



Сцинтилляционные материалы – настоящее и будущее

А.В.Гектин

*Институт сцинтилляционных материалов,
Харьков, Украина*

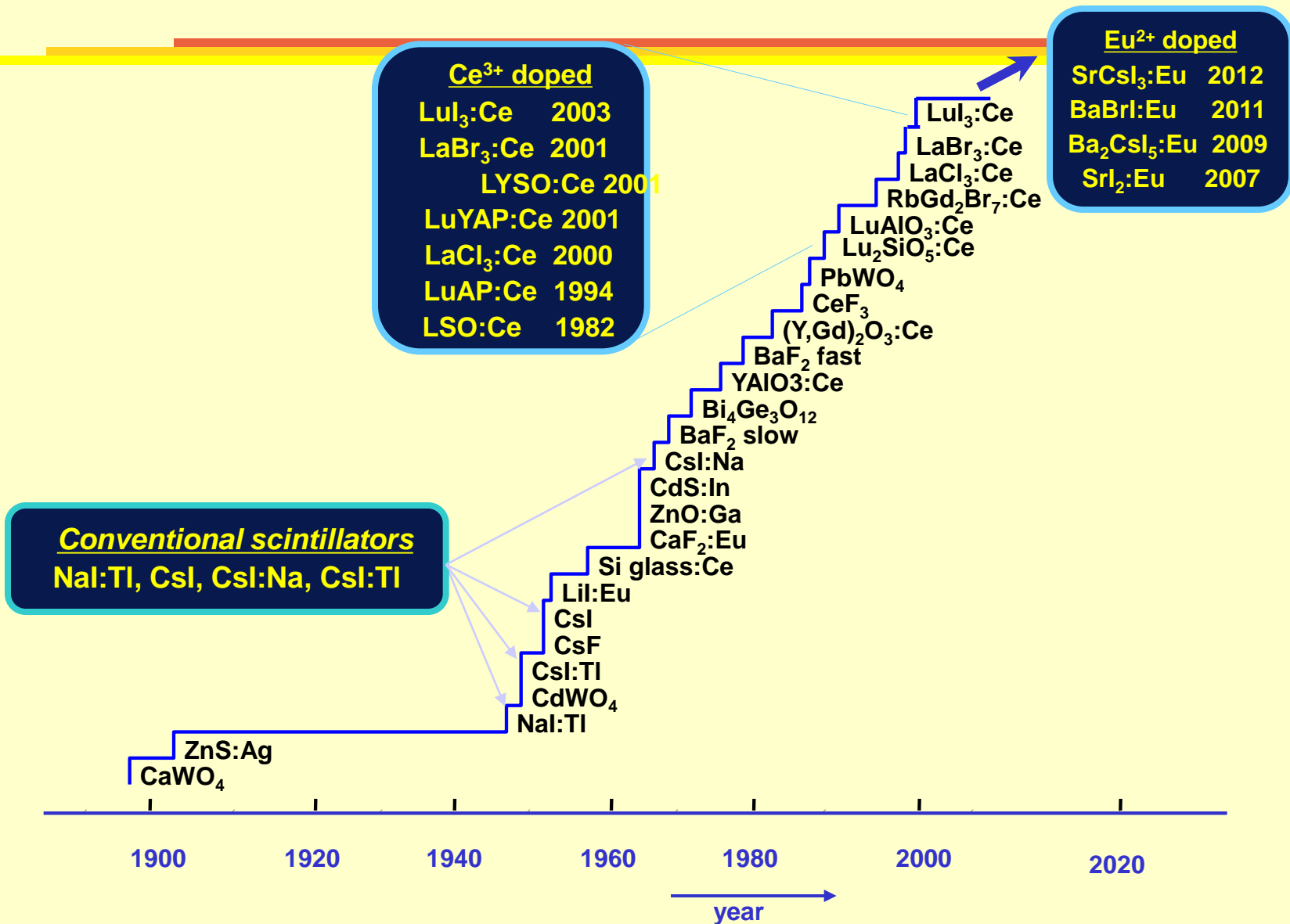


СОДЕРЖАНИЕ

- **История и эволюция сцинтилляторов**
- **В поисках идеального сцинтиллятора**
- **Каналы потерь энергии**
- **Понимание растёт, предсказуемость – отстаёт**
- **Альтернативные технологии**
- **Можно ли получить дешёвый сцинтиллятор?**



История развития сцинтилляционных материалов





СОДЕРЖАНИЕ

- История и эволюция сцинтилляторов
- **В поисках идеального сцинтиллятора**
- Каналы потерь энергии
- Понимание растет, предсказуемость – отстает
- Альтернативные технологии
- **Можно ли получить дешевый сцинтиллятор?**



Мечта инженера... Потребительские цели

Optimal scintillator

Effective = efficient + available + cheap

efficient ~ 100.000 ph/MeV, 3% resolution (662 keV)

available ~ size 400 mm

cheap ~ 3-4 \$/cc



Особенности новых и классических сцинтилляторов ИСМАРТ - 2014

Новинки разработок сцинтилляционных материалов (см также :

П.Жмурин, И.Немченко - Пластмассовые сцинтилляторы

О.Сидлецкий – Оксидные сцинтилляторы

Н.Ширан – Галоидные сцинтилляторы



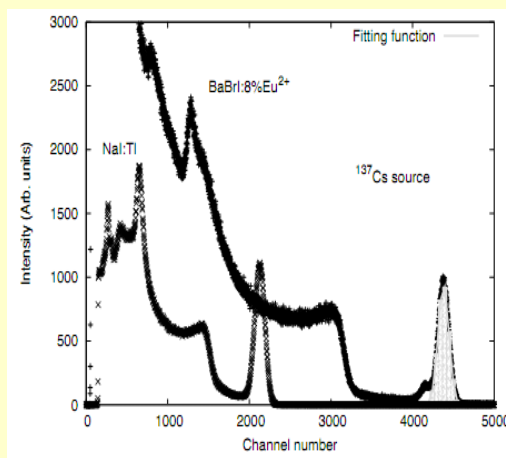


Наиболее эффективные галоидные сцинтилляторы

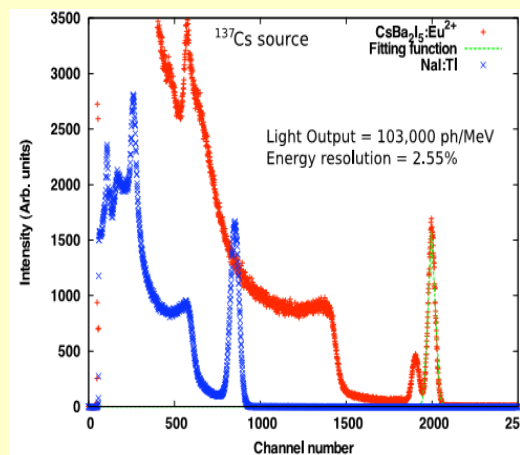
Crystal	ρ g/cm ³	Lum λ , nm	LY ph/Mev	R, % Cs ¹³⁷	Decay τ , ns	Hygro- scopy	References
CaI ₂ :Eu	3.96	467	110.000	5,2	1.000	strong	Cherepy, Moses, Derenzo, Bizarri, Bourret et al. 2007 - 2012
SrI ₂ :Eu	4.55	435	115.000	2.6	1.500	strong	
Ba ₂ CsI ₅ :Eu	4.9	435	102.000	2.55	383;1.500	medium	
SrCsI ₃ :Eu	4,25	458	73.000	3.9	2.200	medium	Zhuravleva et al. 2012
BaBrI :Eu	5.2	413	97.000	3,4	500	low	Bizarri et al. 2011
Nal : Tl	3.67	415	44.000	5.6	230	strong	
CsI : Tl	4.53	560	56,000	6.0	980	no	
CsI : Na		420	46,000	6.4	600	low	



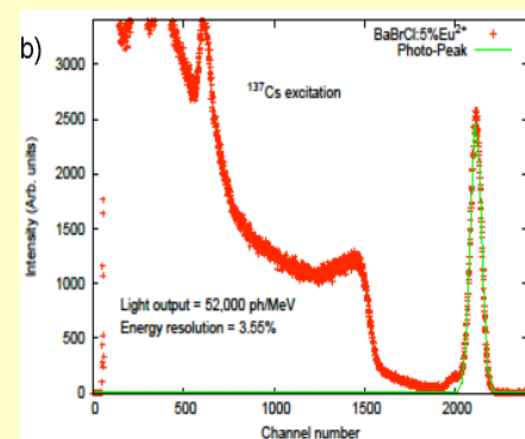
Амплитудные спектры некоторых новых сцинтилляторов (^{137}Cs)



BaBrI:Eu



CsBa₂I₅:Eu



BaBrCl:Eu

LBL, USA

Bourret, Derenzo, Bizarri et al. 2009-2012



Все новое – хорошо забытое старое... (Eu-легированные сцинтилляторы) (history and reality)

Luminescence study 1948 - 1975	
LiCl :Eu	Lehmann, 1975
LiI :Eu	Murray, 1958
CaI ₂ :Eu	Hofstadter, 1963 Lyskovich, 1970
CaF ₂ :Eu	Butement, 1948
SrCl ₂ :Eu	Lehmann, 1975
SrBr ₂ :Eu	
SrI ₂ :Eu	
SrI ₂ :Eu <i>scintillator</i>	Hofstadter, 1968, US Patent, 3373279

New demands have led to discovery
several new Eu-doped scintillators



New scintillators 2007 - 2013	
CaI ₂ :Eu	LLNL, LBNL, USA Cherepy, Moses et al. 2007 - 2009
SrI ₂ :Eu	
Ba ₂ CsI ₅ :Eu	
BaBrI:Eu	LBNL, USA Bourret, Derenzo et al. 2010
BaFI:Eu	
SrCsI ₃ :Eu	SMRC, Tennessee, USA, Zhuravleva, Melcher et al. 2010
CsEuI ₃	
Cs ₃ EuI ₅	

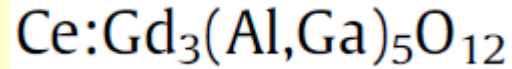


Ce doped Oxide Scintillators

Crystal	Density, g/cm ³	Light yield, phot/MeV	Energy resolution, % (¹³⁷ Cs, 662 KeV)	Decay time, ns (γ -exc.)	Afterglow, % (after 5 ms),
Gd ₂ SiO ₅ (GSO)	6.7	8000-11000	9 – 11	50	0.02
Lu ₂ SiO ₅ (LSO)	7.4	25000-30000	7.3 – 9.7	40	> 1
Lu ₂ Si ₂ O ₇ (LPS)	6.2	26000	9.5	38	~0.02
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	4.55	24000	7.3	85 + slow	ND
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ (LuAG)	6.7	12500	ND	44	ND
YAIO ₃ (YAP)	5.35	21000	6.7	27	ND
LuAlO ₃ (LuAP)	8.34	11000	14	16 + slow	ND

