

Novinky ve světě scintilačních materiálů

Vítězslav Jarý, Martin Nikl

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Cukrovarnická 10, 16253 Praha; jary@fzu.cz, nikl@fzu.cz

Práce sumarizuje vlastnosti vybraných nových scintilačních a fosforových materiálů, které se objevily v literatuře v posledních deseti letech a související trendy ve výzkumu a vývoji v této oblasti. Jsou zmíněny i nejdůležitější aplikace, které výzkumné aktivity stimulují.

Scintilační materiál pracuje jako konvertor, který dokáže foton vysokoenergetického (VE) záření nebo energii dopadající částice přeměnit na skupinu fotonů z oblasti ultrafialového viditelného (UV/Vis) záření, které je pak možno s velkou citlivostí detekovat fotonásobiči nebo fotodiodami... Takto začínal referativní článek v r. 2004 v ČČF publikovaný jedním z autorů [1], který shrnoval základní principy funkce, fyzikální mechanismy scintilace a prakticky důležité parametry spolu s příklady výzkumu a vývoje několika materiálůvých systémů. V této práci chceme přiblížit několik dalších novinek a „hot topics“, které se od r. 2004 na poli scintilačních materiálů ve vědecké literatuře objevily, především pak ty, na kterých se přímo podíleli pracovníci a laboratoře Fyzikálního ústavu.

Jak již bylo řečeno v [1], díky rozmanitosti aplikací a jejich požadavků se výzkum v této oblasti nezaměřuje na nalezení jednoho univerzálního a „nejlepšího“ materiálu, ale spíše na naladění vhodného materiálůvých systému na konkrétní aplikaci tak, aby zde v maximální míře vyhověl. Proto se např. ve fyzice vysokých energií v kalorimetrických detektorech začal široce uplatňovat monokrystalický scintilátor na bázi PbWO_4 , který byl dotací yttria optimalizován na maximální radiační odolnost a rychlost odezvy, i když jeho scintilační účinnost je velice nízká [2, 3]. Pro moderní zobrazovací metody v lékařství, jako je pozitronová emisní tomografie, se začaly v detektorech tzv. PETů používat monokrystalické cerem dopované ortosilikáty, $(\text{Lu},\text{Y})_2\text{SiO}_5$, pro svoji vhodnou kombinaci vysokého světelného výtěžku, rychlé scintilační odezvy a vysoké hustoty [4, 5], i když jejich přirozená radioaktivita díky přítomnosti izotopu ^{176}Lu prakticky vylučuje jejich použití v běžných „nekoincidenčních“ detekčních schématech. V oblasti bezpečnostních technik a opatření nastal zásadní rozvoj po teroristických útocích 11. září 2001 [6, 7] a hledají se především specifická materiálůvá složení pro scintilátory pro detekci tepelných neutronů, tj. obsahující vhodné izotopy pro jejich primární záchyt (především ^7Li , ^{10}B) [8], a dále materiály s co nejlepším energetickým rozlišením, které dovolí spolehlivou identifikaci specifických radioizotopů. Přehled požadavků a vlastností materiálůvých systémů byl publikován v [9], přičemž požadavky na hustotu materiálu nebo rychlost

jeho scintilační odezvy jsou výrazně nižší. Většina intenzivně zkoumaných monokrystalických anorganických scintilačních materiálů v posledních dvou dekáдах byla detailně popsána v souhrnné kapitole [10].

V této práci si materiálůvé systémy rozdělíme na monokrystal, optické keramiky a krystalické prášky. Jejich technologická příprava se zásadně liší a stejně tak i jejich použití v praktických aplikacích. Důležité praktické parametry popsanych materiálů jsou shrnuty v tabulce 1.

MONOKRYSTALICKÉ SCINTILÁTORY

Monokrystalické objemové scintilátory se objevují ve vědecké literatuře koncem 40. let minulého století. Nejprve jsou to dodnes používané binární jodidy NaI a CsI dopované thaliem, následované monokrystalem CdWO_4 , dodnes používaným např. v CT tomografii v lékařském zobrazování. Jen v uplynulých dvaceti letech se ve vědecké literatuře objevilo několik desítek nových materiálůvých systémů, z nichž několik bylo úspěšně komercializováno [10].

Materiály na bázi halogenidů

Na přelomu tisíciletí se objevily první práce popisující scintilační charakteristiky cerem dopovaných monokrystalů LaCl_3 [11] a LaBr_3 [12], kde se posledně jmenovaný materiál s hustotou $5,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, scintilační dobou života 16 ns, světelným výtěžkem 70 000 fotonů/MeV a energetickým rozlišením 2,8% při 667 keV stal jednoznačně nejvýkonnějším scintilačním materiálem ve třídě středně těžkých scintilátorů, kde jeho jedinými praktickými nevýhodami jsou vysoká cena suroviny a extrémně vysoká hygroskopičnost. $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ byl patentován a je komerčně nabízen firmou St. Gobain. Snaha o další zlepšení jeho energetického rozlišení vzhledem k předpokládanému teoretickému limitu pod 2% při 667 keV [13] vedla k nedávnému překvapujícímu výsledku, kdy kodopování $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ stabilními dvouvalentními ionty, speciálně pak Sr^{2+} , zlepšilo energetické rozlišení až k hranici 2% při 667 keV, i když současně indukovalo nové záchytné stavy v zakázaném pásu reflektované v pomalých komponentách scintilačního dosvitu a vyšší intenzitě termoluminiscence [14, 15].

	Hustota (g/cm ³)	Z _{eff}	λ _{em} (nm)	Scintilační doba života	Světelný výtěžek (ph/MeV)	Intenzita radioluminiscence % BGO	Energetické rozlišení
LaBr ₃ :Ce ³⁺ ,Sr ²⁺	5,29	46,9	380	16 ns	70 000	n.m.	2 %@667 keV
SrI ₂ :Eu ²⁺	4,55	50,3	435	1 200 ns (UV laser excitace)	90 000	n.m.	3,7 %@667 keV
LiCaAlF ₆ :Eu ²⁺	2,98	14,3	373	1 150 ns (excitace neutrony) 1 600–1 800 ns (měkký rtg. 300 eV)	16 000 30 000 (ph/n)	~900 %	n.m.
(Lu,Y) ₂ SiO ₅ :Ce,Ca	7,41	66,1	400	41 ns (gama excitace)	32 000	~800 %	7,5–9,5 %@667 keV
(Gd,La) ₂ Si ₂ O ₇ :Ce	~5,5	54,7	370	46 ns (gama excitace)	36 000	~1600 %	5 %@667 keV
Gd ₃ Ga ₃ Al ₂ O ₁₂ :Ce	6,67	54,4	530	46 ns (79 %), 346 ns (21 %) (gama excitace)	50 600	500–800 %	5,5 %@667 keV
LuAG:Pr (krystal)	6,67	63	308	20.3 ns (20 %), >440 ns (80 %) (gama excitace)	18 000–20 000	600–800 %	4,5–6,5 %@667 keV
LuAG:Pr (keramika)	6,67	63	312	20 ns (n.m.), 770 ns (n.m.)	21 800	1800–2300 %*	4,6 %@667 keV
LuAG:Ce (krystal)	6,67	63	520	60 ns (20 %), >500ns (80 %)	18 000–26 000	500–700 %	5,5–7 %@667 keV
LuAG:Ce,Mg (keramika)	6,67	63	520	n.m.	21 900	n.m.	n.m.
Sr _{0,98} Hf _{1,02} O _{3.02}	7,64	60,2	334	180 ns (UV excitace)	n.m.	650–1 000 %*	n.m.
KLuS ₂ :Eu	4,71	59	520	420 ns (UV-VIS excitace)	n.m.	>3 000 %*	n.m.

n.m. = neměřeno, *absolutní porovnání může být znehodnoceno kvůli porovnání mikrokrytalických vzorků s různou zrnitostí nebo nestejným tvarem objemových vzorků

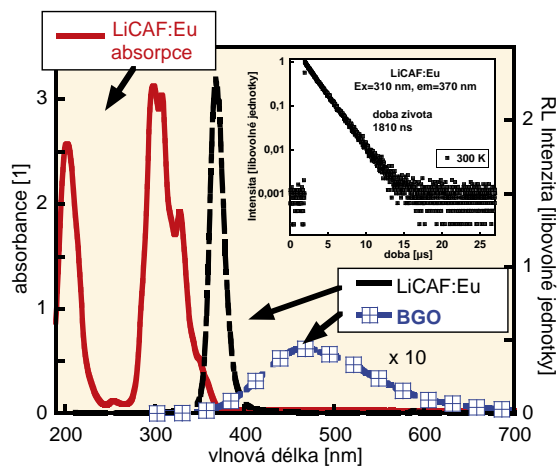
Tab. 1 Vybrané parametry scintilačních materiálů. V případě scintilační odezvy jsou uváděny typické hodnoty pro rychlou a pomalou komponentu ve scintilačním dosvitu, pokud existují. Reference k daným vzorkům jsou uvedeny v textu v příslušných částech.

