

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Aplikovaná fyzika

Disertační práce

**Aplikace práškových scintilačních
materiálů v Mössbauerově spektroskopii**

Mgr. Jan Kočiščák



Školitel: doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Petr Novák, Ph.D.

Březen 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Mgr. Víta Procházky, Ph.D. a že jsem užil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci

Podpis autora:

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. Vitu Procházkovi, Ph.D., za cenné rady a příkladné vedení, a prakticky nekončící řetězec konzultací v průběhu vytváření této práce. Nemalý dík patří také Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. za četné konzultace, rady a řešení v experimentální části práce.

Dále také děkuji své rodině za vytvoření vhodných podmínek v průběhu celého studia, především své ženě Magdaleně.

Přehled publikační činnosti

- [I] J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, "Utilization of YAP:Ce powder scintillator for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 186 (2021). **Příloha A.**

- [II] J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, H. Chmelíčková, „Properties of focusing polycapillary utilized in ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy“, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 192 (2022). **Příloha B.**

- [III] J. Kočišćák, P. Novák, A. Stejskal, J. Kopp, V. Procházka, "High time and energy resolution semi-transparent scintillation detectors for application in γ optics and Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 206 (2023). **Příloha C.**

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora

Název práce

Typ práce

Pracoviště

Vedoucí práce

Rok obhajoby práce

Abstrakt

Mgr. Jan Kočišćák

Aplikace práškových scintilačních materiálů v
Mössbauerově spektroskopii

Disertační

Společná laboratoř optiky UP a FZÚ AV ČR

doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.

2023

Práce se zabývá aplikací práškových scintilačních materiálů k detekci záření v Mössbauerově spektroskopii. V práci je představen postup přípravy scintilačních krystalů z práškových scintilačních materiálů YAP:Ce a CeBr₃ a jejich charakterizace. Vlastnosti práškových scintilátorů umožňují vytvářet tenké flexibilní scintilátory vhodné k detekci fotonů nesoucích spektroskopickou informaci. Tyto scintilátory byly využity ke konstrukci semi-transparentních detektorů pro charakterizaci svazku záření v energetické a časové doméně, kdy část záření je detekována a část prochází skrz. Tyto detektory je možné využít nejen v Mössbauerově spektroskopii, ale tvoří také důležitý nástroj v experimentech s manipulací záření γ a dalších oblastech jaderné kvantové optiky využívající Mössbauerův jev.

Klíčová slova

Mössbauerova spektroskopie, Rezonanční
Mössbauerova spektroskopie, rezonanční
detektor, YAP:Ce, CeBr₃, scintilační prášek,
manipulace záření γ , jaderná kvantová optika

111 (včetně příloh)

Počet stran

Počet příloh

Jazyk

3

Český

Bibliographical identification

| | |
|--------------------------|--|
| Author | Mgr. Jan Kočišćák |
| Title | Application of scintillation powders in Mössbauer spectroscopy |
| Type of thesis | Doctoral thesis |
| Department | Joint Laboratory of Optics Palacký University in Olomouc and Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences |
| Supervisor | doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D. |
| The year of presentation | 2023 |
| Abstract | The thesis deals with the application of powder scintillation materials in Mössbauer spectroscopy. The work introduces a procedure for preparing scintillation crystals from powder scintillation materials YAP:Ce and CeBr ₃ and their characterization. The properties of powder scintillators enable the creation of thin flexible scintillators suitable for detecting photons carrying spectroscopic information. These scintillators were used to develop semi-transparent detectors for characterizing radiation beam in the energy and time domains, where a part of the radiation beam is detected and a part passes through. These detectors can be applied not only in Mössbauer spectroscopy but also serve as an important tool in experiments with manipulation of γ radiation and other areas of nuclear quantum optics utilizing the Mössbauer effect. |
| Keywords | Mössbauer spectroscopy, resonant Mössbauer spectroscopy, resonant detector, YAP:Ce, CeBr ₃ , scintillation powder, manipulation with γ radiation, nuclear quantum optics |
| Number of pages | 111 (including appendices) |
| Number of appendices: | 3 |
| Language | Czech |

Obsah

| | |
|---|----|
| ÚVOD | 8 |
| 1. <i>Mössbauerova spektroskopie</i> | 10 |
| 1.1. <i>Mössbauerův jev</i> | 10 |
| 1.2. <i>Zdroje bezodrazových fotonů v Mössbauerově spektroskopii</i> | 11 |
| 1.3. <i>Detektory využívané v Mössbauerově spektroskopii</i> | 12 |
| 1.4. <i>Experimentální pozorování Mössbauerova jevu</i> | 15 |
| 1.5. <i>Rezonanční Mössbauerova spektroskopie</i> | 18 |
| 2. <i>Scintilační materiály</i> | 22 |
| 2.1. <i>Mechanismy scintilace</i> | 22 |
| 2.2. <i>Historie vývoje scintilačních materiálů</i> | 23 |
| 2.3. <i>Přehled používaných scintilačních materiálů</i> | 24 |
| 2.4. <i>Obecné charakteristiky scintilačních materiálů</i> | 25 |
| 2.5. <i>Scintilační materiály využívané v Mössbauerově spektroskopii</i> | 32 |
| 3. <i>Amplitudové spektrum ⁵⁷Co měřené scintilačním detektorem</i> | 34 |
| 3.1. <i>Identifikace parazitních příspěvků v detektoru</i> | 35 |
| 3.2. <i>Určení počtu detekovaných fotonů z amplitudového spektra</i> | 37 |
| 3.3. <i>Výběr vhodného čítacího okna pro měření Mössbauerova jevu</i> | 38 |
| 3.4. <i>Eliminace detekce charakteristického záření okolí</i> | 38 |
| 4. <i>Práškový scintilační materiál YAP:Ce</i> | 42 |
| 4.1. <i>Příprava scintilátoru z práškového materiálu</i> | 42 |
| 4.2. <i>Charakterizace práškových scintilátorů</i> | 44 |
| 4.3. <i>Scintilační prášek s epoxidovou pryskyřicí</i> | 47 |
| 4.4. <i>Aplikace práškových scintilátorů v Mössbauerově spektroskopii</i> | 50 |
| 5. <i>Neobvyklé geometrie scintilačních detektorů</i> | 53 |
| 5.1. <i>Scintilační detektor s prodlouženou optickou dráhou</i> | 53 |
| 5.2. <i>Semi-transparentní scintilační detektor</i> | 55 |
| 6. <i>Práškový scintilační materiál CeBr₃</i> | 60 |
| 6.1. <i>Příprava scintilátoru z práškového materiálu</i> | 61 |
| 6.2. <i>Amplitudová spektra scintilátorů CEBr</i> | 62 |
| 6.3. <i>Srovnání amplitudových spekter scintilátorů CEBr, YAP a NAITL</i> | 64 |
| 6.4. <i>Aplikace scintilátorů CEBr v Mössbauerově spektroskopii</i> | 66 |
| 6.5. <i>Ochrana scintilátoru CEBr proti vzdušné vlhkosti</i> | 68 |
| 6.6. <i>Dusíkem proplachovaný kryt detektoru</i> | 69 |
| 7. <i>Semi-transparentní rezonanční detektor</i> | 72 |
| 7.1. <i>Charakterizace semi-transparentního rezonančního detektoru</i> | 73 |
| 7.2. <i>Transparence SRD a měření MS-spekter</i> | 75 |
| 7.3. <i>Rezonanční transmisní Mössbauerova spektroskopie</i> | 77 |
| ZÁVĚR | 80 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 82 |
| SEZNAM PŘÍLOH | 88 |

Úvod

Mössbauerova spektroskopie je experimentální technika založená na jevu tzv. bezodrazové absorpce a emise záření γ . Tato technika patří k užitečným analytickým metodám v oblastech materiálového výzkumu, geologie, lékařství a mnoha dalších. Důležitým aspektem experimentů Mössbauerovy spektroskopie je detekce záření. Předkládaná disertační práce se zabývá detekcí radioaktivního záření v Mössbauerově spektroskopii pomocí práškových scintilačních materiálů YAP:Ce a CeBr₃, které dosud v této spektroskopii nebyly využity.

K detekci záření v Mössbauerově spektroskopii se používají především monokrystalické scintilátory NaI:Tl a YAP:Ce, nebo plynové proporcionální detektory. Přesto existuje oblast Mössbauerovy spektroskopie, kde lze využít mírně odlišné vlastnosti práškových scintilačních materiálů a rozšířit tak aplikační potenciál Mössbauerovy spektroskopie. Cílem práce je charakterizovat práškové scintilační materiály, prozkoumat jejich scintilační vlastnosti a získané poznatky využít k rozšíření možností detekčních sestav jak v oblasti Mössbauerovy spektroskopie, tak v oblasti jaderné kvantové optiky využívající Mössbauerova jevu.

Práce se nejprve zabývá teoretickým rozborem Mössbauerova jevu, možnostmi jeho experimentálního pozorování a speciálním případem tzv. rezonanční Mössbauerovou spektroskopií. Dále se práce věnuje problematice scintilačních materiálů, a zmíněna je také historie vývoje scintilačních materiálů až po materiály využívané v současnosti. Diskutovány jsou především vlastnosti důležité z hlediska jejich využitelnosti. Teoretická část práce končí problematikou detekce záření v Mössbauerově spektroskopii na izotopu ⁵⁷Fe s využitím radioaktivního zářiče ⁵⁷Co.

Experimentální část práce je rozdělena do čtyř částí. První část je věnována práškovému scintilačnímu materiálu YAP:Ce, způsobu přípravy scintilačních krystalů a jejich charakterizaci.

Ve druhé části jsou využity vhodné vlastnosti těchto práškových scintilátorů, především flexibilita a možnost přípravy tenkých scintilátorů, pro konstrukci semi-transparentního detektoru. Díky tomuto detektoru je možné charakterizovat svazek záření v časové doméně, přičemž část svazku detektorem prochází. Částečná transparentnost detektoru je důležitou vlastností pro aplikace v oblasti jaderné kvantové optiky, například pro studium kvantového provázání.

Třetí část experimentální práce se zabývá práškovým scintilačním materiálem CeBr_3 . Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie se jedná o potenciálně perspektivní materiál díky vysoké světelné výtěžnosti, dobrému energetickému rozlišení a velmi krátké době trvání scintilace. Dále se tato část práce věnuje srovnání scintilačních materiálů CeBr_3 , NaI:Tl a YAP:Ce z hlediska Mössbauerovy spektroskopie. Nevýhodou scintilačního materiálu CeBr_3 je jeho vysoká hygroskopicitá, kvůli které musí být tento materiál uchovávan v inertní atmosféře. V rámci práce je představen dusíkem proplachovaný obal detektoru, který umožňuje po omezenou dobu využít scintilátor CeBr_3 i mimo inertní atmosféru.

Závěrečná část práce se věnuje vývoji semi-transparentního rezonančního detektoru. Jedná se o vysoce energeticky selektivní, částečně transparentní detektor využívající Mössbauerův jev k charakterizaci bezodrazových fotonů v energetické doméně. Částečná transparentnost detektoru je důležitá vlastnost pro studium jaderné kvantové optiky, protože umožňuje záření zároveň charakterizovat, a přitom částečně nechat procházet skrz detektor, kde je možné s charakterizovaným zářením dále pracovat.

1. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je velmi cenným zdrojem informací v oblasti materiálového výzkumu a také při studiu interakce záření s hmotou. Vyznačuje se izotopickou selektivitou, extrémně vysokým energetickým rozlišením a vysokou citlivostí na malé změny elektrického a magnetického pole v blízkém okolí jader [1]. Je založena na jevu bezodrazové absorpce a emise fotonů, tzv. Mössbauerově jevu.

1.1. Mössbauerův jev

Při přechodu jádra z excitovaného stavu E_1 do základního stavu E_0 dojde k emisi fotonu o energii E_γ . Při emisi fotonu s sebou odnáší foton o hybnost $P_\gamma = E_\gamma/c$. Ze zákona zachování hybnosti vyplývá, že změnu hybnosti jádra po interakci s fotonem lze vyjádřit vztahem:

$$mv = \frac{E_\gamma}{c}, \quad (1)$$

kde m je hmotnost jádra atomu, v rychlost jádra atomu a c rychlost světla ve vakuu. Jádro tedy získává hybnost stejné velikosti, ale opačného směru, než je hybnost emitovaného fotonu. Při emisi jádro atomu získá energii zpětného rázu E_r , kterou lze vyjádřit jako:

$$E_r = \frac{mv^2}{2} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}. \quad (2)$$

Energie emitovaného fotonu je nižší o energii zpětného rázu E_r , je možné ji vyjádřit vztahem:

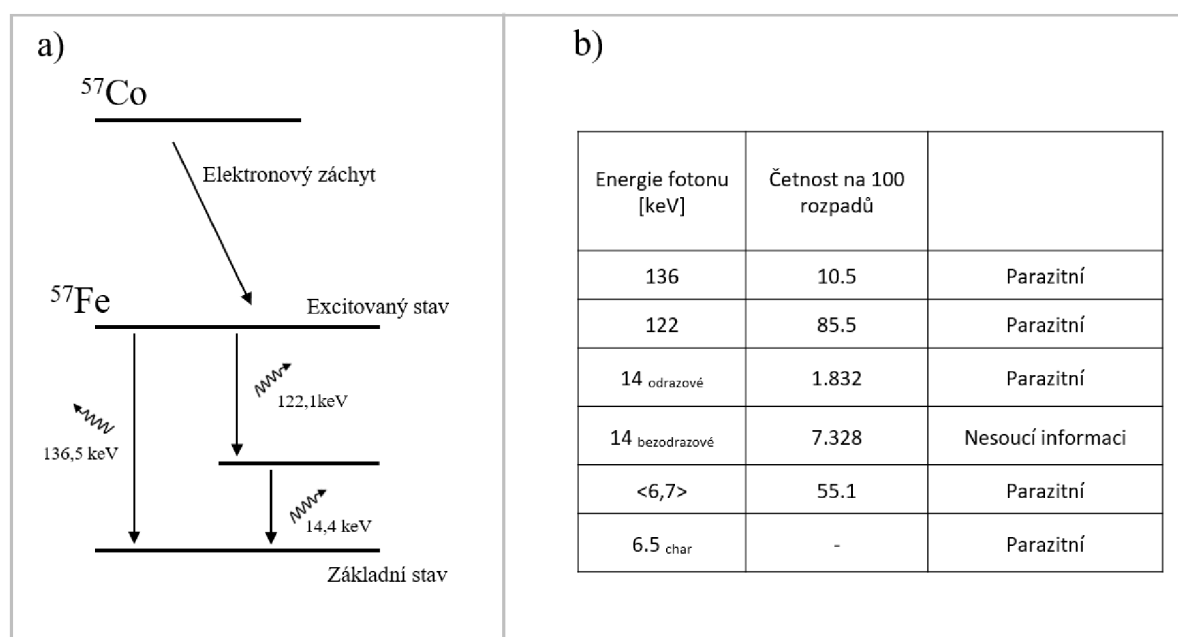
$$E_\gamma = E_1 - E_0 - E_r. \quad (3)$$

Jestliže je jádro, interagující s fotonem, součástí většího systému, pak ve vztahu (2) je m hmotnost celého systému. Pro jádro, které je vázáno v krystalické mřížce, pak m ve vztahu (2) odpovídá hmotnosti celého krystalu. E_r se v tomto případě limitně blíží nule, a jedná se o tzv. bezodrazovou emisi záření. Šířka spektrální čáry bezodrazových přechodů je určena pouze samotnými vlastnostmi jaderného přechodu, šířka je obvykle v řádu 10^{-8} eV. Typická energie jaderných přechodů je 10-100 keV, což znamená relativní rozlišovací schopnost měření 10^{-12} .

1.2. Zdroje bezodrazových fotonů v Mössbauerově spektroskopii

Pro pozorování Mössbauerova jevu se jako zdroje bezodrazových fotonů využívají radioaktivní zářiče. Požadavky na tyto zářiče jsou vysoká pravděpodobnost přechodu bez zpětného rázu a zároveň úzká spektrální čára. Tato spektrální čára zářiče navíc musí být nerozštěpená a zároveň posun této spektrální čáry musí být co nejméně závislý na teplotě. Tyto požadavky nejlépe splňují látky s kubickou symetrií krystalické mříže, například rhodium, chrom, měď nebo paladium.

Nejčastěji používaným izotopem v Mössbauerově spektroskopii je ^{57}Fe , kde se využívá přechodu z excitovaného stavu o energii 14,4 keV do základního stavu. Železo v excitovaném stavu vzniká při radioaktivní přeměně ^{57}Co . Tento izotop s poločasem rozpadu 271 dní přechází elektronovým záchytem na izotop ^{57}Fe v excitovaném stavu. Rozpadové schéma ^{57}Co je znázorněno na obrázku 1a), zobrazeny jsou pouze přechody s energií nižší než 136,5 keV, přechody s vyššími energiemi mají velmi nízkou pravděpodobnost výskytu.



Obrázek 1a): Rozpadové schéma ^{57}Co , b) Tabulka pravděpodobnosti emise záření na 100 rozpadů jádra ^{57}Co .

K přechodu do základního stavu může dojít dvěma způsoby:

- Přímým přechodem z excitovaného stavu do základního stavu společně s emisí fotonu o energii 136,5 keV.

- Přechodem z excitovaného stavu do nejnižšího excitovaného stavu o energii 14,4 keV společně s emisí fotonu o energii 122,1 keV. *

Pouze přechod z nejnižšího excitovaného stavu do základního stavu je využitelný pro pozorování Mössbauerova jevu. Na obrázku 1b) je znázorněna pravděpodobnost emise záření na 100 rozpadů jádra ^{57}Co včetně popisu, zda se jedná z hlediska Mössbauerovy spektroskopie o fotony nesoucí spektroskopickou informaci (tzv. užitečné fotony), nebo zda se jedná o fotony neobsahující spektroskopickou informaci (tzv. parazitní fotony). V této práci byl využíván zářič ^{57}Co v rhodiové matici, jehož bezodrazový faktor je 0,8, tento faktor je v obrázku 1b) zohledněn. Dále je také uvedeno charakteristické rentgenové záření železa o energii 6,5 keV, které každý měřený vzorek emituje do okolí. Jeho intenzita se liší s ohledem na řadu faktorů, proto není v tabulce vyčíslen.

I bez započtení příspěvku charakteristického záření vzorku je poměr ze zářiče emitovaných užitečných fotonů a parazitních fotonů přibližně 1:20 ve prospěch parazitních fotonů. Proto je v některých aplikacích využívajících zářič ^{57}Co užitečné zaměřovat se nejen na detekci užitečných fotonů, ale také na eliminaci detekce parazitních fotonů. Z toho důvodu je důležité věnovat pozornost výběru detektoru záření. Problematika identifikace parazitních a užitečných fotonů emitovaných zářičem ^{57}Co detekovaných scintilačním detektorem je diskutována v kapitole 3.1.

1.3. Detektory využívané v Mössbauerově spektroskopii

Obecně lze pozorovat Mössbauerův jev v rozsahu energií od 6 keV (izotop ^{181}Ta) do 300 keV (izotop ^{239}Pu). K detekci záření v tomto energetickém rozsahu se využívají plynové, polovodičové a scintilační detektory. Speciálním případem jsou tzv. rezonanční detektory, které využívají pro detekci Mössbauerův jev. Princip a využití rezonančních detektorů je popsán v kapitole 1.5.

1.3.1 Plynové (proporcionální) detektory

Plynový detektor se skládá obvykle z válcové nebo toroidní nádoby, která tvoří katodu a tenkého kovového drátku, který tvoří anodu. Nádoba je naplněna plynem, který slouží jako detekční médium, typicky se jedná o argon, xenon nebo krypton či jejich směsi. Fotony,

* V práci bude dále pro přehlednost energie fotonů zaokrouhlena na celá čísla, např. 14 keV.

prolétající detektorem, vytvářejí elektrony (tzv. fotoelektrony) z molekul plynu a katody. Tyto elektrony jsou urychlovány vlivem elektrického pole mezi katodou a anodou, čímž vyvolají ionizaci plynu. Energie primárního fotonu je pak úměrná proudovému impulzu v obvodu, který je tvořen elektrodami detektoru a zdrojem vysokého napětí. To je přivedeno na elektrody detektoru. [2]

Plynové detektory jsou v Mössbauerově spektroskopii velmi často využívány pro jejich dobré energetické rozlišení, a také protože jejich funkce není ovlivněna magnetickým polem. To je důležité například pro měření Mössbauerovských spekter v silném externím magnetickém poli, kde musí být detektor umístěn v magnetickém poli. Jedinečnou výhodou plynových detektorů je možnost měřit spektrum konverzních elektronů v případě, že je měřený vzorek přímo vložen do plynového detektoru. Nevýhodou plynových detektorů je jejich teplotní nestabilita, v případě plynem proplachovaných detektorů pak nutnost plynového hospodářství. Jednou z nevýhod plynových detektorů je jejich nedostatečná účinnost, především pak v případě detekce 14 keV fotonů. Další nevýhodou je, že celý proces detekce pomocí plynového detektoru je relativně pomalý (řádově ms), což může být problém při měření s vysoce aktivními zářiči.

1.3.2 Polovodičové detektory

Detekce záření polovodičovými detektory je založena na tvorbě záporných elektronů a kladných děr v P-N přechodu vlivem procházejícího γ záření. Tyto elektrony a díry jsou v případě aplikace elektrického napětí strhávány k příslušné elektrodě, čímž dochází k tvorbě napěťového impulzu. Ten je následně zesílen zesilovačem a dále zpracováván. V Mössbauerově spektroskopii se využívá lithium-germaniových a lithium-křemíkových detektorů [3], nebo také křemíkových driftových detektorů [4]. Výhodou polovodičových detektorů obecně je jejich vysoké energetické rozlišení, krátká doba trvání impulzu (řádově desítky ns), a také možnost použití v magnetickém poli. Detekční účinnost polovodičových detektorů pro energie 14 keV se pohybuje okolo 70 % [5]. Zásadní nevýhoda polovodičových detektorů je jejich vysoká pořizovací cena a zpravidla i nutnost chlazení.

1.3.3 Scintilační detektory

Scintilační detektory využívají k detekci záření scintilační materiály. Jedná se o materiály, které jsou schopny převádět γ záření na optické záblesky. Tyto viditelné záblesky jsou detekovány fotokatodou, fotonásobičem zesíleny a převedeny na elektrický signál.

Mechanismy scintilace, scintilační vlastnosti materiálů a příklady používaných scintilačních materiálů jsou uvedeny v kapitole 2.

Výhodou scintilačních detektorů je jejich vysoká detekční účinnost γ záření, kdy vhodnou volbou scintilačního materiálu a jeho tloušťky lze dosáhnout téměř 100% účinnosti detekce pro příslušnou energii záření. Výhodou oproti plynovým detektorům je kratší doba trvání scintilačního pulzu, která závisí na použitém scintilačním materiálu, obvykle se pohybuje od desítek po stovky nanosekund. Takto krátké pulzy jsou výhodné nejen při měření Mössbauerovských spekter s velmi aktivním zářičem, ale také při charakterizaci svazku záření, viz kapitola 5.2. Dále také při rezonanční detekci bezodrazových fotonů a pro využití v oblasti jaderné kvantové optiky, viz kapitola 7. Další výhodou scintilačních detektorů je jejich relativně nízká pořizovací cena.

Nevýhodou scintilačních detektorů je jejich citlivost na externí magnetické pole. Odstranění této nevýhody je diskutováno v kapitole 5.1. Další nevýhodou je, že oproti plynovým a polovodičovým detektorům je energetická rozlišovací schopnost scintilačních detektorů nižší.

1.3.4 Detekční účinnost detektoru

Účinnost detektoru je definována pomocí rovnice

$$\eta = \frac{A}{A_0}, \quad (4)$$

kde A je počet fotonů detekovaných detektorem a A_0 je počet fotonů dopadajících do aktivní plochy detektoru. A_0 je vypočtena podle vztahu

$$A_0 = A_{t=0} P e^{\frac{-\ln 2}{\tau_z} t} U \frac{R^2}{4d^2}, \quad (5)$$

kde $A_{t=0}$ je výrobcem udávaná aktivita v době výroby zářiče, τ_z je poločas rozpadu použitého izotopu, t je časový interval mezi výrobou zářičem a měřením, P vyjadřuje korekci na rozpadové schéma zářiče, R je poloměr detektoru, d vzdálenost detektoru a zářiče a U vyjadřuje koeficient útlumu záření v prostředí, ve kterém se záření (fotony) šíří (nejčastěji vzduch). Tento útlum je možné vyjádřit jako:

$$U = e^{-\left(\frac{\mu_m}{\rho}\right)x\rho}, \quad (6)$$

kde μ_m je hmotnostní absorpční koeficient, x tloušťka materiálu a ρ jeho hustota.

Parametrem, který vnáší do vztahu (5) největší nejistotu, je aktivita zářiče $A_{t=0}$, kterou výrobce udává v dokumentaci k zářiči, přičemž často je udávána nejistota aktivity $\pm 10\%$. Navíc zářič samotný má nenulovou tloušťku, a proto především pro nižší energie (např. 6 keV) je zásadní efekt samoabsorpce záření. Z dokumentace výrobce není jasné, jak tlustá je aktivní vrstva zářiče ani to, zda je vrstva homogenní. Proto je obtížné určit koeficient, který by tento efekt korigoval. Bez zahrnutí tohoto koeficientu do výpočtu bude účinnost vycházet pro energie 6 keV nižší, než ve skutečnosti je. Problematika experimentálního určení veličiny A je popsána v kapitole 3.2.

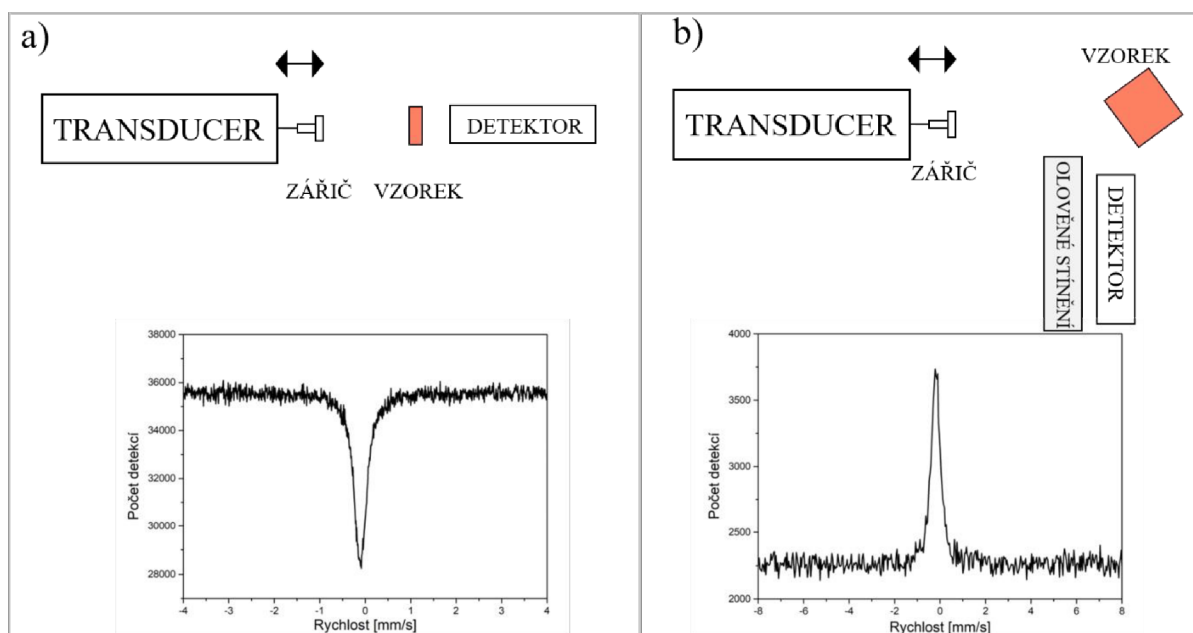
1.4. Experimentální pozorování Mössbauerova jevu

K experimentálnímu pozorování Mössbauerova jevu se využívá Dopplerovské modulace energie γ záření, jíž docílíme různou rychlostí mezi emitujícím zářičem a absorbujícím vzorkem. Dopplerovskou modulaci zajišťuje pohybové zařízení, tzv. transducer. Foton, který byl emitován v okamžiku, kdy se zářič pohybuje rychlostí v_D vzhledem ke vzorku, má vlivem Dopplerova efektu jinou energii než foton, který je emitovaný ve chvíli, kdy jsou vůči sobě zářič a vzorek v klidu. Posun ΔE spektrální čáry E_p lze vyjádřit dle vztahu:

$$\Delta E = E_p \frac{v_D}{c} \cos \alpha, \quad (7)$$

kde α je úhel mezi směrem rychlosti pohybu zářiče a směrem šíření fotonu.

Z hlediska geometrického uspořádání měřicí sestavy existují dvě základní experimentální uspořádání, kterými je možné pozorovat Mössbauerův jev. Prvním je transmisní uspořádání, viz obrázek 2a) nahoře, druhým je uspořádání ve zpětném rozptylu, znázorněné na obrázku 2b) nahoře.



Obrázek 2: Základní uspořádání Mössbauerova spektrometru včetně příkladu Mössbauerova spektra a) v transmisní geometrii, b) v geometrii zpětného rozptylu

Výsledkem měření je tzv. Mössbauerovo spektrum (zkráceně MS-spektrum). Jedná se o počet detekovaných fotonů v závislosti na relativní rychlosti mezi emitujícím zářičem a absorbujícím vzorkem. Na obrázku 2a) dole můžeme vidět typické MS-spektrum v transmisní geometrii, v tomto případě se jedná o vzorek $K_2MgFe(CN)_6$. Rychlost zářiče vůči vzorku se pohybuje v jednotkách mm/s. Na ose X ovšem není přímo relativní rychlost zářiče a absorbéru, protože MS-spektrum ovlivňují nejen vlastnosti vzorku, ale také vlastnosti použitého zářiče. Například při měření vzorku $K_2MgFe(CN)_6$ se zářičem ^{57}Co v rhodiové matici [6] bude rezonance dosaženo při vzájemném vzdalování zářiče a absorbéru rychlostí 0,18 mm/s, zatímco při použití zářiče v chromové matici bude dosaženo rezonance při vzájemném přibližování zářiče a absorbéru rychlosti 0,05 mm/s [7]. Z tohoto důvodu se rychlostní osa kalibruje vůči standardu, kterým bývá většinou α -Fe, pro nízké rozsahy rychlostí pak nitroprusid sodný (pentakyanonitrosylželezitan sodný, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$). Všechna MS-spektra uvedená v této práci jsou kalibrována vůči standardu α -Fe, všechna byla měřena s použitím zářiče ^{57}Co v rhodiové matici. Proto, je-li ve spektru na ose X zobrazena hodnota 0 mm/s, ve skutečnosti je tento bod měřen v okamžiku, kdy se zářič vzdaluje od vzorku rychlostí 0,09 mm/s, protože tzv. izomerní posun [1] zářiče ^{57}Co vůči kalibračnímu standardu je +0,09 mm/s. Měřicí rozsah byl v případě transmisního uspořádání od -4 do 4 mm/s. Detektor záření je v tomto případě nastaven tak, aby detektoval především fotony

o energií 14 keV. Lze pozorovat, že při relativní rychlosti zářiče a vzorku 0,18 mm/s (ve spektru na kalibrované ose X bod $-0,09$ mm/s) je detekováno méně fotonů o energii 14 keV, než při ostatních relativních rychlostech. Tento pokles v detekci fotonů, tzv. absorpční pík, je způsoben rezonanční absorpcí jádra ^{57}Fe ve vzorku, protože v případě vzorku $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ je dosaženo překrytí emisní čáry zářiče a absorpční čáry právě při relativní rychlosti 0,18 mm/s. Při splnění podmínky rezonanční absorpce tedy vzorek jaderně absorbuje fotony o energii 14 keV, které následně emituje do libovolného směru. Pravděpodobnost detekce jaderně emitovaného fotonu do směru detektoru je vzhledem k typické vzdálenosti vzorku a detektoru zanedbatelná. Proto lze při splnění podmínky jaderné absorpce pozorovat absorpční pík v transmisním spektru. Detekovaný signál při rychlostech, kdy nedochází k rezonanční absorpci označujeme jako baseline B . Při správně nastaveném spektrometru by tento signál měl být konstantní v celém rozsahu rychlostí, kde nedochází k jaderné absorpci. Poměr signálu k šumu (SNR, signal-to-noise ratio) v MS-spektru lze vyjádřit pomocí vztahu:

$$\text{SNR} = \frac{B-S}{\sqrt{B}}, \quad (8)$$

kde S reprezentuje při měření v transmisní geometrii minimum absorpčního píku, při měření v geometrii zpětného rozptylu reprezentuje S maximum emisního píku.

Transmisní uspořádání umožňuje efektivní měření tenkých vzorků, s tloušťkou zhruba do 50 μm . Tlustšími vzorky již záření téměř neprochází.

Na obrázku 2b) dole je zobrazeno typické MS-spektrum v geometrii zpětného rozptylu. Měřicí rozsah byl v případě uspořádání zpětného rozptylu od -8 do 8 mm/s. Pro názornost byl použit stejný vzorek $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ jako v předchozím případě. Princip měření je shodný s transmisní geometrií. Modulace energie probíhá stejně jako v případě transmisní geometrie. Ve spektru lze při dosažení podmínky rezonance pozorovat nárůst detekovaného signálu, tzv. emisní pík. V případě geometrie zpětného rozptylu jsou detekovány fotony nebo elektrony, které jsou produktem jaderné absorpce záření a následné deexcitace. Spektroskopickou informaci mohou nést ze vzorku emitované fotony o energii 14 keV, stejně jako v případě transmisní geometrie, nebo také ze vzorku emitované konverzní fotony o energii 6 keV, konverzní elektrony o energii 7 keV, a nebo Augerovy elektrony o energii 5 keV. Měření v geometrii zpětného rozptylu je výhodné při měření tlustých vzorků, informace o vzorku však pochází pouze z povrchu vzorku, a to z hloubky maximálně desítek mikrometrů v případě detekce fotonů o energii 14 keV. V případě detekce elektronů lze získávat informaci z hloubky desítek až stovek nanometrů.

1.5. Rezonanční Mössbauerova spektroskopie

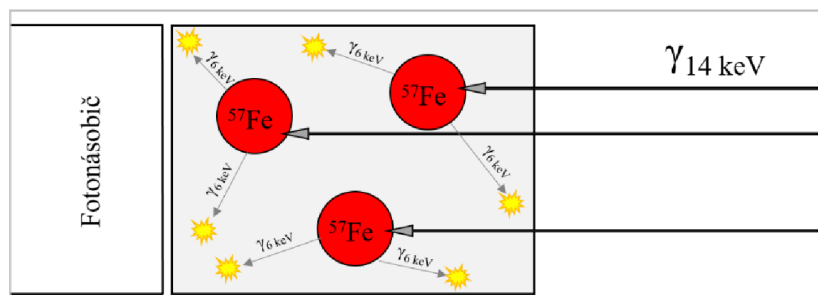
V rezonanční Mössbauerově spektroskopii je k detekci využíván rezonanční detektor. Jedná se o detektor, jehož detekční účinnost má velmi úzké, ostré maximum pro určitou hodnotu energie E_R , pro všechny ostatní energie $E \neq E_R$ je účinnost detekce prakticky nulová. To je zásadní rozdíl oproti běžně používaným proporcionálním nebo scintilačním detektorům. Při měření spektra dochází k Mössbauerově jevu jak v absorbátoru, tak v rezonančním detektoru. Hlavními výhodami rezonanční Mössbauerovy spektroskopie je užší spektrální čára. Při měření v transmisním nebo emisním uspořádání je teoretický limit pro šířku spektrální čáry $2\Gamma_0$, kde Γ_0 je přirozená šířka spektrální čáry při přechodu z excitovaného do základního stavu. Při využití rezonanční Mössbauerovy spektroskopie je teoretický limit šířky emisní čáry $1,46-1,47\Gamma$ [8–10]. Některé zdroje uvádějí, že rezonanční Mössbauerova spektroskopie má vyšší poměr signálu k šumu (SNR) ve spektru při měření vzorků vykazujících nízký Mössbauerovský efekt [11]. Na druhou stranu jiné zdroje uvádějí, že SNR s využitím rezonančního detektoru je nižší oproti sestavám využívající scintilační/proporcionální detektory [12], nicméně zde není jasně zřetelná metodika určení. Nezanedbatelnou výhodou rezonanční Mössbauerovy spektroskopie je možnost přímého určení Lamb-Mössbauerova faktoru [13].

Využití rezonančního detektoru se díky jeho extrémně vysoké energetické selektivitě může uplatňovat nejen v oblasti Mössbauerovy spektroskopie, ale i při studiu kvantového provázání [14,15], manipulace s γ fotony či stimulované emise v oblasti krátkých vlnových délek [16,17].

1.5.1 Princip detekce rezonančním detektorem

Existuje celá řada typů rezonančních detektorů [9,11,18–20], ovšem princip detekce je vždy stejný. Rezonanční detektor obsahuje tzv. konverzní materiál, který je obklopen detekčním médiem (scintilačním materiálem u scintilačního detektoru nebo plynem u proporcionálního detektoru) viz obrázek 3. Konverzní materiál je ideálně materiál s pouze jednou energií jaderného přechodu, co nejvyšším Lamb-Mössbauerovým faktorem a co nejnižší elektronovou absorpcí. Tyto podmínky jsou ovšem velmi často protichůdné. Jako konverzní materiály se používají slitiny FeAl [21], nerezavějící oceli nebo $K_2MgFe(CN)_6$ [22]. V konverzním materiálu dochází k rezonanční absorpci bezodrazových fotonů a následné emisi konverzních elektronů nebo konverzních rentgenových fotonů [23], které jsou následně zaznamenány detekčním materiálem obklopujícím konverzní materiál. Protože je při detekci

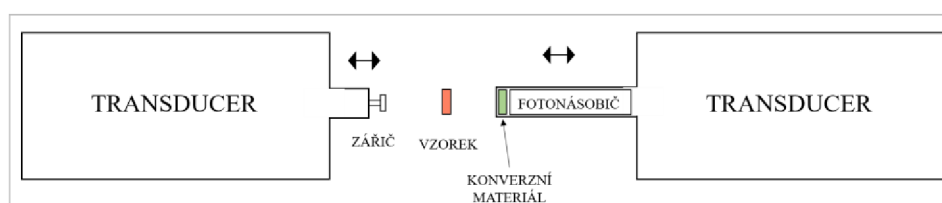
využito rezonanční absorpce, vykazuje rezonanční detektor energetické rozlišení srovnatelné s šířkou spektrální čáry. Pro materiál ^{57}Fe je teoreticky dosažitelné energetické rozlišení $\sim 4,66$ neV.



Obrázek 3: Znárodnění principu detekce γ záření v rezonančním detektoru.