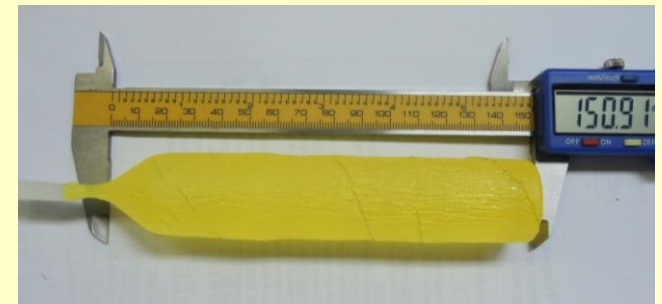
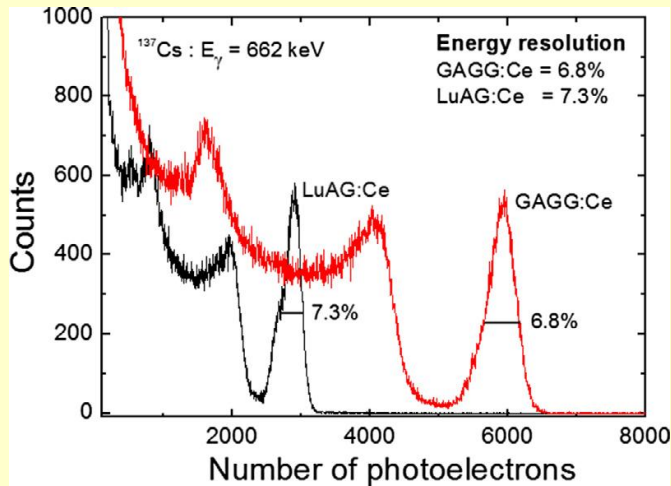


Рекорды оксидных сцинтилляторов

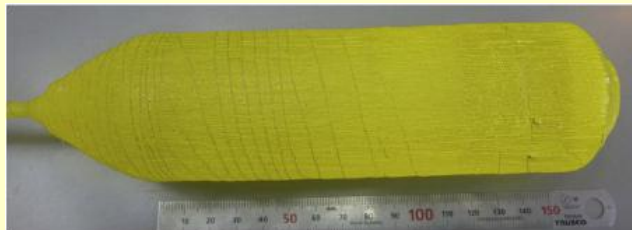


ИСМА

56000 фот/МэВ



Ливерморская лаборатория
R=4.5 % на 662 кэВ!



Furukawa&Yoshikawa Lab

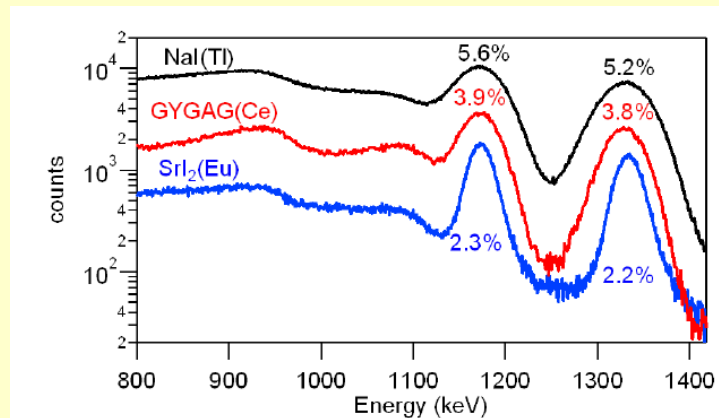


Fig. 5. Gamma spectra of ^{60}Co using 1 in³ scintillators of SrI₂(Eu) GYGAG(Ce) and NaI(Tl).





Максимальный сцинтилляционный выход

Scintillator efficiency:

$$N_{\text{ph}} = \beta S Q$$

$$\beta = \frac{E_{\gamma}}{E_{e-h}}$$

E_{γ} quantum energy

$$E_{e-h} = \sim 2.4 E_g$$

S energy transfer efficiency

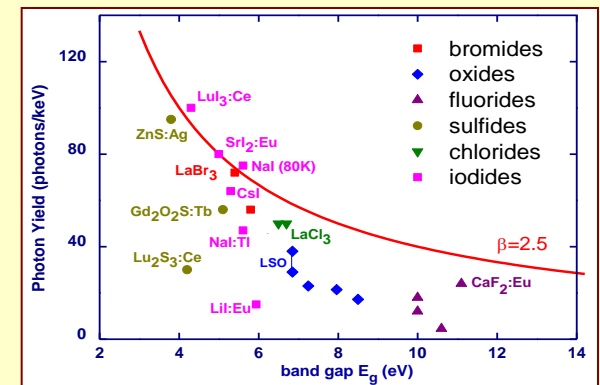
Q luminescence center efficiency

β – e-h creation efficiency is a key to the new material search and investigation

Q is ~ 1 for many typical activators, Ce, Eu etc

S is also ~ 1 for many hosts.

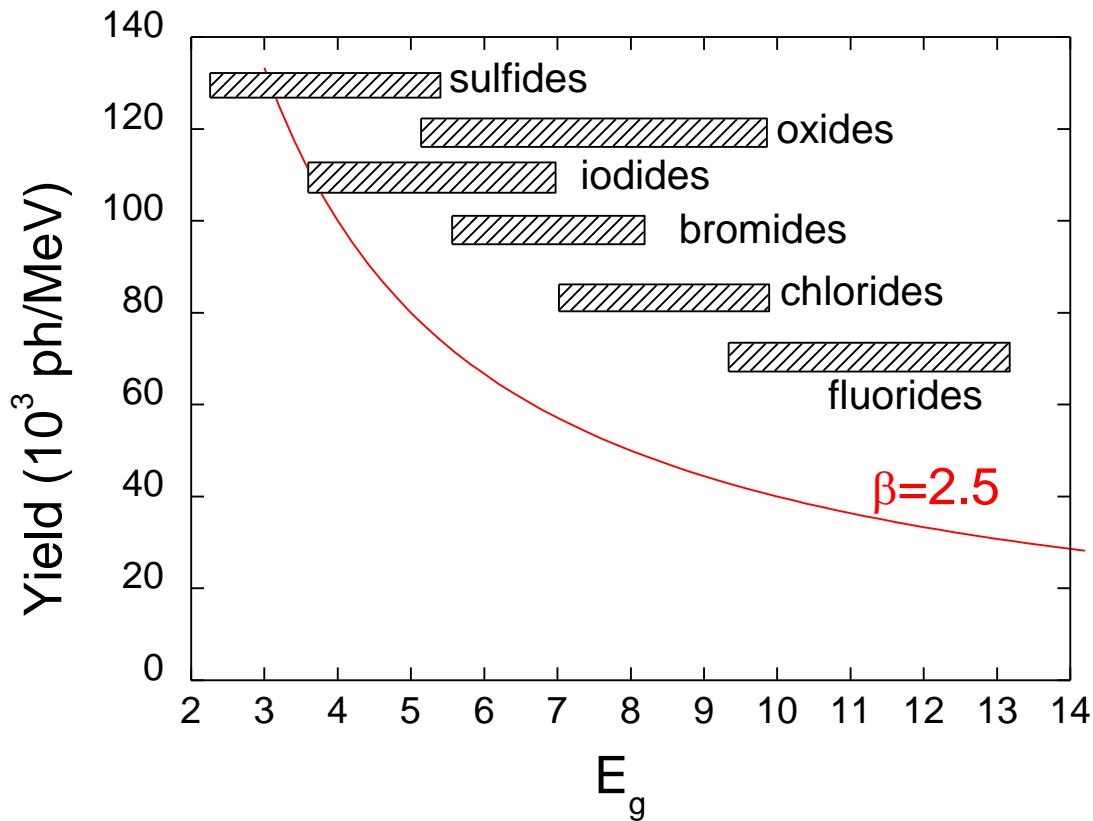
1-5% of uniform distributed activator minimizes the transfer length to 2-5 a (lattice parameters)



P.Dorenbos, SCINT, 2009



Фундаментальные пределы выхода СЦИНТИЛЛЯЦИЙ



P.Dorenbos

$$N_{eh} = \frac{E_{\gamma}}{\beta E_{gap}}$$

$$\frac{N_{ph}}{E_{\gamma}} \leq \frac{1}{\beta E_g}$$

$$N_{eh} = (E_{\gamma} / E_{eh}) S Q$$

S – energy transfer

Q – luminescence efficiency

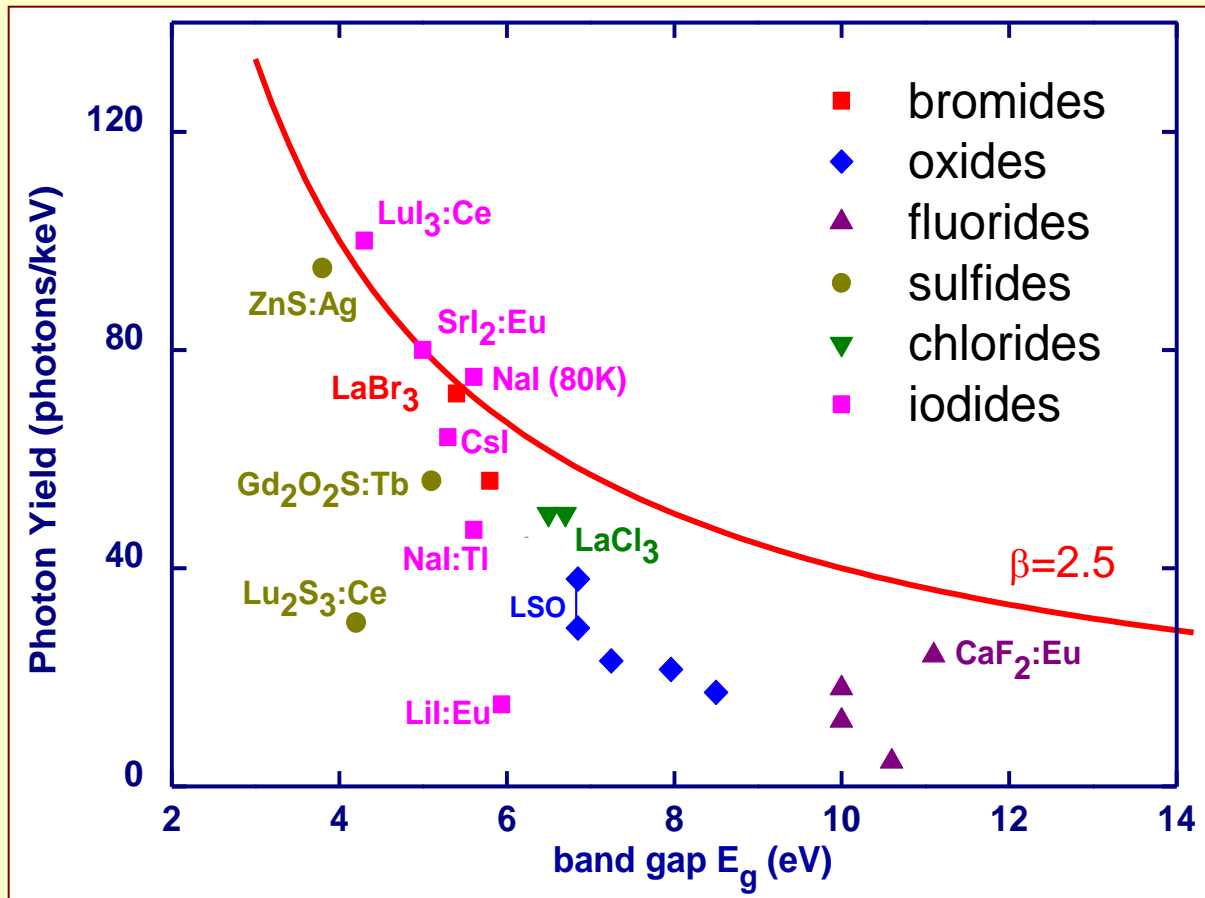
E_γ – γ-ray energy

E_{eh} ≈ 2.5 E_g

(**E_g** – energy gap)