Fyzikální mechanismus tohoto pozitivního efektu nebyl zatím navržen, spekuluje se např. o možném vlivu kodotace např. na pohyblivost a záchyt termalizujících se nosičů náboje v prvních pikosekundách scintilačního mechanismu, tzv. „konverzi“, nicméně jakékoli experimentální důkazy zatím nejsou k dispozici. Zde je na místě zmínit i systematická teoretická [16–18] a experimentální [19, 20] studia tzv. neproporcionality scintilátorů. Tento efekt, tj. nekonstantní světelný výtěžek v závislosti na energii vstupujících fotonů či elektronů, je znám již vícero dekad [21], ale systematicky studován je pouze v posledních letech, protože je jedním z procesů, které negativně ovlivňují právě energetické rozlišení. Podstata tohoto jevu spočívá v interakci blízkoležících elementárních excitací ve struktuře materiálu ve stadiu konverze, protože tyto interakce vždy vedou k nezávěrným ztrátám pohlcené energie [20], a tedy ke snížení světelného výtěžku.

Je na místě zmínit také „znovobjevení“ europiem dopovaného monokrystalu SrI₂ (patentován v r. 1968, R. Hofstadter: U.S. Pat. 3,373,279), který vykazuje extrémně vysoký světelný výtěžek nad 80 000 fotonů/MeV a vynikající energetické rozlišení 3,7% při 667 keV [22, 23]. Ač byl tento scintilační materiál znám již od 60. let minulého století, nebyl nikdy v širším měřítku komercializován, protože jeho cena výrazně převyšovala standardně používaný NaI:Tl, který pro naprostou většinu praktických aplikací zcela vyhověl. Mění se situace v oblasti bezpečnostních technik a boje proti terorismu v poslední dekádě však vrátila tento materiálový systém zpět do hry a v současnosti se studují možnosti jeho levnější výroby, snížení jeho hygroskopičnosti, ev. zvětšení nepříznivě malého Stokesova posunu centra Eu²⁺, který vede k závislosti scintilační odezvy na velikosti a geometrii scintilačního detektoru. Studují se také vlastnosti odvozených sloučenin [24, 25] ap.

Ve skupině fluoridových sloučenin jsou to především monokrystal LiCaAlF₆ dopované Ce³⁺ a Eu²⁺, které mají potenciál pro detekci termálních neutronů, jsou-li obohaceny izotopem ⁷Li, a dále optimalizované

kodotací monovalentními ionty alkalických kovů [26, 27]. Materiál není hygroskopický a technologie růstu monokrystalů Czochralského metodou byla vyvinuta v japonských laboratořích až do průměru krystalů 10–15 cm [28] v souvislosti s jeho předpokládaným uplatněním jako optickým materiálem pro VUV spektrální oblast v nové generaci litografických výrobních linek v polovodičovém průmyslu, které ale nakonec nenastalo. Největším problémem pro dosažení vysoké scintilační účinnosti speciálně v případě Ce dotace je velice nízký segregáční koeficient, tj. nízké dosažitelné koncentrace Ce³⁺ v krystalu, v případě Eu dotace je situace příznivější, ale opět vadí malý Stokesův posun centra Eu²⁺, viz obr. 1, s obdobnými negativními účinky jako ve struktuře SrI₂ popsané výše. Scintilační odezva byla detailně studována v široké škále časů v obou materiálech s pomocí unikátního buzení nanosekundovými pulzy měkkého rentgenového záření [29] a dominují jí vlastní časy dosvitu center Ce³⁺ (cca 35 ns)



Obr. 1 Absorpční (červeně) a radioluminiscenční (černě) spektra europiem dopovaného LiCaAlF₆ monokrystalu. Radioluminiscence je absolutně porovnána se standardním vzorkem BGO scintilátoru (modře) při buzení rtg. zářením (40 kV, 15 mA).

a Eu^{2+} (cca 1 600–1 800 ns, viz obr. 1). Změřené světelné výtěžky jsou několikanásobně nižší než odvozené teoretické limity, takže další optimalizace těchto neutrovných scintilátorů je velmi pravděpodobná.

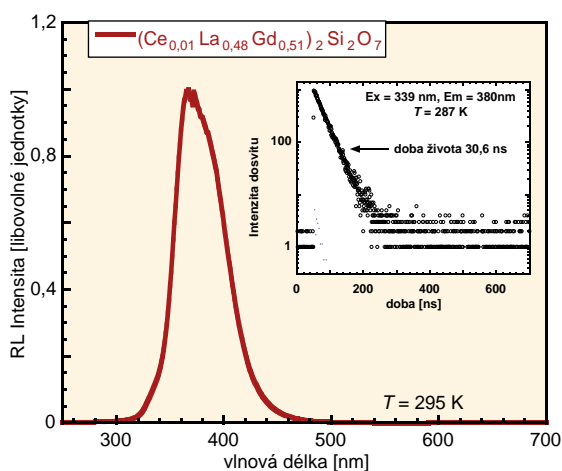
Materiály na bázi oxidů

Monokrystaly vesměs ternárních nebo i komplexnějších oxidových sloučenin vyžadují pro svou přípravu poměrně drahou technologii. Krystaly se pěstují z taveniny Czochralského metodou v uzavřených pecích s modifikovanou atmosférou při teplotách kolem 2 000 °C a materiál kelímku je většinou drahé iridium, viz nedávný přehledový článek [30], eventuálně v případě hliníkových granátů nebo perovskitů molybden, což je původní česká a komerčně velmi úspěšná technologie vyvinutá ve firmě Monokrystaly Turnov v 70. letech minulého století [31]. Výjimku tvoří již dříve jmenované krystaly PbWO_4 , které se díky výrazně nižší teplotě tání 1 127 °C bez problémů pěstují z platinových kelímků na vzduchu [32].

Cerem dopované ortho- a pyrosilikáty

Ve třídě cerem dopovaných ortosilikátových scintilátorů s obecným vzorcem RE_2SiO_5 (RESO), kde RE = Lu, Y, Gd nebo jejich kombinace (Lu-Y nebo Lu-Gd), jsou v praxi nejvíce využívány v zobrazování PET v medicíně krystaly LSO:Ce a LYSO:Ce [4, 5], v průzkumných vrtech v geologii a ropném průmyslu pak teplotně stálejší GSO:Ce [33]. Všechny tyto materiály byly dále optimalizovány s pomocí opticky neaktivní aliovalentní kodotace: v případě GSO:Ce to byla dotace Zr^{4+} [34], v případě LSO:Ce a LYSO:Ce pak dotace Ca^{2+} nebo Mg^{2+} [35, 36]. V práci [36] bylo pomocí metody XANES prokázáno, že přítomnost stabilního divalentního kodopantu v LYSO:Ce, Ca(Mg) indukuje u části cerových iontů změnu valence $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$. Centrum Ce^{4+} se projevuje v absorpčním spektru ortosilikátu širokým pásem s maximem v oblasti 260 nm způsobeným přechodem s přenosem náboje $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ [37, 38]. Práce [36, 38] jasně ukazují, že přítomnost iontu Ce^{4+} pozitivně přispívá ke zvýšení světelného výtěžku a v [36] je navržen i atomistický model, jak s ním spojený luminescenční proces ve scintilačním mechanismu může probíhat: stabilní Ce^{4+} centrum zachytí elektron z vodivostního pásu, tím se konvertuje na excitovaný iont (Ce^{3+})*, který vysvítí ve standardním emisním pásmu kolem 400 nm a deexcitované centrum poté musí zachytit díru z valenčního pásu, aby byl celý systém vrácen do počátečního stavu. Tento model současně vysvětluje, proč je ve scintilačním mechanismu luminescenční odezva od stabilních Ce^{4+} center rychlejší než od „standardních“ stabilních Ce^{3+} center: poslední jmenovaná centra musí totiž nejprve zachytit díru z valenčního pásu a až následně pak elektron z vodivostního pásu, aby mohla vysvítit.

Cerem dopované pyrosilikáty s chemickým vzorcem $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, RE = Lu, Gd byly studovány především pro strukturu $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LPS) [39, 40]. Hodnoty světelného výtěžku LPS:Ce se v pracích různých autorů dost liší, obecně jsou však o něco nižší než u optimalizovaných LYSO:Ce. Na druhou stranu je Ce^{3+} centrum ve struktuře LPS výrazně teplotně stabilnější než v LYSO [41], nicméně v praktických aplikacích se tento materiál doposud neprosadil. Příprava GPS:Ce krystalů je nepoměrně složitější vzhledem k existenci více fází a nekongruentnímu tání krystalu [42], ale jejich scintila-

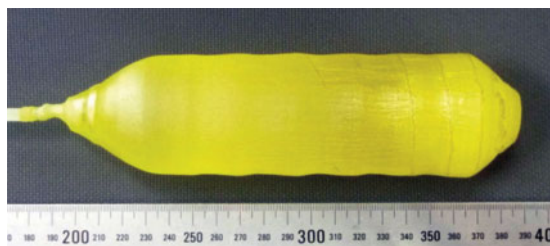


Obr. 2 Radioluminescenční spektrum cerem dopovaného LGPS monokrystalu (excitace rtg. zářením, 40 kV, 15 mA) a fotoluminescenční dosvit Ce^{3+} centra při pokojové teplotě s dobou života 30,6 ns.

ní účinnost je několikanásobně vyšší než u komerčně využívaného ortosilikátu GSO:Ce. Nedávno byly publikovány vlastnosti lanthanem admixovaného GPS:Ce (LGPS:Ce), kde je přítomností lanthanu dosaženo stabilizace fáze a kongruentního růstového procesu [43]: maximum emise je u 380 nm, obr. 2, hodnoty světelného výtěžku a rychlosti scintilační odezvy jsou srovnatelné s krystaly LYSO:Ce, energetické rozlišení vychází dokonce o něco lépe, scintilační vlastnosti jsou stabilní minimálně do 400 K a krystal není intrinsicky radioaktivní díky absenci lutecitího kationtu. Souhrn těchto vlastností mu dává velikou praktickou perspektivu, ať už pro lékařské zobrazování nebo pro aplikace při vyšších teplotách, např. ve zmíněných geologických vrtech.

