatsu R329 составляла 9%. Для материала Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce, имеющего максимум люминесценции 540 нм, квантовая эффективность составляла 9.5%. Сигнал ФЭУ подавался на спектрометрический усилитель-формирователь модели 1101 производства POLONTM с постоянной времени формирования 3.0 мкс, что обеспечивало близкий к 100% сбор заряда от сцинтилляционных импульсов YAG:Ce и Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce. Сигнал с усилителя-формирователя поступал на вход платы 2048-канального анализатора Ortec TRUMP PCI-2k, установленной в персональный компьютер. Время набора данных составляло 300 с.

При измерении выхода сцинтилляций цилиндрического образца использовался метод, описанный в [8]. На катод ФЭУ устанавливался на торец цилиндрический образец, по его оси также на катод устанавливался полый тефлоновый светотражающий цилиндр высотой 5.1 мм с внутренним диаметром 12 мм. Поверх цилиндра клали источник α -частиц ²⁴¹Am с активной поверхностью диаметром 12 мм, направленной в сторону образца. На верхний торец цилиндра, между ним и источником, укладывали диск диаметром 3.5 мм из алюминиевой фольги так, что испускаемые источником

α -частицы попадали только на наружную поверхность цилиндрического образца Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce. При измерении выхода сцинтилляций эталонного YAG:Ce последний укладывался непосредственно на окно ФЭУ и накрывался тефлоновым светотражающим цилиндром с установленным на нем источником α -частиц ²⁴¹Am для обеспечения максимально схожих условий сбора света сцинтилляций.

При измерении выхода сцинтилляций плоского образца использовался метод, описанный в [14]. На катод ФЭУ под углом 45° к его поверхности и под углом 45° к источнику α -частиц ²⁴¹Am в кронштейне-держателе образцов и источника устанавливались исследуемый образец и эталонный YAG:Ce, оба с плоскими тефлоновыми светотражателями со стороны образца, противоположной ФЭУ и источнику α -частиц. Поверх всей конструкции на катод ФЭУ устанавливался полый светотражающий стакан с внутренним диаметром 40 мм и высотой 30 мм, вся внутренняя поверхность которого обклеена светотражателем DuPontTM Tyvek[®].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ОТКЛИКА ДЕТЕКТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На рис. 2 и 3 представлены амплитудные спектры цилиндрического и плоского образцов Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce, а также эталонного YAG:Ce, измеренные в соответствии с описанными выше методиками. Все спектры измерены при одинаковых условиях: коэффициенте усиления усилителя-формирователя, напряжении питания ФЭУ и т.д.

Определенный по положению пиков полного поглощения выход сцинтилляций цилиндрического и плоского образцов Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce соответственно составил 24% и 43% относительно эталонного YAG:Ce. Видно, что пики полного поглощения, измеренные как с цилиндром, так и плоским образцом могут дискриминироваться по амплитуде и обеспечивать высокую счетную эффективность α -частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Цилиндрический и плоский образцы Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce были изготовлены из идентичного сырья в идентичных условиях, что дает основание полагать, что их физический выход сцинтилляций не может существенно различаться. Наиболее вероятно, что значительная разница в измеренных относительно эталонного YAG:Ce значениях выхода сцинтилляций (24% для цилиндрического и 43% для плоского образцов Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce) объясняется в первую очередь разницей в условиях сбора света сцинтилляций

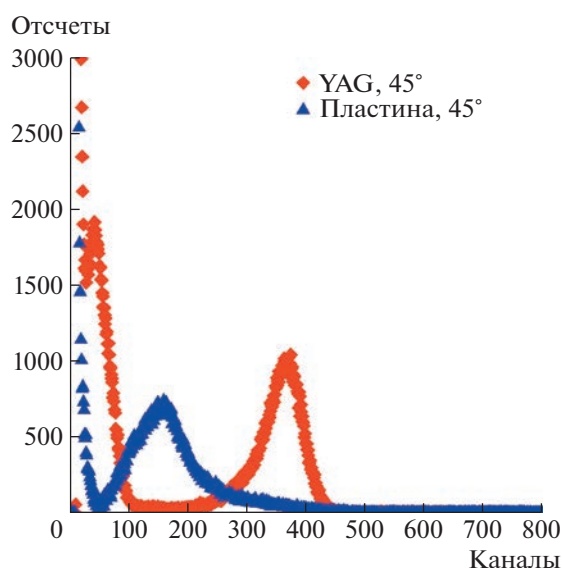


Рис. 3. Амплитудные спектры сетчатого плоского образца $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ и эталонного $\text{YAG}:\text{Ce}$, измеренные методом согласно [14].