1.5.2 Uspořádání rezonančního spektrometru a MS-spektra

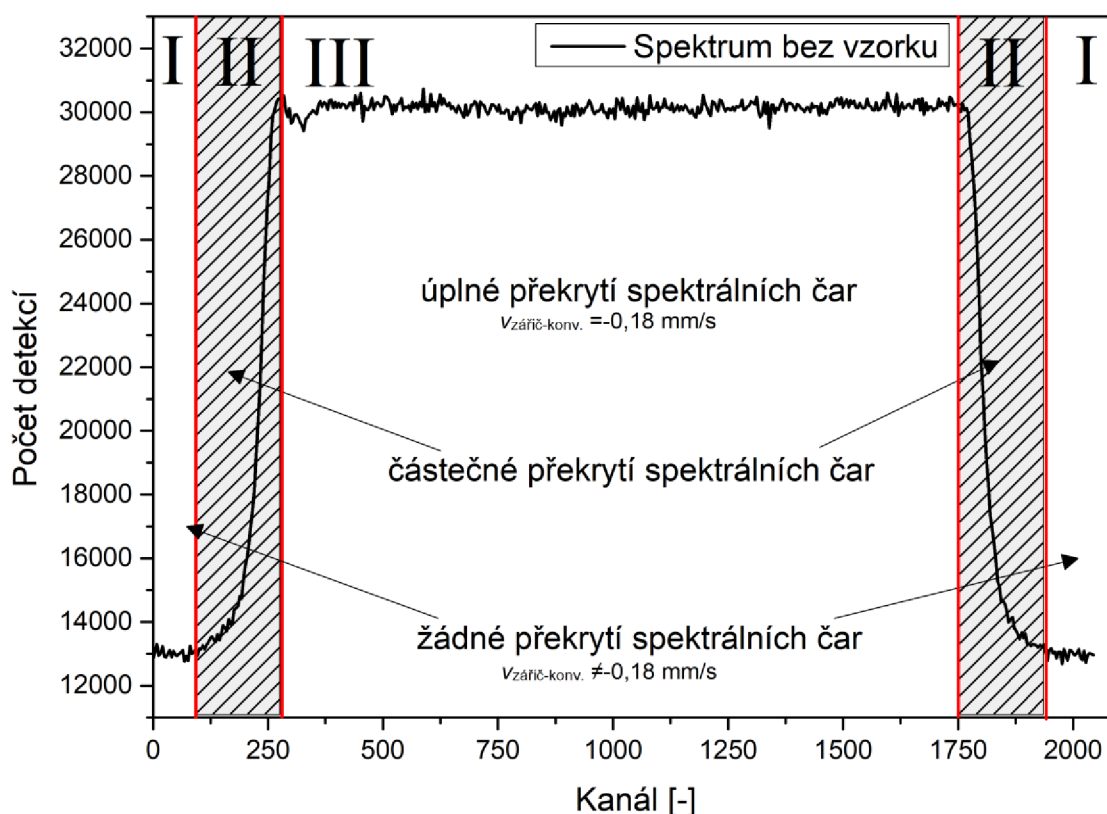
K rezonanční detekci rezonančním detektorem dochází pouze v případě překryvu emisní čáry zářiče a absorpční čáry konverzního materiálu. Dnes nejčastěji používaným konverzním materiálem je $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$, mimo jiné kvůli jeho velmi nízké elektronové absorpci. Jeho izomerní posuv vůči kalibračnímu α -Fe je $-0,09$ mm/s [24]. Zářič ^{57}Co v rhodiové matici [6] má vůči kalibračnímu α -železu izomerní posun $+0,09$ mm/s. Aby došlo k rezonanční absorpci, musí být proto relativní rychlost zářiče vůči konverznímu materiálu $v_{z-k} = -0,18$ mm/s. V transmisním uspořádání rezonančního spektrometru, viz obrázek 4, je zářič upevněn na jednom transduceru, rezonanční detektor je upevněn na druhém transduceru, vzorek je upevněn na podložku mezi zářič a detektor.



Obrázek 4: Blokové schéma uspořádání rezonančního spektrometru se scintilačním rezonančním detektorem.

Rezonanční detektor, který obsahuje konverzní materiál, je tedy aktivní pouze v čase, kdy je splněna podmínka $v_{z-k} = -0,18$ mm/s. Čas měření, kdy tato podmínka není splněna lze považovat za mrtvou dobu rezonančního detektoru. Po dobu čítání spektra je tedy nutné zajistit, aby se zářič a konverzní materiál od sebe navzájem vzdalovali rychlostí $0,18$ mm/s. Na obrázku 5 je zobrazena odezva rezonančního detektoru bez vloženého vzorku. Závislost počtu impulzů na čase (jedna perioda pohybu transduceru) obsahuje tři oblasti. V oblasti I

platí, že relativní rychlost zářiče a detektoru jsou velmi odlišné od rychlosti $-0,18$ mm/s, proto zde nedochází k žádnému překryvu spektrálních čar a nedochází zde tedy ani k žádné rezonanční absorpci záření v konverzním materiálu. V oblasti **II** již dochází k částečnému překryvu obou spektrálních čar. Se zvyšujícím se překryvem roste pravděpodobnost rezonanční absorpce v konverzním materiálu, tedy signál z rezonančního detektoru roste. V oblasti **III** se obě čáry úplně překrývají, platí $v_{z.k.} = -0,18$ mm/s a pravděpodobnost rezonanční absorpce je zde maximální.

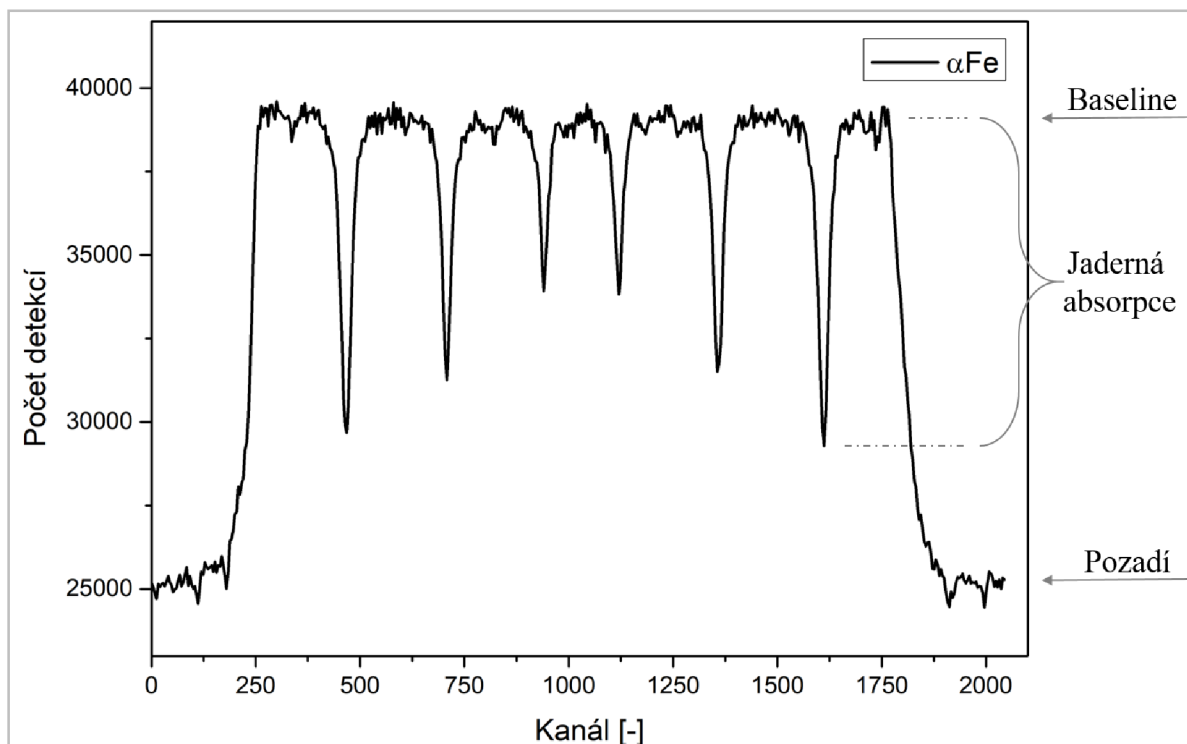


Obrázek 5: Rezonanční Mössbauerovské spektrum konverzního materiálu bez vzorku.

Obecně k získání jakéhokoliv MS-spektra je nutné modulovat rozdíl rychlostí měřeného vzorku a zářiče, přibližně v intervalu $v_{z.v} <-12,12>$ mm/s. K získání rezonančního spektra je tedy nutné splnit zároveň podmínku $v_{z.k.} = -0,18$ mm/s a současně měnit rychlost $v_{z.v}$ v intervalu $<-12,12>$ mm/s. Obě tyto podmínky jsou splněny v oblasti **III** na obrázku 5. Splnění těchto podmínek vyžaduje pokročilejší řízení rychlosti a synchronizace obou pohybových zařízení, což umožňují spektrometry OLTWINS [13,25].

Na obrázku 6 je zobrazeno MS-spektrum kalibračního vzorku α -Fe o tloušťce 30 μ m získané pomocí rezonančního spektrometru. V tomto případě tvar spektra ovlivňují tři spektrální čáry, a to emisní spektrální čára zářiče, absorpční spektrální čára vzorku a absorpční čára

konverzního materiálu detektoru. V případě detekce signálu v situaci, kdy nedochází k žádnému překrytí žádné ze spektrálních čar, je získávána informace o velikosti pozadí ve spektru. Původ tohoto pozadí je zapříčiněn detekcí odrazových 14 keV fotonů, charakteristického záření a Comptonovsky rozptýlených fotonů, viz kapitola 3.1. V případě plného překryvu spektrální čáry zářiče a detektoru zároveň s nulovým překryvem čáry zářiče s čarou vzorku je získávána informace o tzv. baseline. V případě plného překrytí všech tří spektrálních čar je získávána informace o čistě jaderné absorpci vzorku bez dalšího parazitního šumu. Bez použití rezonančního detektoru v MS-spektru signál z pozadí a baseline ve spektru splývá. Použitím rezonančního detektoru je možné tyto signály od sebe odlišit, díky čemuž je možné určovat přímo Lamb-Mössbauerův faktor [13].



Obrázek 6: Rezonanční Mössbauerovské spektrum vzorku kalibračního železa o tloušťce 30 µm.

2. Scintilační materiály

2.1. Mechanismy scintilace

Obecně lze říct, že scintilační proces znamená konverzi energie fotonu nebo nabitě částice na velké množství fotonů s nižší energií. Například absorpce jednoho fotonu rentgenového záření scintilačním materiálem dá vzniknout tisícům fotonů viditelného záření. Absorpcí dopadajícího fotonu se scintilační materiál dostává do nerovnovážného stavu. Absorpce a relaxace zpět do rovnovážného stavu sestává z celé řady dílčích kroků, a ve stručnosti může být popsána touto sekvencí procesů:

- 1 Absorpcí ionizujícího záření (např. fotonu rentgenového záření) dojde k excitaci elektronu z vnitřní slupky. Dojde tedy k vytvoření páru elektron-díra.
- 2 Primární elektron relaxuje a dochází k zaplnění díry jiným elektronem. Tato relaxace může být zářivá (vyzáření fotonu) nebo nezářivá (produkce sekundárních elektronů, Augerových elektronů, plasmonů apod.) Pravděpodobnost nezářivých přechodů je zpravidla vyšší než zářivých přechodů.
- 3 Sekundární elektrony putují scintilačním materiálem a ionizují jej. Tímto dochází k produkci stále více elektronů s čím dál nižší energií tzv. terciálních elektronů. Tento proces pokračuje tak dlouho, až terciální elektrony nemají dostatečnou energii k ionizaci materiálu. Jakmile již elektrony nemají dostatečnou energii k ionizaci materiálu, zvyšuje se pravděpodobnost interakce s mřížkou scintilačního materiálu a dochází k efektu termalizace elektronů. Při procesu termalizace se elektrony přesouvají do nejnižších hladin vodivostního pásu a díry se přesouvají do horních hladin valenčního pásu. Na konci procesu termalizace se energie páru elektron-díra rovná velikosti šířky zakázaného pásu krystalu. Protože všechny procesy sekundárních elektronů nakonec končí termalizací terciálních elektronů, výsledný počet párů elektron-díra N_{ed} je úměrný energii počátečního nalétávajícího fotonu E_γ . Neboli:

$$N_{ed} = \frac{E_\gamma}{\varepsilon}, \quad (9)$$

kde ε je průměrná energie potřebná k vytvoření jednoho páru elektron díra.

- 4 Následně dochází k transferu energie z párů elektron-díra do luminiscenčních center. K transferu energie dochází tím, že luminiscenční centrum zachytí elektron a následně zachytí díru, čímž dojde k rekombinaci a uvolnění energie ve formě fotonu. Možný je i proces, při kterém luminiscenční centrum nejprve zachytí díru a poté elektron. Energetické ztráty při tomto přenosu energie závisí na prostorové distribuci elektronů a děr vzhledem k luminiscenčním centrům. Pokud jsou luminiscenční centra a páry elektron-díra blízko sebe, je rekombinační proces efektivní. V opačném případě může být jeden z párů elektron-díra zachycen v „pasti“ (trap) a nedoputuje k luminiscenčnímu centru. Pastě představují defekty a nečistoty ve scintilátoru. Avšak i v mřížce bez defektů a nečistot může dojít k vázání díry v mřížce a to díky tzv. self-trapping procesu. Při tomto procesu dochází k polarizaci materiálu a díra je lokalizovaná (vázaná) „mezi“ dvěma anionty, které sdílejí tuto díru.

- 5 Posledním dílčím procesem scintilačního mechanismu je emise záření z luminiscenčního centra. Rozlišujeme dva základní typy luminiscenčních center – vnitřní (intrinsic) a vnější (extrinsic). Vnitřní luminiscenční centra jsou právě „self-trapped“ díry. Vnějšími luminiscenčními centry bývají nejrůznější dopanty, například thalium v krystalu NaI, tedy NaI:Tl, nebo cerium v krystalu YAP, tedy YAP:Ce.

2.2. Historie vývoje scintilačních materiálů

Společně s objevem ionizujícího záření koncem 19. století bylo postupně zjišťováno, že některé materiály při ozáření ionizujícím zářením emitují viditelné fotony, tedy scintilují. Mezi prvními byl tento jev pozorován u sloučeniny $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. O pár desetiletí později, kdy se rentgenové záření začalo používat stále častěji, byly objeveny další a další látky, které scintilují [26]. Zprvu se jednalo o halogenidy, NaI a CsI [27,28], následně také CaF_2 a CdWO_4 . V letech 1940-1960 byly připraveny dodnes velmi známé a hojně využívané scintilátory NaI:Tl, CsI:Tl a CaF_2 :Eu [27–29]. Po roce 1970 s vývojem v oblasti pěstování a kultivace syntetických krystalů vznikaly nové možnosti v oblasti scintilačních materiálů. Konkrétně například $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, více známý pod označením BGO [30]. Tento scintilátor měl oproti tehdy používaným scintilačním materiálům NaI, CsI a CaF_2 vyšší atomové číslo Z , což

bylo výhodné například pro pozitronovou emisní tomografii (PET). Prudký vývoj scintilačních materiálů vyvolalo objevení způsobu dopování Ceriem. Vznikly materiály jako Ceriem dopované Lu_2SiO_5 a také varianta materiálu s využitím Ytria, oba materiály známé pod označením LSO a LYSO [31,32], dále pak Ceriem dopované $\text{Gd}_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$, označováno jako GaGG [33]. Scintilační materiál LYSO je dodnes používaným materiálem v nejmodernějších tomografech PET.

2.3. Přehled používaných scintilačních materiálů

V současnosti neexistuje žádná jednotně uznávaná metoda třídění scintilačních materiálů. Jednou z možností, jak scintilátory třídit, je dle mechanismu scintilace, a to z toho důvodu, že mechanismus scintilace zásadně ovlivňuje scintilační vlastnosti (vlnová délka emitovaného záření, doba trvání scintilace apod.) Dle tohoto třídění existují dvě hlavní kategorie, scintilátory využívající vnitřní luminiscence a vnější luminiscence. Detailní třídění včetně uvedených příkladů scintilačních materiálů je uvedeno v tabulce 1. V Českém jazyce často nejsou stanoveny jednoznačné termíny, popisující jednotlivé scintilační vlastnosti, proto je v tabulce 1 v rámci zachování jednoznačnosti zvolena anglická terminologie. Detailní rozbor problematiky scintilačních detektorů je uveden v [26], dále také v jednotlivých referencích.

Tabulka 1: Třídění scintilačních materiálů dle mechanismu scintilace. Převzato z [26], upraveno.

| (Intrinsic luminescence) | Examples | Scintillation properties | Ref. |
|---|--|---------------------------------------|---------|
| Free exciton luminescence | ZnO, GaN, Ga_2O_3 | fast scintillation decay | [34,35] |
| Self-trapped exciton (STE) luminescence | BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 | broad emission peak, high light yield | [36,37] |
| Auger free luminescence | CsF , BaMgF_4 , | fast luminescence decay | [38,39] |
| Self-activation | BGO, CeF_3 , CeBr_3 | - | [30,40] |

| (Extrinsic luminescence) | Examples | Scintillation properties | Ref. |
|---|--|---|---------|
| 1s \leftrightarrow 2p transition | MgO , Al_2O_3 | - | [41,42] |
| $ns^2 \leftrightarrow nsnp$ transition | NaI:Tl , CsI:Tl | broad emission band, near UV λ | |
| 3d \leftrightarrow 3d, 4d \leftrightarrow 4f transition | transitional metals | high luminescence, slow decay time | [43,44] |
| 4f \leftrightarrow 4f, 5f \leftrightarrow 5f transition | $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ | High emission intensity, red emission λ | [45] |
| 4f \leftrightarrow 5d transition | YAP, YAG, LaBr_3 | fast scint. decay, high light yield | |
| charge transfer luminescence | Lu_2O_3 , YVO_4 , CaWO_4 | very fast scint. decay, low light yield | [46,47] |

2.4. Obecné charakteristiky scintilačních materiálů

Požadavky na scintilační materiál jsou v případě detekce vysokoenergetických fotonů jiné, než v případě detekce neutronů nebo alfa částic. V této kapitole budou popsány nejdůležitější vlastnosti scintilačních materiálů.

2.4.1 Světelná výtěžnost

Světelná výtěžnost L scintilačního materiálu popisuje, jaké množství viditelného záření je scintilátorem emitováno při interakci s kvantem ionizujícího záření. Konverzní účinnost η lze vyjádřit jako:

$$\eta = \frac{\bar{E}N}{E_\gamma}, \quad (10)$$

kde \bar{E} je průměrná energie emitovaných (viditelných) fotonů, N je počet těchto fotonů a E_γ je energie kvanta ionizujícího záření. Konverzní účinnost je charakteristika scintilačního materiálu, která je důležitá pro integrační detektory. Pro scintilační detektory, ve kterých je důležité počítání viditelných fotonů je důležitějším parametrem je relativní světelná výtěžnost (relative light output) L_R , pro kterou platí:

$$L_R = \frac{N}{E_\gamma} \cong \frac{\eta}{h\nu_m}, \quad (11)$$

kde $h\nu_m$ je energie v maximu emisního spektra. Většinou se relativní světelná výtěžnost vztahuje k energii 1 MeV. Vyjadřuje tedy, kolik viditelných fotonů je scintilátorem emitováno, pokud scintilátor absorbuje jeden foton o energii 1 MeV.

Relativní světelnou výtěžnost lze také přepsat do tvaru:

$$L_R = \frac{\alpha}{\varepsilon}, \quad (12)$$

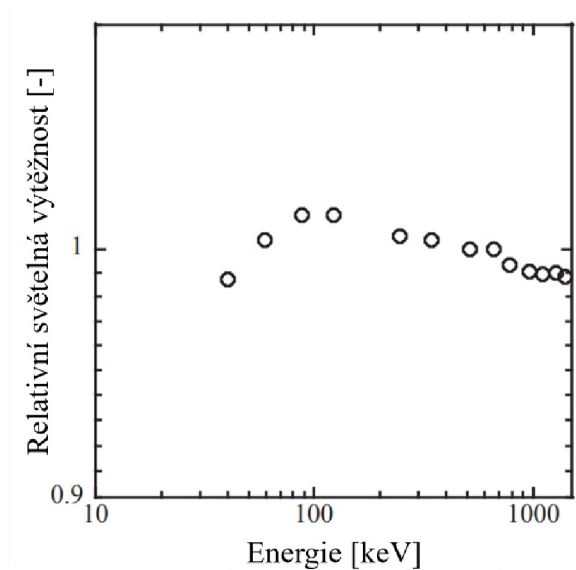
kde α je průměrný počet fotonů vyprodukovaný párem elektron-díra, ε je průměrná energie potřebná k vytvoření páru elektron díra (viz rovnice (9)) a souvisí s velikostí šířky zakázaného pásu. Parametr α závisí na efektivitě přenosu energie z páru elektron-díra do luminiscenčního centra a kvantové účinnosti pro následný luminiscenční proces.

Z rovnice (12) lze vyčíst, že krystaly s užší šířkou zakázaného pásu mají vyšší světelnou výtěžnost. Tento jev byl potvrzen u krystalů alkalických halogenidů za nízkých teplot.

Zmenšování šířky zakázaného pásu má však své limity, neboť v případě příliš úzkého zakázaného pásu ($\alpha \rightarrow 0$) již samotný krystal není transparentní pro emitované světlo, čímž se světelná výtěžnost rapidně snižuje. Současný výzkum tedy směřuje k hledání materiálů s co nejnížší šířkou zakázaného pásu při zachování transparentnosti krystalu. Nadějnými kandidáty splňujícími tyto požadavky se zdají být krystaly na bázi oxidů.

2.4.2 Energetická nonproporcionalita

Dalším velmi důležitým aspektem je velikost energetické nonproporcionality scintilačních materiálů. Jinými slovy, závislost světelné výtěžnosti na energii primárního není lineární. Příklad nonproporcionality je demonstrován na scintilátoru $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, viz obrázek 7. Relativní světelná výtěžnost je zde vztažena k světelné výtěžnosti při energii primárního záření 662 keV. Pokud je mi známo, dosud nejsou známy žádné teorie popisující nonproporcionalitu scintilátorů.



Obrázek 7: Závislost relativní světelné výtěžnosti na energii primárního záření scintilátoru $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Převzato z [26], upraveno.

2.4.3 Doba trvání scintilace

Doba trvání scintilace je velmi důležitým parametrem scintilačních materiálů, protože přímo ovlivňuje časové rozlišení detekce. Doba trvání scintilace se odvíjí zprv od rychlosti přesunu volných elektronů a děr do luminiscenčních center, zadruhé od doby života excitovaného stavu v luminiscenčním centru. Pokud je koncentrace luminiscenčních center

větší než koncentrace elektronů a děr, následný pokles intenzity viditelného záření lze vyjádřit takto:

$$I(t) = I(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (13)$$

kde $I(0)$ je intenzita viditelného záření v čase $t = 0$ a τ je doba života. Bude-li τ malé, budou pulzy velmi krátké v čase, což je výhodné například při vysokých intenzitách dopadajícího záření, kdy krátké pulzy v čase sníží pravděpodobnost tzv. pile-up efektu. Z teorie vyplývá, že τ závisí na vlnové délce emitovaného záření. Přibližně platí empirický vztah $\tau \approx \lambda^{2,2}$ [48]. Nečistoty v látce mohou také zkrátit dobu trvání pulzů, avšak na úkor světelné výtěžnosti.

Mnoho scintilátorů však nelze popsat pouze jedním parametrem τ , protože obsahují více konstant rozkladu, což lze vyjádřit jako:

$$I(t) = \sum_i \frac{N_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (14)$$

kde N_i je počet emitovaných fotonů příslušící dané komponentě τ_i . Pro $i > 3$ je však velmi obtížné popsat skutečný průběh křivek. V případě $i = 2$ však dává rovnice (14) dobré výsledky, především pak v případech, kdy se pulz skládá ze dvou dobře rozlišitelných komponent. To platí například pro krystal BaF_2 ($\tau_1 = 0,8$ ns, $\tau_2 = 600$ ns). Možnost separovat jednotlivé exponenciální komponenty také závisí na počtu emitovaných fotonů N_i . Například krystal CeF_3 obsahuje rychlou komponentu τ_1 s velmi malým světelným výtěžkem (a tedy malým počtem emitovaných fotonů N_i) a pomalou komponentu τ_2 s velmi vysokým světelným výtěžkem. Zatímco hodnota τ_1 se v závislosti na způsobu měření pohybuje mezi 2 ns a 10 ns, hodnota τ_2 se pohybuje okolo 27 ns a v závislosti na způsobu měření se nemění [49].

V některých případech je pro detektor zásadní nikoliv doba trvání celého pulzu, ale pouze doba trvání růstu pulzu, tzv. rychlost náběžné hrany. Jedná se o dobu, kdy pulz překoná interval 10-80 % své velikosti. Rychlost růstu pulzu bývá typicky v čase kratší než doba klesání pulzu. Tento parametr je důležitý pro experimenty, kdy detekování určité události má funkci tzv. startovací události, od které se následně počítá čas, tzv. koincidenční měření. V současnosti jsou pro tyto účely používány organické scintilátory, z anorganických jsou to potom halidy (CeBr_3 , LaBr_3 , $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$), viz kapitola 6.

2.4.4 Dosvit

Luminiscence scintilátoru, které trvají řádově až mikrosekundy, nazýváme dosvit (afterglow). Původ těchto dlouhotrvajících luminiscencí je v termálním uvolňování nosičů nábojů z „pastí“ a jejich následné fosforescenci. Pastí jsou tvořeny především defekty a nečistotami v materiálu scintilátoru. Nízká intenzita dosvitu je velmi důležitá pro výpočetní tomografii (CT). Míra dosvitu se udává v procentech světelného výtěžku zaznamenaná po určitém čase. Například pro krystal NaI:Tl je dosvit po 6 milisekundách od 0,3 % do 5 %. Pro krystal BGO je dosvit po 3 milisekundách 0,005 %.

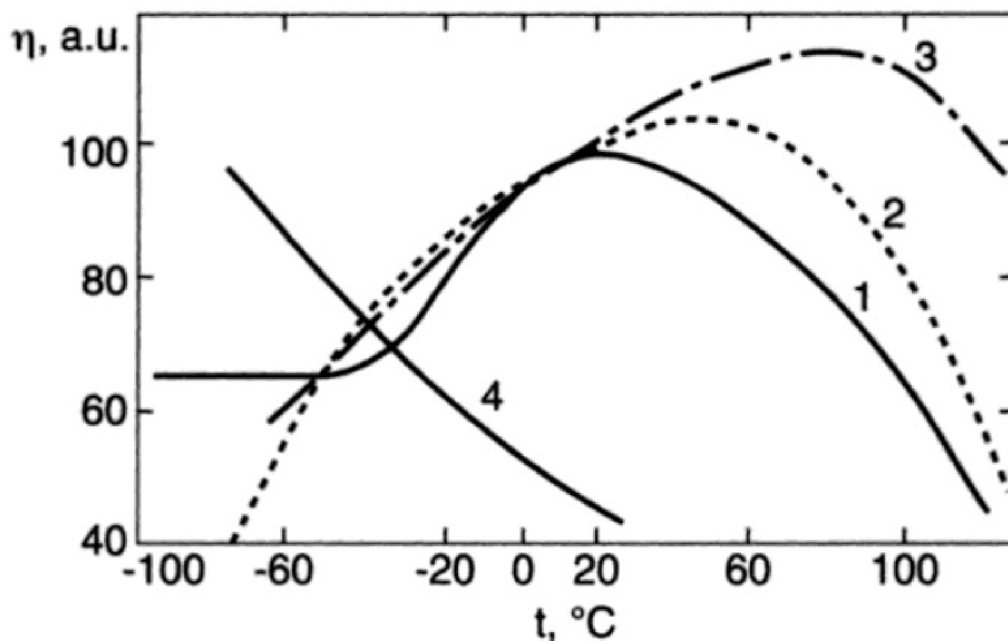
2.4.5 Teplotní závislost scintilačních materiálů

Pro optimální fungování scintilátoru je nutné zajistit, aby teplota scintilátoru byla stabilní. Především při vyšších intenzitách ozáření, se scintilátor zahřívá, což vede k odlišným vlastnostem scintilátoru. Kvantová účinnost scintilátoru lze vyjádřit jako poměr pravděpodobnosti zářivého přechodu P_z ku pravděpodobnosti nezářivého přechodu P_n . Zatímco pravděpodobnost zářivého přechodu není teplotně závislá, pravděpodobnost nezářivého přechodu závisí na teplotě, a proto i kvantová účinnost q scintilátoru je teplotně závislá. Platí pro ni vztah:

$$q(T) = \frac{P_z}{P_n + P_z} = \frac{1}{1 + C \exp\left(\frac{-E_q}{k_B T}\right)} \quad (15)$$

kde C je konstanta, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota a E_q je tzv. „quenching energy“. Tento vztah platí pro čisté (nedopované) scintilační materiály. Parametry C a E_q se většinou volí tak, aby rovnice odpovídala experimentálně naměřeným datům. Zjednodušeně lze říct, že jev „quenching“ souvisí s nezářivými přechody v materiálu. Detailní popis fyzikálního významu parametru E_q je například v [50].

Teplotní závislost kvantové účinnosti dopovaných scintilátorů je značně komplikovaná křivka, protože do teplotní závislosti přispívá vliv pastí. Na obrázku 8 jsou znázorněny tyto závislosti pro NaI:Tl (1), CsI:Tl (2), CsI:Na (3), BGO (4).



Obrázek 8: Teplotní závislosti kvantové účinnosti pro dopované scintilátory. NaI:Tl (1), CsI:Tl (2), CsI:Na (3), BGO (4). Křivka je normalizovaná pro účinnost NaI:Tl při 18°C. Převzato z [50].

2.4.6 Optické vlastnosti scintilačních materiálů

Hlavními optickými vlastnostmi, které ovlivňují kvalitu scintilátoru, jsou transmise a index lomu. Scintilátor by neměl výrazně absorbovat světlo, které sám emituje. Pro útlum záření v materiálu platí vztah:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (16)$$

kde μ je lineární absorpční koeficient a x je optická dráha paprsku. Vlivem různých odrazů může být optická dráha x výrazně převyšit rozměry krystalu. Proto je výhodné umístit scintilační materiál co nejbližší fotokatodě. V kapitole 5 jsou diskutovány případy, kdy scintilační materiál je záměrně dále od fotonásobiče.

Absorpce emitovaného světla je způsobena především nečistotami a defekty scintilačního materiálu. Míru nečistot a defektů lze ovlivnit čistotou vstupních materiálů a podmínkami, za kterých krystal roste. Rozmístění nečistot a defektů v krystalu bývá nehomogenní, v celém krystalu se často tvoří na určitých místech shluky nečistot a defektů. Většinou lze pozorovat gradient koncentrace nečistot ve směru růstu krystalu.

Dále je pak absorpce také způsobena tzv. reabsorpcí, kdy krystal samotný absorbuje emitované záření. Tento jev souvisí například s šířkou zakázaného pásu a vlastnostmi

aktivátoru. Například u scintilačních materiálů dopovaných Ceriem nebo Europiem je reabsorpce dominantním příspěvkem útlumu záření v materiálu. Velikost reabsorpce lze jen velmi těžko ovlivňovat.

Míra absorpce optického záření závisí na energii tohoto záření. V rovnici (16) to vyjadřuje lineární absorpční koeficient μ , který je silně závislý na energii záření. Obecně se zvyšující se energií záření klesá míra absorpce, avšak v každém krystalu existují tzv. vysokoenergetické absorpční hrany, kdy od určité energie je optické záření silně absorbováno.

2.4.7 Odolnost scintilačních materiálů vůči záření

Interakce ionizačního záření se scintilačním materiálem nevyhnutelně ovlivňuje scintilační materiál a může způsobovat jeho poškození. Pravděpodobnost poškození scintilátoru zářením závisí na čistotě scintilátoru. Čím více nečistot a defektů scintilátor obsahuje, tím je náchylnější k poškození. Vlastnosti scintilátoru mohou být ovlivněny zářením následujícími způsoby:

- Vytvoření center, které absorbují viditelné fotony a tím zvyšují absorpci materiálu. Toto je zvláště nebezpečné u velkých gama detektorů v oblasti fyziky vysokých energií.
- Přímé ovlivnění luminiscenčního centra, kdy vlivem ozáření může dojít k difuzi iontů nebo ke změnám ve valenčních stavech. Tím je luminiscenční centrum nefunkční.
- Vlivem ozáření dochází také k vytvoření defektů a pastí, které snižují mobilitu nosičů nábojů (elektronů a děr).
- Ovlivněním povrchových stavů může docházet k zvýšení dosvitu (afterglow).

U naprosté většiny scintilátorů se degradace projevuje především zvýšením absorpce viditelného záření, což souvisí především s mírou nečistot ve scintilátoru. Protože produkce defektů v krystalu souvisí s koncentrací nečistot, intristické scintilátory, tedy scintilátory bez dopantů, mají vyšší radiační odolnost. Se zlepšováním techniky růstu krystalů se postupně také zvyšuje jejich radiační odolnost. U dopovaných krystalů je náročnější kontrolovat čistotu rostoucího krystalu, proto je také obtížnější efektivně snižovat koncentraci nečistot. Je však možné nalézt optimální koncentraci dopantu v krystalu a tím dosáhnout maxima radiační odolnosti. V současnosti však neexistuje žádný reprodukovatelný postup nalézání těchto koncentrací. Ukazuje se, že některé typy nečistot dokonce zlepšují radiační odolnost.

Například zavedením „nečistot“ Mn a Co iontů do scintilátoru CdF_2 dojde ke zlepšení radiační odolnosti z hodnot 10^3 na 10^8 rad.

Některé procesy degradace scintilátoru jsou reverzibilní. Například výše zmíněné zvýšení absorpce viditelného záření. Procesy zpětné regenerace scintilátoru jsou za pokojové teploty extrémně pomalé, proto tzv. „bělení“ scintilátoru probíhá za vyšších teplot, typicky mezi $250\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Zpětnou regeneraci je také možné provádět ozařováním scintilátoru zářením vhodné vlnové délky, používá se viditelné, popřípadě UV záření. Doba regenerace záleží na intenzitě ozařování a zvolené vlnové délce. Téměř úplné regenerace je možné dosáhnout typicky v řádech minut až hodin osvitů.

2.4.8 Hustota

Pravděpodobnost interakce ionizujícího záření souvisí s hustotou scintilačního materiálu. Čím je hustota (a tedy i atomové číslo Z) vyšší, tím je pravděpodobnost interakce vyšší. Čím je atomové číslo scintilátoru vyšší, tím tenčí může scintilátor být. V aplikacích, kde je potřeba detekovat nízkoenergetické ionizující záření ($E < 800\text{ keV}$) se preferují scintilátory s vysokým atomovým číslem, protože relativní pravděpodobnost fotoefektu je vyšší než relativní pravděpodobnost Comptonova efektu (který je nechtěným jevem). Neboli pravděpodobnost fotoefektu roste s rostoucím Z rychleji než pravděpodobnost Comptonova efektu.

2.4.9 Mechanické a chemické vlastnosti scintilačních materiálů

Mechanická a chemická stabilita jsou velmi důležité a žádané vlastnosti scintilátorů. V mnoha průmyslových aplikacích jsou krystaly využívány v náročných podmínkách, a proto je u nich vyžadováno, aby byly vysoce mechanicky odolné a chemicky inertní. Vysoká mechanická odolnost přináší výhodu snazšího mechanického opracování krystalu. Krystaly se například leští, aby se zamezilo difúzi záření. V některých aplikacích se naopak zdršňují, aby docházelo k rozptylu záření. Prasknutí scintilačního krystalu pak může znamenat jeho zničení. Nežádoucí vlastností mnoha scintilátorů je také anizotropie koeficientů teplotní roztažnosti. Například scintilátor CeF_3 se tepelně roztahuje podél jedné osy o 20 % více než podél jiné osy. Protože se při vyšších intenzitách ionizujícího záření může krystal zahřívát, vlivem této anizotropie může dojít k rozpraskání scintilátoru, proto je vhodné některé scintilátory chladit. Dalším problémem některých scintilátorů je, že jsou hygroskopické, tedy reagují s vlhkostí (například vzdušnou). Proto je nutné je provozovat buď v ochranné atmosféře, nebo je před vlhkostí chránit vhodným krytem. Detailně se této problematice věnuje kapitola 6.5 a 6.6.

Hygroskopicitu je však možné ovlivnit dopantem. Například scintilátor CsI dopováním thaliem výrazně sníží svou hygroskopicitu. Pokračující vývoj technologie pěstování polykrystalů otevírají nové možnosti scintilačních materiálů, neboť polykrystalické materiály zvládají vyšší mechanickou i teplotní zátěž.

2.4.10 Energetické rozlišení scintilačních materiálů/detektorů

Pro celou řadu aplikací je velmi důležité rozlišit příspěvky fotonů o různých energiích, což úzce souvisí s energetickým rozlišením scintilátoru, popřípadě s energetickým rozlišením detektoru jako celku. Vysoké energetické rozlišení umožňuje odlišit fotony s různými energiemi. Pokud má detektor nízké energetické rozlišení, příspěvky fotonů jednotlivých energií se slijí v jeden celek, a není tak možné zjistit, kolik fotonů příslušné energie bylo detekováno.

Energetické rozlišení je definováno jako:

$$R = \frac{\Delta E}{E}, \quad (17)$$

kde ΔE je tzv. FWHM (full width at half maximum) fotopíku o energii E .

Energetické rozlišení souvisí také se světelnou výtěžností scintilátoru. Čím vyšší je světelná výtěžnost, tím lepší je energetické rozlišení. Dále energetické rozlišení ovlivňují nečistoty v materiálu a tloušťka materiálu. Vliv na energetické rozlišení má také reflexní vrstva na povrchu scintilátoru. Viditelné fotony, které neletí směrem k fotokatodě, ale opačným směrem se na této vrstvě odrážejí zpět a sérií odrazů nakonec doletí do fotokatody. Difúzní reflexní plocha scintilátoru je výhodnější než leštěná plocha.

2.5. Scintilační materiály využívané v Mössbauerově spektroskopii

Velmi často používaným scintilačním materiálem v Mössbauerově spektroskopii je NaI:Tl. Dále v práci pro přehlednost označován jako NAITL. Vyniká dobrou energetickou rozlišovací schopností a vysokou světelnou výtěžností [51]. Pro využití v Mössbauerově spektroskopii je vhodný krystal o tloušťce zhruba 0,5 mm. Jeho nevýhodami jsou delší doba trvání scintilace a mírná hygroskopicitu. Dále také nedostupnost takto tenkého scintilátoru na trhu.

Dalším z používaných scintilačních materiálů je Yttrium alluminium perovskit aktivovaný ceriem (YAP:Ce) [52–56]. Pro přehlednost bude v práci označován jako YAP. V Mössbauerově spektroskopii je YAP běžně využíván pro svou mechanickou a chemickou odolnost a krátkou dobu scintilace při světelné výtěžnosti dosahující 70% v porovnání se scintilátorem NaI:Tl [57,58]. Komerčně vyráběný YAP optimalizovaný pro Mössbauerovu spektroskopii je dostupný jako disk o průměru 25 mm a tloušťce 400 μm [59]. Taková tloušťka je ideální například pro detekci záření v transmisním upořádání Mössbauerova spektrometru. Nevýhodou scintilačního materiálu YAP je nižší energetická rozlišovací schopnost oproti scintilátoru NAITL a také vyšší množství parazitního signálu vlivem signálu od charakteristického záření $K\alpha$ Ytria o energii 14,9 keV, které může být vybuzeno fotony o vyšších energiích.

Potenciálně zajímavým scintilačním materiálem jak pro Mössbauerovu spektroskopii tak především pro oblast kvantové γ optiky je CeBr_3 . Jedná se o halidový scintilační materiál vynikající vysokou světelnou výtěžností a především velice krátkou dobou trvání scintilace. Jeho nevýhodou je extrémní hygroskopicita. Charakterizaci scintilačního materiálu CeBr_3 a jeho aplikaci v Mössbauerově spektroskopii se věnuje kapitola 6.