Ce a Pr dopované hliníkové a multikomponentní granáty

Cerem dopovaný $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) monokrystal patří mezi první rychlé oxidické scintilátory, které se prosadily v praktických aplikacích, konkrétně v detekci urychlených elektronů v elektronové mikroskopii, již v 70. letech minulého století [31]. Jeho nevýhodou je nízká hustota a nízké relativní atomové číslo ($\rho = 4,56 \text{ g.cm}^{-3}$, $Z_{\text{eff}} = 32,6$), takže kolem r. 2000 začal ve spolupráci s firmou CRYTUR Turnov systematický výzkum jeho těžkého analogu, cerem dopovaného krystalu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) ($\rho = 6,67 \text{ g.cm}^{-3}$, $Z_{\text{eff}} = 63$) [44]. Velice brzy bylo zjištěno, že vysokou intrinsickou scintilační účinností degradují mělké elektronové pasti, které zpožďují zářivou rekombinaci na Ce^{3+} centrech [45], takže u prvních krystalů se hodnota světelného výtěžku pohybovala kolem 12 000–13 000 ph.MeV⁻¹. Korelovanými TSL a EPR experimenty bylo dokázáno, že za negativní procesy zpožděné rekombinace je zodpovědná elektronová past vznikající kolem tzv. antisite defektu (výměna pozic kationtů), což je Lu kationt v oktaedrické poloze Al [46]. Výměna pozic kationtů v krystalech YAG pěstovaných z taveniny je známa již od r. 1977 [47]. První práce na monokrystalu praseodymem dopovaného LuAG byla publikována v r. 2005 [48]: výhodou tohoto materiálu je výrazně rychlejší scintilační odezva v dominující komponentě určená dobou života luminescenčního centra (20 ns pro Pr^{3+} a 58 ns pro Ce^{3+}), ale zůstává problém se zachytáváním elektronů na mělkých pastech kolem antisite defektů a degraduje světelný výtěžek stejně jako v LuAG:Ce. Nicméně velmi příznivá kom-



Obr. 3 Fotografie monokrystalu cerem dopovaného GGAG vypěstovaného Czochralského metodou [55].

binace rychlé scintilační odezvy, vysokého světelného výtěžku a velmi dobré hodnoty energetického rozlišení staví LuAG:Pr mezi čelné představitele ve třídě rychlých a těžkých monokrystalických scintilátorů.

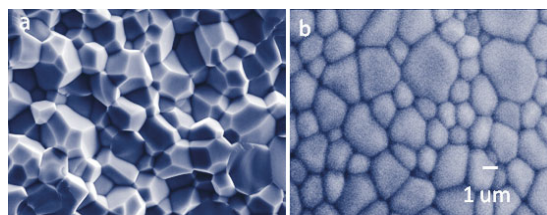
Spolu se systematickým studiem podstaty nežádoucích procesů zpožděné rekombinace ve scintilačním mechanismu Ce a Pr dopovaného LuAG byly zkoumány možnosti, jak negativní vliv mělkých elektronových pastí potlačit. Bylo zjištěno, že admixováním galia do struktury LuAG se jejich participace ve scintilačním mechanismu výrazně zmenšuje a transport energie k emisním centrům se zrychluje [49], nicméně světelný výtěžek se zvyšoval nevýrazně [50]. Problémem totiž bylo zmenšování energetické bariéry mezi excitovaným stavem $5d^1$ luminiscenčních Ce^{3+} a Pr^{3+} center a klesající spodní hranou vodivostního pásu: mělké elektronové pasti byly sice pohřbeny ve vodivostním pásu [51], ale současně docházelo k částečné ionizaci excitovaných emisních center. Průlomové řešení bylo nalezeno až v současném admixování Ga a Gd kationtů do struktury LuAG: příznivý vliv Ga na eliminaci elektronových pastí byl zachován a dostatečnou energetickou bariéru pro minimalizaci ionizace excitovaného stavu $5d^1$ zajišťila příměs Gd. Granátové struktury s obecným chemickým složením $(Gd,Lu)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ tak daly vzniknout nové třídě tzv. multikomponentních granátových scintilátorů [52, 53], kde u monokrystalů $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}:Ce$ (GGAG:Ce) připravených Czochralského metodou světelný výtěžek přesáhl 50 000 fotonů/MeV [54], což je hodnota přesahující o 30–40 % výtěžek u nejlepších ortosilikátových scintilátorů. GGAG:Ce je již komerčně dostupný od japonské firmy Furukawa Co. a C&A Co. Hlavní výsledky celého období vývoje a výzkumu těžkých granátových scintilátorů na bázi LuAG a multikomponentních granátů byly nedávno shrnuty v přehledovém článku [55].

KERAMICKÉ SCINTILÁTORY

Optické keramiky jsou transparentní nebo translucenční materiály tvořené těsně přiléhajícími mikrokrystalitami se vzájemně náhodnou orientací. Jejich technologie byla vyvíjena s cílem poskytnout alternativní objemové transparentní materiály tam, kde příprava monokrystalů není reálně dostupná nebo kde keramiky pro danou aplikaci nabízejí lepší kombinaci užitečných parametrů. V oblasti scintilačních materiálů daly popud k jejich vývoji potřeby CT zobrazování v medicíně v 80. letech a výsledkem byly scintilační keramiky na bázi $(Y,Gd)_2O_3:Eu$, $Gd_2O_3:Pr,Ce,F$ a $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr,Ce$ [56], později také Eu^{3+} nebo Tb^{3+} dopovaný Lu_2O_3 [57]. Rychlost scintilační odezvy v těchto materiálech je limitována vlastními dobami dosvitu luminiscenčních center, které jsou v oblasti mikro- až milisekund ($4f-4f$ přechody Eu^{3+} , Pr^{3+} Tb^{3+} nebo $3d-3d$ přechod Cr^{3+}).

Rychlé scintilační keramiky se submikrosekundovou odezvou s emisními centry využívajícími $5d-4f$ přechod Ce^{3+} v YAG se v literatuře objevily v druhé polovině 90. let [58] a první publikace na těžkých keramikách LuAG:Ce nebo LuAG:Pr se objevily pouze před několika lety. Důvodem pro rozvoj těchto keramických systémů bylo především to, že v technologii jejich přípravy se materiál netaví, a nevznikají tudíž antisite defekty a s nimi spojené mělké elektronové pasti, jako je tomu v krys-talech pěstovaných z taveniny, což bylo jednoznačně prokázáno v termoluminiscenčních charakteristikách [59, 60]. Přes vysokou scintilační účinnost zcela srovnatelnou s monokrystalami hodnoty světelného výtěžku, tj. rychlá část scintilační odezvy, zůstávaly výrazně pod hodnotami dosahovanými na monokrystalických vzorcích [61]. Nejpravděpodobnější příčina je spojena se záchytnými procesy, které nastávají na površích nebo stykových plochách zrn v keramickém materiálu, protože zde je pravidelná krystalická struktura narušena, vznikají nenasyčené vazby a i teoretické výpočty ukazují na tvorbu specifických defektních stavů nad vrcholem valenčního pásu [62]. Další negativní efekty mohou pocházet od tzv. „sintering aids“, což jsou jiné chemické sloučeniny přidávané v malých množstvích do startovní suroviny, které přispívají k lepšímu slnutí zrn a zmenšení pórovitosti keramiky, ale její atomistická defektnost se evidentně zvyšuje [63]. Přesto se v japonské firmě Konoshima Co., která je světovou jedničkou v přípravě laserových keramických materiálů, podařilo nedávno připravit scintilační keramiku na bázi LuAG:Pr, která absolutním světelným výtěžkem předčí nejlepší monokrystalické vzorky ve stávajících publikacích [64], ale detaily její technologické přípravy firma bedlivě tají. V r. 2013 se skupině z šanghajského ústavu keramických materiálů podařilo připravit keramiku LuAG:Ce, kodo-povanou MgO [65], kde MgO plní jednak roli „sintering aids“, ale patrně i kompenzuje hluboké elektronové pasti na bázi kyslíkových vakancí, a navíc transformuje část cerových iontů do valence 4+ a centrum Ce^{4+} pozitivně přispívá do rychlé části scintilační odezvy, obdobně jako to bylo prokázáno v ortosilikátových materiálech [36]. Dosažený světelný výtěžek minimálně o 10–20 % přesahuje hodnoty na nejlepších monokrystalických vzorcích těžkých hliníkových granátů uváděných v nedávné literatuře [66, 67]. Tato technologická strategie tedy může poskytnout keramické materiály, které i ve třídě rychlých scintilačních keramik předčí jejich monokrystalické analogy. Je namístě zmínit i úspěšnou přípravu multikomponentních granátových keramik, které obdobně jako monokrystalické vzorky poskytly ultravysoké hodnoty světelného výtěžku [68], ale o detailech jejich technologické přípravy není opět nic známo.