Фундаментальные пределы

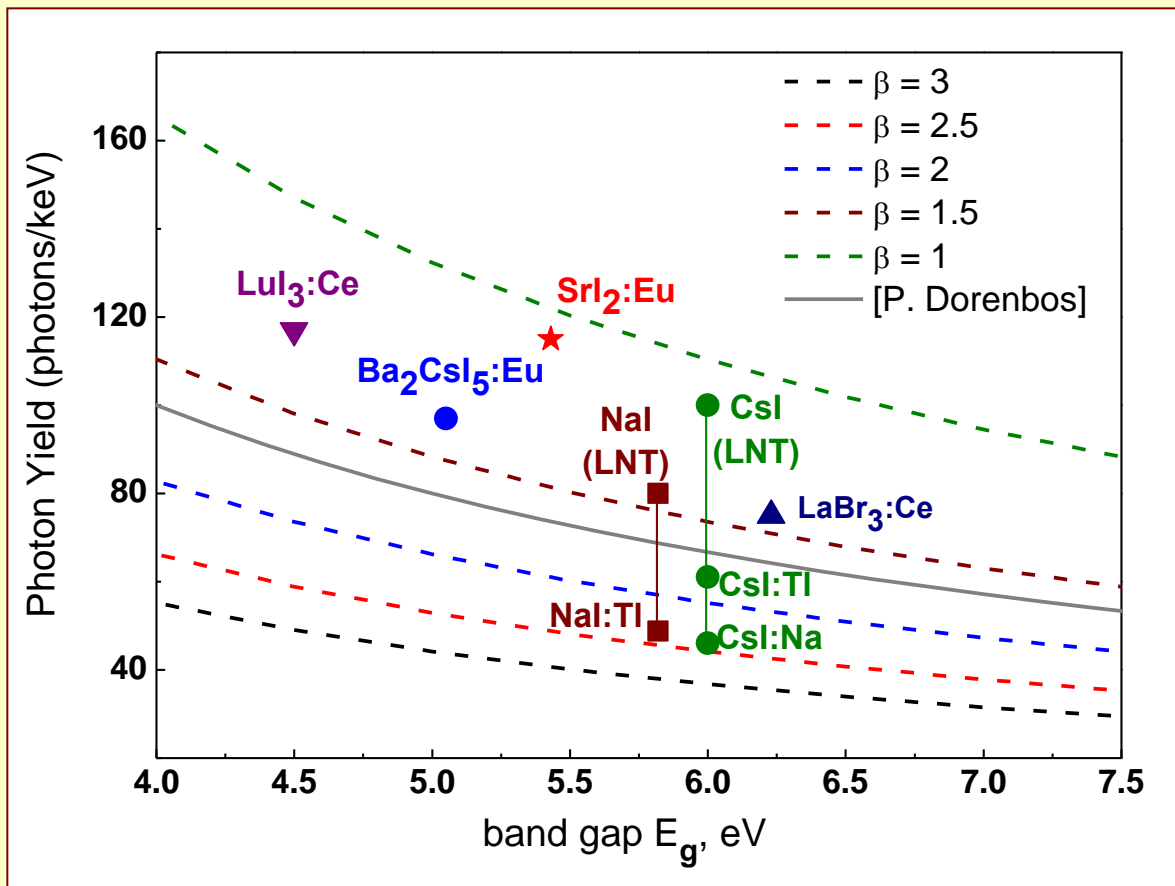


$$N_{eh} = \frac{E_\gamma}{\beta E_{gap}}$$
$$\frac{N_{ph}}{E_\gamma} \leq \frac{1}{\beta E_g}$$

[P.Dorenbos, 2009]



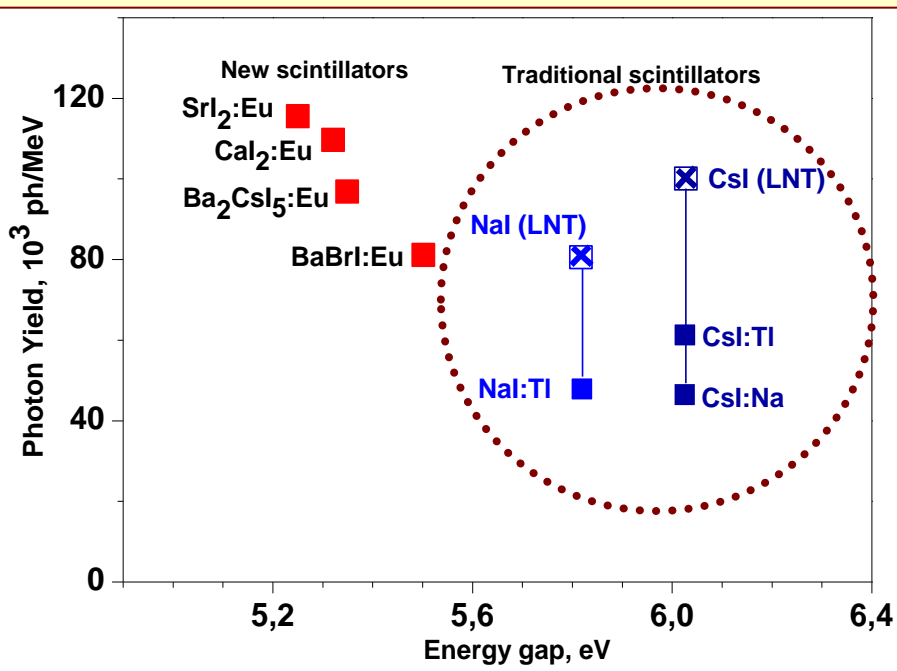
Пределы для разный квантовых выходов электронно дырочных пар





Пределы для типичных сцинтилляторов на основе NaI и CsI кристаллов

$$LY \approx 10^6 SQ / \beta E_g = \eta 10^6 / E_g; \eta = SQ/\beta; \eta = 0,5$$



Experimental data are far from theoretical limit for NaI and CsI based crystals

Crystal	E _g , eV	LY, ph/MeV theor.	LY, ph/MeV exp.
NaI (77K)	5.8	86.000	80.000
NaI:TI (RT)			45.000
CsI (77K)	6.1	82.000	100.000
CsI:TI (RT)			56.000
CsI:Na (RT)			46.000

✓ Pure NaI and CsI possess extremely high photon yield at LNT [V.Sciver, 1958; Persyk, 1980; Moszynski et al, 2010]

Both NaI and CsI could be the source of efficient scintillators with optimal activator !



СОДЕРЖАНИЕ

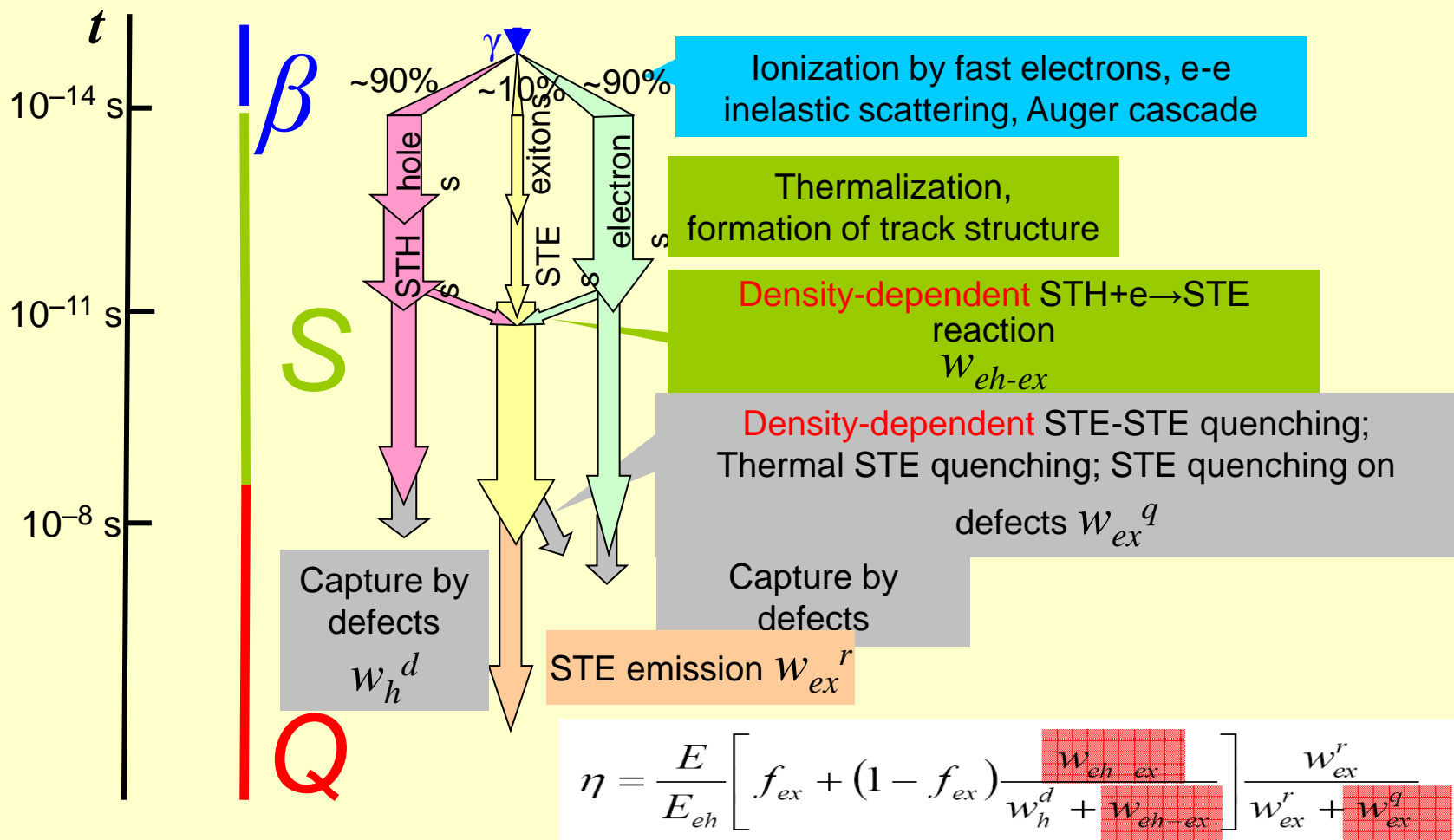
- История и эволюция сцинтилляторов
- В поисках идеального сцинтиллятора
- **Каналы потерь энергии**
- Понимание растет, предсказуемость – отстает
- Альтернативные технологии
- Можно ли получить дешевый сцинтиллятор?



Куда девается энергия поглощенного кванта?