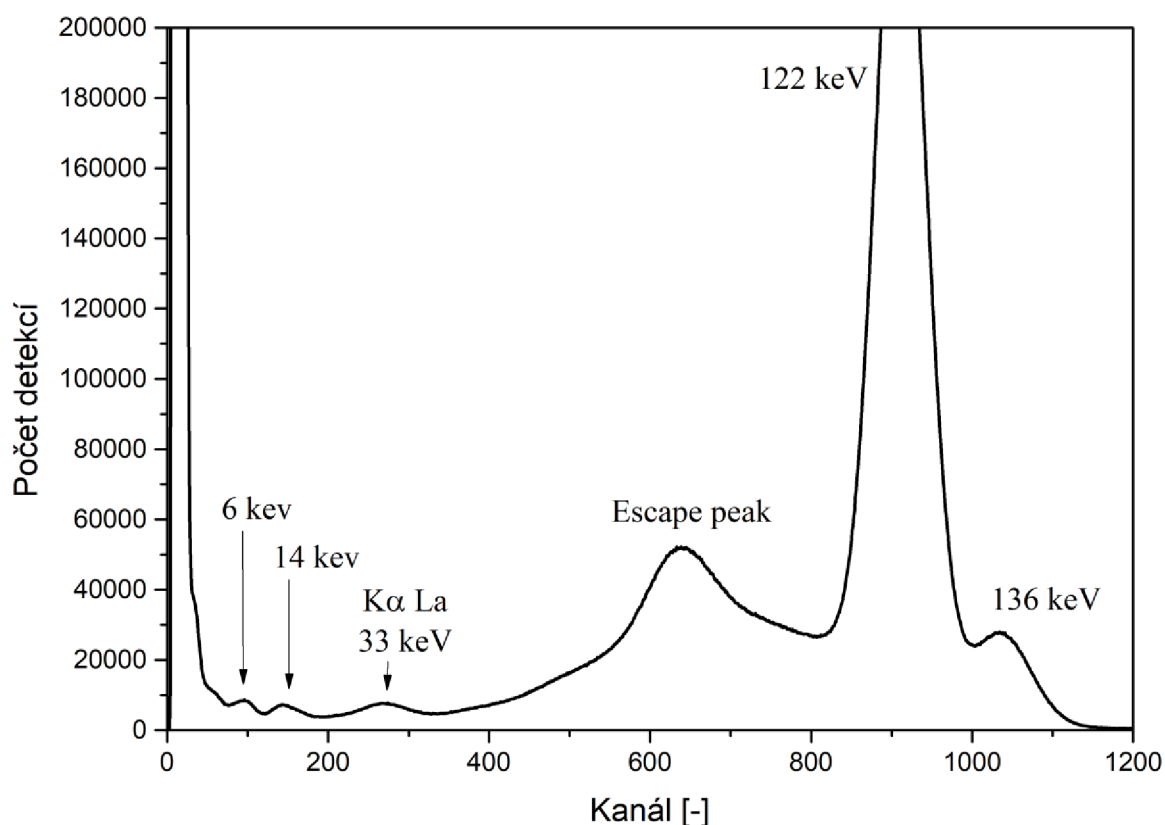
Scintilační vlastnosti materiálů YAP, NAITL a CeBr_3 jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Scintilační vlastnosti materiálů NaI:Tl, YAP:Ce a CeBr_3 [60,61].

| Parametr | YAP | NAITL | CeBr_3 |
|--|-------|---------------|-----------------|
| Efektivní atomové číslo | 36 | 50 | 46 |
| Hustota [g/cm^3] | 5.55 | 3.67 | 5.1 |
| Index lomu | 1.94 | 1.88 | 2.09 |
| Spektrální maximum [nm] | 347 | 410 | 370 |
| Doba trvání scintilace [ns] | 28 | 230 | <20 |
| Světelná výtěžnost [fotonů/MeV] | 25000 | 38000 | 60000 |
| Teplotní koeficient světelné výtěžnosti T= 300 K [% /K] | 0.39 | 0.22- 0.95 | - |
| Tvrдость [Mohs] | 8.5 | 2 | - |
| Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$] | 1850 | 651 | 722 |
| Hygroskopičnost | ne | ano | ano |

3. Amplitudové spektrum ^{57}Co měřené scintilačním detektorem

Při detekci záření pocházejícího ze zářiče ^{57}Co zpravidla sledujeme histogram amplitud, tzv. amplitudové spektrum. V tomto spektru se nachází signál píku úplné absorpce, kdy je veškerá energie detekovaného fotonu převedena do scintilačního záblesku. V amplitudovém spektru je možné vidět počet píků úplné absorpce odpovídající počtu zářivých přechodů v zářiči. V případě amplitudového spektra zářiče ^{57}Co , je možné pozorovat píky úplné absorpce fotonů o energiích 136 keV, 122 keV, 14 keV a také píky odpovídající fotonům o energiích <6,8> keV, ty jsou však zpravidla z důvodu nízkého energetického rozlišení detektoru slité v jeden pík. Píky úplné absorpce fotonů o energiích větších než 136 keV ve spektru nelze rozlišit pro jejich nízkou pravděpodobnost výskytu. Na obrázku 9 je zobrazeno amplitudové spektrum ^{57}Co změřené pomocí detektoru Saint Gobain Brilliance 380 se scintilátorem $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ [62].



Obrázek 9: Amplitudové spektrum ^{57}Co , měřeno scintilačním detektorem $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$.

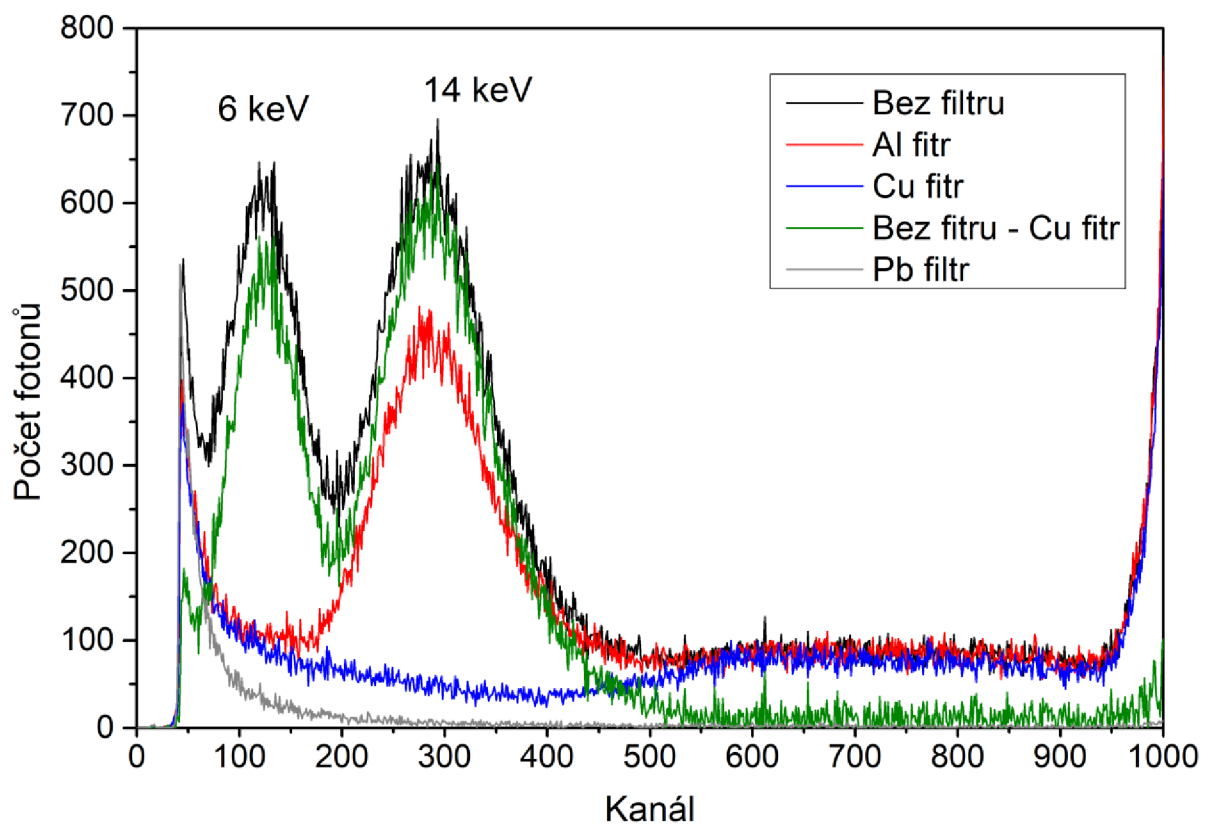
Při měření amplitudového spektra zářičem ^{57}Co přispívá do amplitudového spektra kromě fotonů tvořících pík úplné absorpce také množství parazitního signálu. Jedná se

o Comptonovsky rozptýlené fotony, sumační píky, fotony charakteristického záření okolí či samotného scintilačního materiálu a dále také temné detekce detektoru.

Pro stanovení účinnosti detektoru je nutné změřit počet detekovaných fotonů příslušné energie, viz rovnice (4). Pro správné určení veličiny A je nutné parazitní signál identifikovat a odlišit od užitečného signálu fotonů příslušné energie.

3.1. Identifikace parazitních příspěvků v detektoru

Jak bylo zmíněno v kapitole 1.2, zářič ^{57}Co emituje fotony o různých energiích, přičemž většina těchto fotonů jsou z hlediska Mössbauerovy spektroskopie parazitní, zatímco pouze relativně malá část fotonů nese spektroskopickou informaci. Z toho důvodu se při měření amplitudového spektra čítá pouze jeho část tak, aby detailně zobrazovala především píky o energiích $<6,8>$ keV a 14 keV. Na obrázku 10 je zobrazeno typické amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co měřeného scintilačním detektorem se scintilačním krystalem NaI:Tl o tloušťce 400 μm . Černou barvou je zde zobrazeno spektrum obdržené, aniž by mezi zářičem a detektorem byl vložen jakýkoliv materiál (filtr).



Obrázek 10: Amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co měřeného scintilačním detektorem se scintilačním krystalem NaI:Tl.

V intervalu kanálů $\langle 0,45 \rangle$ není přítomen žádný signál vlivem softwarového ořezání signálu. Přibližně od kanálu 45 se již neuplatňuje softwarové ořezání signálu a lze zde pozorovat prudký nárůst signálu, následovaný exponenciálním poklesem do kanálu přibližně 75. V tomto intervalu se jedná o parazitní signál, konkrétně o šum detektoru. Identifikovat tento šum je možné změřením amplitudového spektra při odstíněném zářiči, na obrázku 10 znázorněno šedou barvou. K odstínění se typicky používá 1-2 cm tlustá olověná deska. Při nutnosti přesného měření se použije 5cm vrstva olova. Tento šum souvisí s nastavením vysokého napětí na detektoru, jedná se o z katody náhodně uvolněné elektrony, které jsou následně fotonásobičem zesíleny. Čím vyšší napětí na detektoru je nastaveno, tím více se tento šum ve spektru objevuje. Ve většině měření bývá tento šum zanedbatelný, protože se používají scintilační materiály s dostatečnou světelnou výtěžností a není potřeba nastavovat vysoké napětí příliš vysoké. Nicméně tento šum lze snížit chlazením detektoru, přičemž vliv chlazení do teplot $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je na šum detektoru je větší, než vliv chlazení na světelnou výtěžnost scintilačního materiálu.

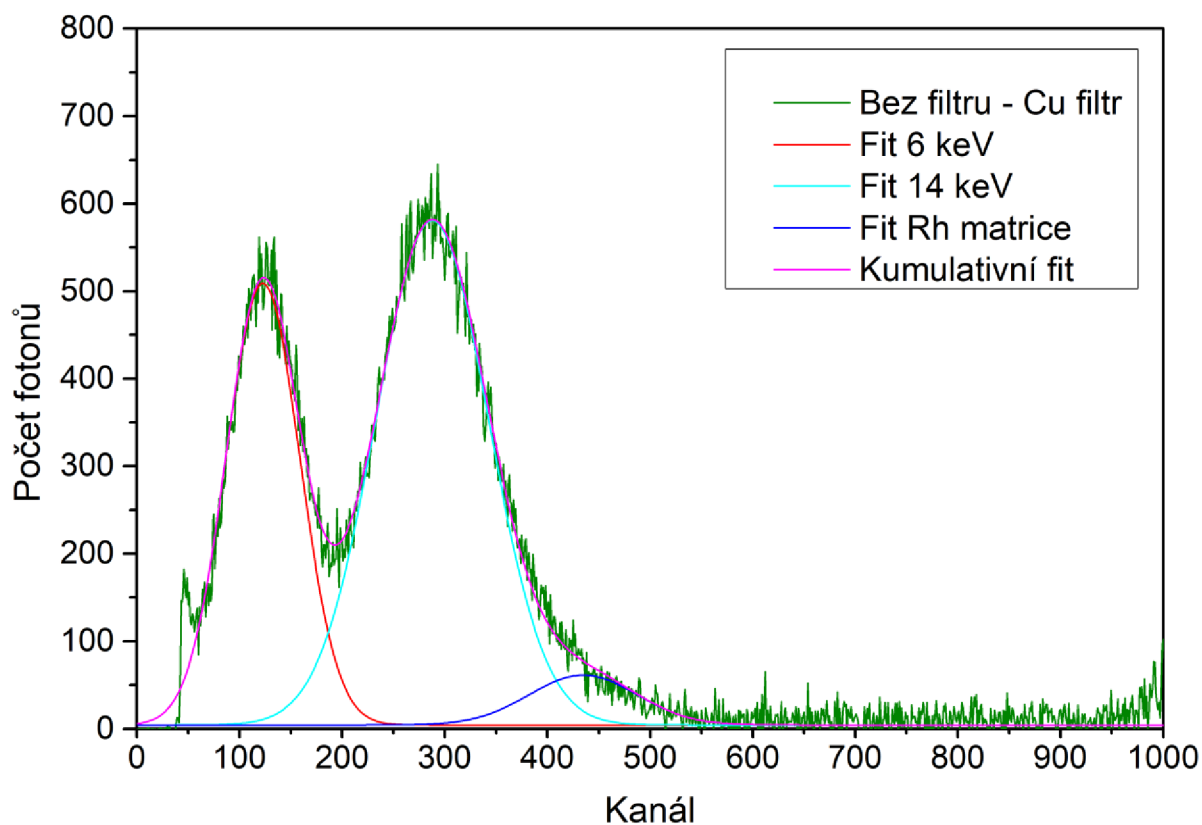
Dále se v intervalu $\langle 75,190 \rangle$ objevuje pík odpovídající fotonům o energiích $\langle 6,8 \rangle$ keV emitovaných ze zářiče (na obrázku 10 označeno 6 keV). Tyto fotony také představují parazitní signál, nicméně tento signál lze snadno eliminovat vložením vhodného materiálu jako filtru mezi detektor a zářič. Materiál a tloušťka filtru jsou zvoleny tak, aby byla absorbována většina parazitních fotonů o energiích $\langle 6,8 \rangle$ keV a zároveň aby bylo absorbováno co nejméně fotonů o energii 14 keV. Jako takový filtr se obvykle používá 100 μm tlustý plíšek hliníku nebo zhruba 1 mm tlustý plast. Takto filtrované spektrum je na obrázku 10 vykresleno červenou barvou.

V intervalu $\langle 190,450 \rangle$ se nachází pík odpovídající energii 14 keV. Detektor není schopen rozlišit odrazové a bezodrazové fotony, proto se v tomto píku nachází signály pocházející jak od bezodrazových tak od odrazových fotonů. V intervalu $\langle 400,550 \rangle$ se nachází malý pík fotonů o energii 20 keV pocházející z charakteristického záření rhodia, které tvoří matici v zářiči. V intervalu $\langle 550,950 \rangle$ se nenachází žádné píky, protože zářič neemituje žádné fotony o těchto energiích. Signál, který se zde nachází, patří Comptonovsky rozptýlenému záření od fotonů o energiích 122 keV a 136 keV. Jedná se o parazitní signál, který se nevyskytuje pouze v daném intervalu, ale prakticky v celém měřicím rozsahu detektoru. Tento parazitní signál lze při měření identifikovat pomocí vhodně zvoleného filtru, kdy signálové fotony o energiích $\langle 6,14 \rangle$ keV jsou filtrem co nejvíce absorbovány, zatímco fotony o energiích $\langle 122,136 \rangle$ keV způsobující tento parazitní signál filtrem prochází, tudíž je

v detektoru tento parazitní signál registrován. Vhodným filtrem je 100 μm tlustý měděný plech, viz modrá křivka na obrázku 10. Poslední křivkou, zobrazenou v amplitudovém spektru na obrázku 10 je zeleně zobrazená křivka, která byla získána odečtením parazitního příspěvku identifikovaného pomocí měděného filtru (modrá křivka) od nefiltrovaného signálu (černá křivka).

3.2. Určení počtu detekovaných fotonů z amplitudového spektra

Pro stanovení účinnosti detektoru pomocí vztahu (4) je veličina A určena jako plocha pod zelenou křivkou. Pokud zelená křivka obsahuje více píků, tak jako v uvedeném příkladu, je nutné vhodným způsobem křivku nafitovat. Na obrázku 11 je zobrazena ukázka fitování signálu pomocí Gaussova rozdělení. Fialová křivka znázorňuje kumulativní fit, který dobře kopíruje křivku naměřeného signálu. Červeně je zobrazen fit odpovídající píku fotonů o energiích $\langle 6,8 \rangle$ keV, tyrkysově je zobrazen fit píku odpovídající fotonům o energii 14 keV. Modrou křivkou je zobrazen pík odpovídající fotonům charakteristického záření rhodia o energii 20 keV.



Obrázek 11: Amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co zobrazené pomocí Gaussova rozdělení.

U scintilačních krystalů, které mají nízké energetické rozlišení a nižší světelnou výtěžnost, se v detektoru signál od fotonů $<6,8>$ keV, 14 keV, 19 keV a šum detektoru navzájem překrývají. Stanovení poměru jednotlivých příspěvků je komplikované, a často nejednoznačné, což zásadně ovlivňuje nejistotu určení účinnosti detektoru podle vztahu (4). Tento problém se vyskytuje například při určování účinnosti práškových scintilátorů YAP:Ce.

3.3. Výběr vhodného čítacího okna pro měření Mössbauerova jevu

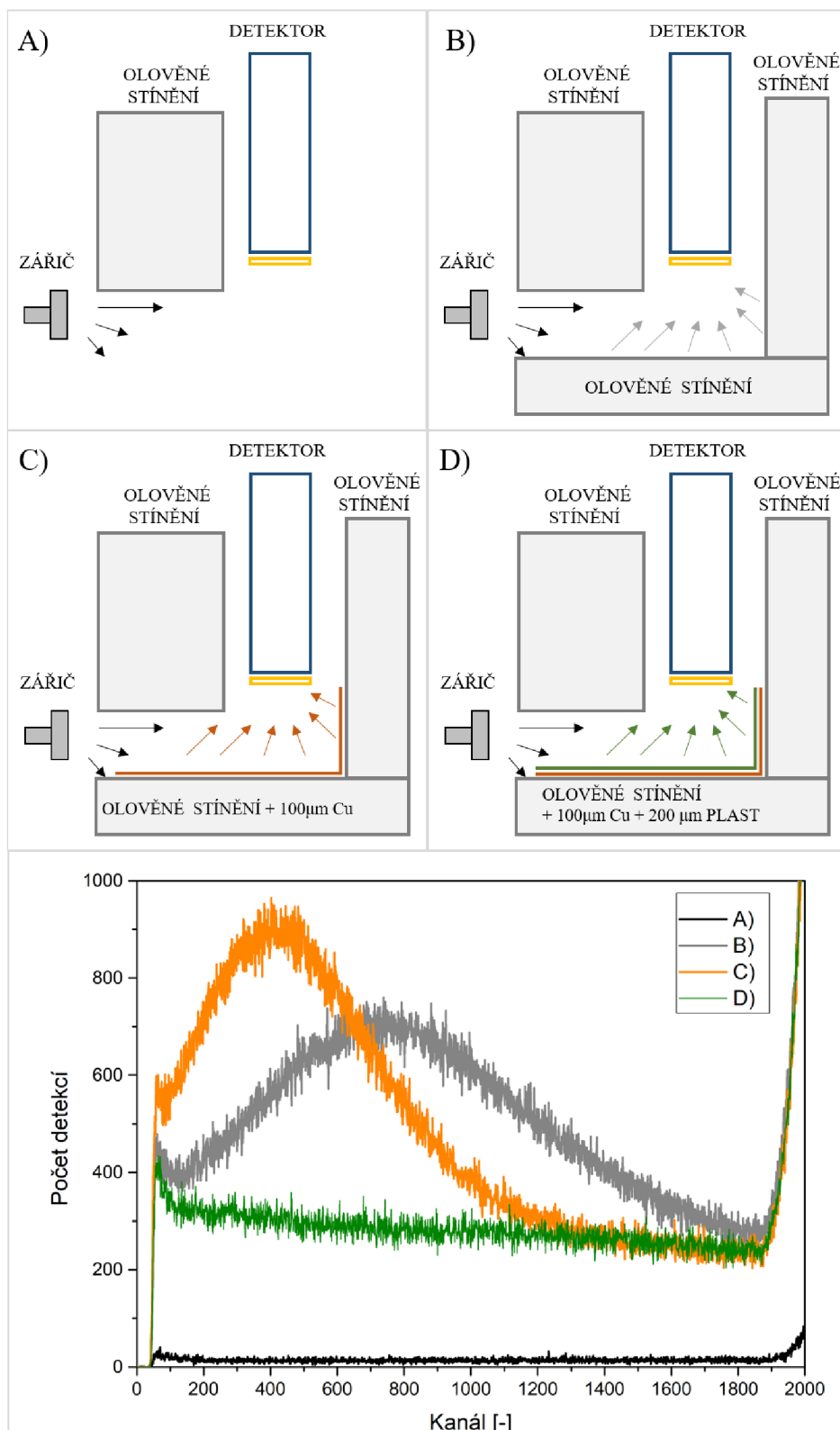
Pro měření MS-spektra v transmisní geometrii by bylo vhodné nastavit čítací okno detektoru na interval kanálů zhruba $<190,450>$. Fotony o energiích $<6,8>$ keV typicky není potřeba filtrovat, protože samotný měřený vzorek slouží jako filtr. Stejně tak toto platí pro měření v geometrii zpětného rozptylu při detekování bezodrazových fotonů. Pro měření MS-spektra v geometrii zpětného rozptylu při detekci konverzních fotonů je vhodné nastavit čítací okno detektoru na interval kanálů zhruba $<75,200>$ a mezi zářič a vzorek vložit vhodný filtr pro energie $<6,8>$ keV (hliníkový filtr), který sníží množství parazitního signálu pocházející od charakteristického záření železa o energii 6,5 keV.

3.4. Eliminace detekce charakteristického záření okolí

V experimentech využívajících radioaktivních zářičů je důležité dbát na zásady radiační bezpečnosti, proto je typicky nutné zářič stínit. Z toho důvodu bývají často celé experimentální sestavy obklopené materiálem absorbujícím radioaktivní záření. Zářičem ozařované stínění ovšem generuje charakteristické záření, které je pak možno detekovat ve scintilačním detektoru.

Detekované charakteristické záření stínícího materiálu nenesou žádnou informaci z hlediska Mössbauerovy spektroskopie, proto je považováno za parazitní záření. Pro demonstraci tohoto efektu byly naměřeny amplitudová spektra zářiče ^{57}Co při stejné geometrii experimentu, ovšem při různých materiálech stínění, viz obrázek 12. Na obrázku 12A) je znázorněna první situace, kdy mezi zářičem a detektorem je umístěno 10 cm silné olověné stínění, které zajišťuje, že téměř žádné fotony ze zářiče nejsou detekovány v detektoru, což také potvrzuje amplitudové spektrum na obrázku 12 dole (černě). V případě B) je přidáno olověné stínění, což simuluje případy, kdy je nutné zářič stínit. Přidání olověného stínění má za následek

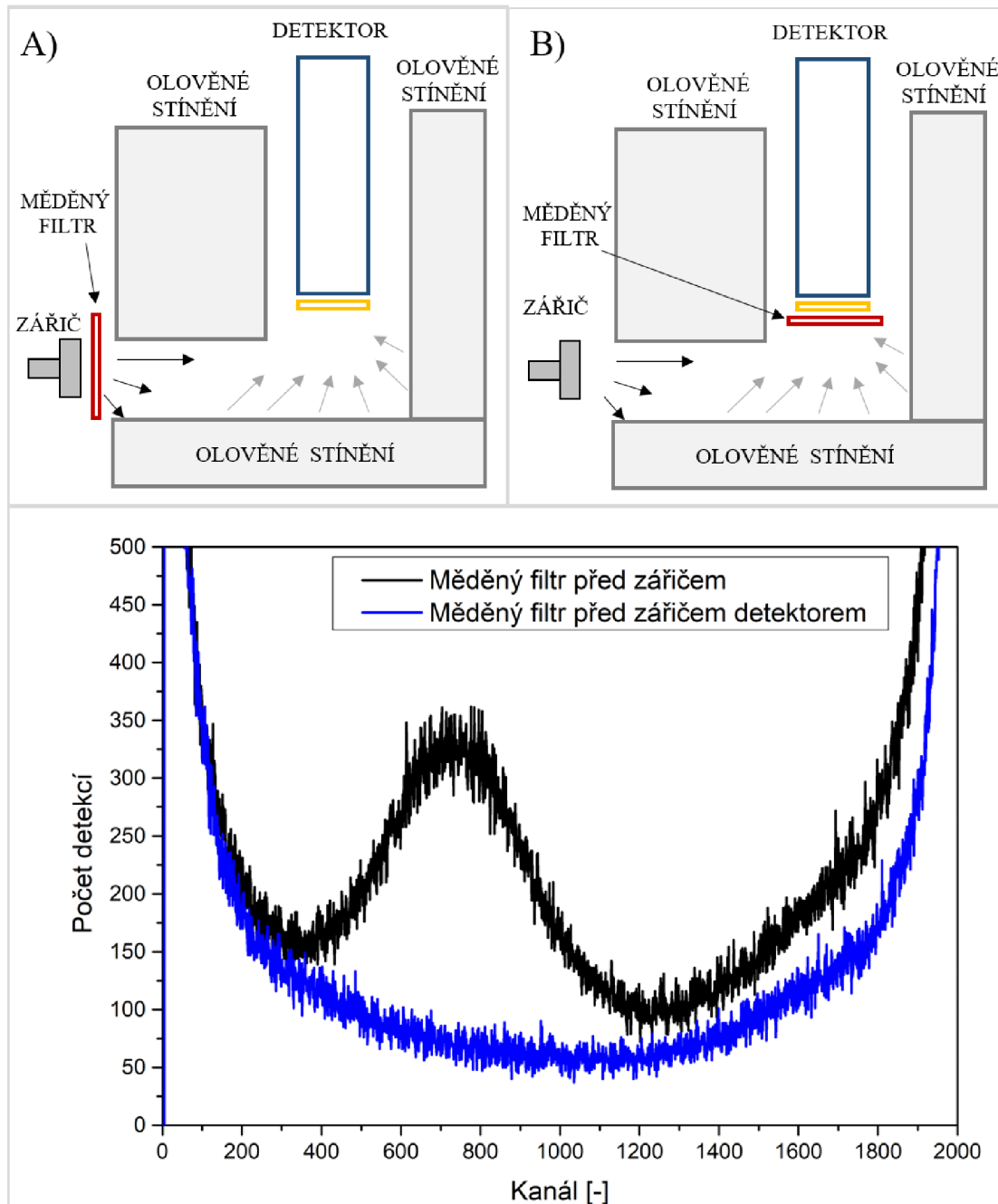
detekci charakteristického záření $K\alpha$ čáry olova o energii 10,6 keV, viz amplitudové spektrum B) (šedě). Na obrázku 12 C) je znázorněn případ, kdy je na vrstvu olověného stínění přidána vrstva mědi, v amplitudovém spektru lze pak pozorovat pík $K\alpha$ čáry mědi o energii 8,0 keV. Na obrázku 12 D) je na tuto vrstvu mědi navíc přidána vrstva plastu. Ze zobrazených amplitudových spekter lze pozorovat, že vhodnou úpravou povrchu stínícího materiálu lze dosáhnout výrazného potlačení detekce parazitního záření pocházejícího od charakteristického záření.



Obrázek 12 Nahoře: Schematické uspořádání jednotlivých sestav při určování množství charakteristického šumu z okolí. Dole: Příslušná amplitudová spektra různých materiálů ozařovaných zářičem ^{57}Co .

Vhodným způsobem kontroly, kolik parazitního záření pochází od charakteristického záření z okolí, je porovnání dvou amplitudových spekter, viz obrázek 13. Pro měření je potřeba 100 μm měděný filtr opatřen 200 μm vrstvou plastu. V amplitudovém spektru, s tímto

filtrem umístěným před zářičem viz obrázek 13A) je v detektoru detekován parazitní signál charakteristického záření z okolí. Ve druhém amplitudovém spektru, změřeném se stejným měděným filtrem, umístěným tentokrát přímo před detektor viz obrázek 13B) je tento parazitní signál absorbován měděným filtrem.



Obrázek 13 nahoře: Schematické znázornění umístění měděného filtru. Dole: Příslušná amplitudová spektra.

4. Práškový scintilační materiál YAP:Ce

Jak již bylo zmíněno, komerčně vyráběný scintilátor YAP:Ce optimalizovaný pro Mössbauerovu spektroskopii je dostupný jako tenký disk o průměru 25 mm a tloušťce 400 μm . Avšak v některých aplikacích, jako například v geometrii zpětného rozptylu nebo v experimentech s rezonanční detekcí γ záření a dalších, je tloušťka 400 μm příliš velká. Ačkoliv má tento scintilační materiál vysokou tvrdost (8,6 dle Mohsovy stupnice tvrdosti), tenký plátek krystalu je velmi křehký, a proto je vytváření ještě tenčích scintilačních krystalů obtížné.

Ukazuje se, že využití scintilačního materiálu YAP:Ce ve formě prášku odstraňuje některé zásadní limity monokrystalického scintilátoru. Například minimální tloušťka práškového scintilátoru je limitována pouze minimální velikostí zrn scintilačního prášku.

Ačkoliv se práškové scintilátory YAP využívají v celé řadě aplikací [63–65], v literatuře zatím není publikována práce týkající se aplikace práškových scintilátorů YAP v Mössbauerově spektroskopii. V práci byly využity práškové scintilátory firmy Crytur s.r.o. se zrnitostí 0-30 μm a 50-70 μm .

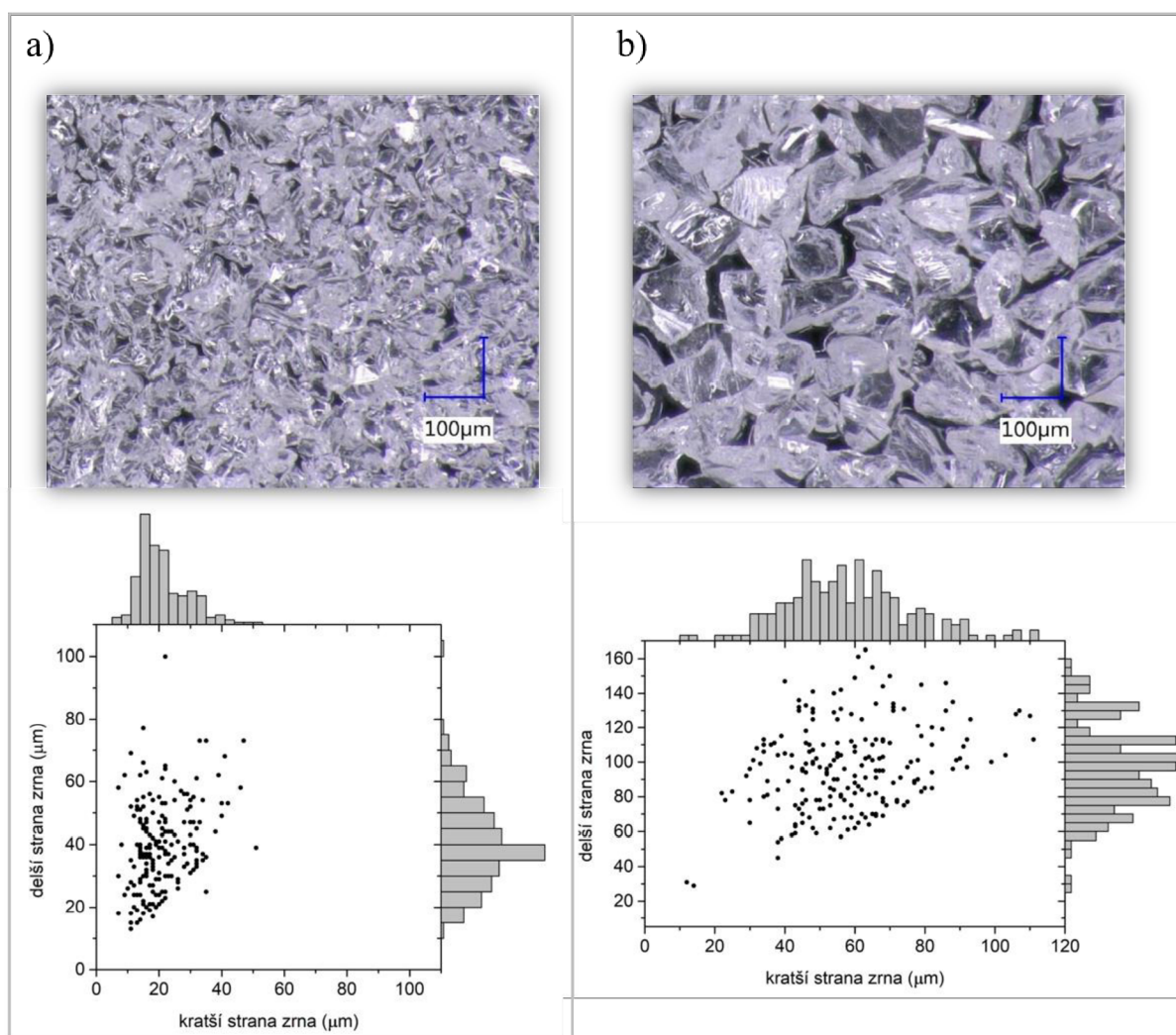
Fyzikální principy scintilace jsou v případě práškových scintilátorů stejné jako v případě monokrystalického scintilátoru. Proto faktory, které ovlivňují scintilační vlastnosti monokrystalických scintilátorů, jsou stejné i pro scintilátory práškové. Mimo to jsou však scintilační vlastnosti práškových scintilátorů ovlivňovány navíc velikostí zrn, morfologií povrchu jednotlivých zrn a vlastnostmi materiálu v prostoru mezi jednotlivými zrny.

4.1. Příprava scintilátoru z práškového materiálu

Scintilační krystal práškového scintilátoru se skládá z velkého množství zrn (prášku) monokrystalického scintilátoru, které jsou nahodile rozprostřeny uvnitř vnějšího obalu (například tenká plastová forma, lepicí páska). Scintilátor byl v práškového materiálu připraven dvěma způsoby. V prvním případě byla použita běžná průhledná lepicí páska. Na ni byl rovnoměrně rozložen scintilační prášek tak, aby tvořil jednolitou vrstvu a jednotlivá zrna se přichytila na lepicí vrstvu. Následně byla tato vrstva přelepena z druhé strany, aby nedocházelo k odpadávání prášku. Takto připravené tenké vrstvy prášku byly i s nosnou páskou naskládány na sebe a následně umístěny na fotonásobič. Druhý způsob přípravy

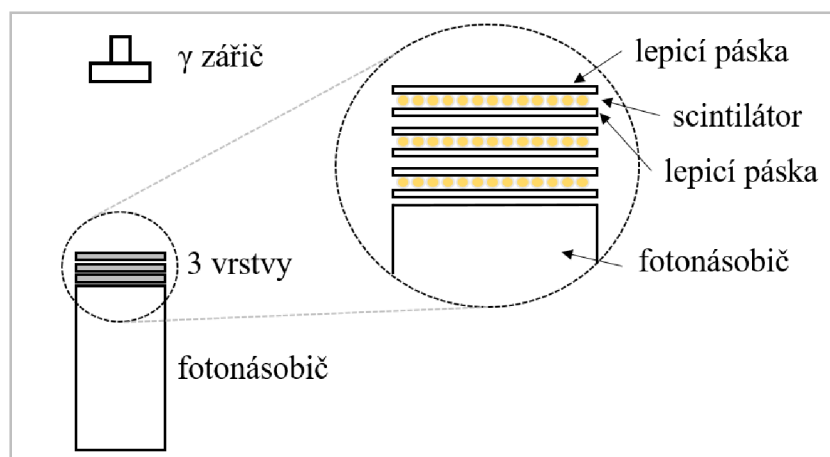
spočívá v nasypání prášku do diskové formy o požadované výšce, která definuje tloušťku krystalu. Forma byla následně uzavřena průhlednou krycí vrstvou, případně byla forma zalita epoxidovou pryskyřicí, viz kapitola 4.3, a po vytvrzení byla forma odstraněna.

Na obrázku 14a) nahoře je zobrazena jedna monovrstva práškového scintilátoru o zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$ na lepicí pásce; dole je zobrazen histogram průměrů náhodně vybraného vzorku zrn; na obrázku 14b) jsou zobrazeny snímky pro zrnitost 50-70 μm . Fotografie byly pořízeny pomocí Digitálního optického mikroskopu Keyence VHX-5000, pro tvorbu histogramu byl vybrán náhodný vzorek 200 zrn a byl využit skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU.



Obrázek 14 a): Vrstva práškového scintilátoru na lepicí pásce o zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$ b) vrstva práškového scintilátoru na lepicí pásce o zrnitosti 50-70 μm . Převzato z [66], přeloženo.

Optimální účinnost detekce pro danou energii gama záření lze zvolit naskládáním příslušného množství vrstev scintilátoru na sebe, viz obrázek 15. Tímto způsobem lze velmi snadno připravit scintilátor o vhodné tloušťce.



Obrázek 15: Příklad experimentálního uspořádání scintilátoru, 3 vrstvy práškového scintilátoru YAP:Ce. Převzato z [66], přeloženo.

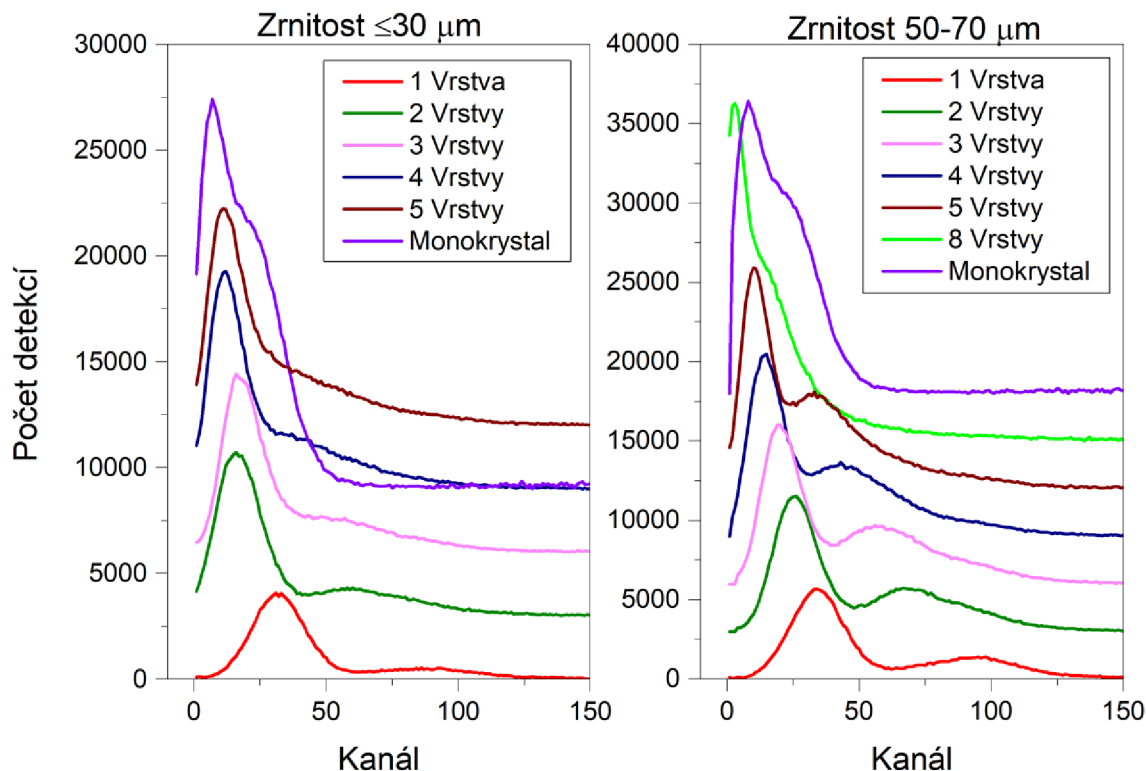
4.2. Charakterizace práškových scintilátorů

Pro využití v konkrétních aplikacích jsou důležité především dvě vlastnosti scintilátorů*. Absorpční schopnost fotonů o konkrétní energii a počet fotonů viditelného záření, které scintilátor opustí. Tento počet může být ovlivněn zrnitostí scintilačního materiálu, ale také zapouzdřením, materiálem vyplňující prostor mezi zrny nebo světelnou dráhou mezi samotným scintilátorem a okénkem detektoru (realizovanou například světlovodem). Pro tuto vlastnost scintilátoru, tedy přenos vyzářených fotonů viditelného světla do okénka fotonásobiče je dále používán pojem světelný zisk.