Další třídou keramických scintilátorů s kubickou strukturou jsou tzv. sesquioxidy, tj. jednoduché oxidy některých vzácných zemin RE_2O_3 ($RE = Gd, Y, Lu, Sc$



Obr. 4 Fotografie SEM zlomeného (a) a leštěného a termálně leptaného (b) povrchu optické keramiky cerem dopovaného LuAG.

nebo jejich směs), zmíněné již výše. V poslední době se objevila možnost využít je s dotací ionty ytterbia Yb^{3+} jako ultrarychlých scintilátorů s dobou odezvy kolem 1 ns [69]. Světelný výtěžek je měřitelný, ale v absolutních hodnotách poměrně nízký, takže je otázkou, jestli tyto materiály mohou najít praktické uplatnění.

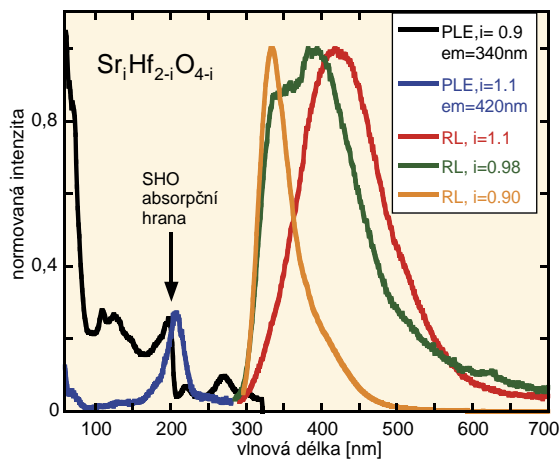
Snaha připravit keramické scintilátory se však nemezuje jen na kubické materiály, protože i nekubické opticky izotropní materiály umožňují přípravu transparentních objemových keramik [70]. V literatuře lze tak najít i práce na cerem dopovaných ternárních hafničitanech na bázi SrHfO_3 [71], ortosilikátech Lu_2SiO_5 [72, 73] a také halogenidových materiálech na bázi BaF_2 [74], CaF_2 [75], LaBr_3 [76] nebo i chemicky složitějších tzv. elpasolitů Cs_2AlaX_6 , $A = \text{Li, Na, K, X} = \text{Br, I}$ [77]. Souhrnný popis přípravy a charakteristik různých keramických scintilačních materiálů byl nedávno publikován v přehledové kapitole [78].

PRÁŠKOVÉ A MIKROKRISTALICKÉ FOSFORY

Na konci devatenáctého století se ve fyzikálních laboratořích Univerzity ve Würzburgu v Německu odehrál jeden z nejdůležitějších fyzikálních objevů všech dob. Dne 8. 11. 1895 profesor Wilhelm Conrad Röntgen při svém studiu elektrického výboje v evakuované baňce objevil nový druh záření, jehož paprsky dokázaly proniknout lidským tělem a jinými objekty, které jsou normálně neprůhledné pro viditelné světlo, ale přesto nemohou být lidským okem viděny. Roentgen je nazval paprsky X. Prvním materiálem sloužícím k přímému zobrazení tohoto záření, byť náhodně, byl kyanoplatnatan barnatý ($\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$), který však nebyl výhodný z hlediska kvality obrazu a nutnosti dlouhé expoziční doby. Přesto však historicky hrál svoji klíčovou roli. Thomas Edison navrhl použít práškový krystalický CaWO_4 , kterým se pokryla fotografická deska. Paprsky X pak byly vrstvou CaWO_4 přeměny na modré světlo, které daleko efektivněji exponovalo fotografický papír [79, 80]. Můžeme tu tedy mluvit o prvním použití práškového fosforu/scintilátoru. Dalším velmi oblíbeným materiálem v těchto počátečních obdobích před adventem objemových monokrystalů (viz sekce A) byl pak práškový sulfid zinečnatý dopovaný ionty stříbra o koncentraci několika ppm. V dnešní době jsou práškové fosfory nedílnou součástí rodiny scintilačních materiálů, a to hned z několika důvodů. Jejich příprava je zpravidla daleko jednodušší a levnější, můžeme takto připravit i materiály, které díky vysokému bodu tání nelze připravit ve formě objemových monokrystalů. Dále se s nimi lehce manipuluje a lze s nimi pokrýt libovolně tvarovaný povrch pro účely 2D zobrazovacích technik. V neposlední řadě dnes existuje mnoho rozličných technik vedoucích k přípravě právě práškových mikrokristalických materiálů, které navíc mohou velmi výhodně posloužit jako prekurzory pro přípravu vysoce kvalitní optické keramiky. Ta může dnes mít dokonce i lepší optické vlastnosti než monokrystalický materiál (viz sekce B. Keramické scintilátory).

Mezi hlavní metody vedoucí k přípravě mikrokristalických práškových fosforů (např. skupiny fosforů na bázi SrHfO_3) patří např. anorganická syntéza v pevné fázi [81, 82], sol-gel metoda [83, 84] nebo acetát-citratová metoda [85].

Zejména v posledních letech se pak do centra pozornosti dostávají i nanokristalické práškové fosfory,



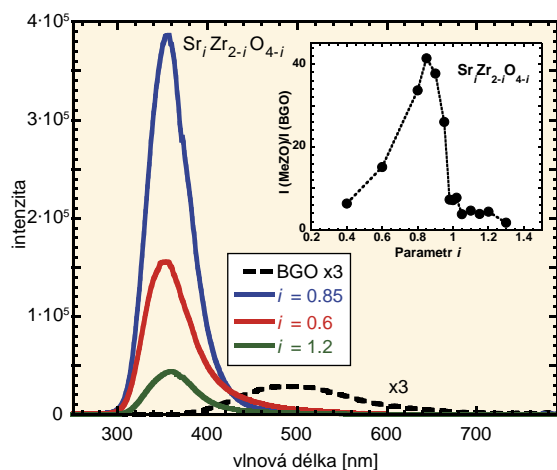
Obr. 5 Normovaná radioluminiscenční (RL) a fotoluminiscenční excitační (PLE) spektra vzorků $\text{Sr}_i\text{Hf}_{2-i}\text{O}_{4-i}$.

u kterých alespoň jeden z rozměrů částic nedosahuje ani 100 nm. K jejich přípravě vede např. radiační metoda rozvíjená na katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské na ČVUT v Praze [86, 87] nebo spalovací syntéza (combustion synthesis) popsaná v [88, 89]. Ukazuje se, že materiály ve formě nanokristalických prášků vykazují velmi zajímavé chování, které se u objemových materiálů vůbec neprojevuje, např. až 100% nárůst radiační doby života aktivátorů v nanokristalické matici [87]. V další části se podrobněji podíváme na skupinu práškových a mikrokristalických fosforů na bázi nestechiometrických hafničitanů a zirkoničitanů strontnatých a na skupinu ternárních sulfidů dopovaných ionty vzácných zemin.

Práškové fosfory na bázi nestechiometrických hafničitanů a zirkoničitanů strontnatých

V posledních letech se začalo velmi intenzivně pátrat po scintilačních materiálech neobsahujících prvky vzácných zemin, neboť jejich cena se na světových trzích neustále zvyšuje. Díky vysoké hustotě ($7,56 \text{ g/cm}^3$) a vysokému efektivnímu atomovému číslu (63,1) se hafničitan strontnatý (SrHfO_3) dopovaný cerem objevil již v roce 1992 [90] jako velmi účinný scintilátor s emisí u 390 nm a s dobou života v řádech desítek ns při pokojové teplotě, který byl dále studován např. v [81, 85, 89]. Kvůli vysoké teplotě tání (nad 2400°C) jsou tyto vzorky připravovány (zatím) pouze ve formě mikrokristalického prášku nebo optické keramiky, a to mnoha různými způsoby (mnohokroková anorganická syntéza, sol-gel procesy). Při podrobném výzkumu tohoto materiálového systému [82, 91–95] se ve Fyzikálním ústavu začaly intenzivně zkoumat také vzorky nestechiometrického SrHfO_3 , u kterých se mění výchozí poměry binárních konstituentů SrO a HfO_2 [93, 96]. Tyto vzorky se připravují anorganickou syntézou v pevné fázi obsahující několik kroků. Výchozími látkami jsou pak práškový uhličitan strontnatý (Johnson Matthey Chemicals, vysoká čistota grade 1) a oxid hafničitý (Alfa Aesar, 99,95 %). Jejich směs byla umístěna do lodičky ze ZrO_2 a opakovaně zahřívána na vzduchu v odporové peci. Po každém zahřívacím cyklu byla směs homogenizována třením v achátové třecí misce. Překvapivě se ukázalo, že optické vlastnosti takovýchto systémů velmi silně závisí právě na složení výchozí směsi, viz obr. 5.