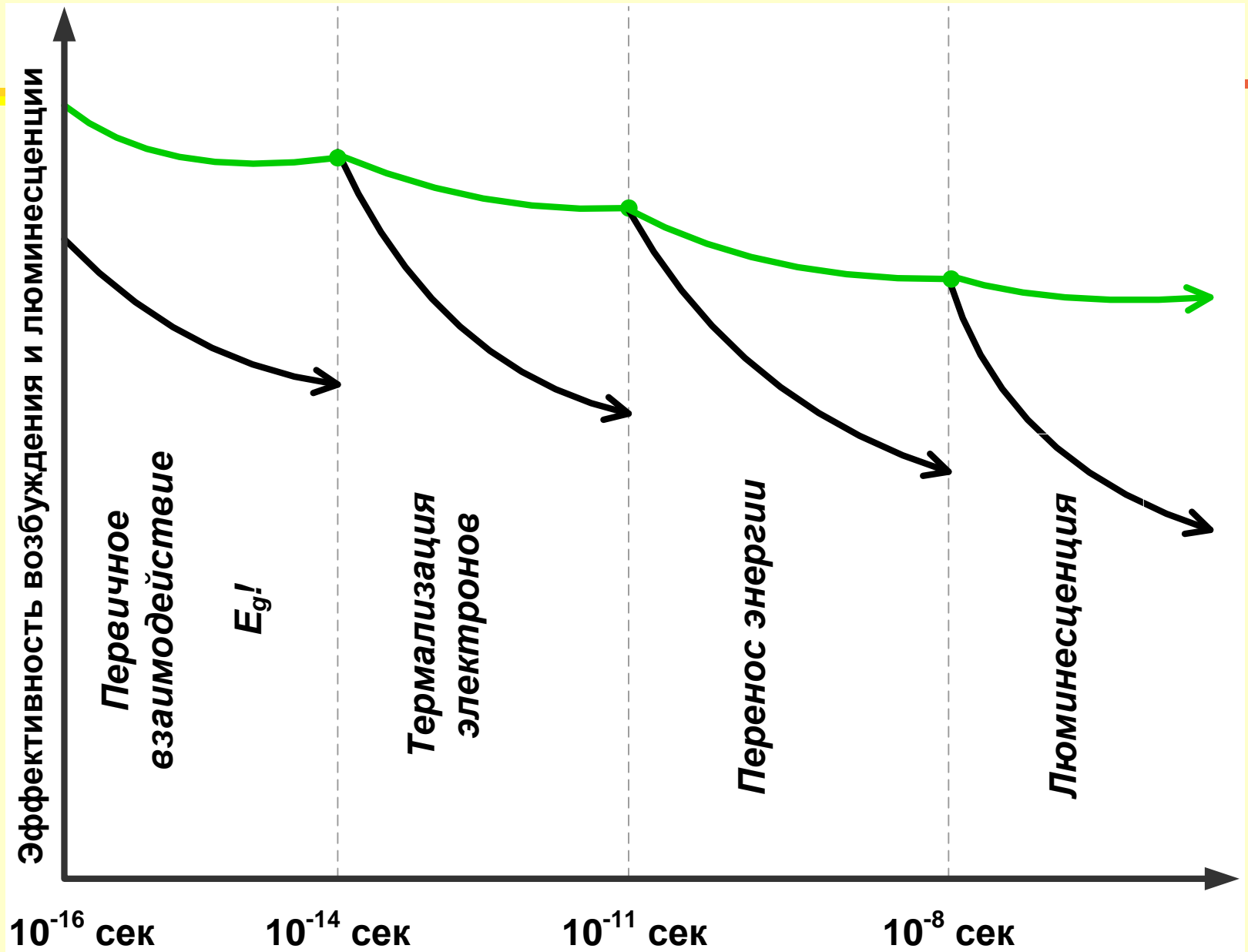
$$N_{ph} = \beta S Q$$

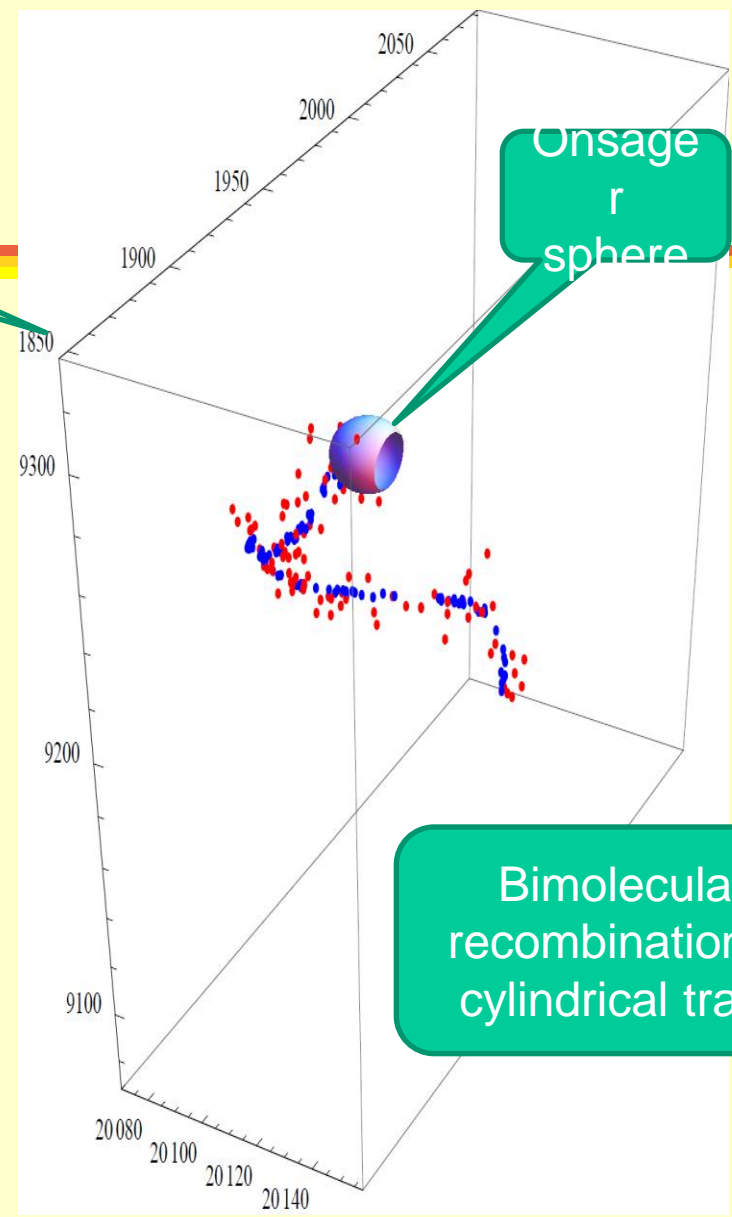
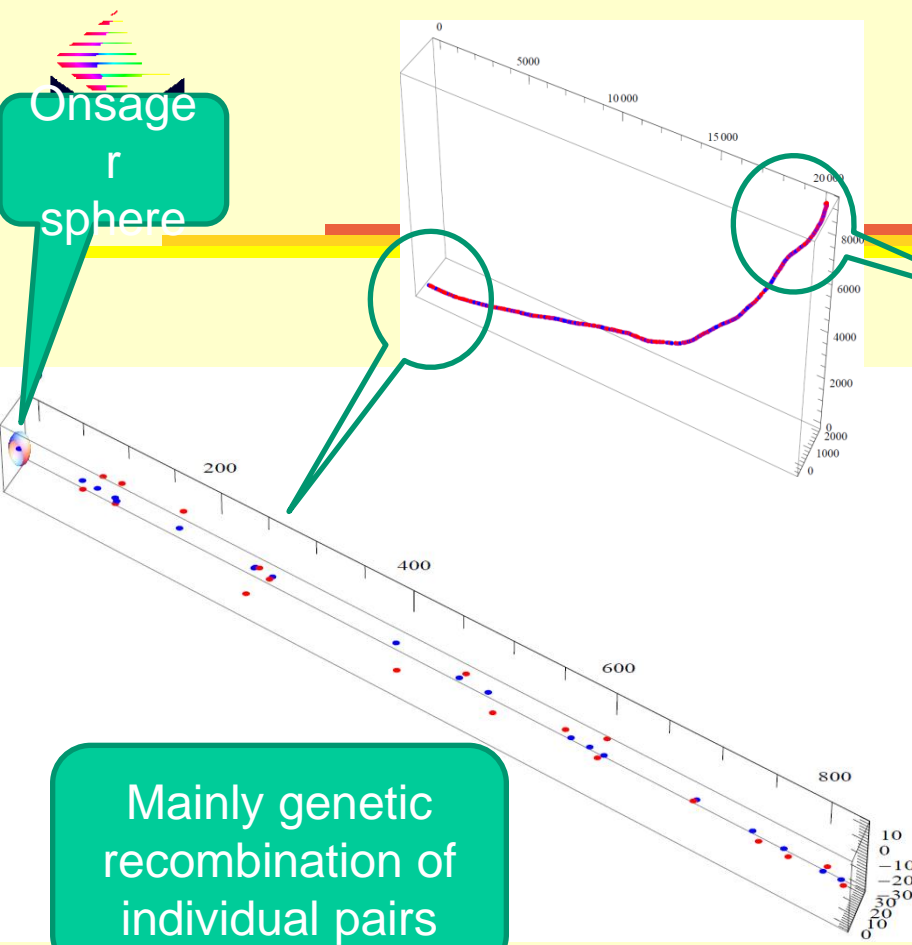
A.Vasil'ev, A.Gektin





Преобразование энергии в широкозонных диэлектриках

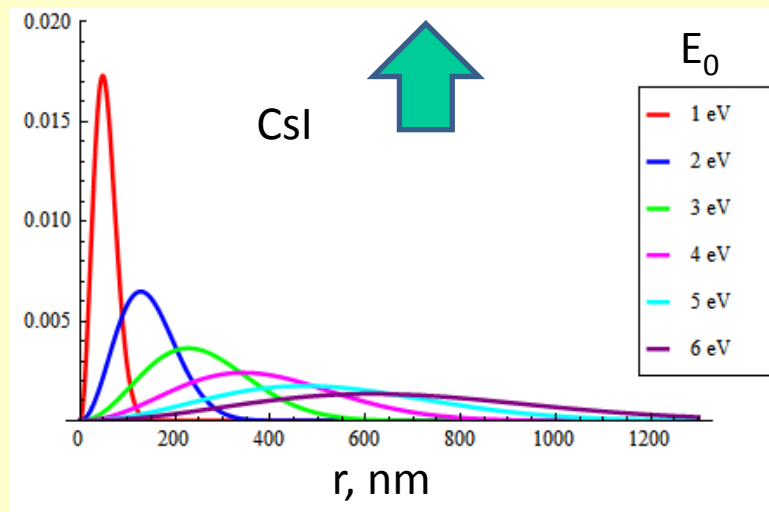
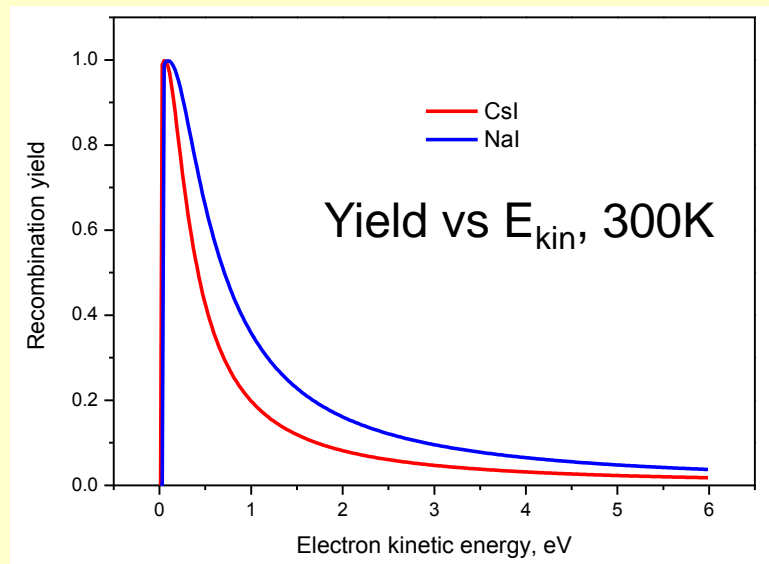
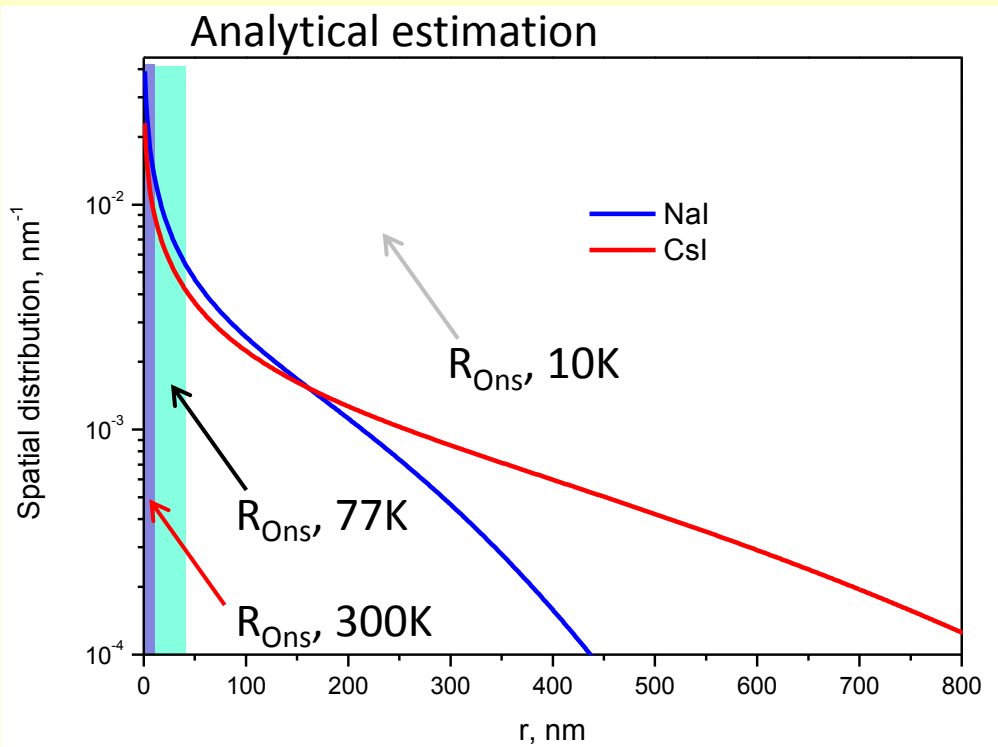