Pro měření v Mössbauerově spektroskopii využívající jako zdroj záření ^{57}Co zářič je důležitý výběr vhodné tloušťky scintilátoru. Příliš tenký scintilátor by měl nízkou účinnost detekce, příliš tlustý scintilátor by měl nízký světelný zisk a vyšší příspěvky pocházející od vysokoenergetických fotonů emitovaných ze zářiče. S rostoucí tloušťkou scintilačního krystalu roste absorpce záření až do bodu, kdy je téměř všechno záření absorbováno (detekováno). S rostoucí tloušťkou krystalu však klesá světelný zisk, což v amplitudovém spektru na obrázku 16 demonstruje přesun píků směrem k nižším kanálům, tedy impulzům o

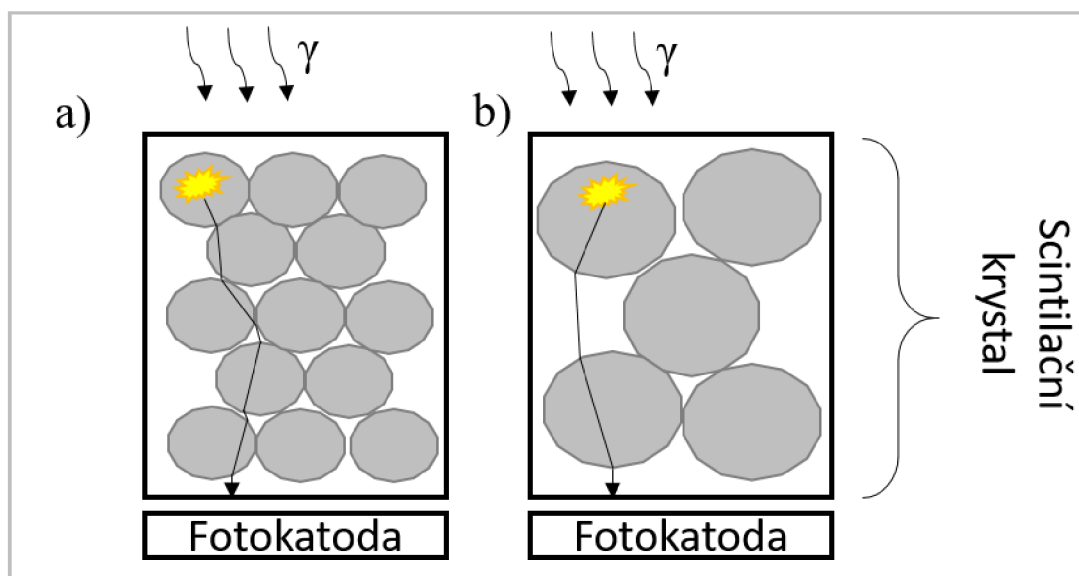
* V dalším textu slovem scintilátor je myšlen konkrétní kus scintilujícího materiálu, tedy například diskový monokrystal, nebo několik vrstev prášku na izolopě a podobně. Výrazem „scintilační materiál“ je míněna konkrétní chemická sloučenina vykazující scintilace.

nižší amplitudě. S přibývajícím počtem vrstev také klesá energetická rozlišovací schopnost detektoru, což se ve spektru projevuje postupně se zvyšujícím překryvem píků odpovídajících fotonům o energiích $\langle 6,8 \rangle$ keV a 14 keV.



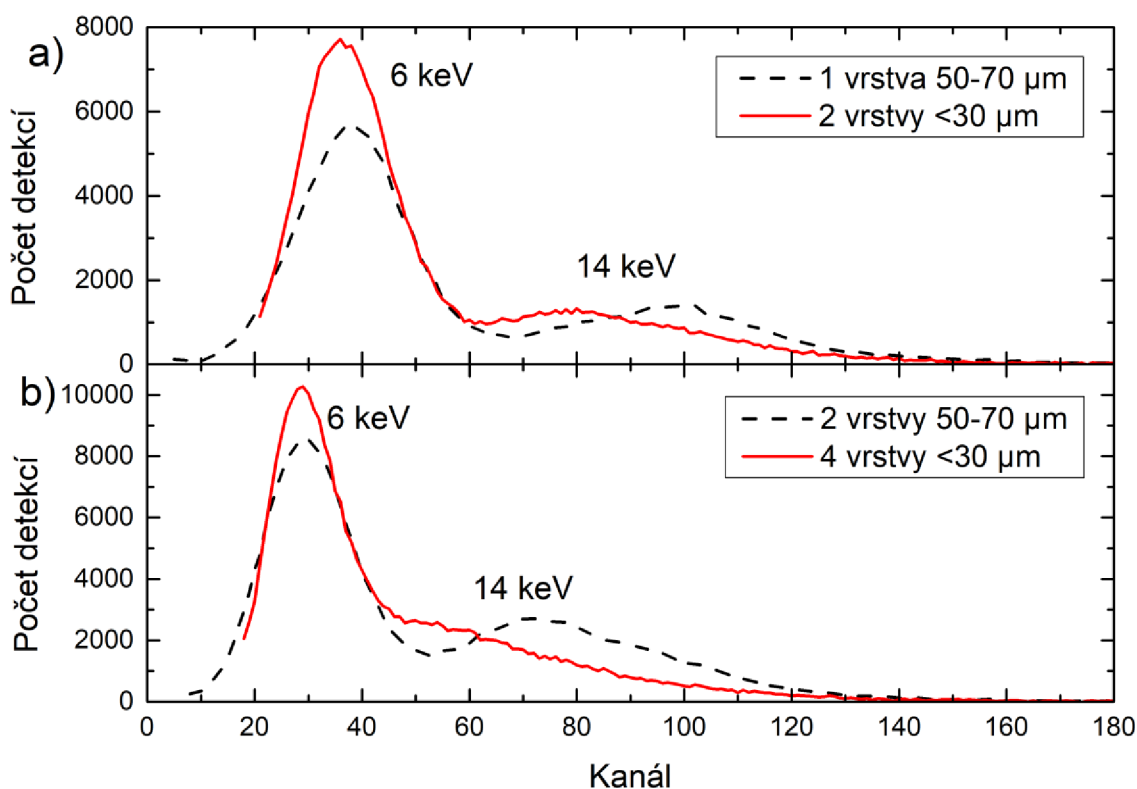
Obrázek 16 a) Amplitudová spektra pro 1 až 5 vrstev zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$ scintilátoru YAP:Ce; b) amplitudová spektra pro 1 až 8 vrstev zrnitosti 50-70 μm scintilátoru YAP:Ce. Pro lepší čitelnost grafu byly jednotlivé křivky na ose y posunuty. Převzato z [66], přeloženo.

Zatímco světelná výtěžnost scintilačního materiálu není ovlivněna velikostí zrn scintilačního prášku, světelný zisk scintilátoru se s velikostí zrn mění. Čím je velikost zrn menší, tím je světelný zisk scintilátoru nižší. Protože práškový materiál nevyplňuje prostor scintilačního krystalu celý, ale jsou v něm mezery mezi zrny, v optické dráze mezi místem scintilace a fotokatodou se nachází množství rozhraní, kde se mění index lomu, viz obrázek 17. Tato rozhraní jsou na každém přechodu YAP-okolní prostředí. Na rozhraních tedy dochází k lomu a tím se prodlužuje optická dráha, čímž se zvyšuje pravděpodobnost absorpce viditelného záření v materiálu. Čím je scintilační prášek jemnější, tím je těchto rozhraní více. Protože energie gama fotonů se určuje z množství viditelných fotonů detekovaných na fotokatodě, má pravděpodobnost absorpce viditelného záření zásadní vliv na počet fotonů zaznamenaných fotonásobičem.



Obrázek 17: Schematické znázornění optických tras. Znázorněné trasy jsou pouze ilustrativní a nejsou ve shodě se Snellovým zákonem.

V případě jemnějšího prášku je potřeba k dosažení stejné detekční účinnosti více vrstev, což dále snižuje světelný zisk scintilátoru. To je demonstrováno na obrázku 18, kde jsou zobrazena amplitudová spektra scintilátorů různých zrnitostí, ale podobné detekční účinnosti v oblasti 14 keV. Aby bylo možné pozorovat píky v podobných kanálech amplitudového spektra, bylo nutné v případě jemnějšího prášku zvýšit vysoké napětí na fotonásobiči (zesílení fotonásobiče). Z amplitudového spektra lze také pozorovat, že energetické rozlišení je v případě scintilátoru tvořeného jemnějším práškem horší.



Obrázek 18: a) Amplitudové spektrum jedné vrstvy zrnitosti 50-70 μm a dvou vrstev zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$; b) amplitudové spektrum dvou vrstev zrnitosti 50-70 μm a čtyř vrstev zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$. Převzato z [66], přeloženo.

4.3. Scintilační prášek s epoxidovou pryskyřicí

Jak již bylo zmíněno, změna indexu lomu mezi hranou zrna a vzduchovou mezerou způsobuje nižší energetické rozlišení, přičemž s rostoucí tloušťkou scintilátoru tento efekt nabývá na významu. Vyplněním mezer mezi jednotlivými zrny scintilátoru materiálem o podobném indexu lomu jako index lomu zrn lze tento efekt významně potlačit.

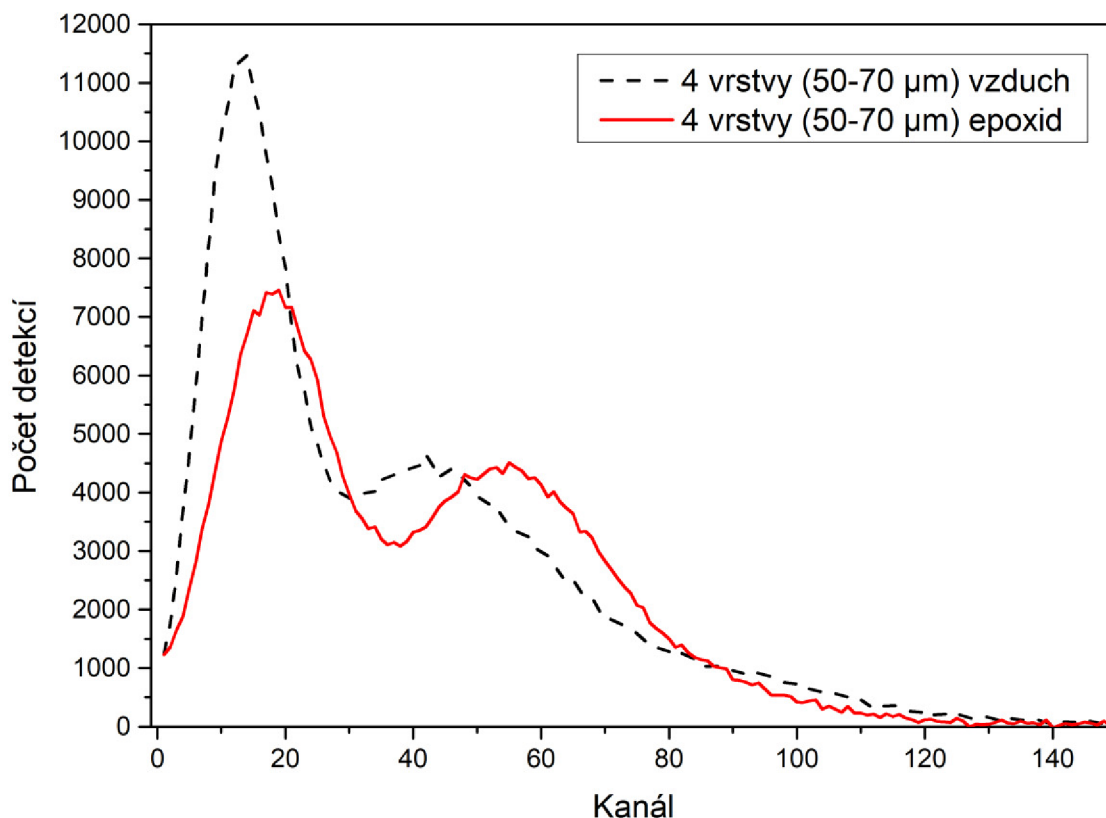
Požadavky na materiál vyplňující mezery mezi zrny scintilátoru jsou:

- podobný index lomu jako scintilátor (index lomu YAP = 1,94)
- kapalina s nízkou viskozitou (je snadnější vyplnit mezery)
- transparentní v oblasti vlnových délek, ve kterém emituje scintilátor optické záření ($\lambda_{\text{YAP:Ce}} \approx 347 \text{ nm}$)
- nízká elektronová absorpce v oblasti 6 -15 keV (nízká hustota, nízké atomové číslo)

Prvním vhodným materiálem, který splňuje výše uvedené podmínky je epoxidová pryskyřice. Její výhodou je snadná příprava scintilátoru, protože epoxidová pryskyřice po smíchání s vhodným tužidlem ztuhne (proces tzv. polymerizace), po vytvrzení tedy zůstane scintilátor v požadovaném tvaru, např. ve tvaru tenkého disku podobně jako monokrystal. Nevýhodou je neznámá dlouhodobá UV odolnost vytvrzené pryskyřice, která záleží na způsobu přípravy. Správná příprava vhodně vytvrzené pryskyřice je závislá na celé řadě faktorů, které přesahují rozsah této práce.

Druhým potenciálně vhodným materiálem je voda. Ta splňuje většinu podmínek lépe než epoxidová pryskyřice. Její zásadní nevýhodou je, že samotný fotonásobič je napájen vysokým napětím, proto by bylo nutné velmi pečlivě zajistit, aby voda nemohla vniknout do míst, kde se nachází konektory vysokého napětí fotonásobiče.

Z důvodu jednoduchosti a větší bezpečnosti byla pro vyplnění mezer mezi zrny scintilátoru vybrána epoxidová pryskyřice. Na obrázku 19 je zobrazeno porovnání amplitudových spekter 4 vrstev scintilátoru o zrnitosti 50-70 μm , přičemž v jednom případě jsou mezery mezi zrny vyplněny vzduchem, ve druhém případě epoxidovou pryskyřicí [67]. Z obrázku je patrné, že scintilátor s epoxidovou pryskyřicí vykazuje vyšší světelný zisk, vyšší energetické rozlišení a porovnatelnou účinnost detekce v oblasti odpovídající energii 14 keV. Účinnost detekce je negativně ovlivňována elektronovou absorpcí epoxidové pryskyřice. Hmotnostní absorpční koeficient μ_m , viz rovnice (6), popisující míru absorpce záření materiálem, je velmi výrazně závislý na energii záření. Záření o nižší energii je utlumováno materiálem výrazně více. Z tohoto důvodu lze v obrázku 19 pozorovat výrazný pokles detekční účinnosti v oblasti odpovídající energiím <6,8> keV, zatímco v oblasti 14 keV není pokles detekční účinnosti znatelný.

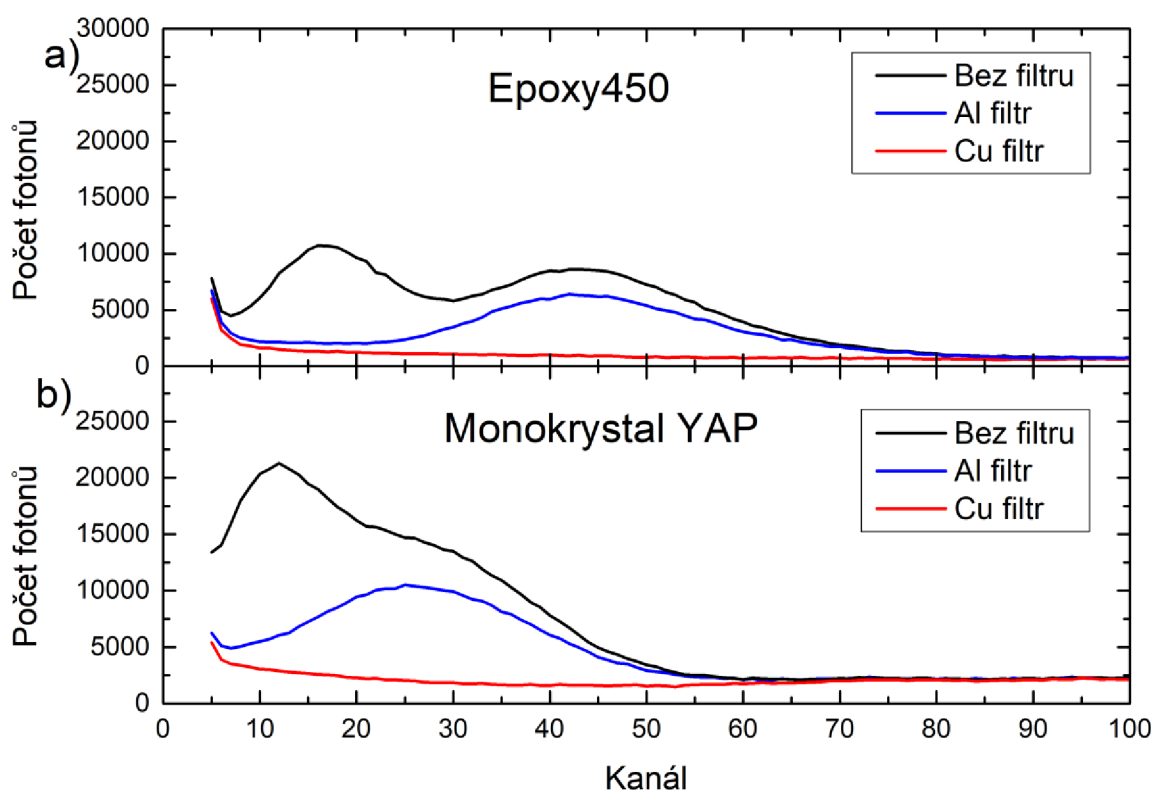


Obrázek 19: Amplitudová spektra 4 vrstev scintilátoru o zrnitosti 50-70 μm s mezerami vyplněnými vzduchem a epoxidovou pryskyřicí. Přebrato z [66], přeloženo.

Použití jednotlivých vrstev na lepicí pásce je vhodné pro výrobu tenkých scintilátorů, optimalizovaných pro detekci konverzních rentgenových fotonů o energii 6,5 keV. V případě scintilátorů optimalizovaných pro detekci fotonů o energii 14 keV je nutné použít až 8 vrstev scintilátor-páska. Tolik lepicí pásky již ovlivňuje jak detekční účinnost, tak především světelný zisk scintilátoru. Pro výrobu silnějších scintilátorů je vhodné scintilačním práškem vyplnit vhodně tvarovanou nádobu a poté zalít prášek epoxidovou pryskyřicí. Po vytvrzení se nádoba odstraní a zůstane scintilační krystal o vhodné tloušťce (definované hloubkou nádoby), který je odolný, pevný a snadno se s ním pracuje. Tímto postupem byl vytvořen scintilátor o tloušťce 450 μm , dále v textu označovaný jako Epoxy450.

Na obrázku 20 jsou znázorněna amplitudová spektra a) práškového scintilátoru s epoxidovou pryskyřicí (název Epoxy450) a na obrázku b) monokrystalu YAP. Detekční účinnost

scintilátoru Epoxy450 byla stanovena jako 75(12) %, účinnost monokrystalu YAP byla stanovena jako 93(12) %^{1*}.

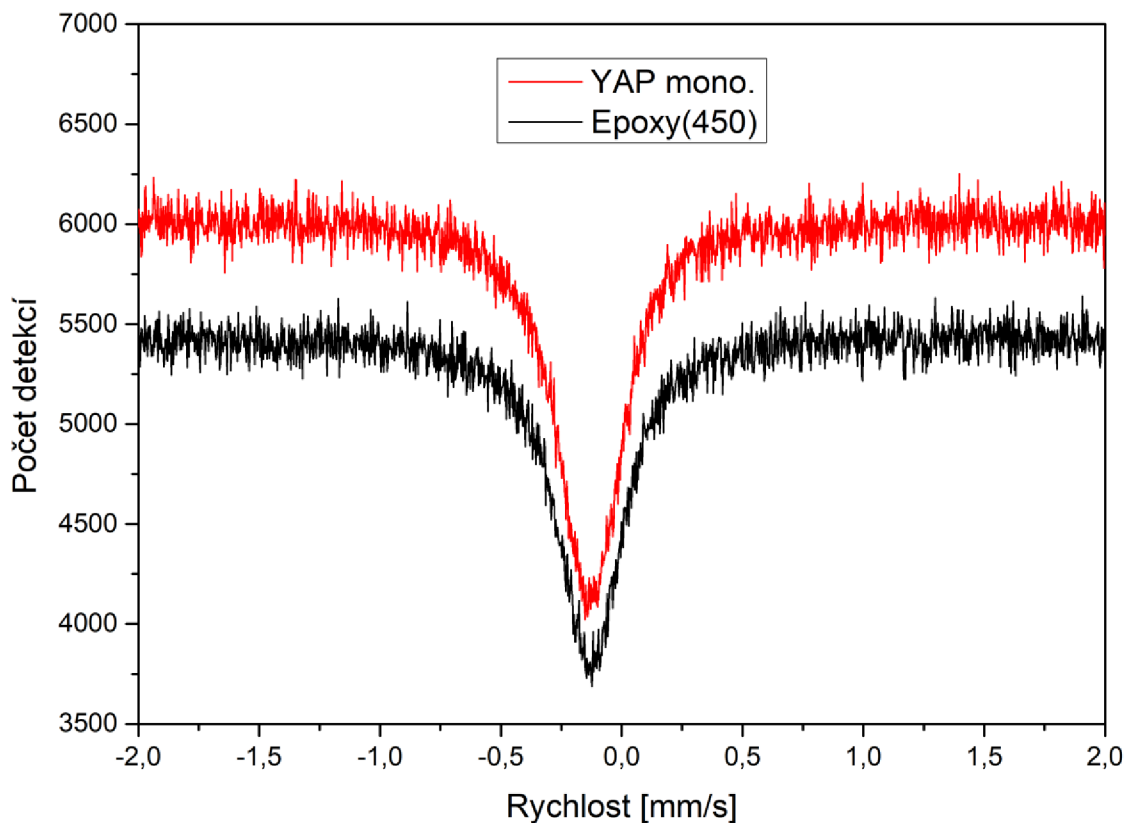


Obrázek 20: a) Amplitudová spektra scintilátoru Epoxy450, b) Amplitudová spektra monokrystalu YAP.

4.4. Aplikace práškových scintilátorů v Mössbauerově spektroskopii

Na obrázku 21 je znázorněno srovnání MS-spekter vzorku $K_2Mg[^{57}Fe(CN)_6]$ ($0,5 \text{ mg/cm}^2$ ^{57}Fe) v transmisní geometrii při použití scintilátoru Epoxy450 a monokrystalu YAP, při měření spekter byla zachována stejná geometrie měření, stejná doba měření a stejná aktivita zářiče.

* V publikaci [66] jsou uvedeny jiné hodnoty účinností, neboť nebyl použit optimální metodika vyhodnocení. V této práci jsou uvedeny hodnoty získané po optimalizaci metody vyhodnocení účinností. Nicméně na publikované výsledky nemá nepřesné určení účinností jednotlivých scintilátorů výrazný vliv, z hlediska Mössbauerovy spektroskopie je podstatně důležitější porovnání SNR v MS-spektru.



Obrázek 21: Mössbauerovská spektra vzorku $K_2Mg^{57}Fe(CN)_6$ při měření se scintilátorem Epoxy450 a monokrystalem YAP. Převzato z [66], upraveno.

Poměr signálu k šumu za daný čas je možné vyjádřit pomocí rovnice:

$$SNRt = \frac{B-S}{\sqrt{Bt}}, \quad (18)$$

kde S je hodnota minima spektrálního píku a B je hodnota baseline. Srovnání $SNRt$ různých scintilátorů jsou uvedena v Tabulce 3 [66].

Tabulka 3: $SNRt$ poměry spekter měřených různými scintilátory. Převzato z [66].

| Scintilátor | $SNRt$ [$h^{-1/2}$] | $SNRt/SNRt_{YAP}$ |
|------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 vrstva (50-70) | 28,6(2) | 0,60 |
| 3 vrstvy (50-70) | 35,5(2) | 0,75 |
| 5 vrstev (50-70) | 42,2(2) | 0,89 |
| Epoxy450 | 43,3(2) | 0,91 |
| Monokrystal | 47,5(2) | 1 |

Z tabulky plyne, že nejvyšší SNRt z připravovaných scintilátorů vykazuje scintilátor Epoxy450, které je o 9 % nižší než v SNRt monokrystalu YAP. A tedy, že vhodným výběrem tloušťky práškového scintilátoru lze dosáhnout téměř stejných výsledků jako v případě monokrystalu YAP. Výhodou využití práškového scintilátoru v kombinaci s epoxidovou pryskyřicí je snadná příprava scintilátorů, vhodné mechanické vlastnosti, vyšší energetické rozlišení oproti monokrystalu, a především nižší technologické nároky při pěstování krystalů, kdy syntetizovat prášek je daleko snadnější.

Zásadní nevýhodou může být nižší odolnost epoxidové pryskyřice proti dlouhotrvajícímu působení UV záření, což po čase může způsobit degradaci epoxidové pryskyřice, konkrétně může dojít k zažloutnutí pryskyřice. To může způsobit snížení detekční účinnosti, snížení světelného zisku a snížení energetického rozlišení scintilátoru.

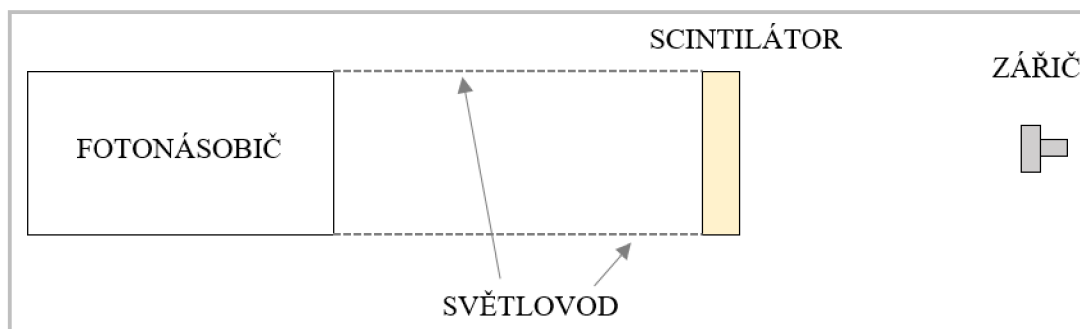
Další z výhod práškových scintilátorů, připravených dle výše uvedeného postupu je, že lze velmi snadno vyrobit libovolný tvar scintilátoru, což může být výhodné například při tvorbě 4π detektorů. Využití práškových scintilátorů je demonstrováno v kapitolách 5 a 7.

5. Neobvyklé geometrie scintilačních detektorů

Běžným postupem při sestavování a provozování scintilačních detektorů je přiložení scintilačního krystalu přímo na fotonásobič. Je výhodné, aby místo styku bylo vyplněno světlovodivou kapalinou. Taková geometrie zaručuje nevyšší účinnost detekce scintilačních záblesků a nejvyšší energetické rozlišení. Tato kapitola se bude zabývat případy, kdy je výhodné nepokládat scintilátor přímo na fotonásobič, ale využít jiných geometrických uspořádání.

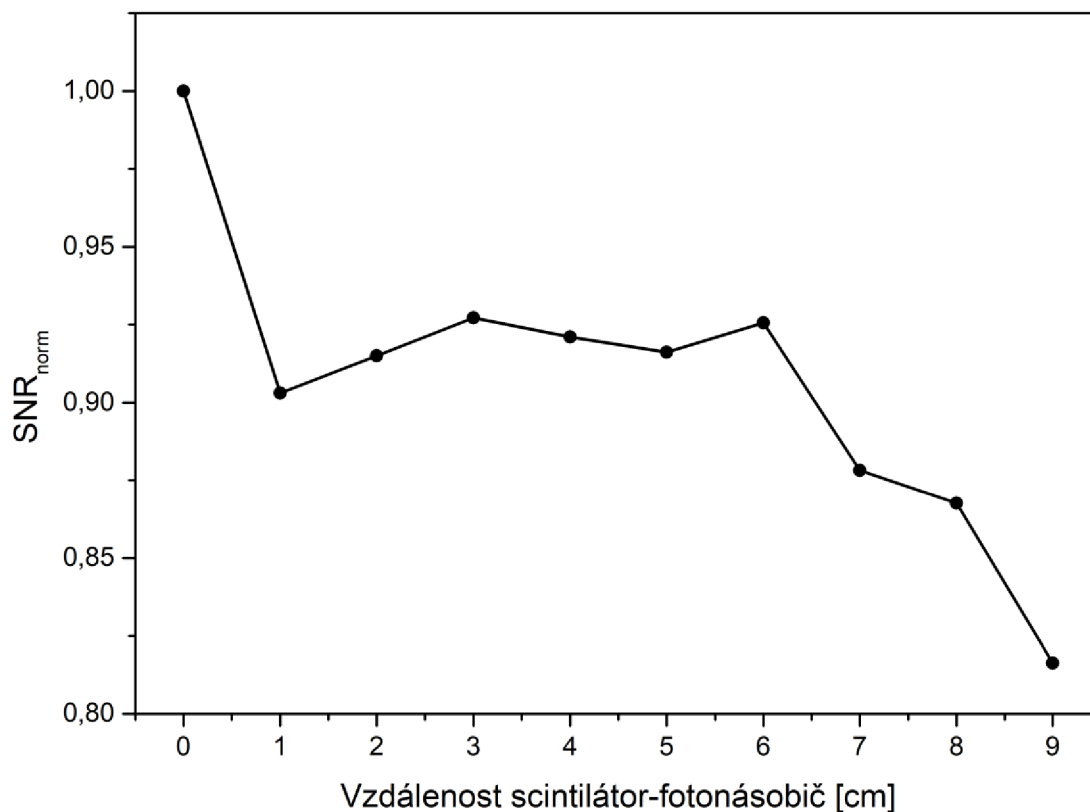
5.1. Scintilační detektor s prodlouženou optickou dráhou

Jak již bylo zmíněno, v některých případech je výhodné, aby mezi scintilačním krystalem a fotonásobičem byla mezera. Například při měření v externím magnetickém poli, kdy je nutné zajistit, aby silnému magnetickému poli nebyl vystaven fotonásobič. Tento problém lze částečně odstranit použitím vhodného fotonásobiče, tzv. mikrokanálkového fotonásobiče, který je částečně odolný vůči externímu magnetickému poli. Tento typ fotonásobiče má ovšem výrazně vyšší temný proud, nižší zisk a je výrazně dražší. Kvůli tomu se pro měření v externím magnetickém poli využívají především plynové detektory, které ovšem mají oproti scintilačním nižší detekční účinnost. To výrazně prodlužuje dobu měření, které je kvůli nutnosti chlazení supravodivých cívek vytvářejících silné magnetické pole velmi energeticky náročné a tím pádem i drahé. Tento problém může vyřešit geometrické uspořádání scintilačního detektoru s prodlouženou optickou dráhou, kdy je mezi fotonásobičem a scintilátorem mezera. Aby byl fotonásobičem detekován co možná největší počet viditelných/scintilačních fotonů je prostor mezi scintilátorem a fotonásobičem je upraven jako světlovod. Silnému magnetickému poli je tedy vystaven pouze scintilátor, zatímco citlivý fotonásobič je umístěn ve větší vzdálenosti od zdroje magnetického pole a stíněn tak, aby jeho funkce nebyla magnetickým polem negativně ovlivněna. Schematické znázornění scintilačního detektoru s prodlouženou optickou dráhou je znázorněno na obrázku 22. Parametry odrazné vrstvy světlovodu mají zásadní vliv na fotonásobičem detekovaný signál.



Obrázek 22: Schematické znázornění detektoru s prodlouženou optickou dráhou.

V našem případě byl použitý fotonásobič hamamatsu R6095 a scintilační krystal YAP:Ce [59], emitující viditelné světlo s maximem o vlnové délce $\lambda = 370$ nm. Tomu byl upraven světlovod, který byl připraven z hliníkem povrstvené mylarové folie s odrazivostí na dané vlnové délce vyšší než 90 %. U detektoru byla měněna délka světlovodu v rozsahu 1-9 cm s krokem 1 cm. Pro každou délku světlovodu bylo změřeno MS-spektrum vzorku $\text{K}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0,5 \text{ mg/cm}^2$ ^{57}Fe), přičemž vzdálenost zářič-scintilátor i celá geometrie měření byla zachována. Funkce těchto detektorů byla porovnána pomocí poměru signálu a šumu (SNR) v MS-spektru. Na obrázku 23 je zobrazena závislost SNR na vzdálenosti scintilátor-fotonásobič. Pro lepší přehlednost byl SNR normalizován na SNR v situaci, kdy je scintilátor položen na fotonásobič.



Obrázek 23: Závislost SNR v MS-spektru na vzdálenosti scintilátor-fotonásobič.

Z grafu je patrné, že jakmile je scintilátor vzdálen 1 cm od fotonásobiče, dojde k poklesu SNR. To lze vysvětlit tím, že mezi scintilátor a fotonásobič přibyla vrstva vzduchu, která má odlišný index lomu, čímž dojde ke zhoršení transportu fotonů ze scintilátoru do fotonásobiče. Následné zvětšování vzduchové mezery až do vzdálenosti 6 cm ovšem nemá zásadní vliv na SNR. Při zvětšení mezery dochází sice k zeslabení signálu scintilačních fotonů, tento pokles lze ovšem kompenzovat zvýšením vysokého napětí na fotonásobiči. Při každém zvětšení mezery mezi scintilátorem a fotonásobičem bylo proto nutné zvýšit hodnotu vysokého napětí na fotonásobiči. Takto kompenzovat nižší světelný zisk lze jen do určité míry, což lze pozorovat na klesajícím SNR pro vzdálenosti vyšší než 6 cm.

Oddálením fotonásobiče, citlivého na externí magnetické pole, o 6 cm při zachování více než 90% SNR v MS-spektru otevírá možnost použití takto upravených scintilačních detektorů v aplikacích s externím magnetickým polem, které může výrazně zkrátit dobu měření.

5.2. Semi-transparentní scintilační detektor

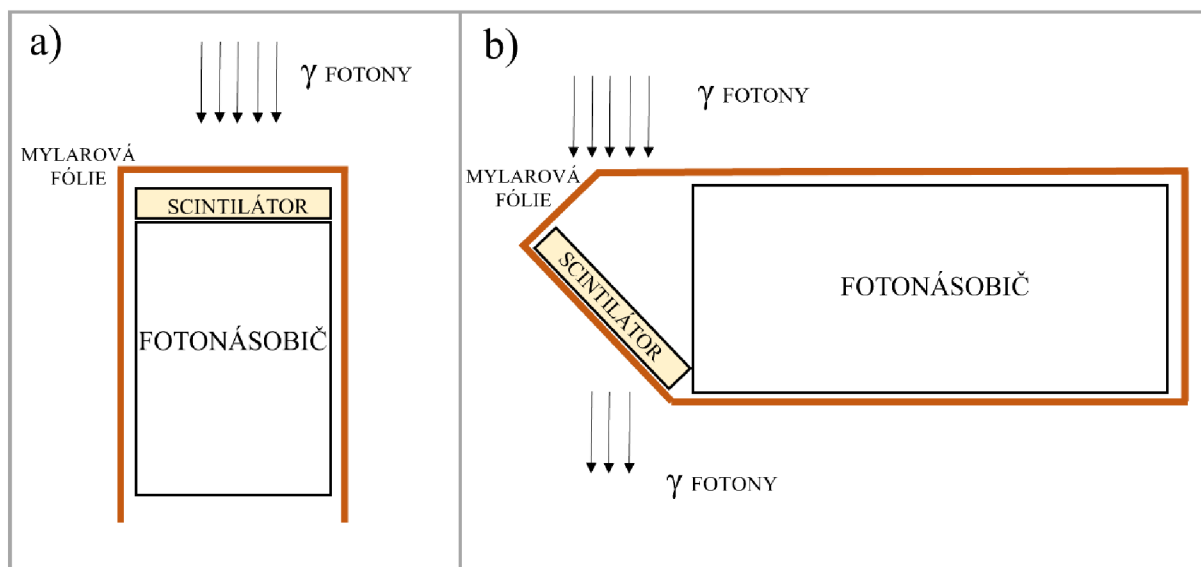
Na principu vzdálení scintilátoru od fotonásobiče, díky užití vhodného světlovodu, je založen tzv. semi-transparentní detektor (STD). Hlavním rozdílem oproti běžnému detektoru je to, že

ve svazku záření je umístěn pouze scintilátor. Pomocí světlovodu je následně viditelné záření přivedeno na fotokatodu fotonásobiče, který je umístěn mimo svazek. Oproti umístění scintilátoru přímo na fotonásobič je intenzita viditelného záření dopadající na okénko fotonásobiče v případě STD nižší, lze ji však kompenzovat nastavením vyššího vysokého napětí na fotonásobiči. Vhodnou volbou tloušťky scintilátoru je pak možné ovlivnit, jak velká část svazku fotonů bude detekována STD, a jaká část svazku STD projde.

V Mössbauerově spektroskopii není obvyklé záměrně detekovat pouze část záření a část nechat detektorem procházet, naopak většinou je žádoucí detekovat co nejvíc užitečného signálu. V rámci složitějších experimentálních aparatur pro studium v oblasti kvantové γ optiky, které využívají Mössbauerův jev, je ovšem velmi užitečné používat STD, který umožňuje částečně charakterizovat svazek v časové doméně a přitom část svazku dále nechat procházet aparaturou. Detekci signálu v STD je možné například použít jako startovací signál, od kterého se měří časový interval, přičemž další detektor v aparatuře detekuje fotony pouze v určitém časovém intervalu po startovacím signálu. Díky čemuž by mělo být možné studovat kvantovou povahu záření, jako například kvantové provázání.

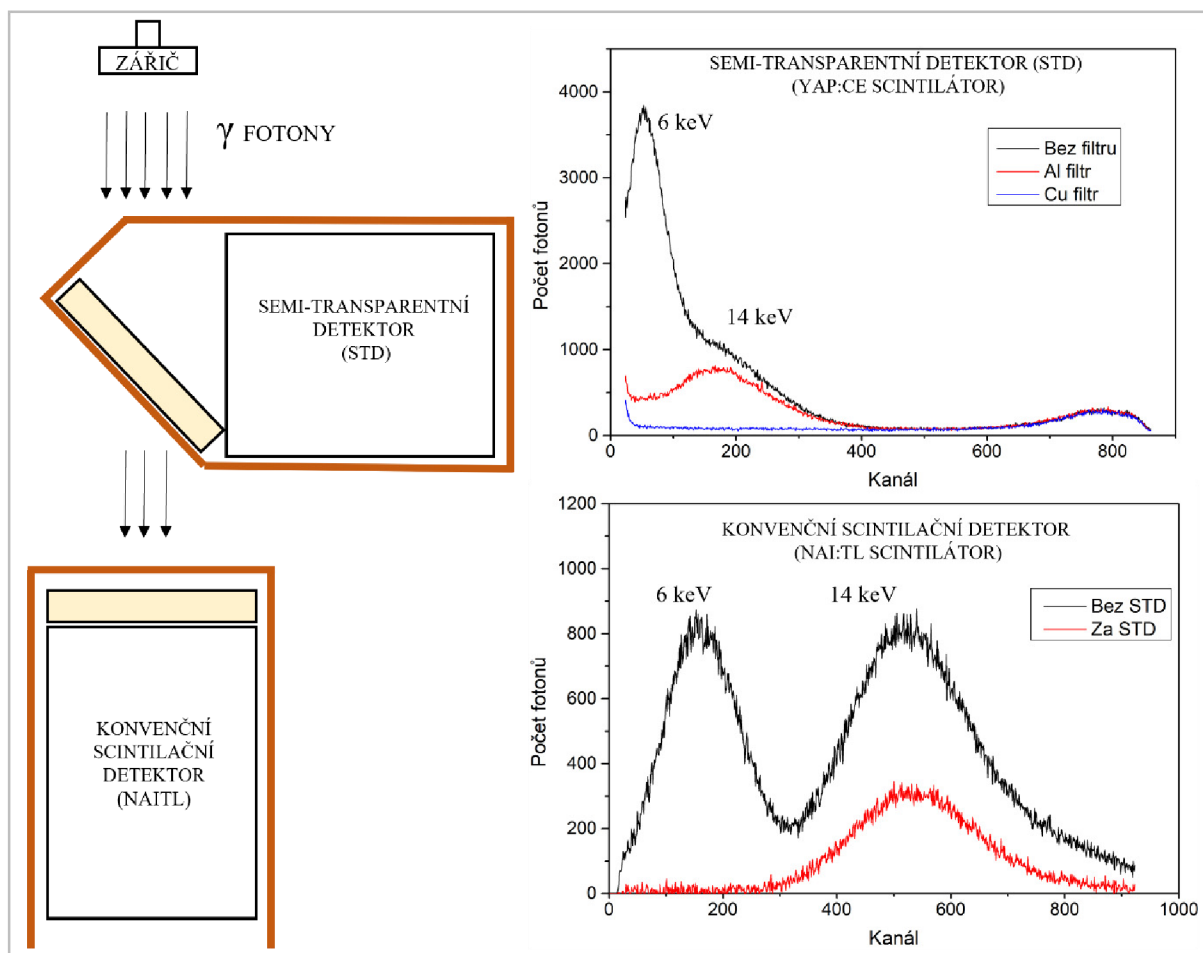
Další nezanedbatelnou výhodou STD je to, že je možné jej snadno vložit do svazku bez velkého zásahu do celé aparatury (trubice fotonásobiče je kolmo ke směru šíření záření). Provést kontrolu aparatury a detektor opět snadno ze svazku odstranit.