между эталонным $\text{YAG}:\text{Ce}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, особенно в случае цилиндрического образца. Действительно, форма и размеры эталонного $\text{YAG}:\text{Ce}$ и плоского образца $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ практически идентичны, как и условия сбора света сцинтилляций, и средний пробег α -частиц от источника до образца. Очевидно, что дальнейшее улучшение светосбора лежит в плоскости совершенствования отражательной способности поверхности как цилиндра, так и плоского сетчатого элемента. Это может быть достигнуто как дополнительным химическим травлением поверхностей, так и использованием принтера, обеспечивающего меньшие размеры вокселя при печати.

Применение технологии 3D-печати при создании гетерогенных проточных сцинтилляционных ячеек, используемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволит создавать детекторные элементы сложной формы с оптимизированной счетной эффективностью и эффективностью сбора света сцинтилляций. Практически безграничные возможности технологии 3D-печати в создании сложных форм и размеров сцинтилляционных элементов позволяют объединить в одно целое процессы ядерно-физической и оптико-физической компьютерной оптимизации сцинтилляционного элемента и процесс его конструирования как в задачах ВЭЖХ, так и многих других задачах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны к.х.н. Р.Р. Сайфутярову за техническую помощь в работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021 в части методов рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Синтез и обработка порошков $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, а также изготовление сетчатых сцинтилляционных элементов на их основе выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00172, <https://rscf.ru/project/22-13-00172/>, в НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА. Сцинтилляционные свойства полученных керамических материалов измеряли в Институте ядерных проблем БГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Series: Particle Acceleration and Detection. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45522-8>
2. Kanai T., Satoh M., Miura I. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2013. V. 10. P. E1–E10. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02799.x>
3. Cherepy N.J., Kuntz J.D., Seeley J.D., Fisher S.E., Drury O.B., Sturm B.W., Hurst T.A., Sanner R.D., Roberts J.J., Payne S.A. // Proc. SPIE. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XII. 2010. V. 7805. P. 780501. <https://doi.org/10.1117/12.862503>
4. Chen X., Qin H., Wang X., Yang C., Jiang J., Jiang H. // Journal of the European Ceramic Society. 2016. V. 36. P. 2587. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.008>
5. Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecoq P., Nikl M., Vasil'ev A.N., Yoshikawa A., Zhu R.-Y. // IEEE Trans Nucl Sci. 2018. V. 65. P. 1977. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2840160>
6. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutsumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A. // Journal of Crystal Growth. 2012. V. 352. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.085>
7. Korzhik M., Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Fedorov A., Kozlov D., Mechincky V., Nargelas S., Tamulaitis G., Vaitkevicius A. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 2502. <https://doi.org/10.1039/D0CE00105H>
8. Dosovitskiy G.A., Karpyuk P.V., Evdokimov P.V., Kuznetsova D.E., Mechincky V.A., Borisevich A.E., Fedorov A.A., Pullayev V.I., Dosovitskiy A.E., Korjik M.V. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4260. <https://doi.org/10.1039/C7CE00541E>
9. L'annunziata M.F. Handbook of Radioactivity Analysis. Second Edition. 2003. P. 989–1062. <https://doi.org/10.1016/B978-012436603-9/50017-X>
10. <https://www.berthold.com/en/bioanalytic/products/accessories/flow-cells-for-radio-hplc/>

11. Korzhik M., Borisevich A., Fedorov A., Gordienko E., Karpyuk P., Dubov V., Sokolov P., Mikhlin A., Dosovitskiy G., Mechinsky V., Kozlov D., Uglov V. // J. Lumin. 2021. V. 234. P. 117933.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117933>
12. Korjik M., Alenkov V., Borisevich A., Buzanov O., Dormenev V., Dosovitskiy G., Dosovitsliy A., Fedorov A., Kozlov D., Mechinsky V., Novotny R.W., Tamulaitis G., Vasiliev V., Zaunick H.-G., Vaitkevičius A.A. // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Section A. 2017. V. 871. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.07.045>
13. Komissarenko D.A., Sokolov P.S., Evstigneeva A.D., Slyusar I.V., Nartov A.S., Volkov P.A., Lyskov N.V., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Dosovitsky A.E. // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41. P. 684.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.010>
14. Gordienko E., Fedorov A., Radiuk E., Mechinsky V., Dosovitskiy G., Vashchenkova E., Kuznetsova D., Retivov V., Dosovitskiy A., Korjik M., Sandu R. // Optical Materials. 2018. V. 78. P. 312.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.02.045>