30 keV electron track,
 $r_{e,th} = 6 \text{ nm}$,
 $r_{h,th} = 0.6 \text{ nm}$ (red=e, blue=h)



Разлет и термализация электронно дырочных пар

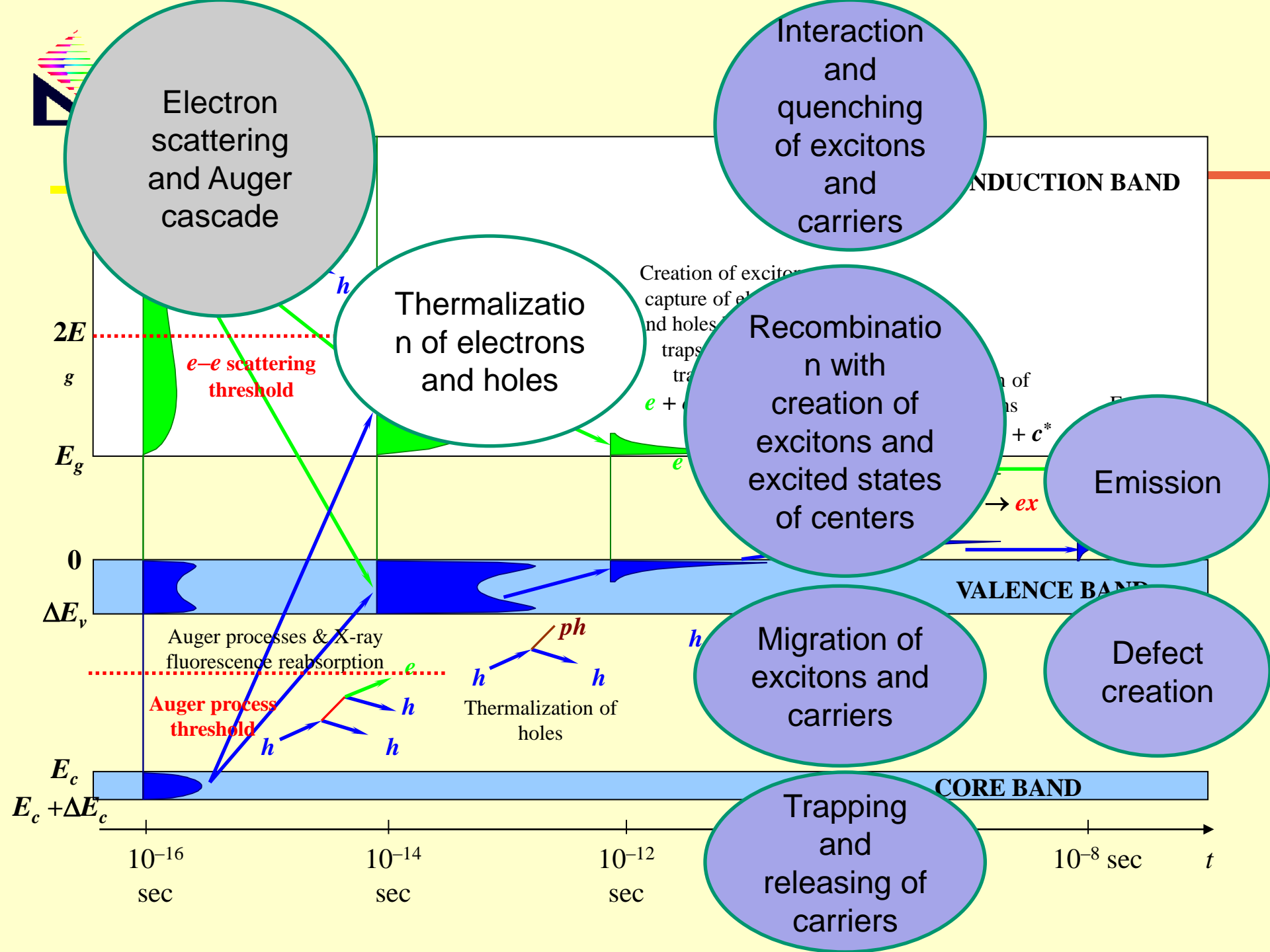


	$R_{O_{ns}}$, 300K	Yield, 300K	Yield, 77K
CsI	9.87 nm	0.24	0.44
NaI	9.05 nm	0.34	0.58



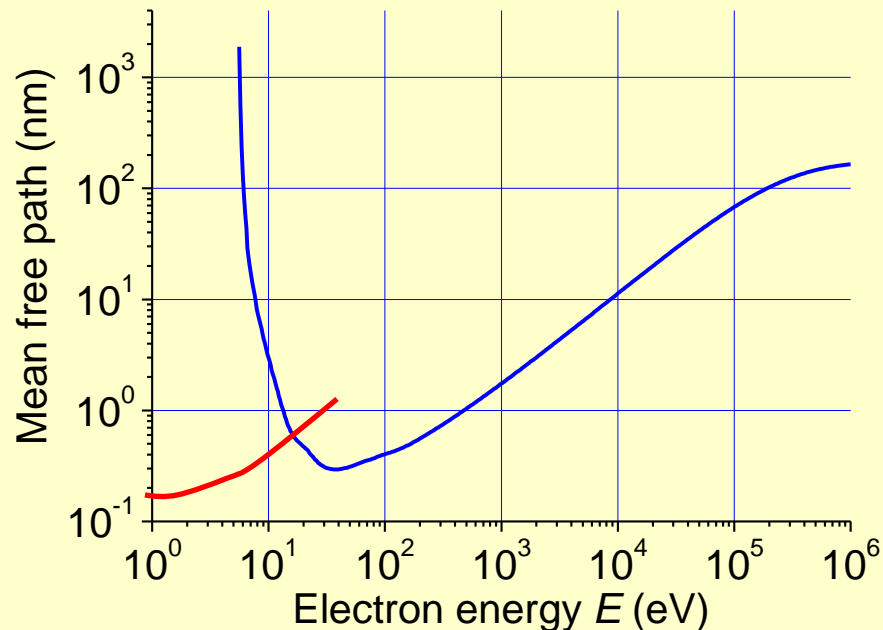
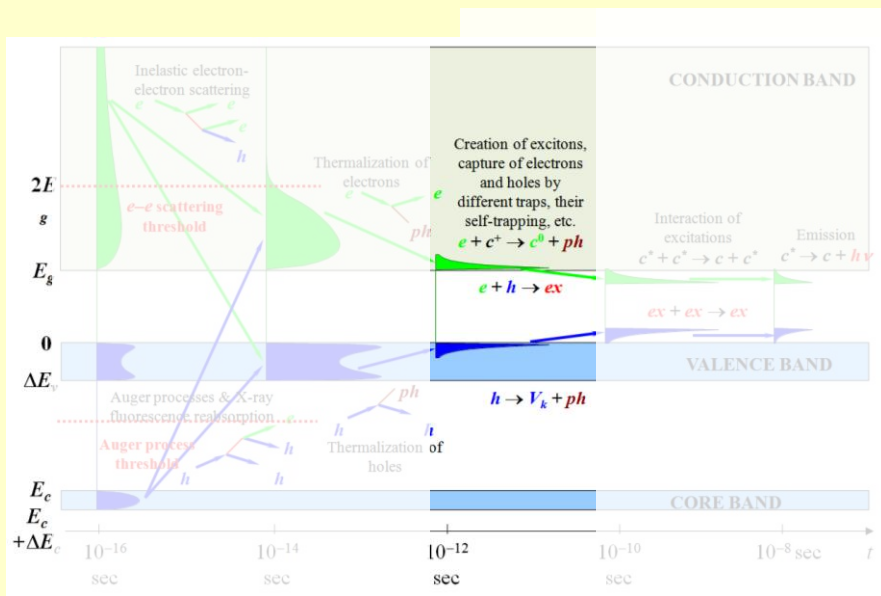
СОДЕРЖАНИЕ

- История и эволюция сцинтилляторов
- В поисках идеального сцинтиллятора
- Каналы потерь энергии
- **Понимание растет, предсказуемость – отстает**
- Альтернативные технологии
- Можно ли получить дешевый сцинтиллятор?