Jako scintilátor uvnitř STD byl použit scintilační prášek YAP:Ce o tloušťce cca 250 μm , použití scintilačního prášku YAP:Ce je detailně rozebráno v kapitole 4. Schematické porovnání uspořádání běžného a semi-transparentního detektoru je zobrazeno na obrázku 24.



Obrázek 24: (a) Obvyklé uspořádání scintilačního detektoru, (b) Semi-transparentní detektor. Převzato z [68], přeloženo.

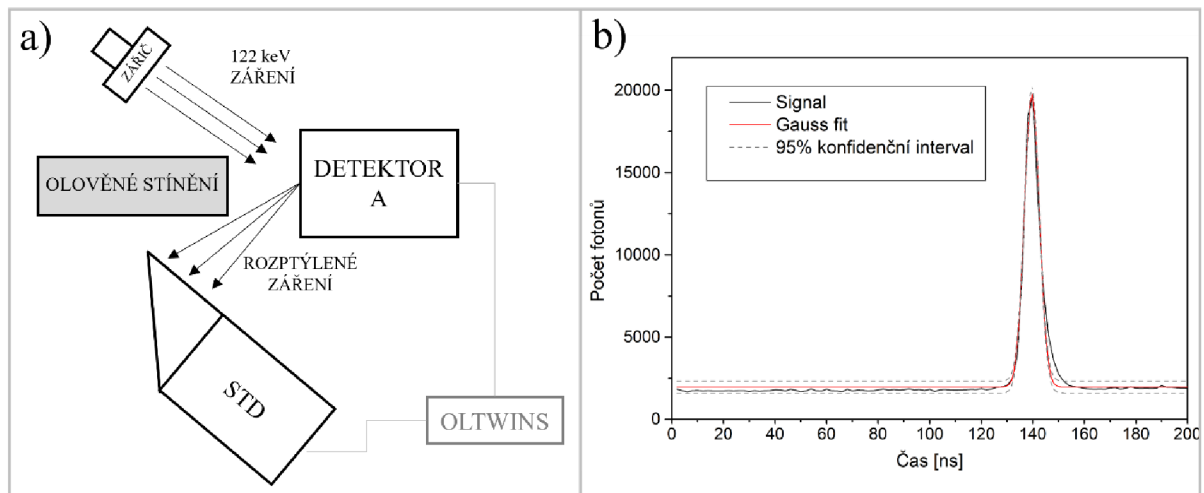
Pro demonstraci fungování (STD) byla změřena amplitudová spektra ^{57}Co v jednoduchém experimentální uspořádání, kdy mezi zářič a konvenční scintilační detektor (NAITL) byl vložen STD, viz obrázek 25 vlevo. Amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co zaznamenáno detektorem STD je znázorněno na obrázku 25 vpravo nahoře. Černou je zobrazeno spektrum bez filtru, červenou je zobrazeno spektrum s $90\ \mu\text{m}$ tlustým hliníkovým filtrem a modrou je zobrazeno spektrum při použití $200\ \mu\text{m}$ tlustého měděného filtru před detektorem. Účinnost detekce STD byla vypočtena jako $60(12)\%$, podrobný rozbor metodiky stanovení účinnosti jsou uvedeny v kapitolách 1.3.4 a 3.2. Pomocí detektoru NAITL byla naměřena amplitudová spektra v situaci, kdy ve svazku byl umístěn STD a kdy ve svazku STD nebyl. Na obrázku 25 vpravo dole je zobrazeno amplitudové spektrum, které bylo získáno odečtením parazitního příspěvku identifikovaného pomocí měděného filtru od nefiltrovaného signálu, viz kapitola 3.1. Z těchto dat byla určena absorpce STD jako $63(12)\%$. Naměřený 3% rozdíl absorpce STD a účinnosti STD je pravděpodobně způsoben absorpcí reflexní mylarové fólie, do které je STD zabalen.



Obrázek 25 Vlevo: Uspořádání experimentu, Vpravo: Amplitudová spektra ^{57}Co změřená pomocí STD (nahore) a konvenčního scintilačního detektoru (dole). Převzato z [68], přeloženo.

Jednou z důležitých vlastností, které ovlivňují aplikační potenciál semi-transparentního detektoru, je časové rozlišení detektoru. Protože však určení časového rozlišení není přímočaré, byl sestaven experiment využívající koincidenčního měření záření rozptýleného ze zářiče. Experiment, jehož schématické uspořádání je znázorněno na obrázku 26 a), sestává z detektoru A, semi-transparentního detektoru, zářiče ^{57}Co , olověného stínění a spektrometru OLTWINS [25]. Měření samotné je založeno na detekci dvou po sobě jdoucích událostí, přičemž časové zpoždění obou událostí je mnohem menší než časové rozlišení zkoumaného detektoru. Ze zářiče emitované záření se rozptyluje na detektoru A. V tomto případě byl použit detektor se scintilátorem $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ [62], který má výrazně lepší časové rozlišení než STR, proto do měření STD nezanáší další výrazné časové rozšíření. Rozptýlené záření je detekováno detektorem STD. Protože proces rozptylu, který je zapříčiněn fotoefektem nebo Comptonovým rozptylem, trvá řádově méně než pikosekundy, časová disperze v koincidenčním signálu je způsobená pouze časovým rozlišením detekční soustavy. Detekční

soustava se sestává ze scintilačního detektoru $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, STD a zesilovačů signálu. Detektor $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ má časové rozlišení lepší než 2 ns. Zesilovače signálu zpracovávají signál dostatečně rychle tak, aby nezkracovaly měření. Proto lze předpokládat, že časová disperze je způsobena především časovým rozlišením STD. Nafitováním signálu pomocí Gaussovy funkce, viz obrázek 26 b), byla obdržena hodnota FWHM 7 ns [68]. Tato hodnota je dostatečná pro použití v jaderné kvantové optice. Poloha píku na časové ose je daná nastavením časového zpoždění stopovacího impulsu v použitém spektrometru.



Obrázek 26 a) Sestava pro měření časového rozlišení detektoru STD, b) Časové rozlišení detektoru STD pomocí koincidenčního měření. Převzato z [68], přeloženo.

6. Práškový scintilační materiál CeBr_3

Detekce vysokoenergetického záření pomocí scintilačních detektorů má potenciální využití v mnoha různých aplikacích, například při studiu kvantové provázanosti [14,15], tzv. ghost imaging [69,70], nebo v oblasti kvantové informace [71,72]. V současné době se tato problematika studuje především v oblasti optiky, popř. UV optiky. Ovšem krok směrem k vyšším energiím (rentgenové a γ záření) přináší celou řadu zajímavých výhod. Zprvé absorpce záření v materiálu je výrazně nižší, zadruhé v případě γ záření je spektrální čára užší, zatřetí doby života excitovaných stavů jsou delší. Aplikace vhodných detektorů může usnadnit experimenty v této oblasti. Hlavními požadavky na vlastnosti detektorů jsou vysoké časové rozlišení, vysoké energetické rozlišení a nízké pozadí pro detekci 14 keV fotonů.

Potenciálně zajímavými jsou z tohoto hlediska scintilátory lanthanových a ceriových halidů. Konkrétně pak sloučeniny $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ a CeBr_3 vykazují vysokou světelnou výtěžnost [73], krátkou dobu scintilace [74] krátký dosvit a dobré energetické rozlišení [75,76].

Nevýhodou scintilátorů obsahujících lanthan je, že mají vyšší intrinsickou aktivitu, způsobenou obsahem ^{138}La , který je přirozeně radioaktivní. Tuto nevýhodu nevykazuje scintilátor CeBr_3 , který ^{138}La neobsahuje, a v porovnání se scintilátorem LaBr_3 obsahuje spektrum menší množství šumu [77].

Obecnou nevýhodou halidových scintilátorů je jejich hygroskopicitá. Pokud jsou tyto scintilátory vystaveny atmosférické vlhkosti, v řádu minut dojde k jejich degradaci a prakticky nenávratnému poškození. Z tohoto důvodu jsou tyto scintilátory opatřeny ochrannou vrstvou nebo jsou zapouzdřeny v materiálu, který je zamezuje přístupu vzdušné vlhkosti. Ve výše zmíněné literatuře jsou popisovány halidové scintilátory typicky o tloušťkách 1' (25,4 mm) nebo 2' (50,8 mm) což jsou rozměry optimální pro detekci γ fotonů o energiích stovek keV. V Mössbauerově spektroskopii se ovšem využívá fotonů o energii 14 keV, kde optimální tloušťka scintilátorů se pohybuje do 0,5 mm. Pokud je mi známo, v odborné literatuře není o takto tenkých halidových scintilátorech zmínka. Jedním z důvodů, proč dosud nejsou tyto hygroskopické scintilátory využívány i v oblasti nižších energií, může být problematické zapouzdření scintilátoru. Záření o energii 14 keV má výrazně vyšší absorpční koeficient na rozdíl od záření o energii stovek keV. Z toho důvodu je obtížné zvolit a navrhnout krycí materiál scintilátoru tak, aby byl scintilátor chráněn před vzdušnou vlhkostí, a zároveň aby materiál co nejméně absorboval záření o energii 14 keV. Potenciální řešení tohoto problému je zmíněno v kapitole 6.4 a 6.5.

6.1. Příprava scintilátoru z práškového materiálu

Jako výchozí materiál pro výrobu byl použit prášek CeBr_3 [78], dále označovaný CEBR. Velikost zrn prášku se pohybovala v rozmezí 50-700 μm . Při přípravě scintilátorů CEBR byly využity zkušenosti s práškovými scintilátory YAP:Ce, viz kapitola 4. Protože se jedná o hygroskopický materiál, který při styku s vzdušnou vlhkostí degraduje, veškerá experimentální práce probíhala v rukavicovém boxu s inertní dusíkovou atmosférou ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 20 \text{ ppm}$). Extrémní hygroskopicitu scintilátoru znemožňuje nalepení prášku na scintilátor, protože lepidlo zapříčiňuje degradaci scintilátoru. Vhodným lepicím materiálem, který může být ve styku se scintilátorem, aniž by došlo k degradaci, je silikonový vakuový tuk. Ten se typicky používá k mazání těsnění vakuové techniky. Postup přípravy scintilátorů je následující:

- Fotonásobič, na kterém bude scintilátor připevněn, se umístí do vertikální polohy.
- Na fotonásobič se nanese tenká vrstva silikonového vakuového tuku, na který se následně položí plastový kroužek vhodné tloušťky (typicky 500-1000 μm), která vymezuje prostorové rozměry scintilátoru, viz obrázek 27.
- Na fotonásobič se nasype scintilační prášek, rovnoměrně se rozprostře uvnitř kroužku. Prášek, který přesahuje objem kroužku, se odstraní. Plastový kroužek tedy určuje tloušťku vrstvy scintilačního prášku na fotonásobiči.
- Celý fotonásobič se překryje ochrannou odraznou vrstvou. Ta zaprvé chrání citlivý fotonásobič proti světlu z okolí a za druhé zlepšuje světelný zisk scintilátoru. Je výhodné, aby odrazná vrstva byla z pružného materiálu, který je možné na fotonásobiči předeprnout. Tím dojde k lepšímu zafixování scintilačního prášku na fotonásobiči.

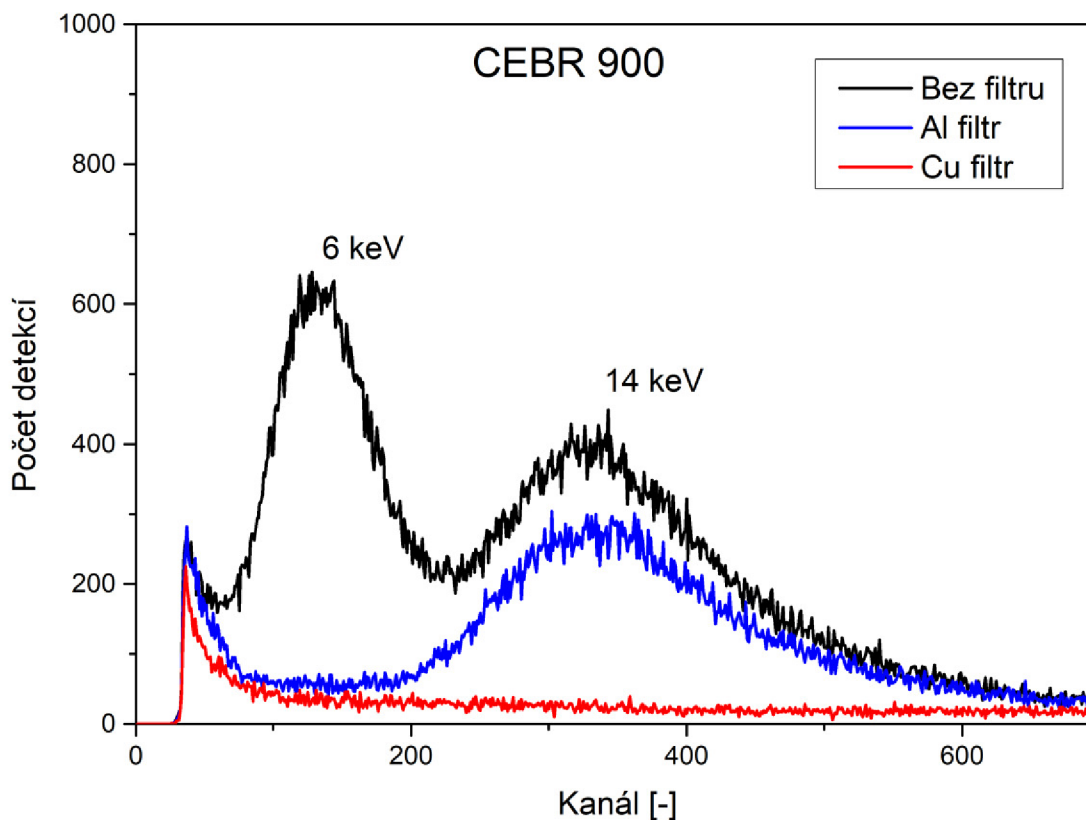
Tímto způsobem byly vytvořeny scintilátory CEBR o tloušťkách 700-1300 μm . Takto vytvořené scintilátory budou dále označovány jako CEBR700, CEBR900, CEBR1100 a CEBR1300.



Obrázek 27: Fotografie z přípravy práškového scintilátoru CEBR.

6.2. Amplitudová spektra scintilátorů CEBR

Na obrázku 28 je zobrazeno amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co naměřené scintilátorem CEBR900, relativní rozlišovací schopnost byla určena jako 62 % pro energii 6 keV a 66 % pro energii 14 keV.

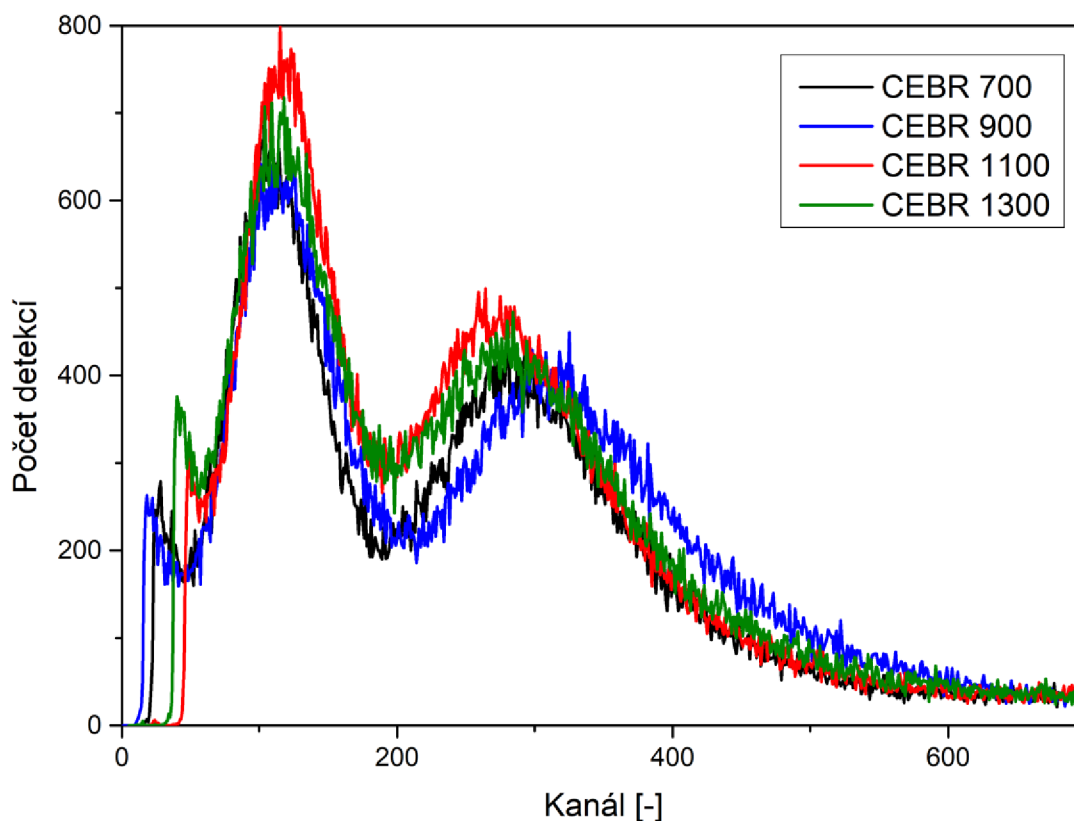


Obrázek 28: Amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co naměřené scintilátorem CEBR 900.

Na obrázku 29 je zobrazeno porovnání amplitudových spekter získaných scintilátorů CEBR. Můžeme vidět, že energetická rozlišovací schopnost s narůstající tloušťkou vrstvy zásadně neklesá. Světelný zisk scintilátorů s rostoucí tloušťkou klesá, to v amplitudovém spektru není zřetelné, protože světelný zisk je kompenzován nastavení vyššího napětí na fotonásobiči. Vysoké napětí na fotonásobiči bylo pro každý scintilátor nastaveno tak, aby se pík odpovídající energiím $\langle 6,8 \rangle$ keV v amplitudovém spektru nacházel přibližně ve stejném intervalu kanálů. Pro názornost byla osa X jednotlivých spekter mírně posunuta tak, aby se píky odpovídající $\langle 6,8 \rangle$ keV překrývaly. S rostoucí tloušťkou také roste účinnost detekce až do bodu, kdy se účinnost detekce blíží 90 % a další zvyšování tloušťky již účinnost nezvyšuje, viz tabulka 4. Jako ideální kompromis mezi účinností a světelným ziskem scintilátoru se ukazuje být scintilátor CEBR 900.

Tabulka 4: Účinnost detekce pro různé tloušťky scintilátoru CEBR

| Scintilátor | Účinnost detekce [%] |
|-------------|----------------------|
| CEBR 700 | 0.73(12) |
| CEBR 900 | 0.83(12) |
| CEBR 1100 | 0.88(12) |
| CEBR 1300 | 0.89(12) |



Obrázek 29: Amplitudová spektra scintilátorů CEBR 700 až CEBR 1300. Pro přehlednost je osa X jednotlivých spekter posunuta tak, aby se píky odpovídající energiím $\langle 6,8 \rangle \text{ keV}$ překrývaly.

6.3. Srovnání amplitudových spekter scintilátorů CEBR, YAP a NAITL

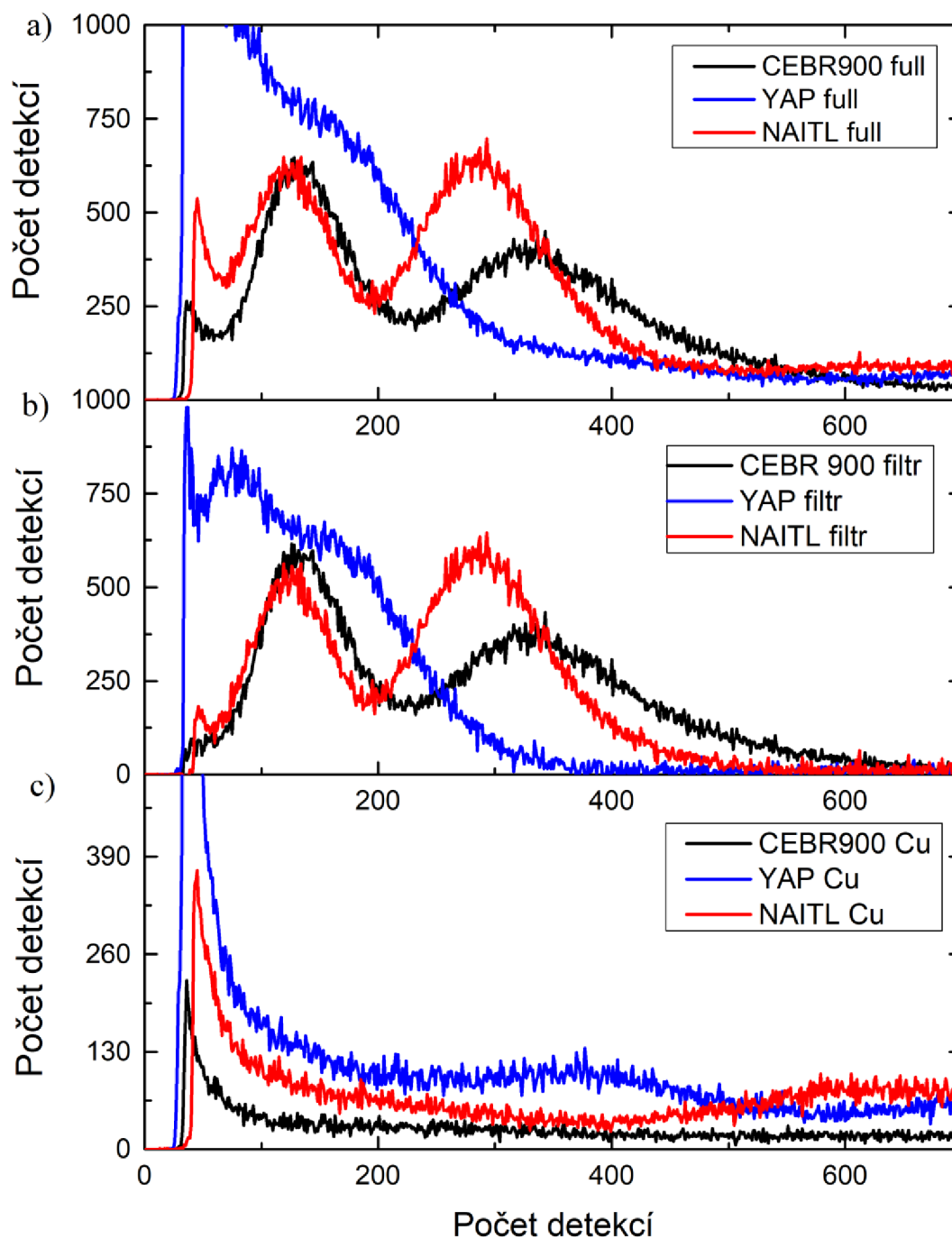
Na obrázku 30a) je srovnání nefiltrovaných amplitudových spekter získaných scintilátorem CEBR900, monokrystalem YAP [59] a scintilátorem NAITL o tloušťce 450 μm . Z obrázku lze vyčíst, že scintilátory NAITL a CEBR900 mají srovnatelnou energetickou rozlišovací schopnost v oblasti 6 keV, viz Tabulka 5, pro energie 14 keV je pak relativní rozlišovací

schopnost lepší v případě scintilátoru NAITL. Nejhorší rozlišovací schopnost vykazuje YAP. Detekční účinnosti scintilátorů v oblasti 14 keV jsou srovnatelné.

Tabulka 5: Porovnání scintilátorů CEBR900, NAITL a YAP.

| Scintilátor | Energetické rozlišení [%] | | Účinnost [%] | |
|-------------|---------------------------|--------|--------------|--------|
| | 6 keV | 14 keV | 6 keV | 14 keV |
| CEBR900 | 62 | 66 | 24 | 83 |
| NAITL | 68 | 48 | 41 | 87 |
| YAP | 82 | 96 | - | 93 |

Na obrázku 30b) je porovnání filtrovaných amplitudových spekter, tedy od nefiltrovaného signálu (a) byl odečten signál obdržený při použití filtru (c). Jako filtr byl použitý měděný plíšek o tloušťce 200 μm , kterým záření o energiích 14 keV a méně již téměř vůbec neprochází. Na obrázku 30c) je tedy srovnání množství parazitního signálu, které v daném scintilátoru způsobují fotony o vyšších energiích, tedy 122 keV a 136 keV. Z obrázku je patrné, že výrazně nejméně parazitního signálu obsahuje amplitudové spektrum scintilátoru CEBR900.

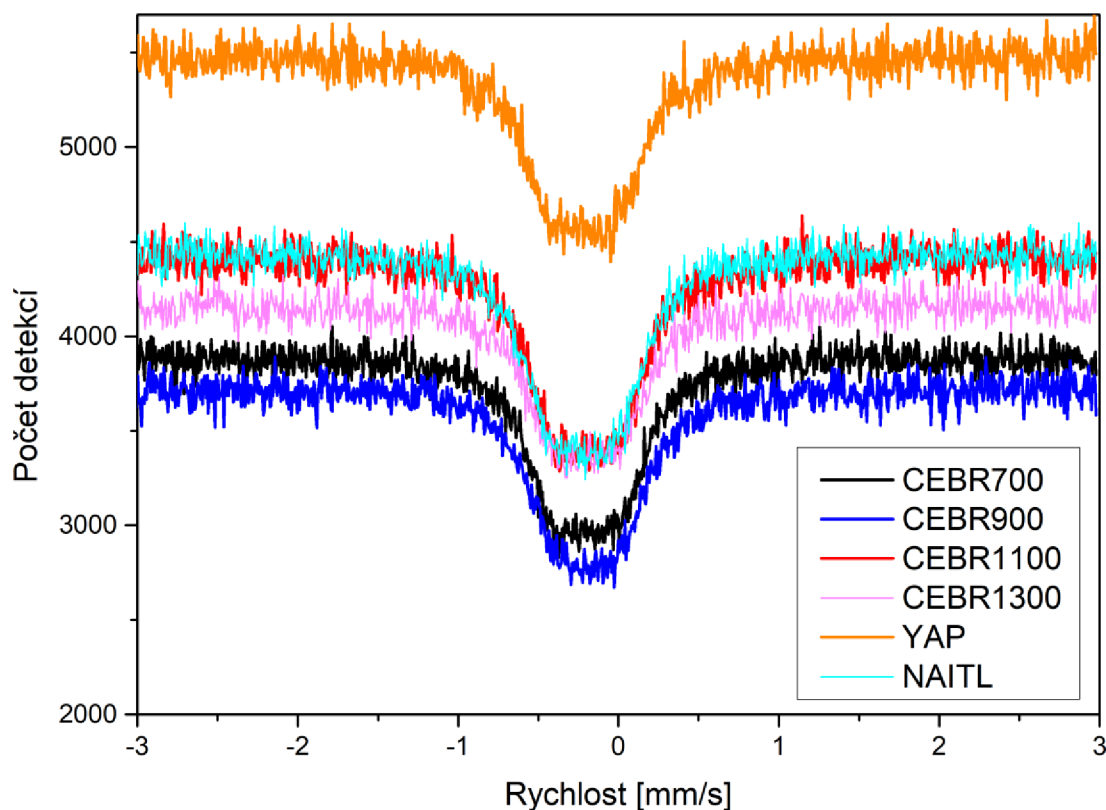


Obrázek 30: Amplitudová spektra CEBR900, YAP a NAITL. (a) měřeno bez filtrů, (b) po odečtení signálu změřeného s měděným filtrem, c) amplitudové spektrum z měření s měděným filtrem.

6.4. Aplikace scintilátorů CEBR v Mössbauerově spektroskopii

Pro posouzení vhodnosti použití CEBR scintilátorů k detekci γ záření v Mössbauerově spektroskopii je vhodné porovnání poměru SNR v MS-spektru. Z důvodu úspory času při měření spekter byly scintilátory porovnávány při měření vzorku s obohaceným ^{57}Fe . Jedná se

o slitinu FeAl, MS-spektrum tvoří dublet s malým kvadrupolovým štěpením [79], viz obrázek 31.



Obrázek 31: Mössbauerovská spektra vzorku FeAl měřená scintilátory CEBR700, CEBR900, CEBR1100, CEBR1300, NAITL a YAP.

Za stejných podmínek byly proměřeny výše zmiňované scintilátory, tedy NAITL, YAP, CEBR700, CEBR900, CEBR1100 a CEBR1300. Porovnání SNR je shrnuto v tabulce 6. Z tabulky plyne, že nejlepší výsledek vykazuje scintilátor NAITL srovnatelný výsledek byl dosažen se scintilátorem CEBR1100. Zásadní nevýhodou scintilátoru NAITL je delší doba trvání scintilace, proto je vhodné tento scintilátor používat pouze se zářičem nižší aktivity, popřípadě navýšit vzdálenost mezi zářičem a detektorem. V případě použití zářiče o vyšší aktivitě je SNR scintilátoru YAP oproti scintilátoru NAITL přibližně 8 krát vyšší [80,81].

Tabulka 6: Porovnání SNR při použití různých scintilátorů

| Scintilátor | SNR | SNR/SNR _{NaITl} | Efekt měření [%] |
|-------------|-------|--------------------------|------------------|
| NAITL | 16.07 | 1.00 | 24.13 |
| CEBR700 | 15.32 | 0.95 | 24.58 |
| CEBR900 | 15.57 | 0.97 | 23.06 |
| CEBR1100 | 15.85 | 0.99 | 23.86 |
| CEBR1300 | 12.75 | 0.79 | 19.77 |
| YAP | 12.64 | 0.79 | 17.09 |

6.5. Ochrana scintilátoru CEBR proti vzdušné vlhkosti

Jak již bylo zmíněno, velkou nevýhodou halidových scintilátorů je jejich hygroskopicitata. Pro detekci nízkoenergetických fotonů se tato nevýhoda projevuje o to víc, že materiál, který chrání scintilátor proti přístupu vlhkosti zároveň výrazně absorbuje samotné γ záření. V principu lze scintilátor chránit před vzdušnou vlhkostí dvěma způsoby.

Prvním způsobem je zapouzdření scintilačního materiálu. Ochranné pouzdro by mělo splňovat následující požadavky:

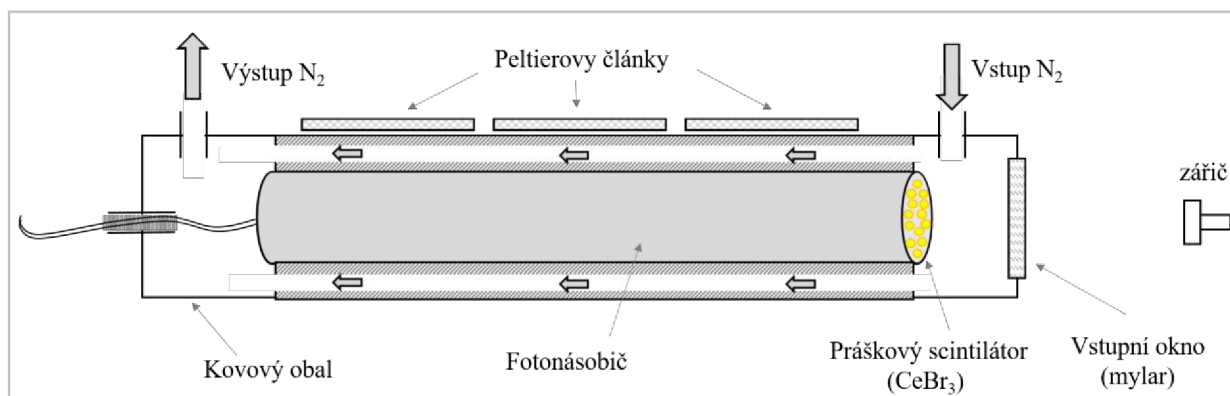
- Pouzdro musí chránit před difuzí vzdušné vlhkosti z okolí
- Alespoň jedna strana pouzdra musí být z materiálu, který málo absorbuje γ záření o energiích <15 keV.
- Pouzdro musí být alespoň z jedné strany transparentní pro viditelné záření o vlnových délkách 300-400 nm, aby záření ze scintilátoru mohlo být detekováno na fotokatodě fotonásobiče, přičemž tato strana nemusí být pro γ záření transparentní.
- Ochranná vrstva nesmí sama interagovat se scintilačním materiálem

Po sérii testů se ukázalo, že plast není vhodným materiálem pro ochrannou vrstvu, protože nesplňuje podmínku na ochranu před difuzí vzdušné vlhkosti z okolí. Také epoxidové pryskyřice se ukázaly být nevhodné, protože před vytvrzením pryskyřice dochází k oxidaci samotného scintilátoru a tím k jeho degradaci. Nepodařilo se najít žádný vhodný způsob, jak materiál chránit vrstvou prostupnou pro γ záření a neprostupnou pro vlhkost.

Druhým způsobem, jak ochránit scintilátor před degradací, je pomocí ochranné atmosféry, která jej trvale obklopuje. Scintilátor je možné dlouhodobě provozovat v rukavicovém boxu s ochrannou inertní atmosférou. Ani po třech letech uchování v rukavicovém boxu nevykazuje scintilátor změny ve scintilačních vlastnostech.

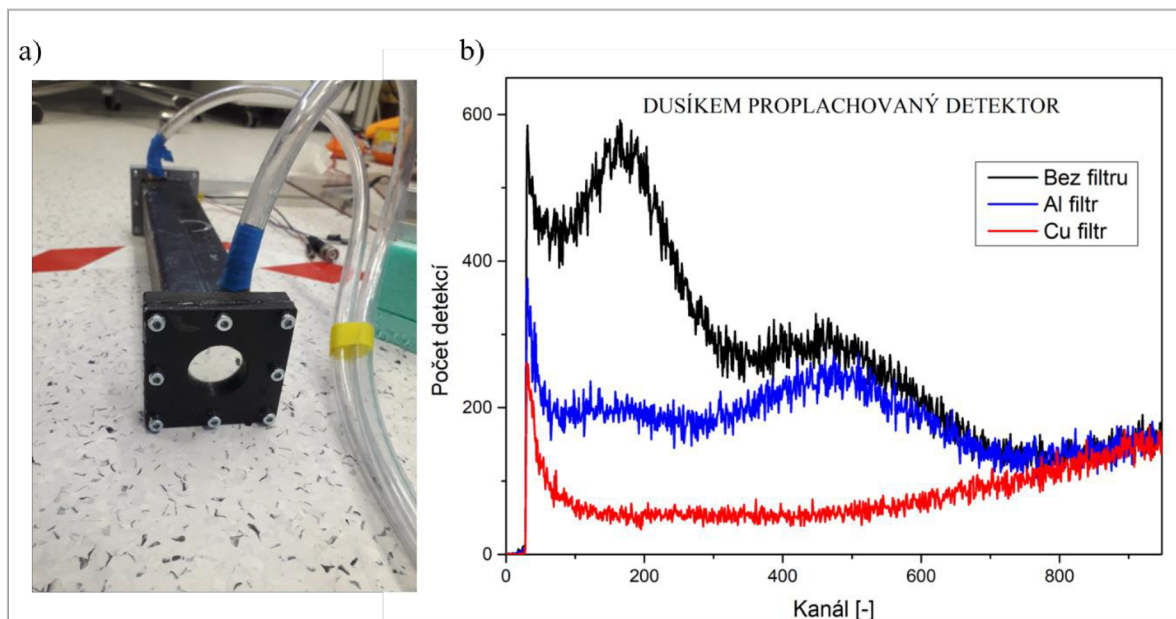
6.6. Dusíkem proplachovaný kryt detektoru

Aby bylo možné se scintilačním detektorem pracovat i mimo prostor rukavicového boxu, byl navržen a zkonstruován ochranný kryt detektoru, který je trvale proplachován dusíkem, viz obrázek 32.



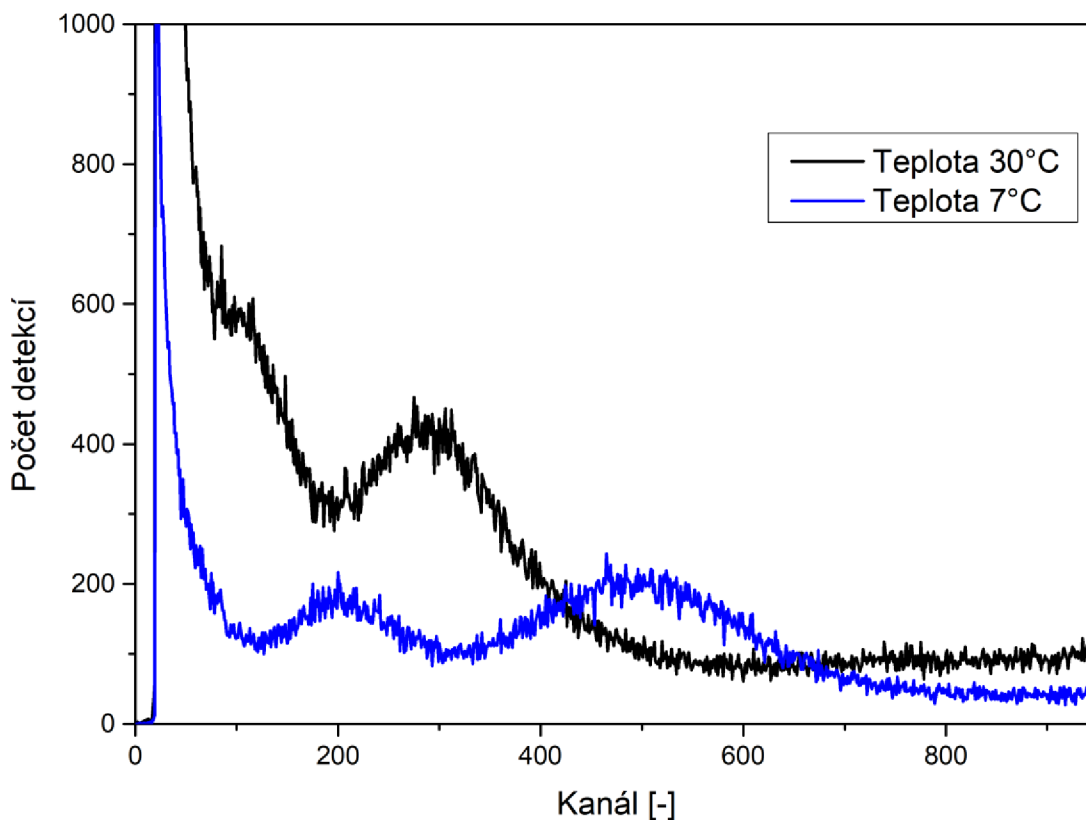
Obrázek 32: Schéma dusíkem proplachovaného krytu detektoru.

Ochranný kryt se skládá z čtyřhranného kovového profilu, který je opatřen dvěma otvory pro vstup a výstup plynu. Na jednom konci kovového profilu je připevněna zátka, která obsahuje vstupní mylarové okno. Druhý konec profilu je opatřen zátkou s vzduchotěsnou průchodkou pro kabeláž detektoru. Uvnitř kovového profilu se nachází kruhová trubka, do které je vysunut fotonásobič s práškovým scintilátorem. Prostor mezi čtyřhranným profilem a kruhovou trubkou je vyplněn olovem, které zajišťuje dobrou tepelnou vodivost v případě chlazení detektoru Peltierovými články. Tento prostor není vyplněn olovem beze zbytku, nacházejí se zde ventilační průduchy, které umožňují plynu proudit vnitřní částí kovového profilu. Na obrázku 33a) je fotka dusíkem proplachovaného detektoru, na obrázku 33b) je amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co naměřené tímto detektorem.



Obrázek 33 a): Foto dusíkem proplachovaného krytu detektoru, b) amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co naměřené detektorem s dusíkem proplachovaným krytem.