Na obr. 5 jsou normovaná radioluminiscenční a fotoluminiscenční excitační spektra vzorků SrHfO_3 s různým složením vyjádřeným parametrem i ve vzor-



Obr. 6 Radioluminescenční spektra a jejich intenzita u vzorků $\text{Sr}_i\text{Zr}_{2-i}\text{O}_{4-i}$ v závislosti na parametru složení i .

ci $\text{Sr}_i\text{Hf}_{2-i}\text{O}_{4-i}$. Ve vzorcích s nadbytkem hafnia ($i < 1$) se při excitaci rentgenovým zářením (oranžová křivka na obr. 1) objevuje velmi intenzivní emisní pás s maximem u 334 nm, jehož intenzita vysoce převyšuje BGO a závisí na parametru nestechiometrie, zatímco vzorky s nadbytkem stroncia ($i > 1$) vykazují emisi u 430 nm, jejíž intenzita naopak nedosahuje ani intenzity BGO a doba života při pokojové teplotě je jen několik nanosekund. Původ této luminiscence je pravděpodobně ve dvou blíže ležících F^+ centrech spojených se Sr_{Hf} antisite defektem (Sr na pozici Hf), který leží nedaleko [93, 96] a absorpční hrana takovéto kompozice leží u 210 nm, viz obr. 5. Složení s emisí u 334 nm lze efektivně excitovat i přes absorpční hranu u 197 nm (při vyšší energii než u vzorku s nadbytkem stroncia, viz obr. 5) a přes nejnižší excitační pás ležící u 270 nm (viz černá křivka na obr. 5). Doba života při pokojové teplotě je pak 180 ns. Tato emise je teplotně stálá až do přibližně 400 K a nad touto teplotou se začíná projevovat snižování emisní intenzity. Při podrobnější analýze se ukázalo, že tento pokles je zapříčiněn tepelně indukovanou ionizací excitovaného stavu emisního centra. Mechanismus této luminiscence předběžně připisujeme přenosu náboje v rámci $\text{Hf}_{\text{Sr}} - \text{O}_{12}$ dodekaedru s blízkou Sr vakancí, která by kompenzovala nábojovou nerovnováhu. Vysoká hustota ($7,64 \text{ g/cm}^3$) a efektivní atomové číslo (60,2 pro $\text{Sr}_{0,98}\text{Hf}_{1,02}\text{O}_{3,02}$), zanedbatelná přirozená radioaktivita, velmi vysoká emisní intenzita pod rentgenovým zářením a stále dostatečně rychlá doba života při pokojové teplotě (180 ns) činí tento materiálový systém zcela novým a zajímavým kandidátem na rychlé přímé rentgenové fosfory [93, 96].

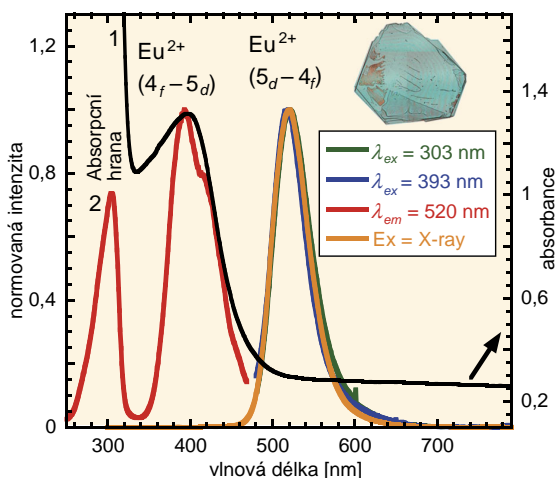
Obdobné úvahy vedly i k přípravě vzorků nestechiometrických zirkoničitanů strontnatých obecného vzorce $\text{Sr}_i\text{Zr}_{2-i}\text{O}_{4-i}$. Stále rozumně vysoká hustota ($5,4 \text{ g.cm}^{-3}$) a efektivní atomové číslo (37,8) činí tento materiál také zajímavým kandidátem na práškové X-ray fosfory.

Postup přípravy zirkoničitanů je analogický s postupem přípravy hafničitanů. Zajímavým zjištěním je fakt, že pro vzorky s parametrem nestechiometrie $i > 1$ nepozorujeme emisní pás s maximem při 420 nm, který by byl analogem tohoto pásu v $\text{Sr}_i\text{Hf}_{2-i}\text{O}_{4-i}$ pro $i > 1$. Naopak, pro všechna zkoumaná složení $\text{Sr}_i\text{Zr}_{2-i}\text{O}_{4-i}$ jsou emisní spektra pod rentgenovým zářením dominována širokým intenzivním pásem při 355 nm (viz obr. 6). Poměr intenzity tohoto pásu k BGO (měřeno při stejných geometrických a excitačních podmínkách) pak velmi silně závisí na parametru složení i , viz obr. 5,

a maximální hodnoty blíží se 4 000 % monokrystalického BGO standardu je dosaženo pro složení $\text{Sr}_{0,85}\text{Zr}_{1,15}\text{O}_{3,15}$. V excitačním spektru takovéto kompozice můžeme pozorovat absorpční hranu u 202 nm a intenzivní pás u 266 nm. Emisní intenzita při 200 °C stále dosahuje asi 50% hodnoty při pokojové teplotě, doba života se pak mění ze 167 ns (pokojová teplota) na 66 ns (200 °C). Tedy mezi 20 °C a 200 °C nedochází k dramatickým změnám optických vlastností. Vzhledem k tomu, že emise u 355 nm se efektivně budí u 266 nm, což je dost hluboko pod absorpční hranou, a vzhledem k tomu, že je nutné nějakým způsobem kompenzovat nábojovou nerovnováhu v takovéto nestechiometrické struktuře, bude pravděpodobně emisní centrum souviset s nějakým strukturálním defektem obdobně jako ve výše popsaném $\text{Sr}_{0,98}\text{Hf}_{1,02}\text{O}_{3,02}$. Alternativní vysvětlení mechanismu vlastního emisního centra může nějakým způsobem souviset s excitonem vázaným na zmíněný defekt, což by bylo podpořeno chováním takového systému za nízkých teplot [97].

Ternární sulfidy – nová rodina zajímavých fosforů?

V roce 2010 jsme se ve Fyzikálním ústavu začali zabývat zcela novou, neprobádanou skupinou látek na bázi ternárních sulfidů alkalických kovů a lanthanoidů (nebo yttria) obecného vzorce $\text{ALnS}_2\text{:RE}$ (kde A = Rb, K; Ln = La, Gd, Lu, Y; RE = Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Tm^{3+}) [98–103]. Analogické sloučeniny s Cs^+ byly sice připraveny a stručně popsány v [104], ale vzhledem k jejich významné nestabilitě způsobené značnou velikostí cesného kationtu je zde nebudeme rozebírat. Zmíněné sloučeniny se připravují reakcí uhličitanu alkalického kovu, který je ve velkém molárním nadbytku (až 80násobném), a směsi oxidů vzácných zemin ($\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:RE}$). Tyto výchozí látky se umístí do korundové lodičky, která se v korundové trubce vloží do odporové pece a pod proudem argonu zahřeje na reakční teplotu (kolem 1 025 °C). Velký nadbytek uhličitanu mimo jiné zajistí snížení bodu tání oxidů vzácných zemin, jejichž normální teploty tání jsou vyšší než 2 000 °C. Po dosažení teploty se do reakční trubky začne používat sirovočín, pod průtokem asi 15 litrů za hodinu,



Obr. 7 Absorpční (1 – černá plná čára, 2 % Eu), radioluminiscenční (oranžová plná čára, 0,1 % Eu), fotoluminiscenční emisní (zelená plná čára pro excitaci 303 nm, 0,1 % Eu; modrá plná čára pro excitaci 393 nm, 0,1 % Eu) a fotoluminiscenční excitační (2 – červená plná čára pro emisi 520 nm, 0,1 % Eu) spektra $\text{KLuS}_2\text{:Eu}$. Vpravo je fotografie krystalu v modrém kontrastním světle.