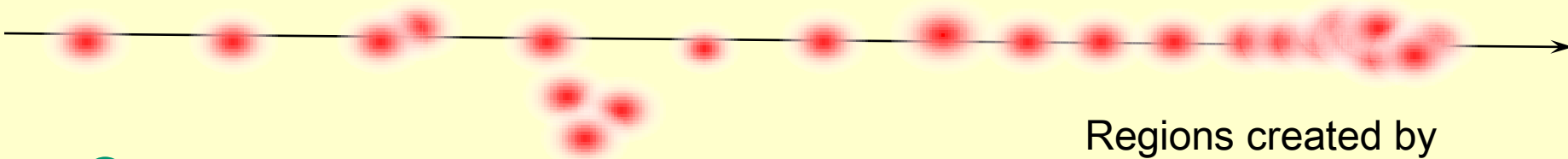




Spatial track structure for e-h Onsager recombination stage for small thermalization radius



‘Real’ track structure

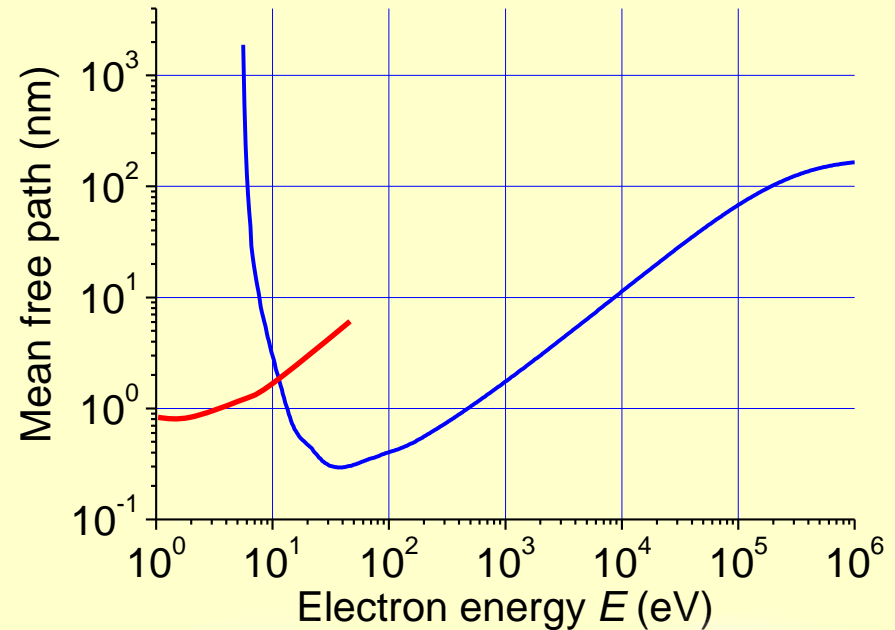
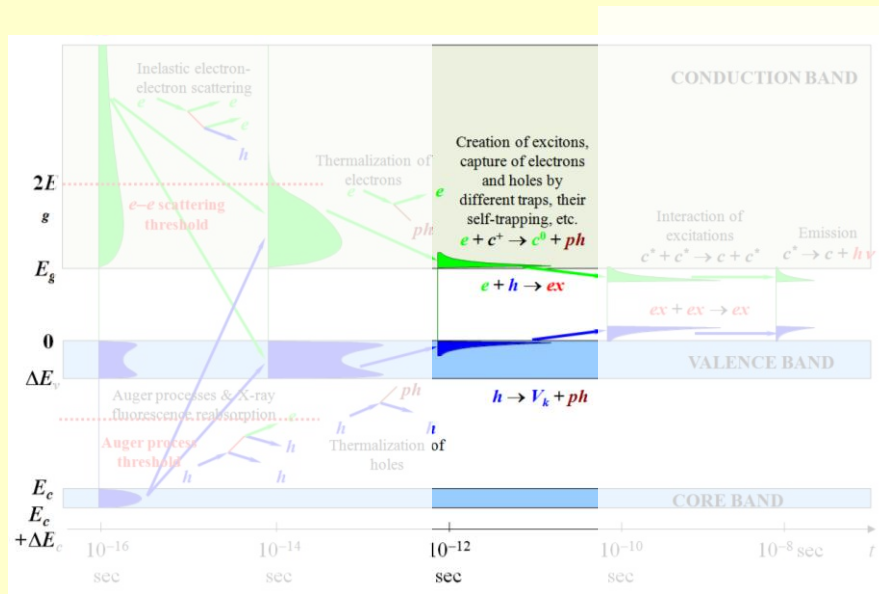


● Onsager radius 10 nm

Regions created by different virtual photons are overlapped



Spatial track structure for e-h Onsager recombination stage for large thermalization radius

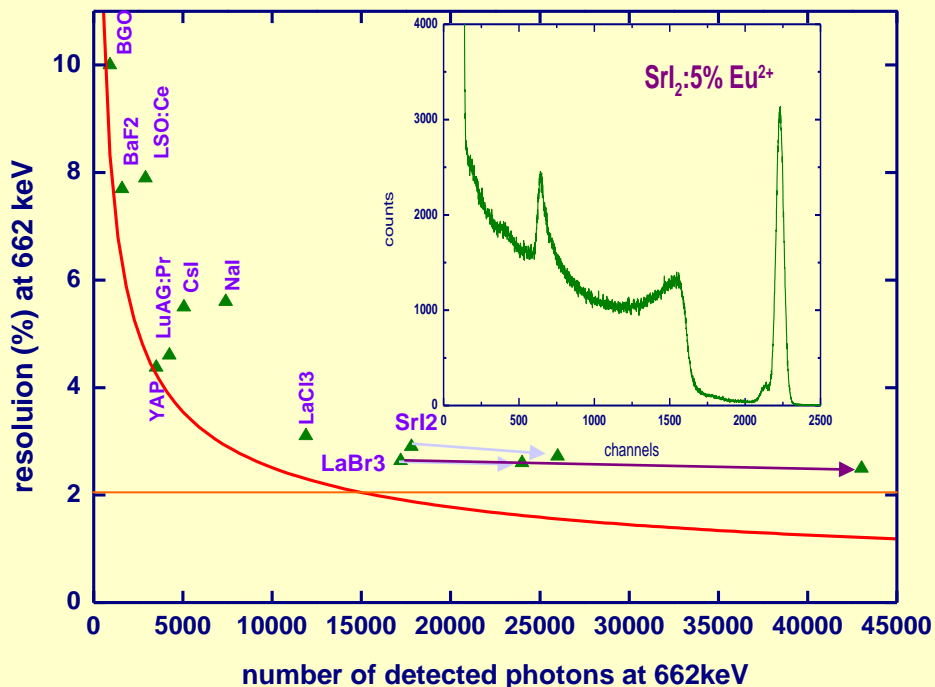


'Real' track structure

● Onsager radius 10 nm



Энергетическое разрешение (662 keV)



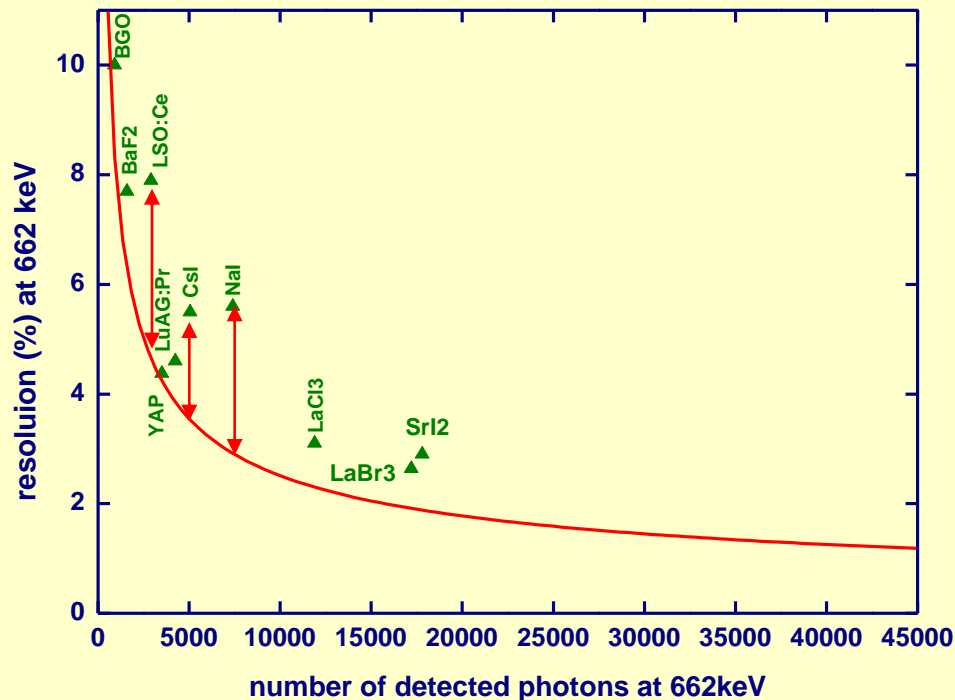
* Results with new Hamamatsu super-bialkali R6231-100 PMT

Significantly higher number of detected photons

Resolution improvement is marginal



Энергетическое разрешение (662 keV)



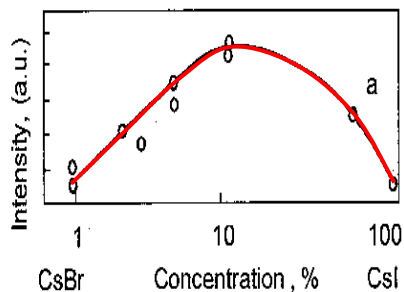
$$R_{\text{stat}} = 2.35 \sqrt{\frac{1 + 0.15}{N_{\text{dph}}}}$$

YAlO₃:Ce, Lu₃Al₅O₁₂:Pr, LaCl₃:Ce, LaBr₃:Ce, SrI₂:Eu are reasonably close to fundamental limit.

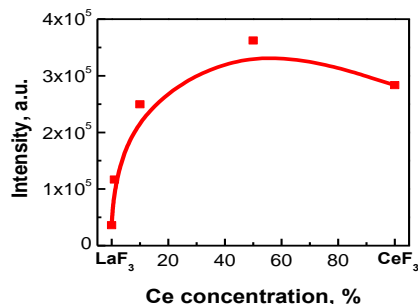


Как улучшить эффективность сцинтилляторы?