Ochranný kryt prodlouží použitelnost scintilátoru CEBR mimo rukavicový box z několika minut na zhruba 14-28 dní. Po uplynutí této doby lze v amplitudovém spektru pozorovat postupné zvýšení šumu a snížení světelného zisku scintilátoru. Ochranný kryt umožňuje snadné chlazení scintilátoru a fotonásobiče, což má za následek snížení elektronického šumu a zvýšení světelné výtěžnosti scintilátoru. Na rozdíl od scintilátoru NAITL který vykazuje nejvyšší světelnou výtěžnost při teplotě zhruba $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, viz obrázek 8 v kapitole 2.4.5., světelná výtěžnost scintilátoru CEBR s klesající teplotou roste [82]. Toto potvrzuje měření amplitudových spekter zářiče ^{57}Co při teplotě detektoru $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, viz obrázek 34, kde je z grafu je patrné, že při nižší teplotě vykazuje scintilátor vyšší světelný zisk. Z tohoto důvodu je výhodné scintilátor CEBR chladit.



Obrázek 34: Amplitudová spektra zářiče ^{57}Co naměřené dusíkem proplachovaným krytem detektoru při teplotách 7 °C a 30 °C.

Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie se ukazuje být scintilační materiál CeBr_3 perspektivním materiálem. V porovnání s běžně využívanými scintilačními materiály YAP a NaITL vykazuje podobně dobré energetické rozlišení a světelnou výtěžnost jako NaITL, a zároveň kratší dobu trvání scintilace než YAP. Zásadní nevýhodou scintilačního materiálu CeBr_3 je ovšem jeho extrémní hygroskopicita. Tento problém se podařilo částečně zmírnit použitím inertním plynem proplachovaného detektoru, nicméně ani v tomto případě nebylo možné používat scintilační detektor trvale. Provozování scintilačního detektoru je nicméně možné v rukavicovém boxu naplněném inertním plynem, kde ani po třech letech provozu v Mössbauerově spektrometru nevykazuje zásadní změny scintilačních vlastností.

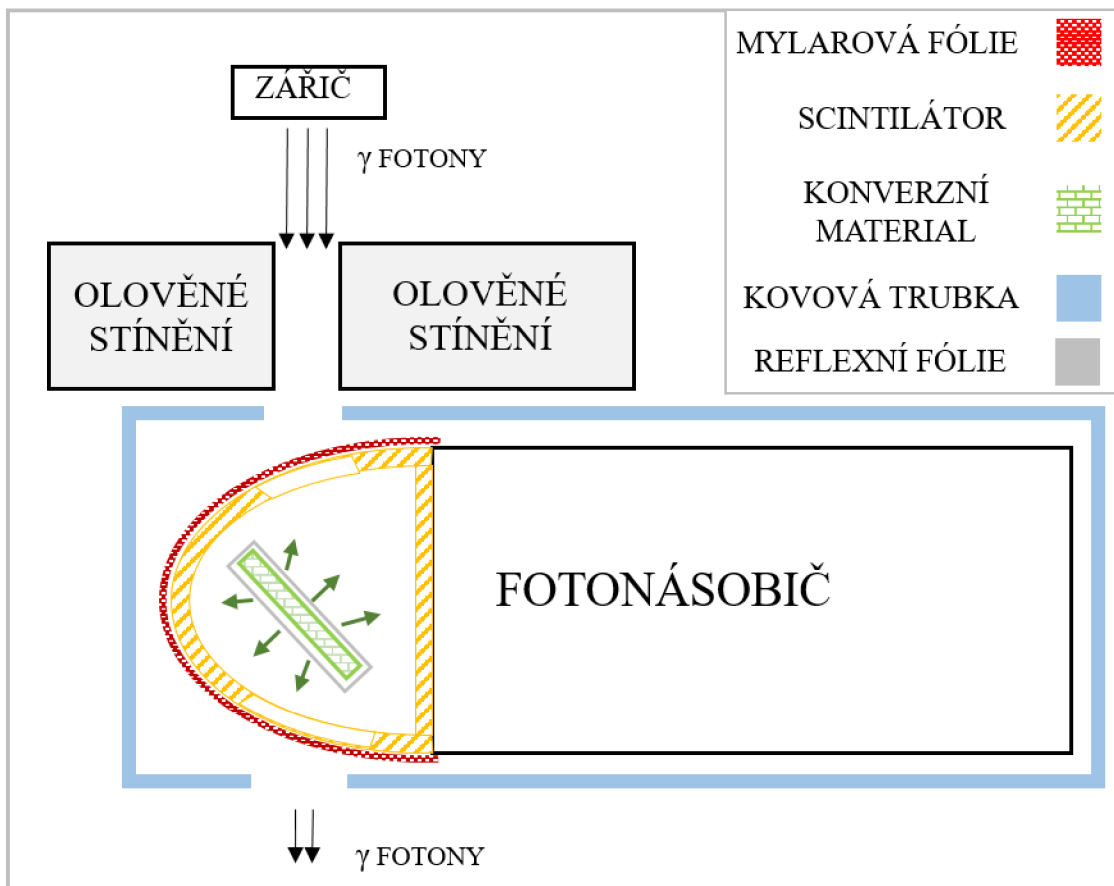
Z hlediska kvantové γ optiky je CeBr_3 zajímavým scintilačním materiálem pro velmi krátkou dobu trvání scintilace a velmi strmou náběžnou hranu scintilačního pulzu v čase. To může být užitečné v případě koincidenčních měření, nebo při měření se semi-transparentním detektorem ve složitějších aparaturách, viz kapitola 5.2.

7. Semi-transparentní rezonanční detektor

Rezonanční detektor zajišťuje selektivní detekci bezodrazových fotonů, viz kapitola 1.5, ovšem neumožňuje částečný průchod fotonů rezonančním detektorem. Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie není důležité ani žádoucí nechat část svazku detektorem procházet. Ovšem v oblasti jaderné kvantové γ optiky představuje rezonanční detekce bezodrazových fotonů možnost, jak charakterizovat bezodrazové rezonanční fotony v energetické doméně s energetickým rozlišením v řádu neV. V této oblasti je ovšem velmi důležité, aby bylo možné nejen záření charakterizovat či s ním manipulovat, ale také jej částečně nechat procházet skrz detektor dále, kde bude toto záření možné dále využívat.

Vývoj v oblasti práškových scintilátorů YAP:Ce umožnil nová konstrukční řešení v oblasti detekce konverzních fotonů, viz kapitoly 4. a 5. S využitím vhodných vlastností práškových scintilátorů byl navržen a zkonstruován semi-transparentní rezonanční detektor (SRD). Tedy detektor, ve kterém je část rezonančních fotonů detekována a část rezonančních fotonů prochází tímto detektorem dále.

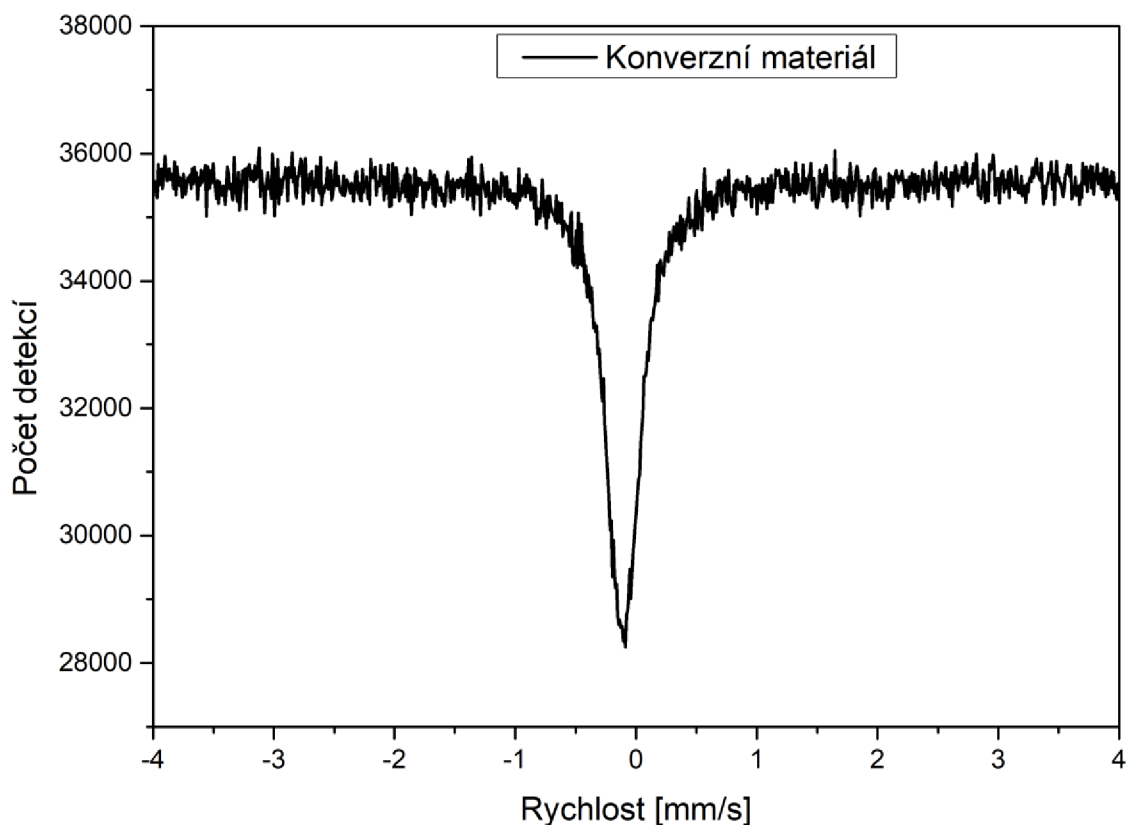
Schéma SRD je na obrázku 35. Konverzní materiál, který je umístěn do svazku záření, je obklopen práškovým scintilačním materiálem. Účelem scintilačního materiálu v detektoru je detekovat sekundární produkty rezonanční absorpce γ záření, tedy konverzní rentgenové fotony. Ze scintilačního prášku je možné vytvářet flexibilní scintilátory libovolných tvarů. Tloušťka scintilačního materiálu je optimalizována pro detekci konverzních rentgenových fotonů o energii 6,5 keV. Je důležité, aby scintilační materiál nebyl umístěn přímo ve svazku záření, protože intenzita přímého svazku je řádově vyšší než intenzita konverzních fotonů. Proto byl scintilátor umístěn za 5 cm tlusté olověné stínění. Dále v místech, kde svazek vstupuje do detektoru a z detektoru vystupuje, není umístěn žádný scintilátor. Pro zvýšení světelného zisku je scintilátor z vnější strany pokryt hliníkem povrstvenou mylarovou fólií. Ze strany je ke scintilátoru přiložen fotonásobič. Celý detektor je umístěn do kovové trubky, která zajišťuje stínění od okolního magnetického pole. Kovová trubka je připevněna k pohybovému zařízení, které realizuje Dopplerovskou modulaci. Konverzní materiál je připevněn ke kovové trubce průhlednou páskou, protože je velmi důležité, aby konverzní materiál byl co nejlépe fixován v prostoru. Mechanické vibrace konverzního materiálu mají zásadní vliv na šířku spektrální čáry.



Obrázek 35: Konstrukce semi-transparentního rezonančního detektoru (SRD). Převzato z [68], upraveno.

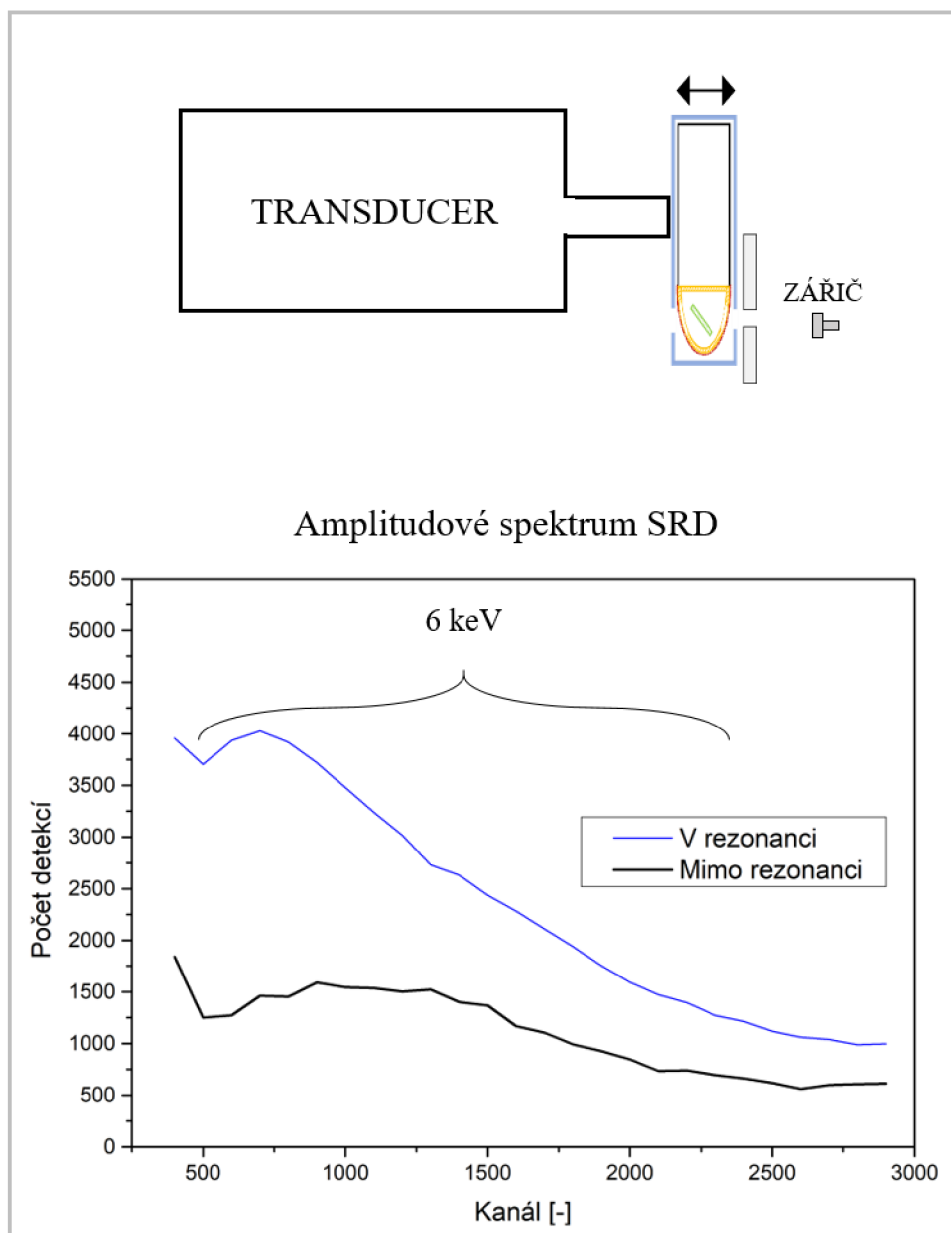
7.1. Charakterizace semi-transparentního rezonančního detektoru

Jako konverzní materiál semi-transparentního rezonančního detektoru byla použita tenká vrstva $K_2MgFe(CN)_6$, s vysokým stupněm obohacení železa ^{57}Fe . MS-spektrum je vykresleno na obrázku 36, šířka spektrální čáry byla určena jako 0,31 mm/s.



Obrázek 36: Transmisní Mössbauerovské spektrum tenké folie $K_2MgFe(CN)_6$, použité jako konverzní materiál SRD. Převzato z [68], upraveno.

Protože scintilační materiál je v detektoru umístěn za olověným stíněním, není možné detektor charakterizovat měřením amplitudového spektra zářiče ^{57}Co , jako v předešlých kapitolách. Jednou z možností, jak detektor SRD charakterizovat, je porovnáním množství signálu detektoru v situaci, kdy zářič je v rezonanci s konverzním materiálem a v situaci, kdy konverzní materiál a zářič v rezonanci nejsou. K rezonanci, resp. k rezonanční absorpci, dochází v případě překryvu emisní čáry zářiče a absorpční čáry konverzního materiálu umístěného v detektoru. Na obrázku 37 nahoře je znázorněno schematické uspořádání experimentu pro charakterizaci SRD, na obrázku 37 dole je znázorněn signál z detektoru v rezonanci a mimo rezonanci. Z grafu lze vidět, že v rezonanci dochází k detekci konverzních rentgenových fotonů o energii 6,5 keV, zatímco mimo rezonanci k detekci těchto fotonů nedochází. Znázorněný graf je tedy určitá alternativa mnohokanálové analýzy a filtrování signálu pomocí hliníkového nebo měďného filtru.

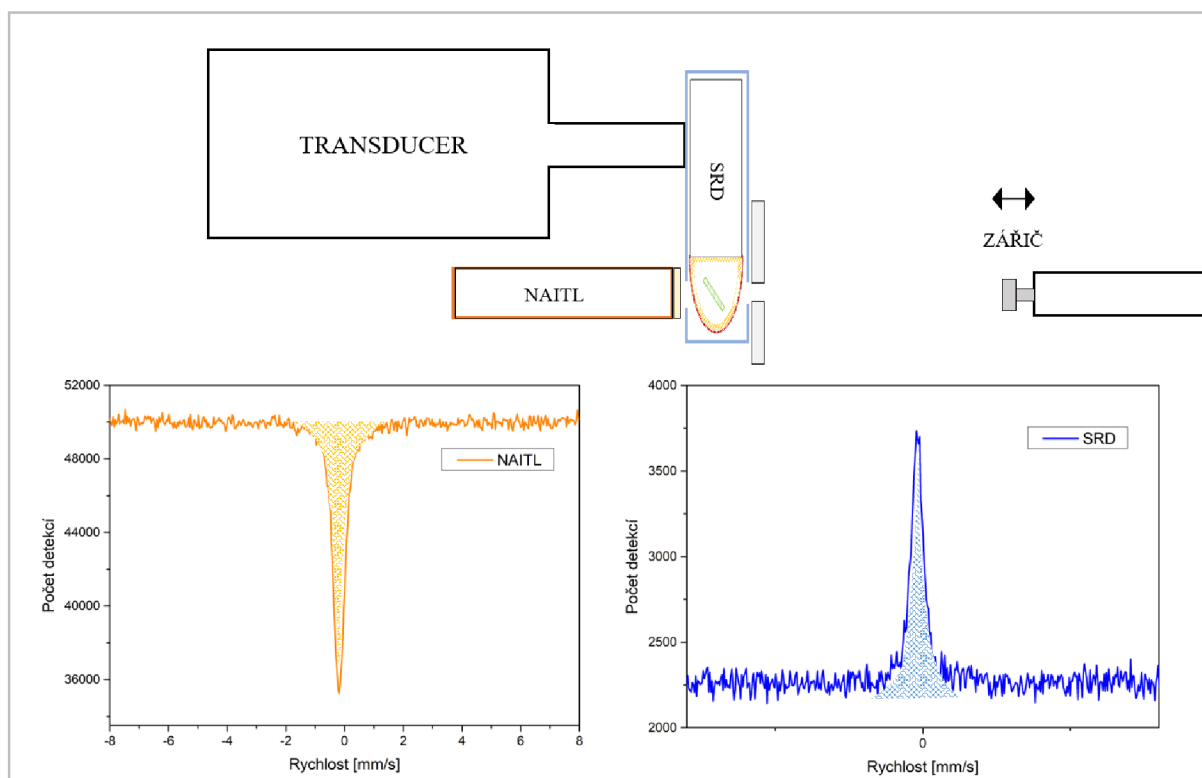


Obrázek 37 Nahoře: Uspořádání experimentu pro charakterizaci SRD, Dole: signál z detektoru v rezonanci a mimo rezonanci. Převzato z [68], přeloženo.

7.2. Transparency SRD a měření MS-spekter

Důležitou vlastností SRD je jeho částečná transparentnost, kdy část záření ve svazku je detekována a část svazku detektorem prochází. Transparentnost detektoru v rezonanci a mimo rezonanci se výrazně liší. Mimo rezonanci záření o energii 14 keV absorbováno pouze elektronově, absorpce byla určena jako 11(5) %. Pokud je detektor v rezonanci, dochází mimo elektronovou absorpci navíc také k jaderné absorpci. V tom případě byla naměřena absorpce rezonančních fotonů o energii 14 keV 77(5) %.

Účinnost konverzní detekce detektoru SRD byla určena pomocí následujícího experimentu. Mezi zářič, upevněný na transduceru, a scintilační detektor se scintilátorem NAITL byl vložen detektor SRD, viz obrázek 38 nahoře. Bylo změřeno MS-spektrum konverzního materiálu $K_2MgFe(CN)_6$, který je součástí detektoru SRD. Na obrázku 38 dole jsou znázorněna naměřená spektra, modrou barvou je znázorněno spektrum obdržené detektorem SRD, oranžově je znázorněno spektrum detektorem NAITL.



Obrázek 38 Nahoře: Uspořádání při měření Mössbauerovských spekter pomocí detektoru NAITL a SRD, Dole: Naměřená Mössbauerovská spektra. Převzato z [68], přeloženo.

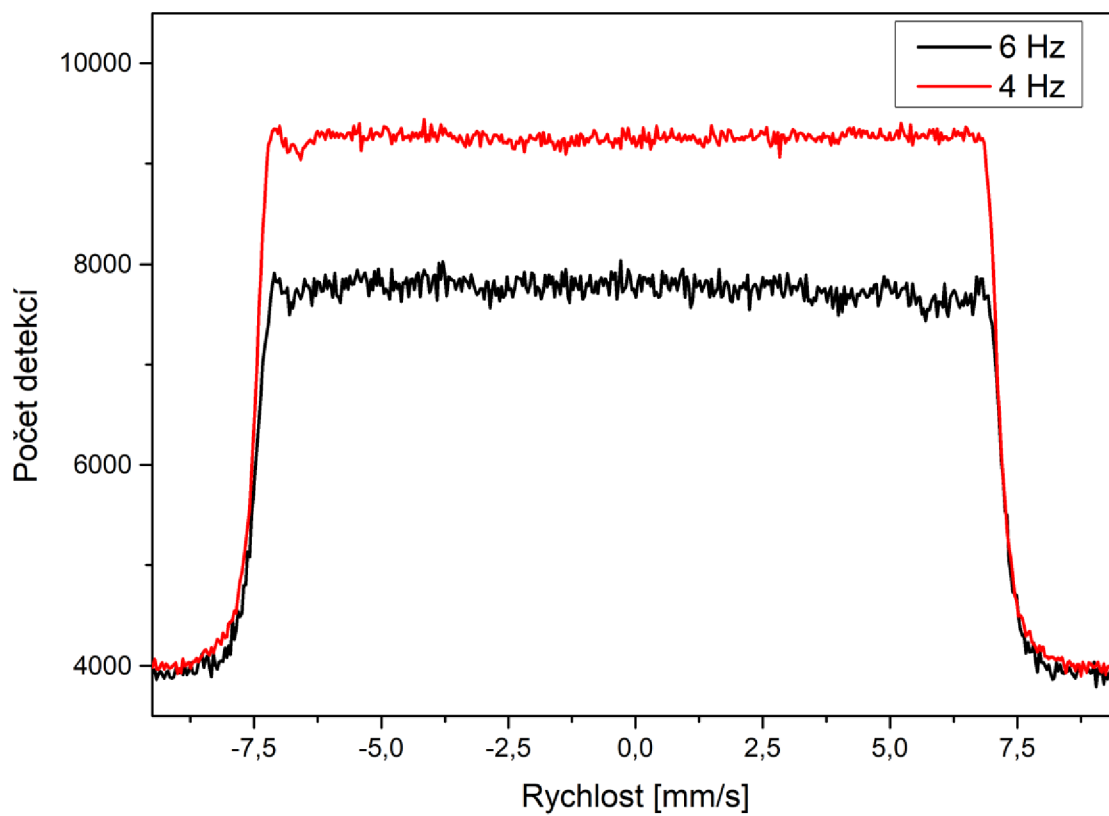
Šířka spektrální čáry byla určena jako $0,42 \text{ mm/s}$ v případě detektoru SRD a $0,43 \text{ mm/s}$ v případě detektoru NAITL. Implementací konverzního materiálu do SRD došlo ke zvětšení šířky čáry z $0,31 \text{ mm/s}$ na $0,42 \text{ mm/s}$, což bylo způsobeno větší efektivní tloušťkou vzorku a způsobem uchycení konverzního materiálu v detektoru, kdy se ve spektru více projevují parazitní vibrace. V průběhu čítání spektra bylo v detektoru SRD detekováno $18,0(9) \cdot 10^3$ rezonančních fotonů (na obrázku 38 modře zvýrazněná plocha pod křivkou), zatímco v detektoru NAITL byl detekován úbytek $21,7(1) \cdot 10^4$ rezonančních fotonů (oranžově zvýrazněná plocha na obrázku 38), zapříčiněný absorpcí rezonančních fotonů konverzním materiálem. Tedy, účinnost detekce rezonančních fotonů detektorem SRD je $8(7) \%$. Tato detekční účinnost je ovlivněna především samoabsorpcí konverzních fotonů v konverzním

materiálu. Dále také geometrickými parametry vstupního a výstupního okénka, ve kterých není umístěn scintilační materiál.

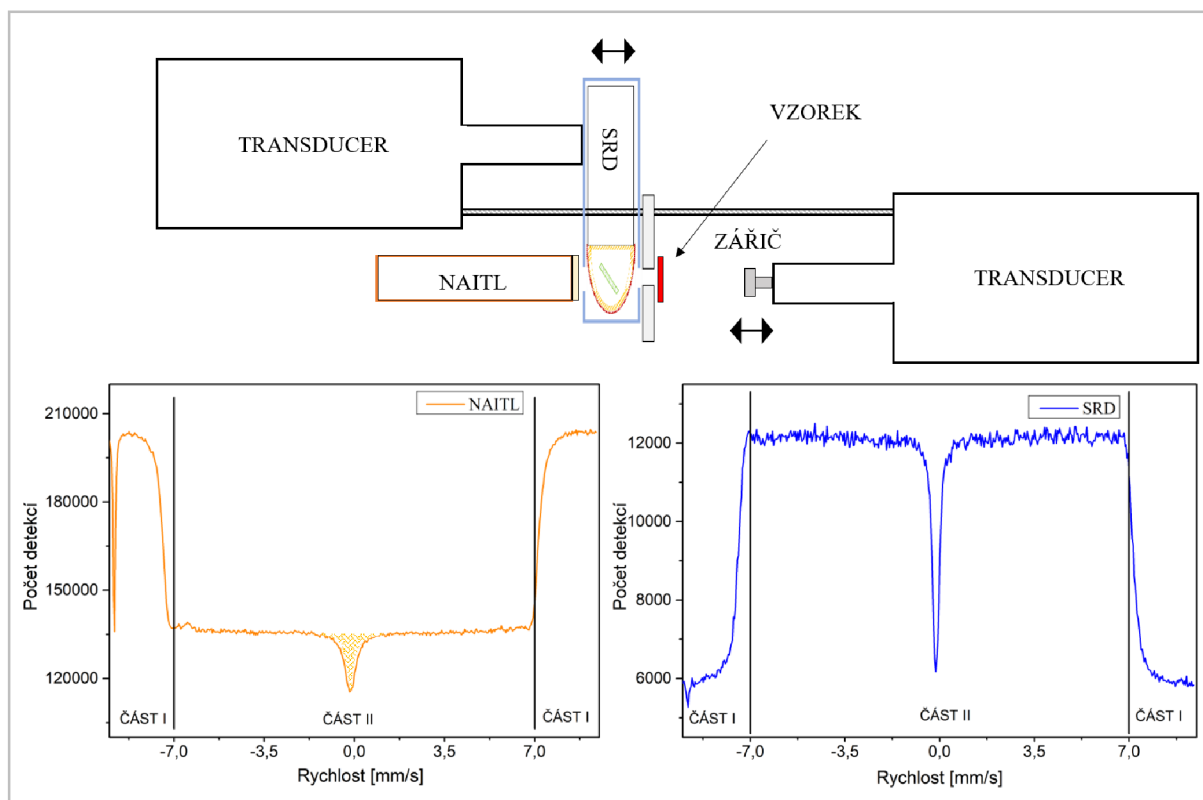
7.3. Rezonanční transmisní Mössbauerova spektroskopie

Konstrukce detektoru SRD umožňuje jeho využití v rezonanční Mössbauerově spektroskopii při zachování částečné transparentnosti. Na obrázku 40 nahoře je schéma experimentálního upořádání spektrometru s detektorem SRD. Způsob měření spektra je popsán v kapitole 1.5.2. Při měření s rezonančním detektorem je velmi důležité eliminovat vibrace a zajistit relativní pohyby jednotlivých elementů co nejpřesněji. Vibrace, které mohou být zanedbány v případě transmisní Mössbauerovy spektroskopie, mají v případě rezonanční Mössbauerovy spektroskopie zásadní vliv na výsledek měření (především na oscilace v pozadí spektra). Svou konstrukcí klade detektor SRD podstatně vyšší nároky na pohybové zařízení. Aby bylo možné provozovat detektor jako průchozí, musí být citlivá část detektoru mimo osu pohybového zařízení, viz obrázek 40. Přirozeně tak dochází k snadnějšímu šíření vibrací, které vnášejí nepřesnost do Dopplerovské modulace rychlostí. Proto je velmi důležité pevné a robustní uchycení k pohybovému zařízení.

Důležitá je také volba frekvence pohybového zařízení. Běžně se pohybová zařízení OLTWINS provozují na frekvenci okolo 25 Hz, blízko rezonanční frekvence pohybového zařízení. V případě použití detektoru SRD je situace odlišná. Významný úbytek parazitních vibrací nastane v případě pohybu na nižších frekvencích. Limitem pohybového zařízení OLTWINS je 4 Hz. Takto nízká frekvence je již poměrně daleko od rezonanční frekvence transduceru, proto je třeba větší proud k dosažení stejného profilu rychlosti pohybu. Při nižších frekvencích se zvyšuje doba periody, zvyšuje se amplituda kmitání, což opět zvyšuje potřebný proud v budící cívice transduceru pro řízení pohybu. Při frekvencích nižších než 4 Hz již maximální proud, který je spektrometr schopný dodávat, nestačí ke správnému řízení rychlostí. Na obrázku 39 je znázorněno porovnání odezvy rezonančního detektoru (měření bez vzorku) při měření na frekvencích 4 Hz a 6 Hz. Lze pozorovat, že při frekvenci 4 Hz je spektrum méně zvlněné. Vyšší Mössbauerovský efekt je však zapříčiněn vhodnějším nastavením čítacího okna detektoru. Rozsah rychlostí byl zvolen od -7 mm/s do $+7$ mm/s, přičemž v intervalu od -7 mm/s do $-6,5$ mm/s lze pozorovat zvlnění spektra zapříčiněné vibracemi. Interval vhodný pro měření spektra byl zvolen od -6 mm/s do $+6$ mm/s. Při zvýšení rozsahu dochází k výraznému nárůstu vibrací a tím ke zvlnění spektra.



Obrázek 39: Odezva rezonančního detektoru při měření na frekvencích 4 Hz a 6 Hz.



Obrázek 40: Nahoře: Schéma experimentálního uspořádání rezonančního transparentního Mössbauerova spektrometru, Dole: Rezonanční Mössbauerovská spektra při frekvenci 4 Hz. Převzato z [68], přeloženo.

Na obrázku 40 dole jsou zobrazena naměřená rezonanční MS-spektra při periodě pohybu 4 Hz. Modrou barvou je znázorněno spektrum vzorku $K_2MgFe(CN)_6$ získané pomocí detektoru SRD, šířka čáry byla vyhodnocena jako 0,28 mm/s. Oranžovou barvou je znázorněno spektrum naměřené pomocí detektoru NAITL, kde byla šířka čáry určena jako 0,52 mm/s. Větší šířka čáry v případě detektoru NAITL je ve shodě s teoretickými výpočty systému se dvěma absorbátory [83]. Detailní rozbor této problematiky je ovšem mimo rozsah této práce. Z uvedených výsledků je zřejmé, že SRD je možné také použít jako rezonanční detektor v rezonanční Mössbauerově spektroskopii a může sloužit k určení Lamb-Mössbauerova faktoru. Dále může SRD sloužit v jaderné kvantové optice jako prvek, který manipuluje se zářením a současně detekuje. To může být v budoucnosti využito například k ověřování Bellovy nerovnosti.

Závěr

Tato práce se věnuje aplikaci práškových scintilátorů v Mössbauerově spektroskopii. V práci byly představeny dva způsoby přípravy práškového scintilátoru YAP:Ce. Prvním bylo vytvoření tenké vrstvy práškového scintilátoru pomocí transparentní pásky. Tento způsob přípravy je vhodný pro výrobu flexibilních scintilátorů různých tvarů optimalizovaných pro detekci konverzních fotonů o energii 6,5 keV. Druhým způsobem přípravy scintilátorů bylo zalití vrstvy práškového scintilátoru epoxidovou pryskyřicí, což je vhodné pro přípravu tlustších scintilátorů, určených pro detekci fotonů o energii 14 keV. Vyrobené scintilátory byly charakterizovány z hlediska energetického rozlišení, detekční účinnosti a poměru signálu k šumu v MS-spektru a následně porovnány s monokrystalickým scintilátorem YAP:Ce. Uvedenými způsoby přípravy lze vyrobit scintilátor vhodný pro detekci konverzních fotonů, který nemá v případě monokrystalického YAP:Ce vhodnou alternativu, a také lze vyrobit scintilátor pro detekci 14 keV, který dosahuje srovnatelných hodnot poměru signálu k šumu v MS-spektru jako v případě měření s monokrystalem YAP:Ce. Nevýhodou využití epoxidové pryskyřice může být její nedostatečná ochrana proti UV záření, což může vést při dlouhotrvající zátěži k její degradaci a tím k celkové degradaci scintilátoru.

Vývoj v oblasti přípravy práškových scintilátorů YAP:Ce umožnil nová konstrukční řešení v oblasti detekce konverzních fotonů. S využitím vhodných vlastností práškových scintilátorů byl navrhnout a zkonstruován semi-transparentní detektor (STD). Tento detektor umožňuje charakterizaci svazku v časové doméně, přičemž část svazku detektorem prochází k dalším částem experimentální aparatury, díky čemuž by mělo být možné studovat kvantovou povahu záření, například kvantové provázání.

Vlastnosti práškových scintilátorů byly využity také při vývoji semi-transparentního rezonančního detektoru (SRD), což je detektor využívající Mössbauerova jevu k charakterizaci bezodrazových rezonančních fotonů s energetickým rozlišením v řádu neV. Detektory STD a SRD společně tvoří vhodný nástroj pro charakterizaci svazku záření v časové a energetické doméně, přičemž oba tyto detektory umožňují, aby část záření procházela k dalším částem experimentální aparatury. To je v oblasti jaderné kvantové optiky velmi důležité, neboť je výhodné nejen záření charakterizovat či s ním manipulovat, ale také charakterizovat a manipulovat současně.

V práci byl také detailně zkoumán práškový scintilační materiál CeBr_3 . Tento scintilační materiál má vysokou světelnou výtěžnost a velmi krátkou dobu trvání scintilace, což jsou parametry vhodné jak pro měření v rámci Mössbauerovy spektroskopie, tak pro detektory v oblasti jaderné kvantové γ optiky. Byla zjištěna optimální tloušťka scintilátoru na základě výsledků měření SNR v Mössbauerovském spektru. Bylo provedeno detailní srovnání scintilačních vlastností scintilátorů CeBr_3 , NaI:Tl a YAP:Ce . Zásadní nevýhodou scintilačního materiálu CeBr_3 je jeho vysoká hygroskopicita, která výrazně limituje jeho aplikační potenciál. V práci byl představen způsob, jak částečně redukovat problém hygroskopicity materiálu CeBr_3 , a to pomocí dusíkem proplachovaného krytu detektoru. Tento kryt detektoru umožňuje po omezenou dobu využít scintilátor CeBr_3 pro detekci nízkoenergetických γ fotonů i mimo rukavicový box s ochrannou atmosférou.

Seznam použité literatury

- [1] M. Mašláň, "Mössbauerova spektroskopie", *kniha*, Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 1992.
- [2] F. Sauli, "Principles of operation of multiwire proportional and drift chambers", *kniha*, Geneva, (1977).
- [3] R. Kumar Puri, "Recoil-free fraction and maximum resonance cross section of $^{119\text{m}}\text{Sn}$ in a Mössbauer BaSnO_3 source employing a Si(Li) detector", *Nucl. Instruments Methods*. 117 (1974) 381–383.
- [4] C.A. McCammon, "A Mössbauer milliprobe: Practical considerations", *Hyperfine Interact.* 92 (1994) 1235–1239.
- [5] T. Ruskov, I. Spirov, H.W. Green, D. Kovacheva, P. Tzvetkov, M. Georgieva, L. Dobrzhinetskaya, "Mössbauer milliprobe studies of small mineral samples with a silicon drift detector", *Phys. Chem. Miner.* 35 (2008) 485–491.
- [6] RITVERC JSC, " ^{57}Co Source", Dostupné online: <https://ritverc.com/en/products/industrial-sources/gamma-radiation-sources/57co>
- [7] G. Longworth, B. Window, "The preparation of narrow-line Mössbauer sources of ^{57}Co in metallic matrices", *J. Phys. D. Appl. Phys.* 4 (1971) 835–839.
- [8] J. Odeurs, G.R. Hoy, C. L'Abbé, "Enhanced resolution in Mössbauer spectroscopy", *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) 637–642.
- [9] D.A. Sarychev, N.M. Novikovskiy, V.V. Stashenko, V.V. Kitaev, D.N. Sivokon, A.A. Spivakov, "Characteristics Optimization of the Resonant Detector for Mössbauer Spectroscopy Using Resonance ^{57}Fe ", *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 64 (2017) 2729–2732.
- [10] J. Odeurs, G.R. Hoy, C. L'Abbe, G.E.J. Koops, H. Pattyn, R.N. Shakhmuratov, R. Coussement, N. Chiodini, A. Paleari, "Resonant-detector Mossbauer spectroscopic studies of Sn doped SiO_2 analysed using quantum mechanical theory", *Hyperfine Interact.* 139 (2002) 685–690.
- [11] Y. Maltsev, H. Mehner, M. Menzel, B. Rogozev, "Precision in Mössbauer Spectroscopy", *Hyperfine Interact.* 139 (2002) 679–684.
- [12] A.L. Kholmetskii, M. Mashlan, O. V. Misevich, V.A. Chudakov, A.R. Lopatik, D. Zak, "Comparison of the productivity of fast detectors for Mössbauer spectroscopy", *Nucl. Instruments Method Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. with Mater. atoms.* 124 (1997) 143–144.
- [13] V. Procházka, P. Novák, A. Stejskal, M. Dudka, V. Vrba, "Lamb-Mössbauer factor determination by resonant Mössbauer spectrometer", *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 442 (2022) 128195.
- [14] Y. Guo, "Introduction to quantum entanglement", *AIP Conf. Proc.* 2066 (2019).
- [15] G.B. Furman, V.M. Meerovich, V.L. Sokolovsky, "Entanglement in nuclear quadrupole resonance", *Hyperfine Interact.* 198 (2010) 153–159.
- [16] A.A. Zadernovsky, "Two-quantum stimulated emission of gamma radiation", *Laser Phys.* 19 (2009) 739–744.

- [17] O. Kocharovskaya, R. Kolesov, Y. Rostovtsev, "Coherent Optical Control of Mössbauer Spectra", *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3593–3596.
- [18] A.K. Avenirov, S.I. Bondarevskii, V. VErerin, S.M. Irkaev, M.M. Sokolov, "Proportional resonance detector for Mössbauer studies on Sn-119", *Instruments and Experimental techniques* 23 (1980) 870–872.
- [19] R.M. Mirzababayev, Resonant detector for Mössbauer gamma-rays with ultrathin conversion plate, *Izv. Vyss. Uch. Zaved. Fiz.* 33 (1990) 121–123.
- [20] I.G. Mandjukov, B. V Mandjukova, V.G. Jelev, N. V Markova, "A simple experimental technique for very small Mössbauer line shifts using resonance detectors", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* 213 (1983) 477–481.
- [21] A. Andryšková, "Příprava železo obsahujících slitin pro detekci v Mössbauerově spektroskopii", *Bakalářská práce*, Univerzita palackého v Olomouci, 2022.
- [22] K.P. Mitrofanov, V.P. Gor'kov, M. V Plotnikova, "The parameters of Mössbauer spectra taken by means of resonance detectors", *Nucl. Instruments Methods.* 144 (1977) 263–269.
- [23] J. Odeurs, G.R. Hoy, C. L'abbé, R.N. Shakhmuratov, R. Coussement, "Quantum-mechanical theory of enhanced resolution in Mössbauer spectroscopy using a resonant detector", *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 6148–6157.
- [24] P. Novák, J. Pechoušek, V. Procházka, J. Navařík, L. Kouřil, P. Kohout, V. Vrba, L. Machala, "Time differential ^{57}Fe Mössbauer spectrometer with unique 4π YAP:Ce 122.06 keV gamma-photon detector", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 832 (2016) 292–296.
- [25] Mössbauer spectrometers OLTWINS, Dostupné online: <https://www.prf.upol.cz/kef/oltwins/>.
- [26] T. Yanagida, "Inorganic scintillating materials and scintillation detectors", *Proc. JAPAN Acad. Ser. B-Physical Biol. Sci.* 94 (2018) 75–97. <https://doi.org/10.2183/pjab.94.007>.
- [27] E. Sakai, Recent measurements on scintillator-photodecotor systems, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 34 (1987) 418–422.
- [28] I. Holl, E. Lorenz, G. Mageras, A measurement of the light yield of common inorganic scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 35 (1988) 105–109.
- [29] Y. Shimizu, M. Minowa, W. Suganuma, Y. Inoue, "Dark matter search experiment with $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ scintillator at Kamioka Observatory", *Phys. Lett. B.* 633 (2006) 195–200.
- [30] M.J. Weber, R.R. Monchamp, Luminiscence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ - spectral and decay properties, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5495–5499.
- [31] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate - a fast, efficient new scintillator, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39 (1992) 502–505.
- [32] L. Pidol, A. Kahn-Harari, B. Viana, E. Virey, B. Ferrand, P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, C.W.E. van Eijk, "High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals", *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 51 (2004) 1084–1087.