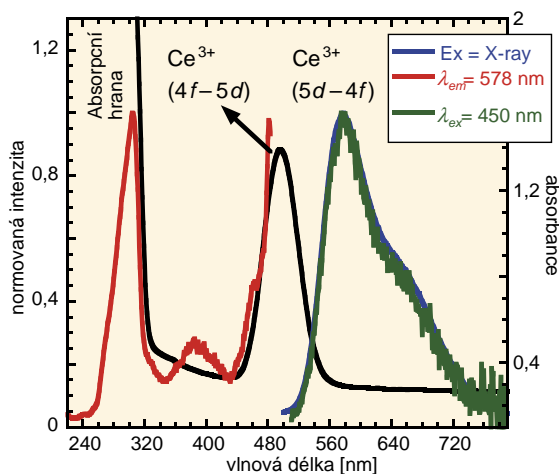
a to po dobu 1–2 hodiny. Po ukončení reakce se pod proudem argonu směs nechá velmi pomalu chladnout (i méně než $0,2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Tímto způsobem lze získat relativně velké krystalické destičky o rozměrech až $5 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}$. Vzniklé produkty se z korundové lodičky získávají několikakrokovou dekantací a promytím destilovanou vodou ethanolom. Binární sulfidy alkalických kovů se rozpustí ve vodě, ternární sulfidy jsou nerozpustné ve vodě i ethanolu [98].

Optické vlastnosti takovýchto sloučenin nebyly v minulosti nikde publikovány. Mezi vlastní materiálové výhody patří poměrně vysoká hustota (např. $3,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pro RbLaS_2) a vysoké efektivní atomové číslo (např. 61,4 pro RbLuS_2 , což je již plně srovnatelné např. s LuAG:Ce), přítomnost Ln^{3+} pozice přímo ve struktuře ALnS_2 , která je ideální pro dopování RE^{3+} ionty do vysokých koncentrací (což tento materiál činí výhodnější oproti důkladně prostudovanému sulfidickému systému $\text{Me}^{+11}\text{Ga}_2\text{S}_4$, kde Ga^{3+} pozice je příliš malá), užší zakázaný pás energií v porovnání s oxidickými materiály (absorpční hrana leží v oblasti 300–330 nm), což přináší vyšší scintilační účinnost, a v neposlední řadě pak možnost takovéto sulfidy produkovat ve formě průhledných krystalických destiček. Ty mají aplikační potenciál jak pro detekci ionizujícího záření, tak pro nové pevnolátkové zdroje bílého světla, které jsou tvořeny polovodičovou svítivou diodou emitující v modré oblasti překrytou vhodným fosforem (např. právě tímto ternárním sulfidem dopovaným dvojmocným europiem, viz níže), který část světelné energie z modré diody konvertuje do zelené a červené oblasti spektra tak, aby vycházející světlo bylo bílé. Tyto nové světelné zdroje způsobily v několika posledních letech revoluci v osvětlovací technice.

Nejzajímavějších a nejslibnějších výsledků bylo dosaženo na systémech $\text{KLuS}_2\text{:Eu}^{2+}$ a $\text{KLuS}_2\text{:Ce}^{3+}$ [101, 103].

Emise dvojmocného europia daná přechodem elektronu $5d - 4f$ v rámci Eu^{2+} iontu v této matici leží u 520 nm, viz obr. 7, její intenzita pod rentgenovým zářením dosahuje až 2 000 % práškového BGO standardu (v závislosti na koncentraci europia), nejnižší excitační pás daný přechodem elektronu $4f - 5d$ v rámci Eu^{2+} iontu pak leží u 395 nm a doba života při pokojové teplotě je kolem 420 ns. Navíc tato emise je teplotně stálá minimálně do $200 \text{ }^\circ\text{C}$, což je pro použití do bílých zdrojů světla zcela nezbytné. Samotná přítomnost emise dvojmocného iontu je pak velice zajímavá v matici s jednomocným (K^+) a trojmocným (Lu^{3+}) kationtem a vyžaduje si do budoucna hlubší analýzu, např. pulzní EPR technikou. Koncentrační zhášení luminiscence se začíná objevovat už při koncentracích 0,1 %, pravděpodobně právě díky přítomnosti velkých Eu^{2+} iontů v této struktuře. Kvůli abnormálně velkému Stokesovu posuvu (560 meV) spolu s vysokou teplotní stabilitou emise a nutností kompenzace náboje jsme navrhli emisní mechanismus počítající s přítomností defektu blízkému Eu^{2+} centru, který se účastní emise Eu^{2+} . Zkracování nanosekundových dob života při vyšších teplotách tedy není způsobeno klasickým teplotním zhášením luminiscence do základního stavu, ale spíše se jedná o proces, ve kterém je zapojen i nějaký energetický stav blízkého defektu. Nicméně jednoznačné vysvětlení bude vyžadovat další experimentální práci.

Emisi trojmocného ceru pod rentgenovým zářením v KLuS_2 matici, danou opět přechodem elektronu $5d - 4f$ v rámci Ce^{3+} iontu, pak pozorujeme u 580 nm



Obr. 8 Absorpční (černá plná čára, 2,5 % Ce), radioluminiscenční (modrá plná čára, 0,05 % Ce), fotoluminiscenční emisní (zelená plná čára pro excitaci 450 nm, 0,05 % Ce) a fotoluminiscenční excitační (červená plná čára pro emisi 578 nm, 0,05 % Ce) spektra $\text{KLuS}_2\text{:Ce}$.

(viz obr. 8 modrá křivka), s nejnižším excitačním pásem (daný přechodem elektronu $4f - 5d$ v rámci Ce^{3+} iontu) u 490 nm a dobou života při pokojové teplotě kolem 30 ns. Tato emise v závislosti na koncentraci je opět vysoce intenzivní a dosahuje až 600 % standardu BGO při pokojové teplotě. Navíc koncentrační zhášení se začíná objevovat až při koncentraci ceru ve struktuře $\text{KLuS}_2\text{:Ce}$ nad 6%. Na rozdíl od Eu^{2+} však tato emise není stálá při vyšších teplotách a již zhruba při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ se začínají výrazně zkracovat doby života, což je charakteristické pro teplotní zhášení luminiscence nebo pro tepelně indukovanou ionizaci excitovaného stavu. Po hlubší analýze integrálů zpožděné rekombinace jsme zjistili, že $5d^1$ excitovaný stav Ce^{3+} se skutečně ionizuje. Zdá se však, že pro vyšší koncentrace Ce^{3+} se tento proces modifikuje, neboť při vyšších teplotách se doby života emise nezkracují tak výrazně a také ionizace se uplatňuje méně. Tento systém tedy není vhodný pro LED aplikace, ale lze jej s výhodou použít spolu s polovodičovou diodou pro registraci fotonového záření. Opět platí, že k úplnému vysvětlení mechanismů emise v takovéto struktuře bude zapotřebí další experimentální práce.

V emisních spektrech pod rentgenovou excitací Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} a Tm^{3+} iontů inkorporovaných v ALnS_2 maticích pak pozorujeme přítomnost charakteristických $4f-4f$ emisních čar ve viditelné oblasti spektra daných přechody elektronů ve $4f$ orbitalech RE^{3+} iontů. Jejich intenzita dosahuje až 4 000 % BGO standardu, což svědčí o velmi účinném přenosu excitační energie ze základní struktury na vlastní emisní centra. V absorpčních a excitačních spektrech Pr^{3+} a Sm^{3+} iontů pak nacházíme, mimo již zmíněné absorpční hrany mezi 300–330 nm, velmi zajímavé pásy v oblasti 350–370 nm, které připisujeme přenosu náboje mezi S^{2-} anionty a RE^{3+} kationty ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}$). Přenos náboje mezi S^{2-} a RE^{3+} představuje zcela nový způsob excitace v blízké UV oblasti.

Závěr

Vybrané výsledky a nové materiálové systémy uvedené na „vědecký“ a v některých případech úspěšně i na komerční trh po roce 2000 prokazují rozsáhlé aktivity ve výzkumu a vývoji scintilačních a fosforových



materiálů ve formě monokrystalů, optických keramik a krystalických (nano)prášků. Vzhledem ke stále novým aplikacím a dalším specifickým požadavkům při detekci a registraci ionizujícího záření, urychlených nabitých částic nebo neutronů v mnoha oblastech lidské činnosti lze předpokládat, že tento trend bude pokračovat i v budoucnu, jak ostatně předvídají i komerční průzkumy [105].

Poděkování

Autoři děkují grantové agentuře GACR za finanční podporu v projektu P204/12/0805, Ing. Lubomíru Havlákovvi za přípravu vzorků ternárních sulfidů a diskuzi k textu a Pavlovi Boháčkovvi, prom. fyz., za přípravu vzorků hafničitánů a zirkoničitánů. Dík také patří kolegům ze spolupracující skupiny na Tohoku university v Sendaji (A. Yoshikawa, K. Kamada, S. Kurosawa) za poskytnutí fotografie GGAG:Ce a vzorku LGPS:Ce. Ing. E. Jurkové za technickou pomoc při kompletaci manuskriptu.