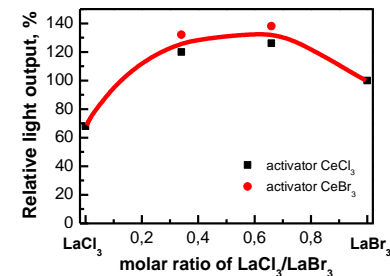
CsI-CsBr



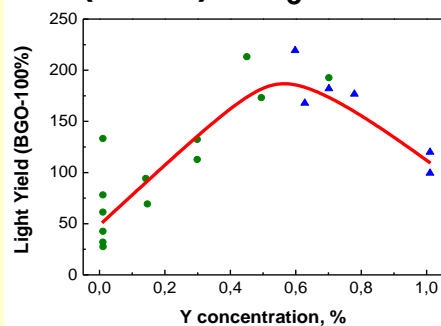
Ce_xLa_{1-x}F₃



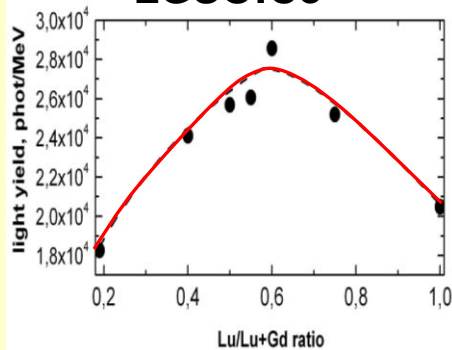
LaCl₃-LaBr₃



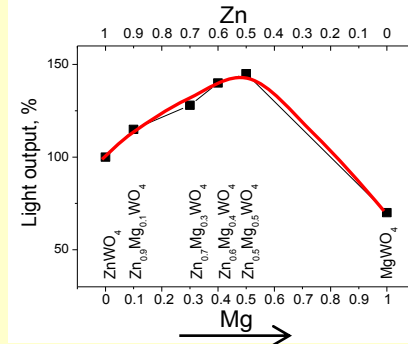
(Lu, Y)AlO₃: Ce



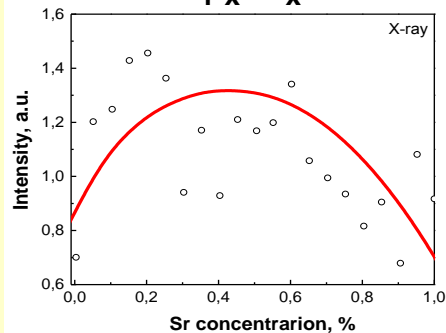
LGSO:Ce



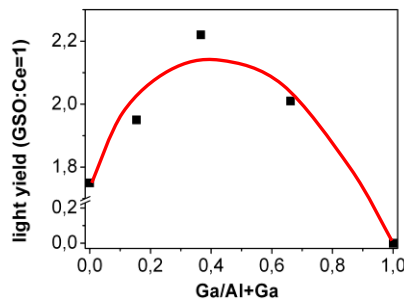
Zn_xMg_{1-x}WO₄



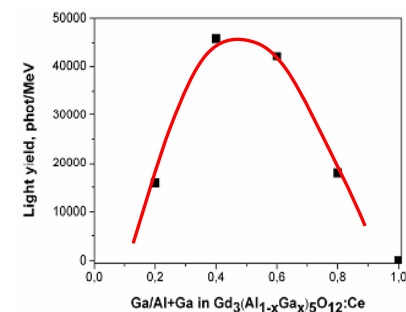
Ca_{1-x}Sr_xS



YAGG:Ce



Gd₂(Al_xGa_{1-x})₅O₁₂:Ce





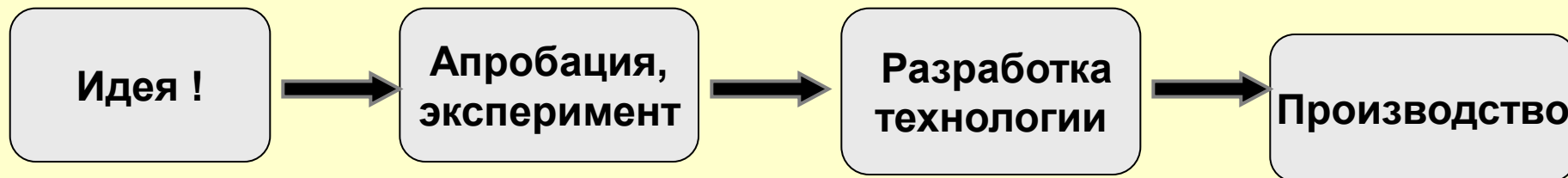
СОДЕРЖАНИЕ

- История и эволюция сцинтилляторов
- В поисках идеального сцинтиллятора
- Каналы потерь энергии
- Понимание растет, предсказуемость – отстает
- **Альтернативные технологии**
- Можно ли получить дешевый сцинтиллятор?



От идеи до промышленного производства

Классический цикл :



NaI(Tl) – 25 лет

PWO - 17 лет

LYSO - 6-8 лет

LaBr3 - 6-8 лет

SrI2 - 7 разработок, а технологии нет

В чем проблема?



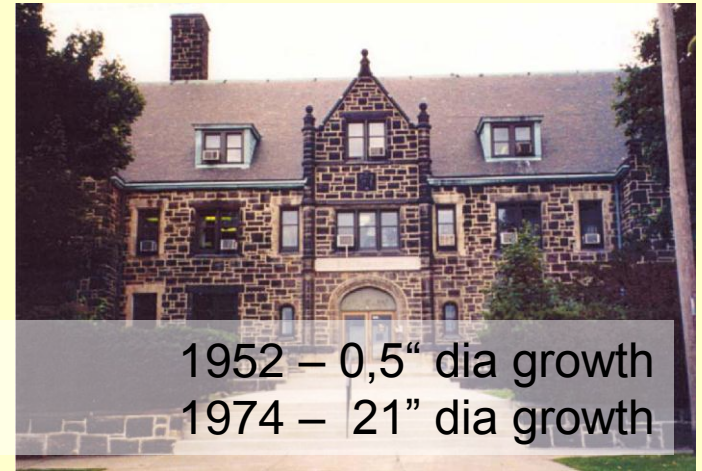
История первых сцинтилляторов

1952 – Anger Algorithm
1963 – Gamma-camera prototype

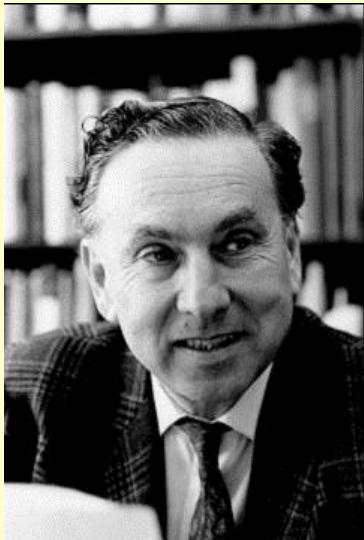


Large NaI(Tl) needs

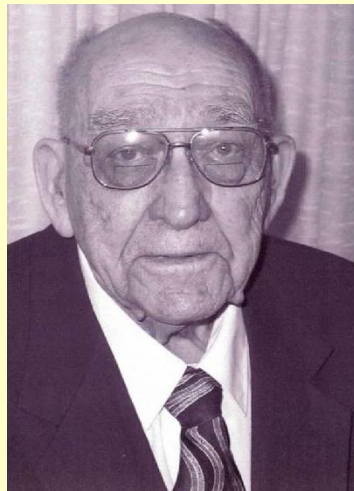
Harshaw Chemical Company
(founded 1890, Cleveland, Ohio)



1952 – 0,5" dia growth
1974 – 21" dia growth



Prof. R. Hofstadter (Stanford)



Dr. Carl Swinehart
In Harshaw from
1932 to 1990

R&D supervisors !!! :

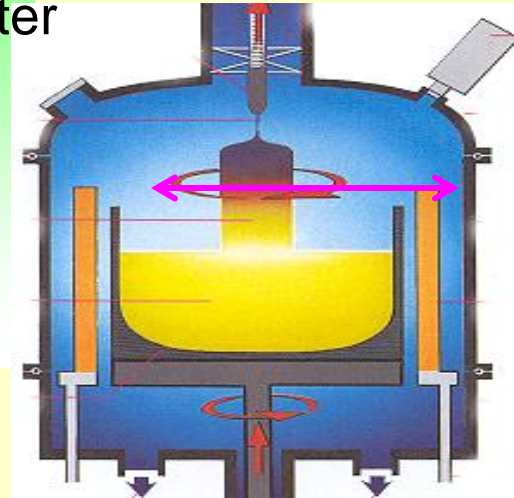
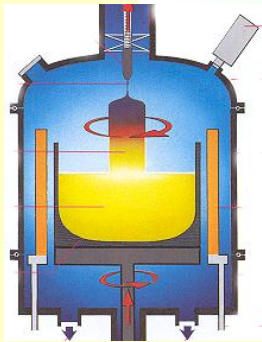
and Dr. D. Stockbarger (MIT)





Две альтернативы в промышленном подходе

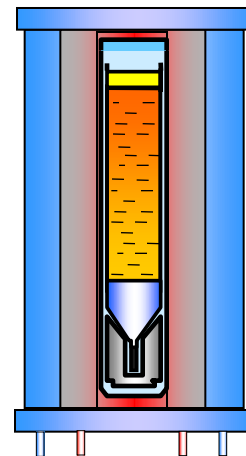
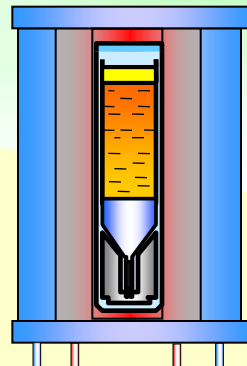
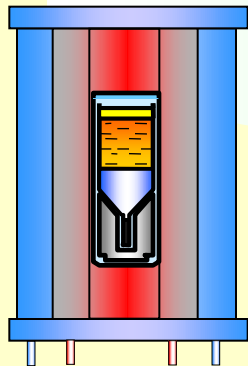
1. Increase of crystal / crucible diameter



Czocharalski

- increased power input
- melt turbulences

2. Lengthening of crystal / melt height



VGF

- increased interaction with ampoule
- increasing melt convection



Кремний – как пример развития технологий

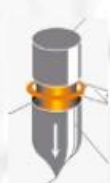
**Czochralski
(mono)**



**Czochralski
(mono)**



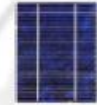
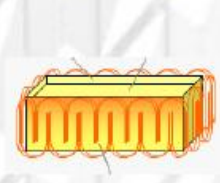
**Floatzone
(mono)**



**EFG
(multi)**

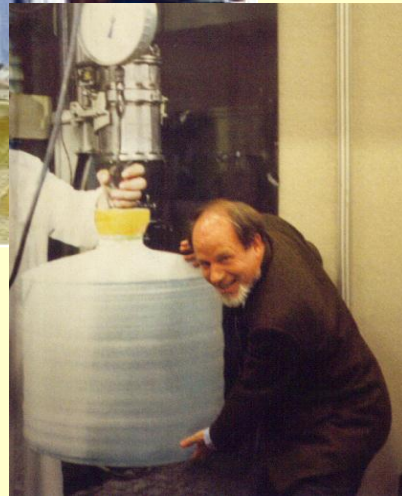
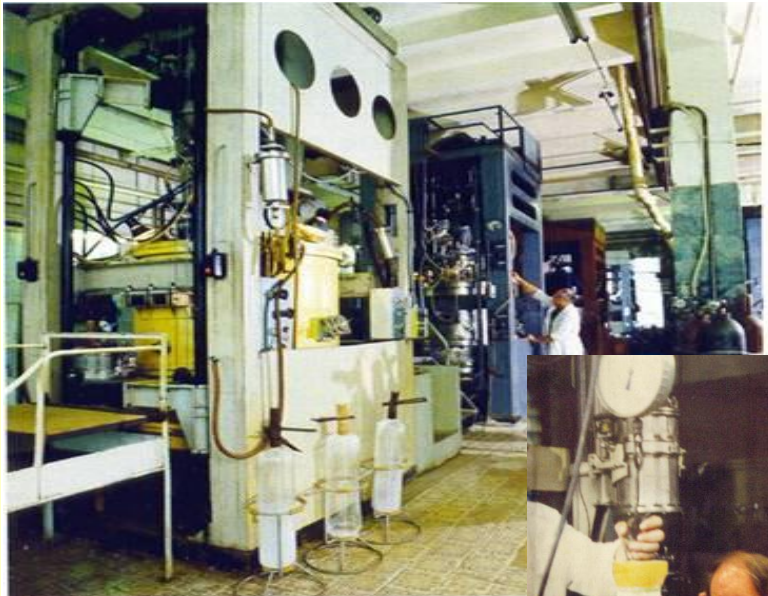


**VGF
(multi)**





From Principles to Practice



**NaI(Tl)
Industrial growth**

Hygroscopicity is not a problem!