- [33] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, "Composition Engineering in Cerium-Doped (Lu,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ Single-Crystal Scintillators", *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4484–4490.
- [34] T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Miyamoto, H. Sekiwa, "Optical and scintillation properties of Cd-doped ZnO film", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014).
- [35] T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, "Evaluation of Scintillation Properties of GaN", *E-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* 12 (2014) 396–399.
- [36] M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, J. Vacher, Barium fluoride inorganic scintillator for subnanosecond timing", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* 206 (1983) 169–176.
- [37] V.B. Mikhailik, H. Kraus, J. Imber, D. Wahl, "Scintillation properties of pure CaF₂", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A-Accelerators Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 566 (2006) 522–525.
- [38] T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, M. Sugiyama, Y. Furuya, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa, V. Chani, "Growth and scintillation properties of BaMgF₄", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A-Accelerators Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 621 (2010) 473–477.
- [39] M. Moszynski, R. Allemand, M.L.R. Odru, J. Vacher, "Recent progress in fast timing with CSF scintillators in application to time-of-flight positron tomography in medicine", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* 205 (1983) 239–249.
- [40] W. Gong, Y. Wu, R. Zhang, M. Gaune-Escard, "Phase equilibrium in lanthanide halide systems: Assessment of CeBr₃ and MBr-CeBr₃ systems (M = Li, Na, K, Rb, Cs)", *Calphad-computer Coupling Phase Diagrams and Thermochem.* 36 (2012) 44–51.
- [41] T. Kato, G. Okada, T. Yanagida, "Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal", *Ceram. Int.* 42 (2016) 5617–5622.
- [42] Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, "Optical, dosimetric, and scintillation properties of pure sapphire crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014).
- [43] T. Kato, G. Okada, T. Yanagida, "Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with Mn²⁺", *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 559–563.
- [44] T. Kato, G. Okada, T. Yanagida, "Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO translucent ceramic doped with Cr³⁺", *Opt. Mater.* 54 (2016) 134–138.
- [45] I. Seferis, C. Michail, I. Valais, J. Zeler, P. Liaparinos, G. Fountos, N. Kalyvas, S. David, F. Stomatia, E. Zych, I. Kandarakis, G. Panayiotakis, "Light emission efficiency and imaging performance of Lu₂O₃:Eu nanophosphor under X-ray radiography conditions: Comparison with Gd₂O₂S:Eu", *J. Lumin.* 151 (2014) 229–234.
- [46] T. Yanagida, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, "Optical and scintillation properties of transparent ceramic Yb:Lu₂O₃ with different Yb concentrations", *Opt. Mater. (Amst)*. 36 (2014) 1044–1048.
- [47] M. Moszynski, M. Balcerzyk, M. Kapusta, A. Syntfeld, D. Wolski, G. Pausch, J. Stein, P. Schotanus, "CdWO₄ crystal in gamma-ray spectrometry", *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 52

- (2005) 3124–3128.
- [48] T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yamaji, N. Kawaguchi, K. Kamada, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Yamanoi, R. Nishi, S. Kurosawa, T. Shimizu, N. Sarukura, "Study of the correlation of scintillation decay and emission wavelength", *Radiat. Meas.* 55 (2013) 99–102.
- [49] W.W. Moses, S.E. Derenzo, "The scintillation properties of cerium-doped lanthanum fluoride", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 299 (1990) 51–56.
- [50] P.A. Rodnyi, "Physical Processes in Inorganic Scintillators", *kniha*, CRC Press, 1997.
- [51] D.S. McGregor, "Materials for Gamma-Ray Spectrometers: Inorganic Scintillators", *Annu. Rev. Mater. Res.* 48, 2018: pp. 245–277.
- [52] S. Baccaro, K. Blažek, F. de Notaristefani, P. Malý, J.A. Mareš, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, "Scintillation properties of YAP:Ce", *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A.* 361 (1995) 209–215.
- [53] V.G. Baryshevsky, M. V. Korzhik, B.I. Minkov, S.A. Smirnova, A.A. Fyodorov, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, "Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped YAlO₃ single crystals", *J. Phys. Condens. Matter.* 5 (1993) 7893–7902.
- [54] J.A. Mareš, M. Nikl, N. Solovieva, C. D'Ambrosio, F. De Notaristefani, K. Blažek, P. Malý, K. Nejezchleb, P. Fabeni, G.P. Pazzi, J.T.M. De Haas, C.W.E. Van Eijk, P. Dorenbos, "Scintillation and spectroscopic properties of Ce³⁺-doped YAlO₃ and Lu_x(RE)_{1-x}AlO₃(RE = Y³⁺ and Gd³⁺) scintillators", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 498 (2003) 312–327.
- [55] M. Moszyński, M. Kapustab, D. Wolski, W. Klamra, B. Cederwall, "Properties of the YAP:Ce scintillator", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, 9002 (1998).
- [56] P. Lecoq, M. Schussler, M. Schneegans, "Progress and prospects in the development of new scintillators for future high energy physics experiments", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 315 (1992) 337–343.
- [57] M. Mashlan, D. Jančík, A. Kholmetskii, A. Mulaba, H. Pollak, "Mössbauer spectrometer with YAlO₃:Ce scintillation crystal", *Hyperfine Interactions* 121 (1999) 769–773.
- [58] R. Procházka, J. Pechoušek, J. Frydrych, "Development of the fast scintillation detector with programmable high voltage adjustment suitable for Mössbauer spectroscopy", *AIP Conf. Proc.* 1258 (2010) 143–149.
- [59] Crytur s.r.o., "YAP:Ce scintilační krystal", Dostupné online: <https://www.crytur.cz/materials/yap-ce/>.
- [60] A.A. Fyodorov, A.L. Kholmetskii, M. V Korzhik, A.R. Lopatik, M. Mashlan, O. V Misevich, "High-performance transmission Mössbauer spectroscopy with YAlO₃:Ce scintillation detector", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 88 (1994) 462–464.
- [61] F.G.A. Quarati, P. Dorenbos, J. Van Der Biezen, A. Owens, M. Selle, L. Parthier, P. Schotanus, "Scintillation and detection characteristics of high-sensitivity CeBr₃

- gamma-ray spectrometers", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 729 (2013) 596–604.
- [62] Saint-Gobain Crystals, "LaBr₃(Ce) scintillation detector", Dostupné online: <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/crystal-scintillators/lanthanum-bromide-labr3>.
- [63] L. Fiserova, J. Janda, D. Sas, "Neutron detection using conversion layers and YAP:Ce and YAG:Ce crystals", *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 30 (2015) 198–202.
- [64] J. Janda, M. Nemeč, "Simple measurement of actinides in urine using solid-state scintillation", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 322 (2019) 1373–1381.
- [65] J. Janda, "The comparison of scintillation properties of YAP:Ce, YAG:Ce and ZnO:Ga powders as a potential substitution of LSC cocktail", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314 (2017) 573–582.
- [66] J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, "Utilization of YAP:Ce powder scintillator for ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 186 (2021).
- [67] Havel Composites CZ s.r.o., "Epoxidová pryskyřice LH160", Dostupné online: <https://www.havel-composites.com>.
- [68] J. Kočišćák, P. Novák, A. Stejskal, J. Kopp, V. Procházka, "High time and energy resolution semi-transparent scintillation detectors for application in γ optics and Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 206 (2023).
- [69] A.X. Zhang, Y.H. He, L.A. Wu, L.M. Chen, B.B. Wang, "Tabletop x-ray ghost imaging with ultra-low radiation", *Optica.* 5 (2018) 374.
- [70] D. Pelliccia, M.P. Olbinado, A. Rack, A.M. Kingston, G.R. Myers, D.M. Paganin, "Towards a practical implementation of X-ray ghost imaging with synchrotron light", *IUCRJ.* 5 (2018) 428–438.
- [71] J. Gunst, C.H. Keitel, A. Pálffy, "Logical operations with single X-ray photons via dynamically-controlled nuclear resonances", *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–6.
- [72] J. Gunst, A. Pálffy, "X-ray quantum-eraser setup for time-energy complementarity", *Phys. Rev. A.* 94 (2016) 1–12.
- [73] E. V.D. Van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, K.W. Krämer, H.U. Güdel, "Scintillation properties of LaBr₃:Ce³⁺ crystals: Fast, efficient and high-energy-resolution scintillators", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2002: pp. 254–258.
- [74] J. Qin, C. Lai, J. Xiao, X. Lu, T. Zhu, R. Liu, B. Ye, "Characteristics and time resolutions of two CeBr₃ gamma-ray spectrometers", *Radiat. Detect. Technol. Methods.* 4 (2020) 327–336.
- [75] R. Billnert, S. Oberstedt, E. Andreotti, M. Hult, G. Marissens, A. Oberstedt, "New information on the characteristics of 1 in.×1 in. cerium bromide scintillation detectors", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 647 (2011) 94–99.
- [76] W.M. Higgins, A. Churilov, E. van Loef, J. Glodo, M. Squillante, K. Shah, "Crystal growth of large diameter LaBr₃:Ce and CeBr₃", *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 2085–2089.

- [77] P. Guss, M. Reed, D. Yuan, A. Reed, S. Mukhopadhyay, "CeBr₃ as a room-temperature, high-resolution gamma-ray detector", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 608 (2009) 297–304.
- [78] Sigma Aldrich, "Cerium bromide III", Dostupné online: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/563226>.
- [79] Greenwood, N.N, T.. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy". London, (1971) 669, 54.
- [80] A.L. Kholmetskii, M. Mashlan, O. V Misevich, V.A. Chudakov, A.R. Lopatik, D. Zak, "Comparison of the productivity of fast detectors for Mössbauer spectroscopy", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 124 (1997) 143–144.
- [81] A.L. Kholmetskii, M. Mashlan, K. Nomura, O. V Misevich, A.R. Lopatik, "Fast detectors for Mössbauer spectroscopy", *Czechoslov. J. Phys.* 51 (2001) 763–771.
- [82] R. Awater, K. Krämer, P. Dorenbos, "Effects of Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ Doping on the Scintillation Properties of CeBr₃", *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 62 (2015) 1–6.
- [83] F. Vagizov, V. Antonov, Y. V. Radeonychev, R.N. Shakhmuratov, O. Kocharovskaya, "Coherent control of the waveforms of recoilless γ 3-ray photons", *Nature.* 508 (2014) 80–83.

Seznam příloh

Příloha A

J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, "Utilization of YAP:Ce powder scintillator for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 186 (2021).

Příloha B

J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, H. Chmelíčková, „Properties of focusing polycapillary utilized in ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy“, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 192 (2022).

Příloha C

J. Kočišćák, P. Novák, A. Stejskal, J. Kopp, V. Procházka, "High time and energy resolution semi-transparent scintillation detectors for application in γ optics and Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 206 (2023).

Příloha A



Utilization of YAP:Ce powder scintillator for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy

Jan Kočišćák, Vít Procházka*, Petr Novák

Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Mössbauer spectroscopy
Powder scintillators
YAP:Ce
Yttrium aluminium perovskite

ABSTRACT

Using a powder scintillator for a detection of gamma and X-rays allows to create detectors of various shapes, moreover the handling and fabrication of such scintillators is much easier than in the case of large or thin monocrystals. We report on the application of $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ powder to Mössbauer spectroscopy. The detection efficiency and the energy resolution of the scintillators made of powders of two different granularities (grain size $\leq 30\ \mu\text{m}$ and $50\text{--}70\ \mu\text{m}$) were investigated. The powder scintillators exhibited a comparable energy resolution and detection efficiency as $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ monocrystal with thickness of $400\ \mu\text{m}$. Burying the $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ grains into the epoxy resin increased the energy resolution of powder scintillators. The studied scintillators were found to be suitable for experiments in Mössbauer spectroscopy. The performance of YAP is also compared to the NaI:Tl scintillator.

1. Introduction

Scintillation detectors have been used for the detection of X-ray and gamma photons for a long time. One of the largely applied scintillators is Yttrium aluminium perovskite activated by cerium ($\text{YAlO}_3\text{:Ce}$, abbreviated YAP:Ce) [1–5]. Its key features are the mechanical and chemical stability and the short decay time [6]. YAP:Ce is usually fabricated in a form of large monocrystals or flat plates which can be limiting in a number of applications. For example, this includes applications where a combination of the photon detection in a large solid angle and the separation of low energy photons from high energy ones is needed. That is particularly the case of the backscattering Mössbauer spectroscopy. This difficulty can be overcome by using a scintillator in a powdered form [7–10]. The YAP:Ce monocrystals have been used as scintillators in Mössbauer spectroscopy for several years [11,12]. It was found that in the case of the low count rate the YAP:Ce detectors are comparable in the quality of the detection to the commonly used NaI(Tl) detectors. However, for the high count rate YAP scintillator overcome NaI:Tl by factor of 8 [13,14] even when the energy resolution of the NaI(Tl) is better [15,16]. The YAP scintillators are able to detect full flux from $1.85\ \text{GBq}$ radiation source of ^{57}Co [14]. That is mainly due to the short scintillation time of YAP:Ce. To the best of our knowledge, the use of the YAP powder as a scintillator in Mössbauer spectroscopy has not been reported yet. Hence, in this work we utilize the YAP:Ce powder in Mössbauer spectroscopy. Moreover, due to its short decay time, the YAP scintillator is also suitable for Time differential Mössbauer spectroscopy [17]. The detection efficiency of the scintillators increases with their thickness.

However, in the Mössbauer spectroscopy experiments with the ^{57}Co radioactive source, it is convenient to use rather thin crystals in order to minimize the unwanted signal that comes from the interaction of $122.1\ \text{keV}$ and $136.5\ \text{keV}$ photons with the scintillator. This interaction results in a Compton continuum. In amplitude spectrum of ^{57}Co this unwanted signal is present in the form of a background under the photopeak of $14.4\ \text{keV}$ photons. Consequently, this signal also increases the background in Mössbauer spectra. Therefore, there is an optimal scintillator thickness for the detection of photons with the specific energy, which for each application results in the highest signal to noise ratio per given accumulation time (SNRT). When a thick layer of the scintillation powder is used, the scintillation flash can be reflected and refracted on the edges of the individual grains before it enters the photomultiplier. This can deteriorate the performance of the detector. It can be overcome by burying the YAP:Ce grains into a matrix with the same or at least similar index of refraction for the scintillation flash wavelength. In this paper, we describe properties and the performance of the YAP:Ce scintillation powder in Mössbauer spectroscopy with the ^{57}Co radioactive source. The results are compared with YAP:Ce monocrystal [18] with the thickness of $400\ \mu\text{m}$ and NaI:Tl with thickness $400\ \mu\text{m}$. We focus on the influence of the individual grain size, the thickness of the scintillator and the presence of a matrix between the YAP:Ce grains on the energy resolution and signal to noise ratio of the measured Mössbauer spectra.

* Corresponding author.

E-mail address: v.prochazka@upol.cz (V. Procházka).

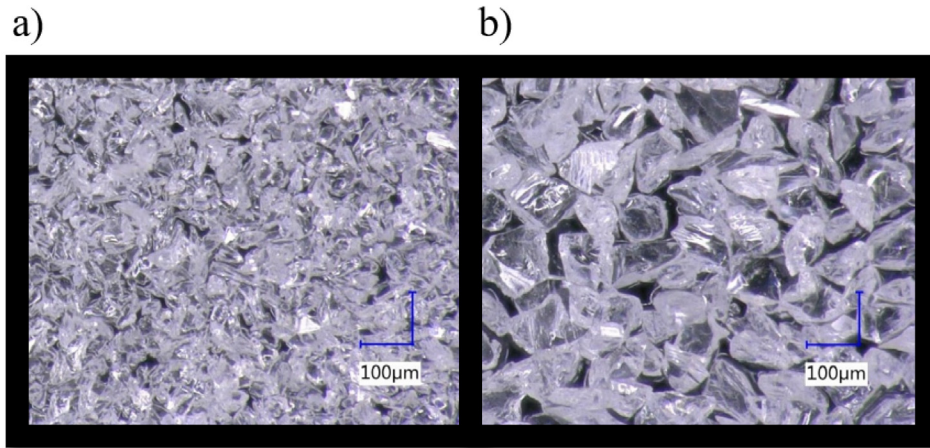


Fig. 1. YAP:Ce powder on adhesive tape with grain size of (a) $\leq 30 \mu\text{m}$ and (b) $50\text{--}70 \mu\text{m}$.

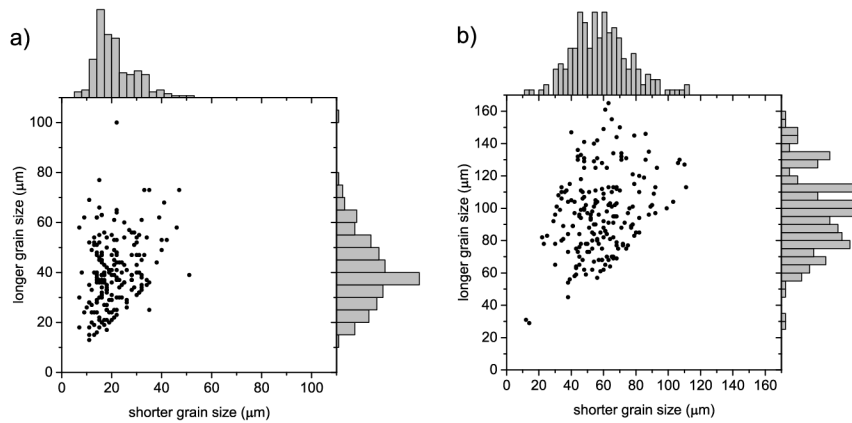


Fig. 2. Grain size distribution of (a) $\leq 30 \mu\text{m}$ and (b) $50\text{--}70 \mu\text{m}$.

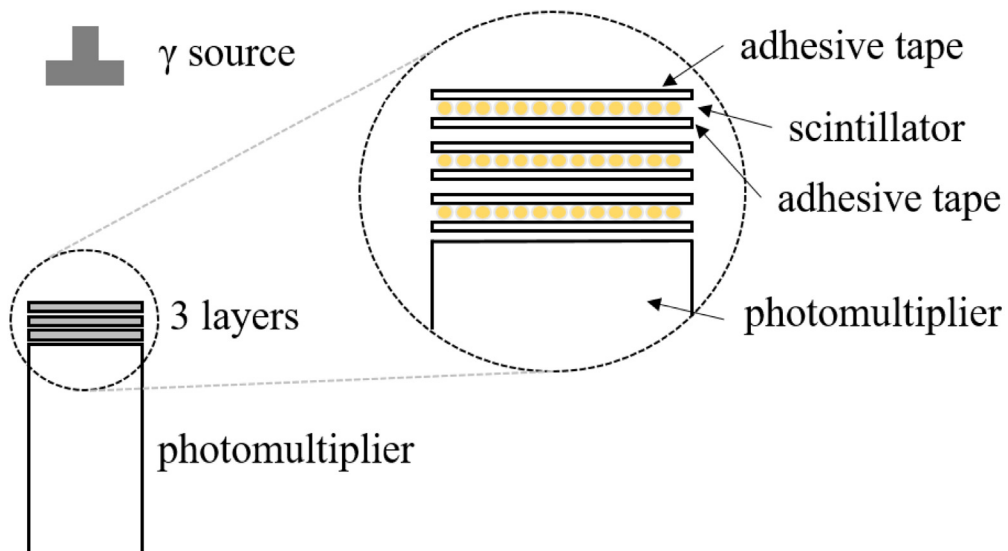


Fig. 3. Experimental setup for measurements of amplitude spectra. Three layers of YAP:Ce powder in between adhesive tape.

2. Experimental

For this work we used YAP:Ce powders (Crytur s.r.o. [18]) with two different granularities, namely $\leq 30 \mu\text{m}$ and $50\text{--}70 \mu\text{m}$. The grains

exhibit large distribution of sizes as can be seen in Fig. 1 and simultaneously they exhibit large variety of shapes. Therefore, the grain size distributions for both powders were obtained from 200 grains by the

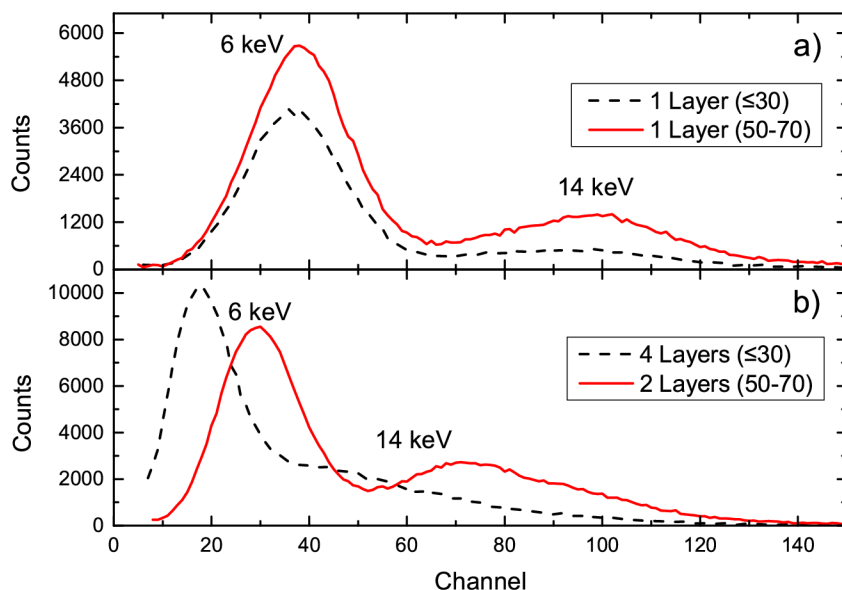


Fig. 4. Amplitude spectra of (a) one $\le 30\ \mu\text{m}$ layer and one 50–70 μm layer, (b) four $\le 30\ \mu\text{m}$ layers and two 50–70 layers.

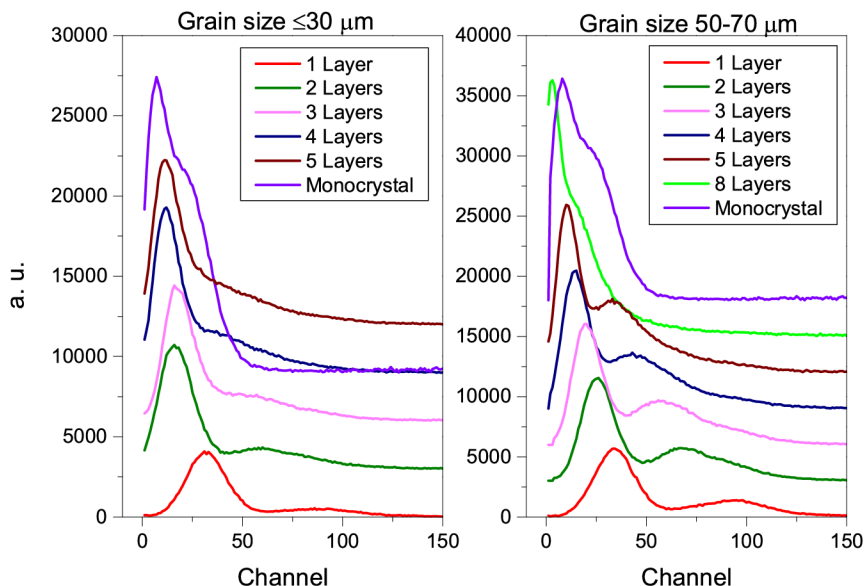


Fig. 5. Amplitude spectra for 1 to 5 layers for the granularity $\le 30\ \mu\text{m}$ and 1 to 8 layers for the granularity 50–70 μm .

scanning electron microscope VEGA3 LMU equipped with Everhart-Thornley type secondary electron detector (Tescan), see Fig. 2. From the off diagonal positions of the majority of the grains in the plot we can conclude that the grains exhibit shape asymmetry. However, as it is presented in the result section, from comparison of the amplitude spectra for a different number of the powder layers the effect of the different grain shape is supposed to be negligible. The YAP:Ce powder was spread on the surface of a transparent adhesive tape, so the grains formed a uniform layer covering almost the whole area, see the photo from the optical microscope in Fig. 1. Then the scintillation powder was covered by the transparent adhesive tape again. For the purpose of this article such monolayer of YAP:Ce grains is called ≤ 30 layer or 50–70 layer according to the granularity of the used powder. Following this procedure, several pieces of such monolayers for both granularities were prepared. To analyse the effect of the powder layer thickness on the performance of the scintillator, n monolayers ($n = 1..8$) of the YAP:Ce powder were stacked up (see Fig. 3) and the prepared

specimens were placed on the input window of Hamamatsu R6095 photomultiplier (the maximal photon yield of the photomultiplier matches with the wavelength of the scintillation flash, 370 nm [18]). Both, the photomultiplier and the YAP:Ce layers were wrapped with two layers of the aluminium foil with the thickness of 11 μm to eliminate the surrounding light. The cathode signal was amplified by ORTEC 556 amplifier and the amplitude spectra of Mössbauer $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source (Ritverc GmbH, St. Petersburg, Russia) were acquired by EASY MCA 2K multichannel analyser.

The difference between the refraction indexes of the YAP:Ce grains and air between the grains causes a deterioration in the energy resolution. By filling the space between the grains with the transparent material that has the refraction index similar to the refraction index of the grains, a better energy resolution can be obtained. For the filling we used a laminating epoxy resin [19]. The performances of the YAP powders are compared with the YAP:Ce monocrystal [18] with the thickness of 400 μm and the NaI:Tl monocrystal with the

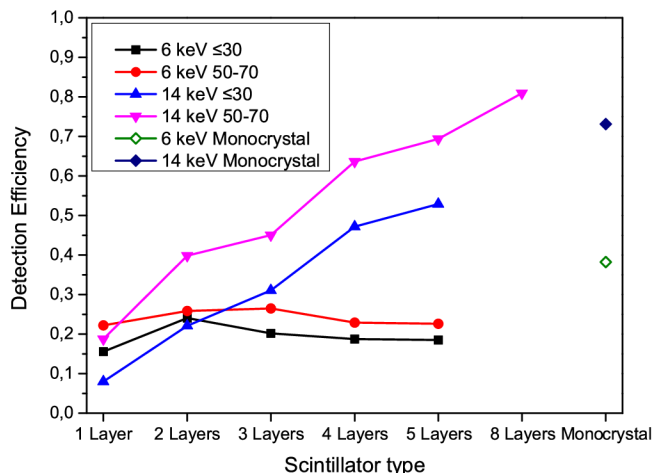


Fig. 6. Detection efficiencies for 1 to 8 layers for the granularities $\leq 30 \mu\text{m}$, $50\text{--}70 \mu\text{m}$ and the monocrystal.

thickness $400 \mu\text{m}$. These scintillators were also used with the Hamamatsu R6095 photomultiplier. Mössbauer spectra were acquired by the spectrometer OLTWINS [20,21] using the saw-tooth velocity profile in 2048 channels. Using the geometry described below the cosine effect can be neglected. During the Mössbauer spectra acquisition the ORTEC amplifier was replaced by an amplifier forming pulses with the parameters suitable for the spectrometer. All amplitude spectra were measured by a single channel analyser incorporated in the spectrometer which exhibited the same features as in EASY MCA 2K. x -axes was calibrated by inner lines of $28 \mu\text{m}$ alpha-iron foil (Ritverc GmbH, St. Petersburg, Russia).

3. Results

3.1. Amplitude spectra

The amplitude spectra of one ≤ 30 and one $50\text{--}70$ layer are compared in Fig. 4a. The spectra exhibit two significant peaks. The left one belongs to the detection of the characteristic 6.4 keV X-ray photons of

iron and the right peak is the 14.4 keV gamma photopeak. The data demonstrates that the energy resolution of one ≤ 30 and $50\text{--}70$ layer is comparable, but the detection efficiency is higher for the latter. Furthermore four ≤ 30 layers and two $50\text{--}70$ layers exhibit comparable detection efficiencies, but the energy resolution of two $50\text{--}70$ layers is higher (see Fig. 4b).

In Fig. 5 the evolution of the amplitude spectra for a different number of the YAP:Ce powder monolayers can be followed. The amplitude spectra for the powder with granularity ≤ 30 , layers from 1 to 5, are shown on the left. The evolution for the second powder (granularity $50\text{--}70$, layers from 1 to 8) is depicted on the right. We can clearly see that the efficiency increased with the number of layers, but the energy resolution decreased. In the case of the measurement with more than 4 layers the photo peaks of the 6.4 and 14.4 keV photons are strongly overlapped. The detection efficiency for the 14.4 keV photons was obtained by analysing the amplitude spectra, see Fig. 6. The dark blue diamond indicates the efficiency of the $400 \mu\text{m}$ monocrystal. The amplitude spectra were fitted by Gaussian functions which represented the peaks of 6.4 keV and 14.4 keV photons. The detection efficiency was calculated as a ratio of the number of detected photons and the number of photons that should be entering the detector, theoretically calculated from the source activity and geometry of the experimental setup. The detection efficiency for 14.4 keV photons increased with the number of layers while the detection efficiency for 6.4 keV stayed more or less constant.

Fig. 7 shows the amplitude spectra of the four $50\text{--}70 \mu\text{m}$ layers with intergrain space filled by air and the epoxy resin. The filling with the epoxy resin increased the energy resolution without decreasing the detection efficiency for the 14.4 keV photons. The decrease of the detection efficiency for the 6.4 keV was caused by the absorption of the 6.4 keV photons by the resin.

To produce thicker scintillators the YAP:Ce powder was poured into a plastic form with the depth of $450 \mu\text{m}$ and suffused with the epoxy resin. After the resin hardened, the plastic form was removed. In this paper this scintillator is called Epoxy(450). Fig. 8 shows the amplitude spectrum of this specimen together with the spectrum of the $400 \mu\text{m}$ YAP:Ce monocrystal. The detection efficiency of Epoxy(450) for the 14.4 keV photons was $71 \pm 1\%$, which is comparable to the monocrystal which exhibited the efficiency of $73 \pm 1\%$. However, the energy resolution was better for the powder buried in the resin. For the performance of the detector in MS scattering, the number of

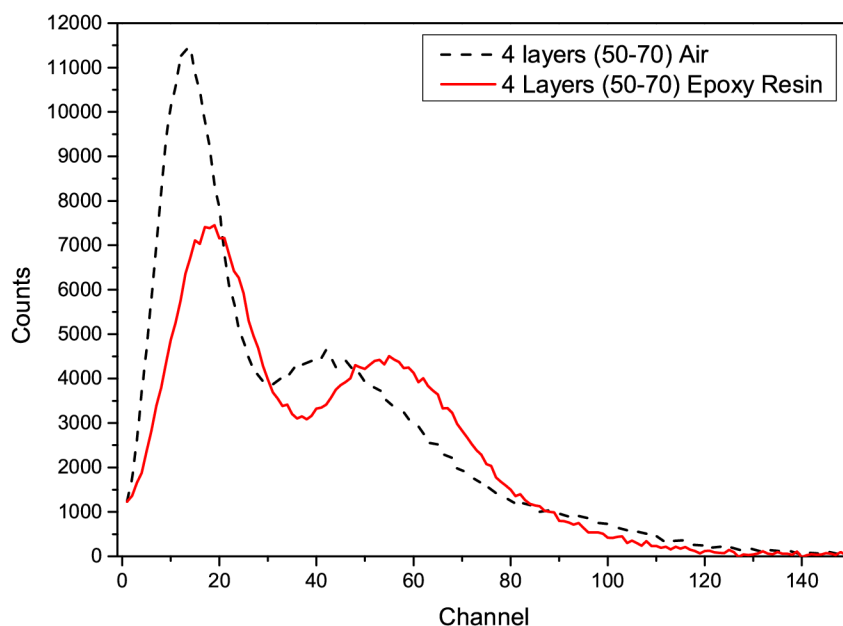


Fig. 7. Amplitude spectra of 4 layers of granularity $50\text{--}70 \mu\text{m}$ with spaces filled with air and the epoxy resin.

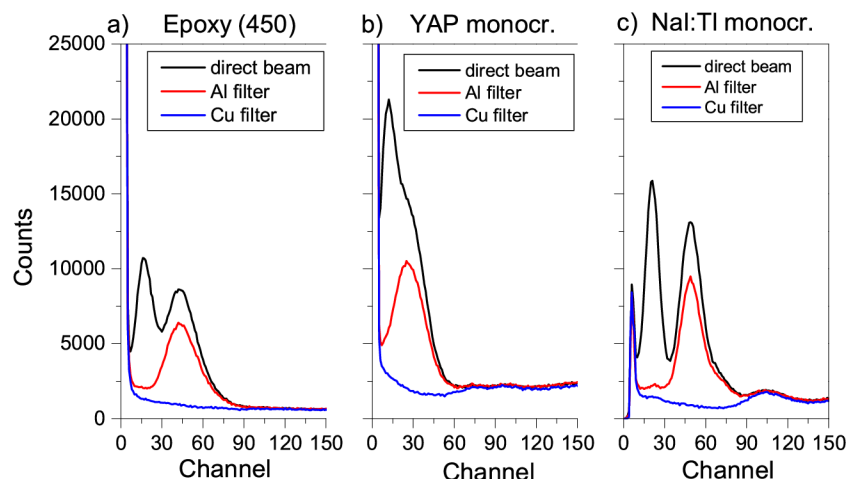


Fig. 8. Amplitude spectra of (a) Epoxy(450), (b) YAP monocrystal and (c) 400 μm NaI(Tl) monocrystal.

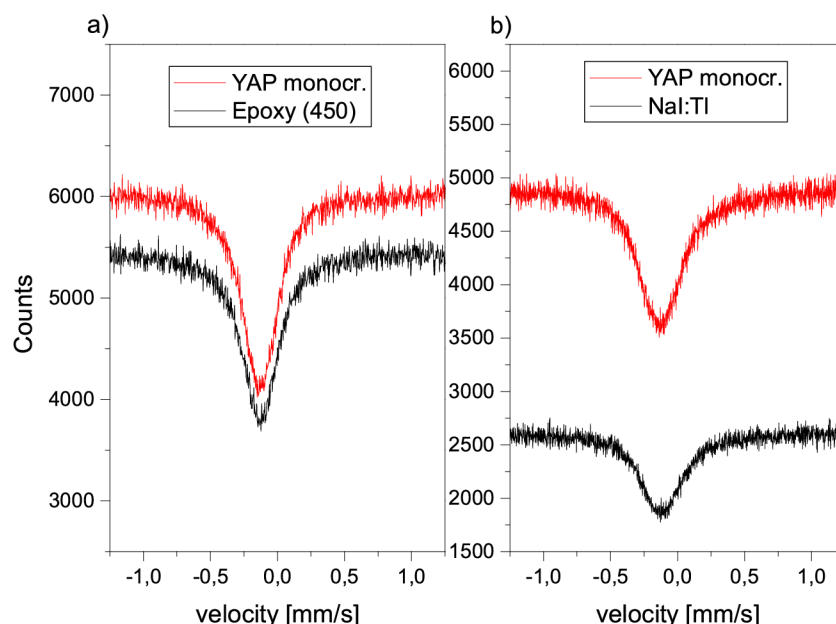


Fig. 9. Mössbauer spectra of (a) 50–70 YAP layers, Epoxy(450) and YAP monocrystal and (b) YAP monocrystal and NaI:Tl monocrystal.

the detected “noise” photons is also very important (mainly Compton scattered 122.1/136.5 keV photons and 20 keV X-ray photons from Rh). That can be visualized by the comparison of the direct beam amplitude spectra and the amplitude spectra obtained behind 0.2 mm Cu filter and 0.09 mm Al filter, which absorb majority of both the 6.4 keV and 14.4 keV and only 6.4 keV photons, respectively, see Fig. 8a and b. Compare it with the amplitude spectra of the 400 μm NaI(Tl) monocrystal commonly used for Mössbauer spectroscopy, Fig. 8c. Due to the different quantum efficiency the NaI(Tl) spectrum was acquired with a different gain of the preamplifier. One can see that the peaks of 6.4 keV and 14.4 keV are well resolved in the case of Epoxy(450) and in the case of NaI:Tl. In case of the YAP monocrystal these peaks exhibit huge overlap. That is the reason why the peak seems to be higher. From comparison of the spectra measured with the Cu filter we can conclude that the Epoxy(450) exhibits the lowest background (detection of Compton scattered 122.1/123.5 keV photons).

3.2. Application in Mössbauer spectroscopy

Transmission Mössbauer spectra of $K_2Mg[^{57}Fe(CN)_6]$ (0.5 mg of ^{57}Fe per square centimetre) for different number of 50–70 YAP layers, Epoxy(450) and YAP monocrystal were acquired using 1140 MBq source, 16 mm steel aperture in front of the detector. The distance of the source and the aperture was 270 mm and the time of accumulation was 0.25 h. Comparison of the spectra obtained by the YAP monocrystal and Epoxy(450) is in Fig. 9a. Mössbauer spectra (see Fig. 9) were analysed using Mosswin software [22] and the isomer shift and the linewidth are $-0.13(1)$ mm and $0.34(1)$ mm/s, respectively. The signal to noise ratio per a given time (SNRt) was determined according to the formula

$$SNRt = \frac{B - S}{\sqrt{Bt}} \tag{1}$$

where S represents minimum of the spectral peak and B is a baseline. The resulting SNRt for different scintillators are in Table 1. From the values it is evident that if the powder is in sufficiently thick layer the quality of the acquired Mössbauer spectrum is almost the same as in the case of the monocrystal. The performance of the monocrystal YAP and

Table 1
SNRt ratio of different scintillators, $SNRt/SNRt_{YAP}$.

| Scintillator | SNRt ($h^{-1/2}$) | SNRt/SNRt _{YAP} |
|------------------|---------------------|--------------------------|
| 1 layer (50–70) | 28.6(2) | 0.602 |
| 3 layers (50–70) | 35.6(2) | 0.747 |
| 5 layers (50–70) | 42.2(2) | 0.887 |
| Epoxy (450) | 43.2(2) | 0.911 |
| Monocrystal | 47.4(2) | 1 |

NaI:Tl for Mössbauer spectroscopy is compared in Fig. 9b where the Mössbauer spectra are measured with 220 MBq source, 8 mm aperture, 134 mm source–aperture distance and accumulation time of 0.66 h. The ratio of SNRt for YAP and NaI:Tl monocrystal ($SNRt_{NaI:Tl}/SNRt_{YAP}$) is 0.806. Thus the YAP monocrystal gives better statistics of the Mössbauer Spectra. This result is in a good agreement with the literature [13, 14].

4. Conclusion

In this work different scintillation crystals were made from the YAP:Ce scintillation powder. Effect of the grain size and the thickness of scintillators on the energy resolution and the detection efficiency was investigated. Scintillators from the powder with higher granularity exhibited a better energy resolution than those made from the finer powder. Although the detection efficiency increased with increasing the scintillator thickness, the energy resolution decreased.

Suffusing the scintillation powder with the transparent epoxy resin increased the energy resolution, while the detection efficiency for 14.4 keV remained unchanged. The polycrystalline scintillator for the detection of photons with 14.4 keV energy was acquired. The performance of our polycrystalline scintillator is comparable to the YAP:Ce and NaI:Tl monocrystal. The manufacture of such scintillation micro crystals is much easier and such scintillators are not as fragile as monocrystals. Moreover, the minimal thickness is limited only by the grain size. Thus, it is possible to prepare a flexible scintillation material with such a thickness that is optimal for the detected energies. Additionally, using the described approach one can produce scintillators of different shapes.