Literatura

- [1] M. Nikl: Čs. čas. fyz. **54**, 66 (2004).
- [2] M. Nikl: Phys. Status Solidi A **178**, 595 (2000).
- [3] A. A. Annenkov, M. V. Korzhik, P. Lecoq: Nucl. Instrum. Meth. A **490**, 30 (2002).
- [4] M. Conti, L. Eriksson, H. Rothfuss, C. L. Melcher: IEEE Trans. Nucl. Sci. **56**, 926 (2009).
- [5] W. W. Moses: Nucl. Instrum. Meth. A **580**, 919 (2007).
- [6] D. Creagh: „Radiation based techniques for use in the border protection context“, Radiat. Phys. Chem. (2013), dostupné na WWW: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.12.012>.
- [7] R. C. Runkle, A. Bernstein, P. E. Vaniše: J. Appl. Phys. **108**, 111101 (2010).
- [8] C. W. E. van Eijk: Radiat. Meas. **38**, 337 (2004).
- [9] B. D. Milbrath, A. J. Peurrung, M. Bliss, W. J. Weber: J. Mater. Res. **23**, 2561 (2008).
- [10] M. Nikl, A. Vedda, V. V. Laguta: Single-crystal scintillation materials. In: *Springer Handbook of Crystal Growth* (red. G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley). Springer-Verlag, Berlin 2010, s. 1663.
- [11] E. V. D. Van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. Krämer, H. U. Güdel: IEEE Trans. Nucl. Sci. **48**, 341 (2001).
- [12] E. V. D. Van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk: Appl. Phys. Lett. **79**, 1573 (2001).
- [13] P. Dorenbos: IEEE Trans. Nucl. Sci. **57**, 1162 (2010).
- [14] M. S. Alekhin, J. T. M. de Haas, I. V. Khodyuk, K. W. Kramer, P. R. Menge, V. Ouspenski, P. Dorenbos: Appl. Phys. Lett. **102**, 161915 (2013).
- [15] M. S. Alekhin, D. A. Biner, K. W. Krämer, P. Dorenbos: J. Appl. Phys. **113**, 224904 (2013).
- [16] Bizarri a kol.: J. Appl. Phys. **105**, 055507 (2009).
- [17] Grim a kol.: Phys. Status Solidi A **209**, 2421 (2012).
- [18] Wang a kol.: Phys. Status Solidi B **250**, 1532 (2013).
- [19] I. V. Khodyuk, J. T. M. de Haas, P. Dorenbos: IEEE Trans. Nucl. Sci. **57**, 1175 (2010).
- [20] J. Q. Grim, K. B. Ucer, A. Burger, P. Bhattacharya, E. Tupitsyn, E. Rowe, V. M. Buliga, L. Trefilova, A. Gektin, G. A. Bizarri, W. W. Moses, R. T. Williams: Phys. Rev. B **87**, 125117 (2013).
- [21] W. W. Moses, S. A. Payne, W.-S. Choong, G. Hull, B. W. Reutter: IEEE Trans. Nucl. Sci. **55**, 1049 (2008).
- [22] N. J. Cherepy a kol.: Appl. Phys. Lett. **92**, 083508 (2008).
- [23] K. Yang, M. Zhuravleva, C. L. Melcher: J. Lumin. **132**, 1824 (2012).
- [24] J. S. Neal a kol.: Nucl. Instrum. Meth. A **643**, 75 (2011).
- [25] H. Wei a kol.: J. Cryst. Growth **384**, 27 (2013).
- [26] Y. Yokota, Y. Fujimoto, T. Yanagida, H. Takahashi, M. Yonetani, K. Hayashi, I. Park, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yamaji, Y. Fukazawa, M. Nikl, A. Yoshikawa: Cryst. Growth Des. **11**, 4775 (2011).
- [27] T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, K. Fukuda, Y. Yokota, A. Yamazaki, K. Watanabe, J. Pejchal, A. Uritani, T. Iguchi, A. Yoshikawa: Opt. Mater. **33**, 1243 (2011).
- [28] H. Sato, A. Bensalah, A. Yoshikawa, M. Nikl, H. Machida, T. Fukuda: Opt. Mater. **24**, 123 (2003).
- [29] M. Nikl, P. Bruza, D. Panek, M. Vrbova, E. Mihokova, J. A. Mares, A. Beitlerova, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yoshikawa: Appl. Phys. Lett. **102**, 161907 (2013).
- [30] A. Yoshikawa, V. Chani, M. Nikl: Acta Phys. Pol. **124**, 250 (2013).
- [31] R. Autrata, P. Schauer, Jos. Kvapil, J. Kvapil: J. Phys. E Sci. Instrum. **11**, 707 (1978).
- [32] K. Nitsch, M. Nikl, S. Ganschow, P. Reiche, R. Uecker: J. Cryst. Growth **165**, 163 (1996).
- [33] K. Kurashige, A. Gunji, M. Kamada, N. Shimura, H. Ishibashi, K. Yoshida, N. Senguttuvan, K. Sumiya, S. Shimizu, H. Murayama: IEEE Trans. Nucl. Sci. **51**, 742 (2006).
- [34] N. Shimura, M. Kamada, A. Gunji, S. Yamana, T. Usui, K. Kurashige, H. Ishibashi, N. Senguttuvan, S. Shimizu, K. Sumiya, and H. Murayama. IEEE Trans. Nucl. Sci. **53**, 2519 (2006).
- [35] M. A. Spurrier, P. Szupryczynski, K. Yang, A. A. Carey, C. L. Melcher: IEEE Trans. Nucl. Sci. **55**, 1178 (2008).
- [36] S. Blahuta, A. Bessiere, B. Viana, P. Dorenbos, V. Ouspenski: IEEE Trans. Nucl. Sci. **60**, 3134 (2013).
- [37] R. Visser, C. L. Melcher, J. S. Schweizer, H. Suzuki, T. A. Tombrello: IEEE Trans. Nucl. Sci. **41**, 689 (1994).
- [38] W. Chewpraditkul, C. Wanarak, T. Szczesniak, M. Moszynski, V. Jary, A. Beitlerova, M. Nikl: Opt. Mater. **35**, 1679 (2013).
- [39] D. Pauwels, N. Le Masson, B. Viana, A. Kahn-Harari, E. V. D. Van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk: IEEE Trans. Nucl. Sci. **47**, 1787 (2000).
- [40] H. Feng, D. Ding, H. Li, S. Lu, S. Pan, X. Chen, G. Ren: J. Appl. Phys. **103**, 083109 (2008).
- [41] L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, B. Ferrand, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas, C. W. E. van Eijk, E. Virey: J. Phys.-Condens. Mat. **15**, 2091 (2003).
- [42] I. Gerasymov, O. Sidletskiy, S. Neicheva, B. Grinyov, V. Baumer, E. Galenin, K. Katrunov, S. Tkachenko, O. Voloshina, A. Zhukov: J. Cryst. Growth **318**, 805 (2011).
- [43] A. Suzuki a kol.: Appl. Phys. Express **5**, 102601 (2012).
- [44] M. Nikl, E. Mihokova, J. A. Mares, A. Vedda, M. Martini, K. Nejezchleb, K. Blazek: Phys. Status Solidi B **181**, R10 (2000).
- [45] M. Nikl: Phys. Status Solidi A **202**, 201 (2005).
- [46] M. Nikl, A. Vedda, M. Fasoli, I. Fontana, V. V. Laguta, E. Mihokova, J. Pejchal, J. Rosa, K. Nejezchleb: Phys. Rev. B **76**, 195121 (2007).
- [47] M. Kh. Ashurov et al.: Phys. Status Solidi A **42**, 101 (1977).
- [48] M. Nikl, H. Ogino, A. Krasnikov, A. Beitlerova, A. Yoshikawa, T. Fukuda: Phys. Status Solidi A **202**, R4 (2005).
- [49] M. Nikl, J. Pejchal, E. Mihokova, J. A. Mares, H. Ogino, A. Yoshikawa, T. Fukuda, A. Vedda, C. D'Ambrosio: Appl. Phys. Lett. **88**, 141916 (2006).
- [50] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio: J. Cryst. Growth **311**, 908 (2009).
- [51] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B. P. Ueberuaga, D. A. Andersson, K. J. McClellan, C. R. Stanek: Phys. Rev. B **84**, 081102(R) (2011).
- [52] K. Kamada, T. Yanagida, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl: Cryst. Growth Des. **11**, 4484 (2011).
- [53] K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa: J. Phys. D Appl. Phys. **44**, 505104 (2011).