Si – large size crystal growth

Si - industry is an example of efficient and cost reasonable crystals production



СОДЕРЖАНИЕ

- История и эволюция сцинтилляторов
- В поисках идеального сцинтиллятора
- Каналы потерь энергии
- Понимание растет, предсказуемость – отстает
- Альтернативные технологии
- **Можно ли получить дешевый сцинтиллятор?**



Лабораторное качество растет (2007→2012),

НО ТЕХНОЛОГИИ - НЕТ

Crystal	2007 - 2009		2011 - 2014	
	LY ph/Mev	R, % Cs ¹³⁷	LY ph/Mev	R, % Cs ¹³⁷
SrI ₂ :Eu	115.000	2.6	115.000	2.6
Ba ₂ CsI ₅ :Eu	97.000	3.8	102.000	2.55
SrCsI ₃ :Eu	65.000	5.2	73.000	3.9
BaBrI:Eu	81.000	4.8	97.000	3,4

Many AE halides possess with efficiency about fundamental limit

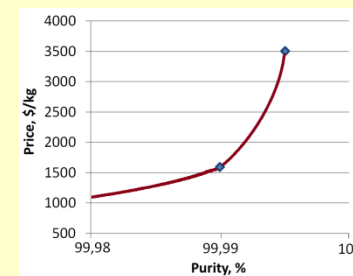
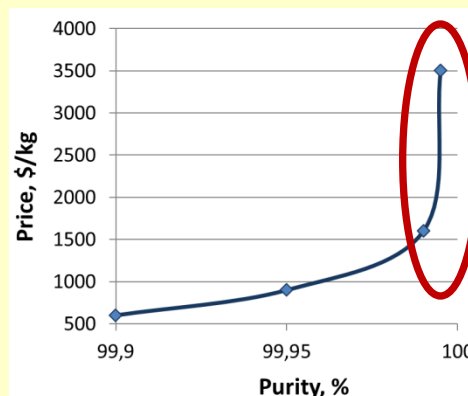
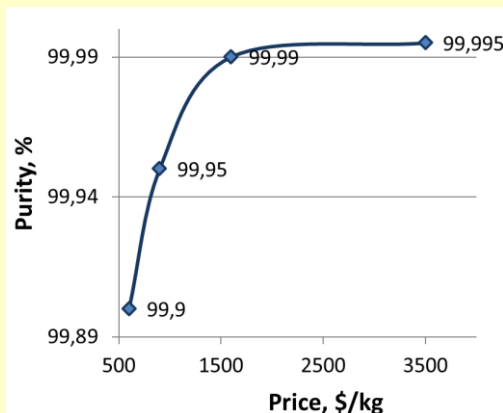
Selection of one (best) scintillator has to base on the technology advantages



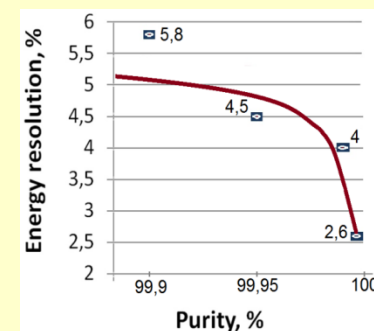
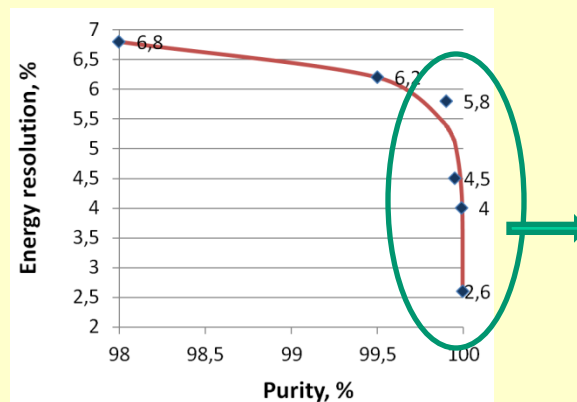
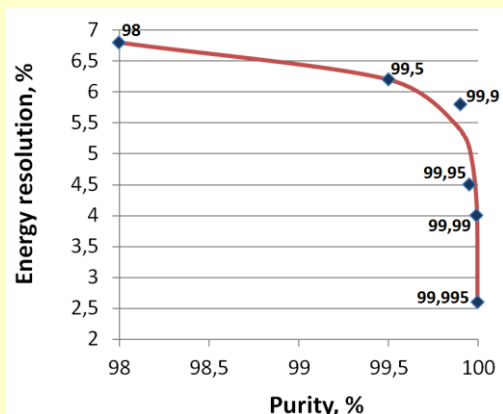
SrI₂:Eu : Совершенство сцинтиллятора в зависимости от стоимости сырья

SrI₂. Raw material cost depending on purity

(Lab level)

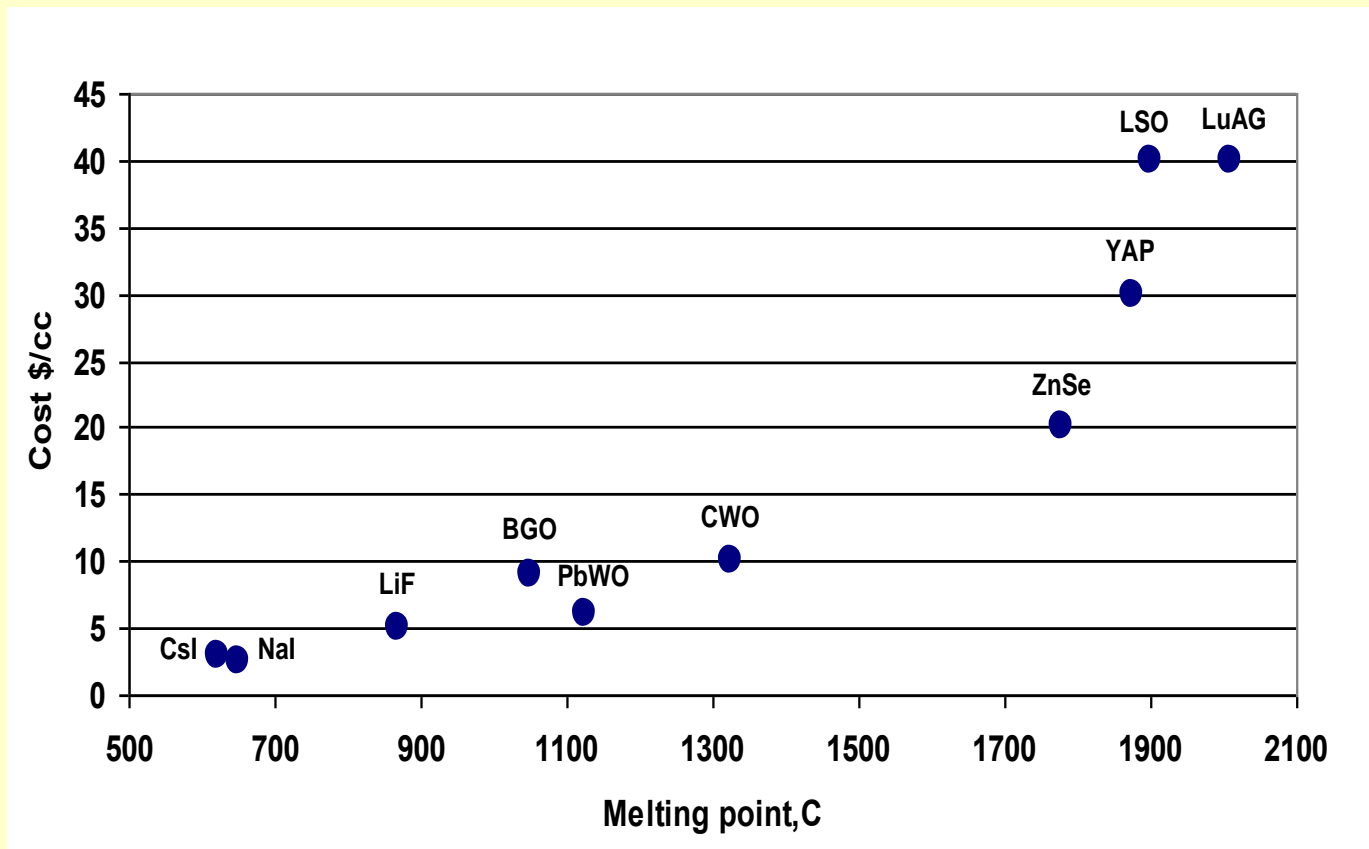


SrI₂:Eu. Energy resolution vs raw material purity





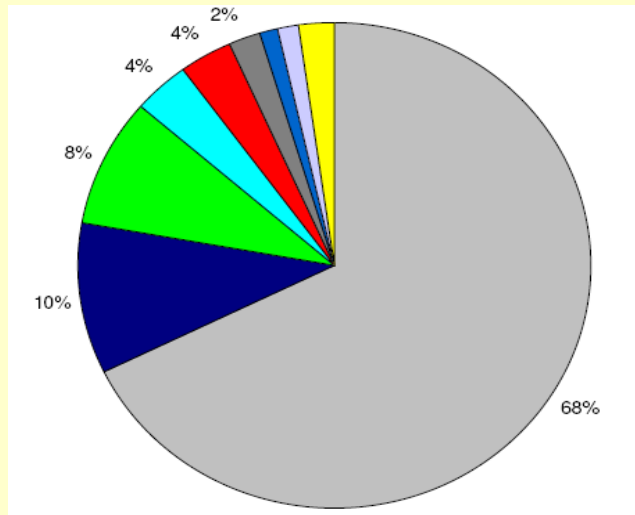
Примерные стоимости коммерчески доступных сцинтилляторов



100 \$/cc для LaBr₃:Ce – отражение отсутствия промышленной технологии



Cost structure for single crystal growth



Crystal cost structure (Si)

68% - raw material

10% - crucible

8% - system cost

4% - labor cost

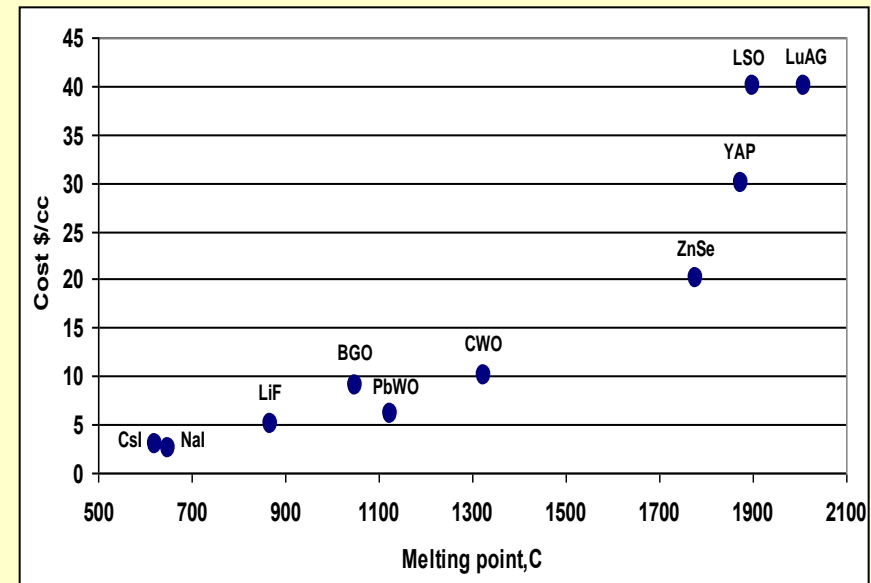
4% - power

6% - other

Oxides

20% - crucible

17% - power



2010 prices



Заключение

- **65 лет разработок новых сцинтилляторов показывают непрерывный прогресс, но не достижение идеала**
- **Отсутствие «универсального» сцинтиллятора определяет многообразие выбора оптимального решения**
- **Понимание физики процессов растет, а предсказуемость результата по прежнему низкая**
- **Альтернативных технологий много и результаты – схожи. Важно – стоимость сцинтиллятора определяется прежде всего стоимостью сырья**



Благодарю за внимание !