- [54] P. Prusa, K. Kamada, M. Nikl, A. Yoshikawa, J. A. Mares: *Radiat. Meas.* **56**, 62 (2013).
- [55] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C. R. Stanek, J. A. Mares, K. Blazek: *Progr. Cryst. Growth Ch.* **59**, 47 (2013).
- [56] C. Greskovich, S. Duclos: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 69 (1997).
- [57] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V. V. Nagarkar, S. V. Tipnis, S. R. Miller: *Nucl. Instrum. Meth. A* **488**, 579 (2002).
- [58] E. Zych, C. Brecher, A. J. Wojtowicz, H. Lingertat: *J. Lumin.* **75**, 193 (1997).
- [59] E. Mihoková, M. Nikl, J. A. Mareš, A. Beitlerová, A. Vedda, K. Nejezchleb, K. Blažek, C. D'Ambrosio: *J. Lumin.* **126**, 77 (2007).
- [60] M. Nikl, J. A. Mares, N. Solovieva, H. Li, X. Liu, L. Huang, I. Fontana, M. Fasoli, A. Vedda, C. D'Ambrosio: *J. Appl. Phys.* **101**, 033515 (2007).
- [61] Y. Shi, M. Nikl, X. Feng, J. A. Mares, Y. Shen, A. Beitlerová, R. Kucerkova, Y. Pan, Q. Liu: *J. Appl. Phys.* **109**, 013522 (2011).
- [62] S. Jiang, J. Chen, Y. Long, T. Lu: *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 3894 (2012).
- [63] Y. Shen, Y. Shi, X. Feng, Y. Pan, J. Li, Y. Zeng, M. Nikl, A. Krasnikov, A. Vedda, F. Moretti: *J. Am. Cer. Soc.* **95**, 2132 (2012).
- [64] T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Kamada, D. Totsuka, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Futami, S. Yanagida, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Yoshikawa, M. Nikl: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59**, 2146 (2012).
- [65] S. Liu, X. Feng, Z. Zhou, M. Nikl, Y. Shi, Y. Pan: *Phys. Status Solidi-R* (2013). DOI 10.1002/pssr.201308199
- [66] C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans, G. Ledoux, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, D. Perrodin, A. Petrosyan, K. L. Ovanesyan: *J. Appl. Phys.* **108**, 013510 (2010).
- [67] J. A. Mares, M. Nikl, A. Beitlerová, P. Horodysky, K. Blazek, K. Bartos, C. D'Ambrosio: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59**, 2120 (2012).
- [68] N. J. Cherepy, S. A. Payne, B. W. Sturm, S. P. O'Neal, Z. M. Seeley, O. B. Drury, L. K. Haselhorst, B. L. Rupert, R. D. Sanner, P. A. Thelin, S. E. Fisher, R. Hawrami, K. S. Shah, A. Burger, J. O. Ramey, L. A. Boather: *Proc. SPIE* **8142**, 81420W (2011).
- [69] T. Yanagida, Y. Fujimoto, S. Kurosawa, K. Watanabe, H. Yagi, T. Yanagitani, V. Jary, Y. Futami, Y. Yokota, A. Yoshikawa, A. Uritani, T. Iguchi, M. Nikl: *Appl. Phys. Express* **4**, 126402 (2011).
- [70] D. J. Singh: *Phys. Rev. B* **82**, 155145 (2010).
- [71] E. V. Van Loef, Y. Wang, S. R. Miller, C. Brecher, W. H. Rhodes, G. Baldoni, S. Topping, H. Lingertat, V. K. Sarin, K. S. Shah: *Opt. Mater.* **33**, 84 (2010).
- [72] D. J. Wisniewski, L. A. Boatner, J. S. Neal, G. E. Jellison, J. O. Ramey, A. North, M. Wisniewska, A. Lempicki, C. Brecher, J. Glodo: *Proc SPIE* **6706**, 670619 (2007).
- [73] Y. Wang, W. H. Rhodes, G. Baldoni, E. V. Van Loef, J. Glodo, C. Brecher, L. Nguyen, K. S. Shah: *Proc SPIE* **7393**, 73930H (2009).
- [74] S. Kh. Batygov, L. S. Bolyasnikova, V. A. Demidenko, E. M. Garibin, M. E. Doroshenko, K. V. Dukel'skii, A. A. Luginina, I. A. Mironov, V. V. Osiko, P. P. Fedorov: *Dokl. Phys.* **53**, 485 (2008).
- [75] P. Samuel, H. Ishizawa, Y. Ezura, K. Ueda, S. M. Babu: *Opt. Mater.* **33**, 735 (2011).
- [76] V. V. Nagarkar, S. R. Miller, V. Gelfandbein, U. Shirwadkar, V. Gaysinskiy: *Nucl. Instrum. Meth. A* **652**, 271 (2011).
- [77] P. Yang, F. P. Doty, M. A. Rodriguez, M. R. Sanchez, X. Zhou, K. S. Shah: „The Synthesis and Structures of Elpasolite Halide Scintillators“, in: *Nuclear Radiation Detection Materials-2009* (eds. D. L. Perry et al.). Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1164**, Materials Research Society, Warrendale 2010, s. 185.
- [78] M. Nikl, T. Yanagida, H. Yagi, T. Yanagitani, E. Mihokova, A. Yoshikawa: „Optical Ceramics for Fast Scintillator Materials“, in: *Recent Advances in Ceramic Materials Research*. Nova Science Publishers 2013, s. 127.
- [79] A. W. Fuchs: *Image J*, **9** (1960).
- [80] W. C. Rontgen: *Science* **3**, 227 (1896).
- [81] E. V. Van Loef, W. M. Higgins, J. Glodo, C. Brecher, A. Lempicki, V. Venkataramani, W. W. Moses, S. E. Derenzo, K. S. Shah: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **54**, 741 (2007).
- [82] V. Jary, M. Nikl, E. Mihokova, P. Bohacek, B. Trunda, K. Polak, V. Studnicka, V. Mucka: *Radiat. Meas.* **45**, 406 (2010).
- [83] M. Villanueva-Ibanez, C. Le Luyer, S. Parola, O. Marty, J. Mugnier: *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **31**, 277 (2004).
- [84] M. Villanueva-Ibanez, C. Le Luyer, S. Parola, C. Dujardin, J. Mugnier: *Opt. Mater.* **27**, 1541 (2005).
- [85] E. Mihokova, F. Moretti, N. Chiodini, A. Lauria, M. Fasoli, A. Vedda, A. Nale, M. Nikl, P. Boháček: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57**, 1250 (2010).
- [86] V. Čuba, J. Bárta, V. Jary, M. Nikl: „Radiation induced synthesis of oxide compounds“, in: *Radiation synthesis of Materials and Compounds* (eds. B. I. Kharisov, O. V. Kharisova, U. Otiz-Mendez). CRC Press, Boca Raton 2013, s. 81.
- [87] J. Bárta, V. Čuba, M. Pospíšil, V. Jary, M. Nikl: *J. Mater. Chem.* **22**, 16590 (2012).
- [88] Y. M. Ji, D. Y. Jiang, L. S. Qin, J. J. Chen, T. Feng, Y. K. Liao, Y. P. Xu, J. L. Shi: *J. Cryst. Growth* **280**, 93 (2005).
- [89] H. Retot, A. Bessiere, A. Kahn-Harari, B. Viana: *Opt. Mater.* **30**, 1109 (2008).
- [90] S. L. Dole, V. Venkataramani: *US. Patent #5124072*, 1992.
- [91] E. Mihoková, N. Chiodini, M. Fasoli, A. Lauria, F. Moretti, M. Nikl, V. Jary, A. Vedda: *Phys. Rev. B* **82**, 165115 (2010).
- [92] V. Jary, E. Mihokova, M. Nikl, P. Bohacek, A. Lauria, A. Vedda: *Opt. Mater.* **33**, 149 (2010).
- [93] M. Nikl, P. Bohacek, B. Trunda, V. Jary, P. Fabeni, V. Studnicka, R. Kucerkova, A. Beitlerova: *Opt. Mater.* **34**, 433 (2011).
- [94] E. Mihoková, V. Jary, M. Fasoli, A. Lauria, F. Moretti, M. Nikl, A. Vedda: *Chem. Phys. Lett.* **556**, 89 (2013).
- [95] E. Mihoková, V. Jary, L. S. Schulman, M. Nikl: *Phys. Status Solidi-R* **7**, 228 (2013).
- [96] P. Boháček, B. Trunda, A. Beitlerová, J. Drahokoupil, V. Jary, V. Studnička, M. Nikl: *J. Alloy. Compd.* **580**, 468 (2013).
- [97] V. Jary, P. Boháček, E. Mihoková, L. Havlák, B. Trunda, M. Nikl: *Opt. Mat.* **35**, 1019 (2013).
- [98] L. Havlák, V. Jary, M. Nikl, P. Boháček, J. Bárta: *Acta Mater.* **59**, 6219 (2011).
- [99] V. Jary, L. Havlák, J. Bárta, M. Nikl: *Phys. Stat. Solidi R* **6**, 95 (2012).
- [100] V. Jary, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Nikl: *Opt. Mater.* **35**, 1226 (2013).
- [101] V. Jary, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Nikl: *Chem. Phys. Lett.* **574**, 61 (2013).
- [102] V. Jary, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, M. Nikl: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* (July 2013). DOI: 10.1109/TNS.2013.2277606
- [103] V. Jary, L. Havlák, J. Bárta, E. Mihoková, P. Průša, M. Nikl: „Optical properties of Ce³⁺-doped KLuS₂ phosphor“, přijato k publikaci v *J. Lumin* (listopad 2013).
- [104] V. Jary: *Rychlé luminiscenční fosfory na bázi Pb a Ce dopovaného SrHfO₃ a ternárních sulfidů*. Diplomová práce, FJFI ČVUT v Praze, Praha 2010.
- [105] J. DeBord: *Radiation Detection materials Markets* 2011. NanoMarkets, LC, Glen Allen, VA, USA. (Obchodní zpráva, viz www.nanomarkets.net)