CRedit authorship contribution statement

Jan Kočiřčák: Writing - original draft, Visualization. **Vít Procházka:** Conceptualization, Writing - review & editing, Supervision. **Petr Novák:** Methodology, Resources, Validation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors thank to internal IGA grant of Palacký University, Czech Republic (IGA_PrF_2021_003). The authors also thanks to Josef Kopp for language corrections and Soňa Lisníková for measuring of grain size distributions.

References

- [1] S. Baccaro, K. Blažek, F. de Notaristefani, P. Maly, J. Mares, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, Scintillation properties of YAP:Ce, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 361 (1) (1995) 209–215, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)00016-X](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(95)00016-X).
- [2] P. Lecoq, M. Schussler, M. Schneegans, Progress and prospects in the development of new scintillators for future high energy physics experiments, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 315 (1–3) (1992) 337–343, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90725-J](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(92)90725-J).
- [3] V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, B.I. Minkov, S.A. Smirnova, A.A. Fyodorov, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped YAlO₃ single crystals, J. Phys.: Condens. Matter 5 (42) (1993) 7893–7902, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/5/42/010>.
- [4] J.A. Mares, M. Nikl, N. Solovieva, C.D. Ambrosio, F. de Notaristefani, Scintillation and spectroscopic properties of Ce³⁺-doped, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 498 (2003) 312–327, [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)01996-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(02)01996-4).
- [5] M. Moszynski, M. Kapusta, D. Wolski, W. Klamra, B. Cederwall, Properties of the YAP:Ce scintillator, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 404 (1998) 157–165, [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)01115-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(97)01115-7).
- [6] M. Mashlan, D. Jancik, A. Kholmetskii, YAG:Ce and YAP:Ce - Suitable fast detectors for transmission Mössbauer spectroscopy, Hyperfine Interact. 139–140 (1–4) (2002) 673–678, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021251601920>.
- [7] L. Fiserova, J. Janda, Thermal neutron measurements using YAP:Ce powder, Nucl. Technol. Radiat. Prot. 34 (1) (2019) 57–64, <http://dx.doi.org/10.2298/NTRP180711012F>.
- [8] L. Fiserova, J. Janda, D. Sas, Neutron detection using conversion layers and YAP:Ce and YAG:Ce crystals, Nucl. Technol. Radiat. Prot. 30 (3) (2015) 198–202, <http://dx.doi.org/10.2298/NTRP1503198F>.
- [9] J. Janda, M. Nemeč, Simple measurement of actinides in urine using solid-state scintillation, J. Radioanal. Nucl. Chem. 322 (3) (2019) 1373–1381, <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06655-x>.
- [10] J. Janda, The comparison of scintillation properties of YAP:Ce, YAG:Ce and ZnO:Ga powders as a potential substitution of LSC cocktail, J. Radioanal. Nucl. Chem. 314 (2) (2017) 573–582, <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-017-5376-x>.
- [11] M. Mashlan, D. Jancik, A. Kholmetskii, A. Mulaba, Mössbauer Spectrometer with YAlO₃:Ce scintillation crystal, Hyperfine Interact. 121 (1999) 769–773, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017068916948>.
- [12] R. Procházka, J. Pechousek, J. Frydrych, Development of the fast scintillation detector with programmable high voltage adjustment suitable for Mössbauer spectroscopy, AIP Conf. Proc. 1258 (1) (2010) 143–149, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3473891>.
- [13] A. Kholmetskii, M. Mashlan, O. Misevich, V. Chudakov, A. Lopatik, D. Zak, Comparison of the productivity of fast detectors for Mössbauer spectroscopy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 124 (1) (1997) 143–144, [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00090-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00090-6).
- [14] A. Kholmetskii, M. Mashlan, K. Nomura, O. Misevich, A. Lopatik, Fast detectors for Mössbauer spectroscopy, Czech. J. Phys. 51 (7) (2001) 763–771, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017622521098>.
- [15] M. Korzhik, O. Misevich, A. Fyodorov, YAlO₃:Ce scintillators: application for X- and soft γ -ray detection, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 72 (3) (1992) 499–501, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95151-G](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(92)95151-G).
- [16] A. Fyodorov, A. Kholmetskii, M. Korzhik, A. Lopatik, M. Mashlan, O. Misevich, High-performance transmission Mössbauer spectroscopy with YAlO₃:Ce scintillation detector, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 88 (4) (1994) 462–464, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95398-8](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(94)95398-8).
- [17] P. Novak, J. Pechousek, V. Procházka, J. Navarik, L. Kouril, P. Kohout, V. Vrba, L. Machala, Time differential ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometer with unique 4 π YAP:Ce 122.06 keV gamma-photon detector, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 832 (2016) 292–296, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.136>.
- [18] CRYTUR s.r.o., <https://www.crytur.cz/materials/yap-ce/>. (Accessed 2021-11-3).
- [19] Havel Composites CZ s.r.o., <https://www.havel-composites.com/>. (Accessed 2021-11-3).
- [20] P. Novák, A. Stejskal, J. Kopp, V. Procházka, V. Vrba, OLTWINS, <http://oltwins.upol.cz>. (Accessed 2021-11-3).
- [21] V. Procházka, P. Novák, V. Vrba, A. s Stejskal, M. Dudka, Autotuning procedure for energy modulation in Mössbauer spectroscopy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 483 (2020) 55–62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2020.08.015>.
- [22] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis, J. Radioanal. Nucl. Chem. 210 (1) (1996) 105–118, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02055410>.

Příloha B



Properties of focusing polycapillary utilized in ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy

Jan Kočišćák^a, Petr Novák^a, Hana Chmelíčková^b, Vít Procházka^{a,*}

^a Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

^b Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Joint Laboratory of Optics of Palacký University Olomouc and Institute of Physics AS CR, 17. listopadu 50a, 772 07 Olomouc, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Mössbauer spectrometer
MCX
Polycapillary optics

ABSTRACT

A focusing polycapillary was incorporated in the Mössbauer spectrometer to achieve Mössbauer spectrum from the point with the diameter of 150 μm . Since such an apparatus is rather unique and so far it has not been described, a detailed view into the problematics of using the focusing polycapillary with ^{57}Co source, and into the problematics of the scanning transmission Mössbauer microscope alignment procedure are presented. This article presents the properties of the focusing polycapillary and its performance for ^{57}Fe 14.4 keV Mössbauer radiation using ^{57}Co radioactive source. The performance of the polycapillary is demonstrated with the measurement of the stainless steel. The obtained spectrum exhibited a similar signal to noise ratio as the Mössbauer spectrum acquired by using a pinhole with the diameter of 200 μm . The usage of the polycapillary optics could be a promising way in Mössbauer spectroscopy, e.g. for measurements of tiny samples in an anvil cell.

1. Introduction

Recently, with development of X-ray optics, several focusing elements for X-rays and gamma radiation became available. As the refraction index of gamma photons is slightly below 1 the possibilities for focusing this radiation are limited to either Kirkpatrick–Baez mirror [1,2], usually utilized in combination with an extremely intensive beam at a synchrotron, or a mono/poly capillary working on the principle of total reflection. The monocapillaries and polycapillaries are frequently used in X-ray devices such as X-ray fluorescence or X-ray diffractometers [3,4]. These elements are promising also for Mössbauer spectroscopy. Recently, its utilization in the conversion electron (and conversion X-ray) Mössbauer spectroscopy was introduced in [5–7]. The recent study, concerning the problematics of measuring samples placed in a diamond anvil cell [8] points out new challenges which might be overcome using the polycapillary focusing optics in the Mössbauer spectroscopy. However, the properties of a focusing polycapillary, to the best of our knowledge, has not been described with respect to the application in the Mössbauer spectroscopy with ^{57}Co source. This work focuses on the performance of the X-ray polycapillary (MCX) for its application in transmission Mössbauer spectroscopy with ^{57}Co radioactive gamma source. The application of such focusing elements have number of difficulties, e.g. a low acceptance angle and a huge difference in 14.4 keV and 122.1/136.4 keV absorption. Overcoming these points is described in detail. Moreover, an alignment procedure for the transmission Mössbauer spectroscopy is presented

as well. Finally, the transmission Mössbauer spectra obtained with the MCX and the 200 μm diameter pinhole are compared.

2. Experimental

The results presented in this article were achieved by using the scintillation detector based on the photomultiplier Hammamatsu R6095 with a NaI:Tl scintillator with the thickness of 0.4 mm and ^{57}Co radioactive source embedded in a rhodium matrix (Ritverc GmbH, St. Petersburg, Russia, MCo7.124 type) [9] with an activity of 0.58 GBq at the start of the experiment. The thickness of the scintillator is optimal for a highly efficient detection of 14.4 keV photons and a low detection of 122.1/136.4 keV photons. The number of photons emitted by ^{57}Co source per 100 disintegrations is summarized in Table 1. Photons with energies 6.39, 6.40, 7.05 and 7.10 keV were indistinguishable due to a low energy resolution of the detector and therefore, in further text, they are referred to as 6.4 keV photons.

The instrumental spectrum of ^{57}Co measured by our detector is shown in Fig. 1. In order to identify peaks related to a full absorption of individual photons, namely 6.4 keV photons and 14.4 keV gamma photons, a simple filtration method using copper and aluminium filters was applied. While the 80 μm aluminium filter absorbed majority of 6.4 keV photons and transmitted most of the 14.4 keV gamma photons, the 200 μm copper filter absorbed both 6.4 keV and 14.4 keV photons.

* Corresponding author.

E-mail address: v.prochazka@upol.cz (V. Procházka).

Table 1
Number of photos of specific energies emitted by radioactive source of ^{57}Co .

| Energy (keV) | Photons per 100 disint. |
|--------------|-------------------------|
| 6.39 | 17.12 |
| 6.4 | 33.5 |
| 7.05 and 7.1 | 6.93 |
| 14.4 | 9.18 |
| 122.1 | 85.49 |
| 136.4 | 10.71 |

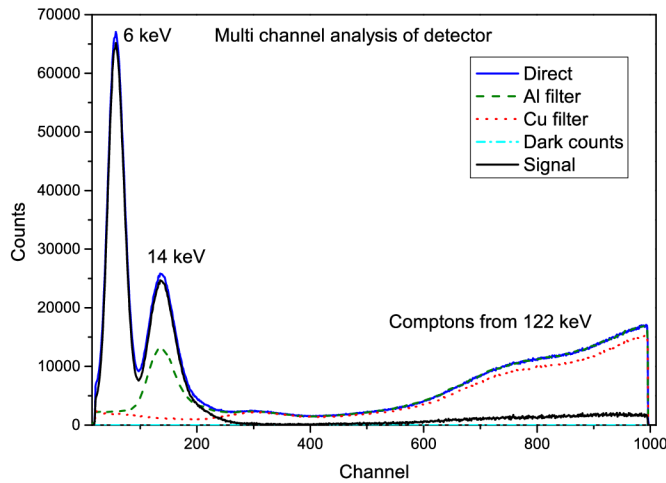


Fig. 1. Instrumental spectra of ^{57}Co , blue—direct beam, green—Al filtered beam, red—Cu filtered, cyan—dark counts and background, black—signal. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The 122.1/136.4 keV photons passed through both filters and due to the Compton scattering in the scintillator they could be identified in the right hand side of the amplitude spectra in Fig. 1. The direct, aluminium filtered and copper filtered beams are represented by solid blue, dashed green and dot red line, respectively. The signal of the detector dark counts was obtained with 1 cm of lead shielding in front of the detector. In Fig. 1 it is represented by dash-dot cyan line. The intensity of 6.4 keV and 14.4 keV photons can be estimated by a subtraction of the copper filtered amplitude spectrum from the direct beam spectrum. The number of detected 14.4 keV ($N_{14.4}$) photons is obtained as an area below the Gaussian function fitted to the peaks belonging to 14.4 keV photons after the subtraction of spectra measured with Cu filter, namely in the channel range of 100–200. Likewise, the number of counts in the range of 100–200 in the case of Cu filtered curve are denoted as $B_{14.4}$.

3. Focusing element

The focusing element described in this article was a multicapillary X-ray lens (MCX) produced by XOS, INC. The MCX is protected by 83 mm long metallic tube with the diameter of 11 mm and MILLAR windows on both sides of MCX, see photo in Fig. 2a. According to the description provided by the producer the focal point of the multicapillary is located 50 mm away from the output window, see Fig. 2b.

The energy dependence of the total reflection critical angle ψ_c for a borosilicate glass can be expressed as [3]

$$\psi_c = \frac{30}{E [\text{keV}]} \quad (1)$$

Thus the critical angles are 0.002 rad and 0.005 rad for 14.4 keV and 6.5 keV respectively. Photons with the higher incident angle were either absorbed by the polycapillary or passed unfocused. Therefore,

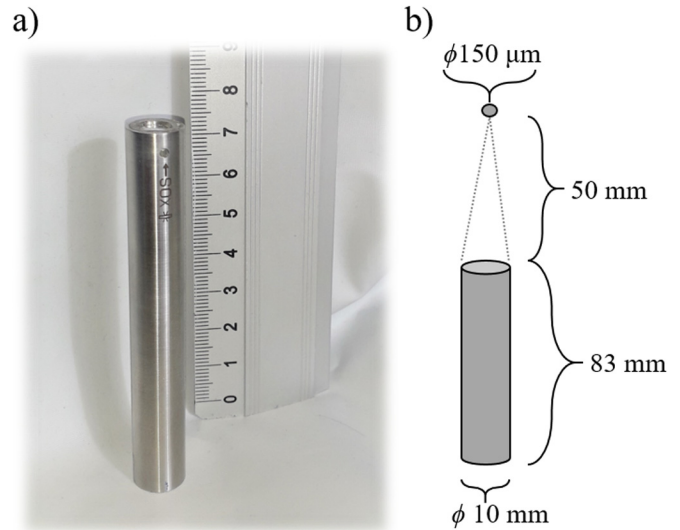


Fig. 2. (a) Focusing element MCX, (b) focus of MCX.

precise alignment of the line given by a detector, source and MCX in the measurement setup was needed. The Doppler modulation unit with a radiation source, MCX and a detector were mounted on an optical bench according to Fig. 3a. The distance between the source and the capillary input window varied in the range of 30–500 mm. The MCX was fixed to a holder which allowed tilting in two different angles, ψ , ϕ , with the minimal 1 mrad step, see Fig. 3a. The necessity of proper alignment of the setup is shown in Fig. 3b, where the ratio between $N_{14.4}$ and Cu filtered line $B_{14.4}$ is plotted with respect to the tilt angles ϕ (red line) and ψ (black line). It is evident that the number of 14.4 keV photons decreased with the increase of the MCX tilt.

The function of MCX for different photon energies could be followed from the amplitude spectra of the direct and Cu filtered beams in arrangements shown in Fig. 4. The setups consisted of a gamma radiation source (1), the Multicapillary X-ray lens MCX (2), the 2 mm lead plate with a hole of 3.5 mm in diameter (3), the 7 mm lead plate with a hole of 3 mm in diameter (4), the 100 μm thick golden plate with a hole of 200 μm in diameter (5) and the gamma radiation detector (6).

When the source was placed very close to the MCX (configuration A in Fig. 4) the tilt angles ψ and ϕ became irrelevant. That is because the photons were emitted homogeneously to any direction and always a part of the photon flux fulfilled the acceptance condition (the incident angle below the critical angle). Only those photons of 6.4 keV and 14.4 keV with the acceptance angle below 2 mrad and 4 mrad passed through the MCX. Thus, the majority of 6.4 keV and 14.4 keV photons were absorbed in the capillary which is evident from the comparison of amplitude spectra obtained with and without MCX (blue line in Fig. 1 and black line in Fig. 5 for configuration A). Well pronounced photopeaks became practically invisible compared to the background of the Compton scattered 122.1 keV photons and the dark counts of the detector. That is due to a low absorption of 122.1 keV photons in the MCX. The 122.1 keV photons passed through the MCX unfocused. This is evident from the reduction of the background when the source was displaced by 41 cm, see configuration B in Fig. 5. Simultaneously, the 14.4 keV photo peak become visible. Further background reduction could be carried out by placing a lead shielding with a small hole near the focal point, so that the 122.1 keV photons were absorbed while focused 14.4 keV photons passed the 3 mm hole. See the background reduction in Fig. 5 for configurations C and D. By placing the 200 μm gold plate pinhole to the focus (Fig. 5, configuration E) the background was not further reduced. However, the photopeak for 14.4 keV decreased and 6.4 keV decreased even more. Assuming the Gaussian shape of

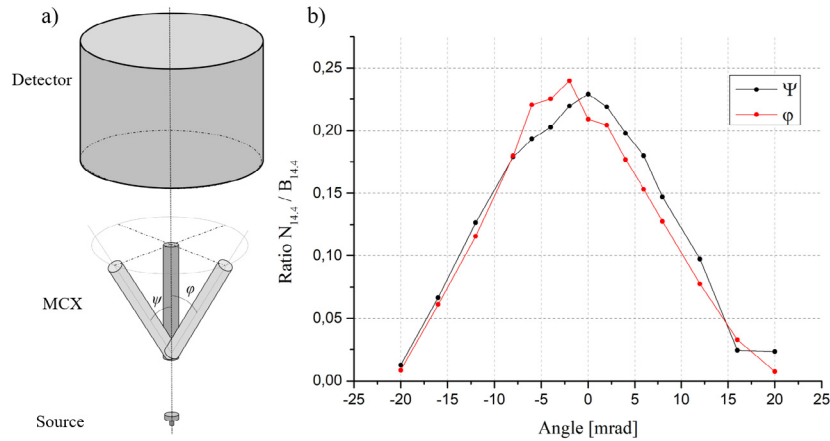


Fig. 3. (a) Schematic arrangement of the experimental setup, (b) dependence of SNR on angle ψ and ϕ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

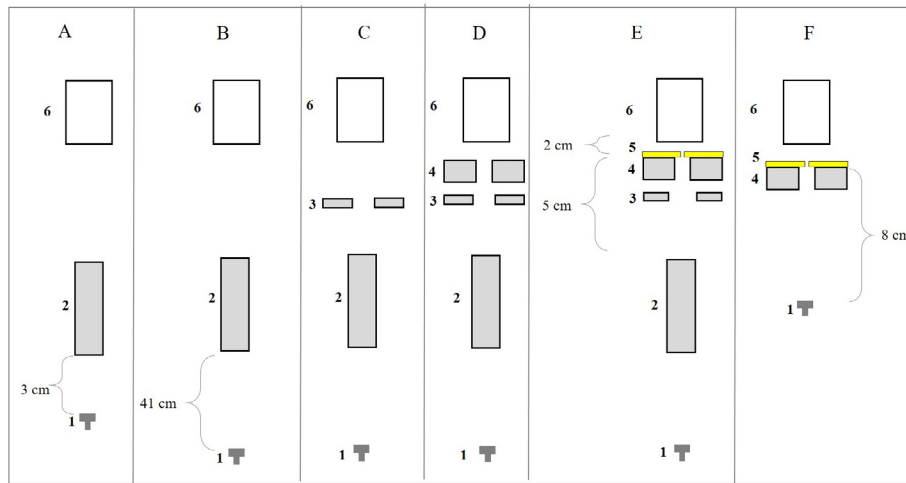


Fig. 4. Experimental arrangements used for the inspection of radiation passing through MCX, gamma radiation source (1), Multicapillary X-ray lens MCX (2), 2 mm lead plate with a hole of 3.5 mm in diameter (3), 7 mm lead plate with a hole of 3 mm in diameter (4), 100 μm thick golden plate with a hole of 200 μm in diameter (5) and a gamma radiation detector (6).

the focused beam intensity with the FWHM of 150 μm , the 200 μm pinhole cut off approximately 13% (from theoretical calculations) of the incoming photons. The number of cutoff photons is higher for 6.4 keV due to the different focal plane.

The producer of the used focusing element declares that the nominal absorption of photons with incident angle below 2 mrad for each of the micro-capillaries is 60%. By analysing the obtained amplitude spectra, we determined the absorption of photons with incident angle below 2 mrad for the entire focusing element consisting of thousands of micro-capillaries as 96%.

It is worth to mention that for this application it is very important to use a detector with a small amount of dark counts since the number of detected photons is rather small.

4. Focus position and spot size

In a number of applications, e.g. experiments in the diamond pressure cell, not only the focal plane but also the exact position of the focus should be known. To localize the focus and analyse the shape of the beam, the 100 μm thick golden plate with a pinhole of 200 μm in diameter was used, see Fig. 6 (the gold plate was used due to its high mass attenuation coefficient, so even the 100 μm golden plate attenuates 14.4 keV with a factor of $5.5 \cdot 10^{-14}$). It is generally extremely time-consuming to place the MCX focus into the golden plate pinhole

by scanning the reasonable area line by line and point by point. Therefore the aiming cross was cut in the golden plate by laser near the pinhole (laser spot size was 0.2 mm in diameter), see Fig. 6. The golden plate was placed on the 3-axes motorized holder using servo motorized actuators Thorlabs Z825 with given resolution of 29 nm and backlash $< 8 \mu\text{m}$. Two one directional line scans were performed and the number of photons $N_{14.4}$ with respect to the golden plate position was acquired, this is schematically depicted in Fig. 6b. The example of an experimentally measured line scan is in Fig. 6c. The vertical axis shows a difference in the number of photons $N_{14.4}$ (obtained with and without copper filter). From this experiment we could roughly estimate the position of the focal spot. Next, this area was scanned in two dimensional matrix, line by line, in the range of 500 μm x 500 μm with a step of 50 μm . The whole matrix of $N_{14.4}$, shown in Fig. 7, was accumulated during 78 h. It is a convolution of pinhole shape and beam shape. However, due the low number of measured points and the low signal to noise ratio it was not possible to proceed with a deconvolution to obtain the shape of the beam. Nevertheless, the circular shape of the spot was evident and we can conclude that the focus was not larger than 200 μm (FWHM) in diameter.

5. Mössbauer spectra

Mössbauer experiments were performed using spectrometer OLTWINS [10,11] with a triangular velocity profile. Velocity axis was

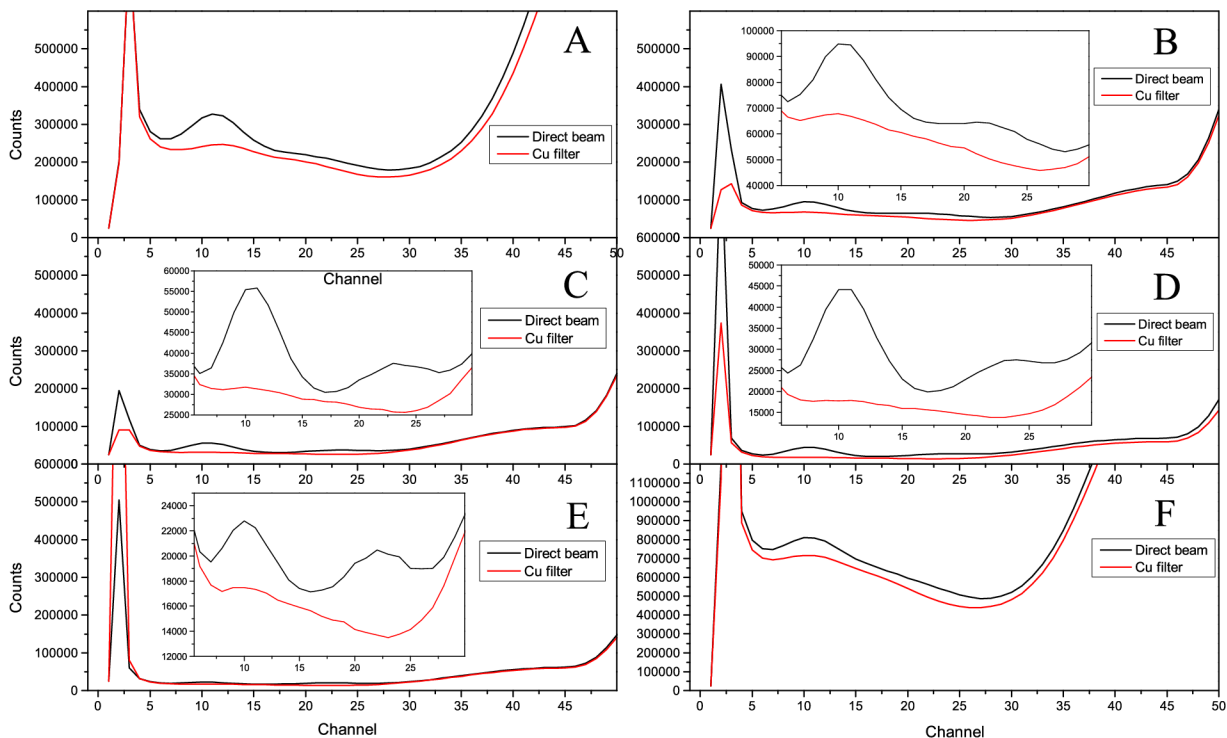


Fig. 5. Instrumental spectra in arrangements according to Fig. 4 . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

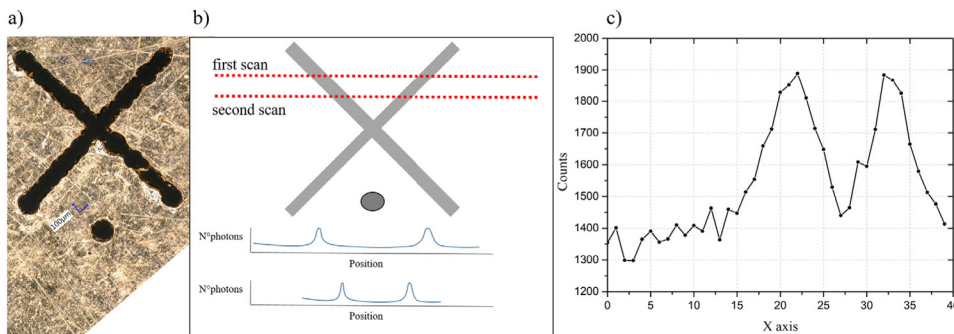


Fig. 6. (a) Photo of golden plate with a laser cut cross and a pinhole, (b) schematic illustration of the procedure of finding a pinhole and (c) a linescan of the golden cross.

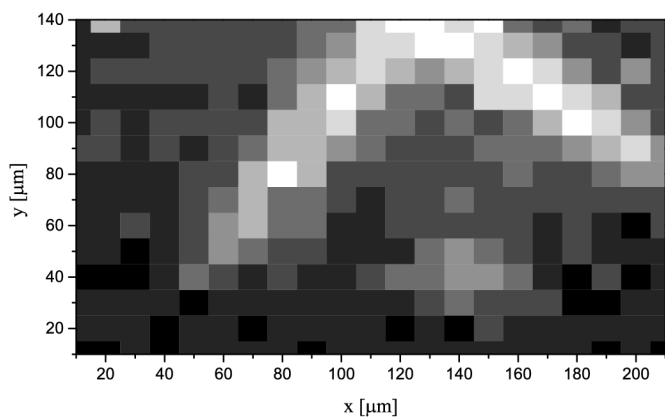


Fig. 7. Scan of the cross in the golden plate. Scale of grey code the intensity of detected signal.

calibrated with 30 μm alpha-iron foil [12]. The applicability of the MCX for the transmission Mössbauer spectroscopy was demonstrated on the stainless steel ribbon with the length and width of 3 cm and 1 cm and the thickness of 20 μm . The transmission Mössbauer spectrum acquired without MCX is shown in Fig. 8. It contains a significant singlet and a sextet component belonging to austenitic and martensitic structures, respectively.

The Mössbauer spectrum of the stainless steel ribbon acquired in configuration E is shown in Fig. 9. The stainless steel ribbon (the sample) was put down on the golden plate. Thus, only the photons which passed through the golden pinhole could be resonantly absorbed in the sample. Later, the same sample was attached to a golden plate with a single pinhole of the diameter of 200 μm and measured in the configuration F (i.e. without the MCX) shown in Fig. 4, see Fig. 9. The signal of 14.4 keV photons was relatively small in comparison to the background. The Mössbauer spectra were accumulated during 200 and 205 h, respectively. The signal to noise ratios (SNR) determined from the spectra measured with MCX and without the MCX were 4.3 and 5.9. Thus the results are comparable, however the focal spot in the case of MCX seems to be slightly smaller than the diameter of the pinhole.

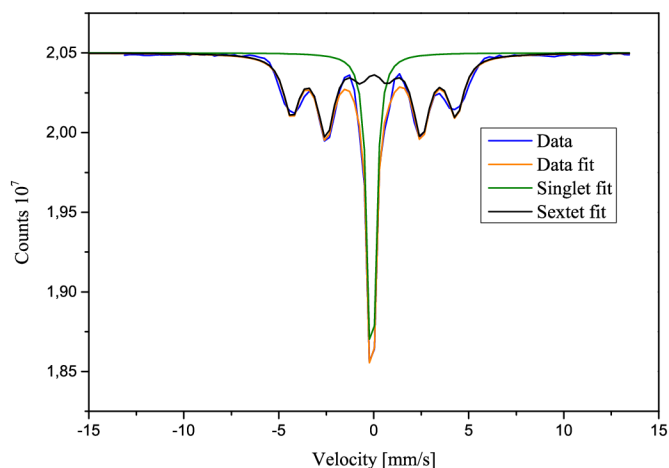


Fig. 8. Transmission Mössbauer spectrum of a 20 μm thin plate of a stainless steel ribbon, the inside spectrum is shown in the same velocity range like spectra measured with the XMC and with the pinhole.

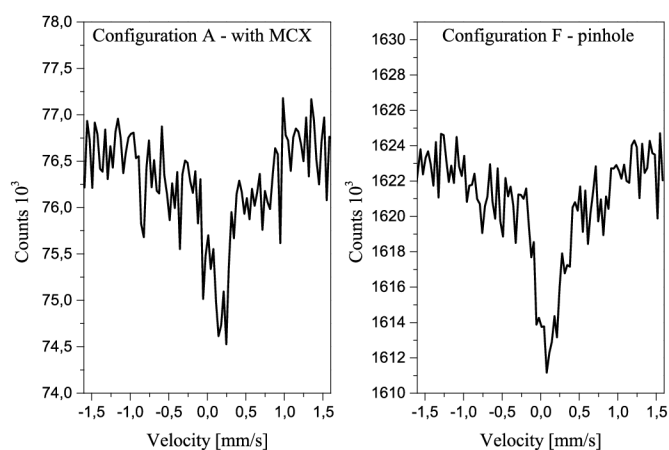


Fig. 9. Transmission Mössbauer spectrum of the stainless steel ribbon measured in configuration E (a) and configuration F (b).

That could be superior in the case of experiments performed inside the diamond pressure cells.

6. Conclusion

In this work, the polycapillary focusing element (MCX) was implemented into the ^{57}Fe Mössbauer spectrometer in a transmission mode and its capabilities were tested. To the best of our knowledge, no such device using polycapillary optics to focus radiation from ^{57}Co source in Mössbauer spectroscopy was described. The absorption of the MCX as a whole element was determined as 96%. The spot size in the focus was measured to be circular and it does not exceed 200 μm . The focus was located about 50 mm behind the focusing element. The amplitude spectra in different experimental configurations with and without the MCX focusing element were measured. Mössbauer spectra from an area of the diameter about 200 μm of the sample was measured and compared with a usage of a simple pinhole. A SNR of the spectrum acquired with the pinhole exhibited 1.39 times higher SNR than the one measured with the MCX.

The presented results show that by using the polycapillary optics it is possible to obtain information from a tiny sample located approximately 5 cm behind the capillary. Such feature might be promising in measurements where the sample is exposed to extreme conditions (e.g. temperature or pressure) in the diamond anvil cell. In that case

the placing of a pinhole over the measured sample attached inside the anvil cell is rather complicated and situating a gamma radiation source very close to sample inside the diamond cell is also not convenient. Thus, a usage of the polycapillary optics could solve this task.

On the other hand, the usage of the focusing element in the transmission Mössbauer spectroscopy exhibited a series of drawbacks. The focusing element absorbed majority of the signal 14.4 keV photons, which led to an extension of the measuring time. Also, a precise housing and positioning system was necessary. Consequently, to obtain information from a tiny spot of the sample, which is measured at standard temperature and pressure, attaching a golden pinhole above the sample seems much easier, and the time necessary to obtain the spectrum is comparable.

CRedit authorship contribution statement

Jan Kočiřčák: Writing – original draft, Visualization, Conceptualization. **Petr Novák:** Resources, Validation, Supervision. **Hana Chméličková:** Resources. **Vít Procházka:** Writing – review & editing, Methodology.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Authors thank to internal IGA grant of Palacký University (IGA_PrF_2021_003). The authors also thank to Josef Kopp for language corrections.

References

- [1] A. Iida, K. Hirano, Kirkpatrick-Baez optics for a sub- μm synchrotron X-ray microbeam and its applications to X-ray analysis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 114 (1) (1996) 149–153, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00138-3](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(96)00138-3).
- [2] R. Mokso, P. Cloetens, E. Maire, W. Ludwig, J.-Y. Buffière, Nanoscale zoom tomography with hard x rays using Kirkpatrick-Baez optics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (14) (2007) 144104, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2719653>.
- [3] P.J. Schields, D.M. Gibson, W.M. Gibson, N. Gao, H.P. Huang, I.Y. Ponomarev, Overview of polycapillary X-ray optics, *Powder Diffr.* 17 (2) (2002) 70–80, <http://dx.doi.org/10.1154/1.1482080>.
- [4] G. Ning, A compact polycapillary-based microbeam X-Ray fluorescence analysis system for remote monitoring of metal contamination, 2021, URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.552.7393&rep=rep1&type=pdf>. Accessed: 2021-2-11.
- [5] Y. Li, X. Lin, S. Liu, L. Zheng, J. He, F. Guo, T. Sun, Application of a polycapillary X-ray optics in high pressure XAFS, *J. Opt.* 15 (7) (2013) <http://dx.doi.org/10.1088/2040-8978/15/7/072601>.
- [6] D. Mazon, C. Liegeard, A. Jardin, R. Barnsley, M. Walsh, M. O'Mullane, A. Sirinelli, F. Dorchie, Polycapillary lenses for soft X-ray transmission in ITER: Model, comparison with experiments, and potential application, *Rev. Sci. Instrum.* 87 (11) (2016) 11E302, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4958942>.
- [7] D. Mazon, Q. Abadie, F. Dorchie, L. Lecherbourg, A. Mollard, P. Malard, S. Dabagov, Polycapillary lenses for soft-X-ray transmission: Model, comparison with experiments and potential application for tomographic measurements in tokamaks, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 355 (November 2016) (2015) 301–306, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.042>.
- [8] G. Shen, H.K. Mao, High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells, *Rep. Prog. Phys.* 80 (1) (2016) 016101, <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/80/1/016101>.
- [9] RITVERC isotope products, 2021, <https://ritverc.com/en/products/sources-scientific-application/mossbauer-sources/57co>. Accessed: 2021-12-4.
- [10] V. Procházka, P. Novák, V. Vrba, A. Stejskal, M. Dudka, Autotuning procedure for energy modulation in mössbauer spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 483 (2020) 55–62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2020.08.015>.
- [11] A. Stejskal, V. Procházka, P. Novák, M. Dudka, Mössbauer spectrometer designed for measurements of fast processes, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 984 (2020) 164597, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2020.164597>.
- [12] RITVERC isotope products, 2021, <https://ritverc.com/en/products/sources-scientific-application/mossbauer-sources/reference-absorbers>. Accessed: 2021-13-4.

Příloha C



High time and energy resolution semi-transparent scintillation detectors for application in γ optics and Mössbauer spectroscopy

Jan Kočišćák, Petr Novák, Aleš Stejskal, Josef Kopp, Vít Procházka*

Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Mössbauer spectroscopy
Powder scintillators
YAP:Ce

ABSTRACT

Recently, phenomena as a quantum entanglement, Raabi oscillations, a stimulated emission etc. have been expanded into short wavelengths, namely X-rays and the γ radiation. However, this brings new requirements for detection systems, especially for their time resolution and energy selectivity. In this article, two partially transparent scintillation detectors for the characterization of a gamma-photon beam are presented. The first detector is a partially transparent scintillation detector with the time resolution less than 10 ns. The second detector is a partially transparent scintillation detector utilizing Mössbauer effect with the energy selectivity up to 20.2 neV. The unique design of these detectors is possible due to the use of the YAP:Ce powder, which allows the preparation of the custom-shaped scintillators with tunable absorption properties. Using these detectors together in synergy makes them a comprehensive tool for the characterization of gamma photons both in the energy and time domain.

1. Introduction

Recently, the coherent control of electromagnetic waves in high energy regime has received an increased attention from researchers [1–4]. The deeper understanding of this phenomena can bring new applications in the field of a quantum entanglement [5–8], ghost imaging [9–11], quantum information and quantum computing [12,13], stimulated emission in short wavelengths [14–16], spontaneous emission [16], Raabi oscillations [17] and metrology [2,18]. The step towards the higher photon energies brings the following advantages: the material absorption is much lower, in the case of γ photons the resonant line is narrower, the excited state lifetimes are longer and the low-activity radioactive sources provide in time well-separated pulses which enables work with the single photon nature of the radiation [1].

One of the promising approaches towards the coherent manipulation of γ photons is connected with the recoilless resonant interaction of photons and nuclei system, i.e. the Mössbauer effect (γ optics) [15,19–22]. However, for a further development, a specific experimental tools are required. That also includes appropriate detectors. Moreover, new topics such as the quantum entanglement [23,24], also bring additional requirements for a simultaneous characterization of the beam both in the time and energy domain.

The important properties of the detection system, not only from the view of γ optics, but the Mössbauer spectroscopy as well, are the energy selectivity [25,26], time resolution and efficiency [27]. The typical Mössbauer photon energy is in the range from 10 keV to

100 keV, the resonant linewidths are found from 1 neV to 1000 neV. The typical excited state lifetimes are within 1–1000 ns. For example, for the frequently used ^{57}Fe nuclei the photon energy is 14.4 keV, the linewidth equals 4.66 neV and the lifetime is 141 ns. Thus, in the ideal situation we need to detect the photons with the energy of 14.4 keV with the time resolution better than 10 ns and the energy resolution better than 50 neV. Unfortunately, not all the requirements can be met with a single detector. To fully characterize the γ photon beam, usually, at least two detectors should be used. One for the energy domain and the other for the time domain. Generally, different detection systems are applied according to the utilized radiation source or the experiment specifics. In the case of a synchrotron radiation [28], there is a need for the high time resolution while the energy selectivity is not important. Therefore avalanche photodiodes (APD) are utilized [29,30]. However, the situation is different for the radiation from the radioactive source. In this article we focus on the ^{57}Co radiation source, which is typically used in Mössbauer spectroscopy. It emits photons of characteristic Fe $K\alpha$ X-ray photons with the energy approximately of 6.4 keV, gamma photons with the 122.1 keV and 136.5 keV energy and lastly the recoilless and recoilless photons of 14.4 keV. Nevertheless, only the recoilless 14.4 keV photons are those of the interest. Therefore, the sufficiently high energy selectivity is always beneficial to eliminate the unwanted signal detections. Gas detectors exhibit the relative energy resolution around 4 keV while their time resolution is around 20–50 ns and the

* Corresponding author.

E-mail address: v.prochazka@upol.cz (V. Procházka).

pulse length more than 1 ms. Therefore the gas detectors are generally not suitable in the high photon flux and γ optics experiments. That is similar also for NaI:Tl scintillation detectors.

For the time characterization of the photon beam YAP:Ce (yttrium aluminum perovskite), LaBr or CeBr scintillation detector [26,31–33], can be used. Their energy resolution is suitable for the separation of 6.4 keV, 122.1 keV and 136.5 keV photons from those with energy 14.4 keV. However, these detectors are not able to separate the recoil photons from the recoilless, therefore they are not suitable for the investigation of the energy structure on hyperfine scale, i.e. 1–10 neV. For that purpose either a reference resonant absorber or a resonant detector has to be used.

The resonant detection is based on the resonant absorption of the recoilless photons by nuclei and the detection of the subsequent conversion radiation, i.e. the conversion X-ray or conversion electrons [34]. Due to the resonant absorption the resonant detector exhibits the energy resolution on the scale comparable to the linewidth, thus it is possible to study even hyperfine splitting of the nuclear levels. For ^{57}Fe the maximum resolution is ~ 4.66 neV for 14.4 keV photons, so the relative energy resolution is 10^{-13} .

In the resonant detectors [35] the conversion electrons are usually detected. This is done either by placing a conversion material (usually stainless steel, FeAl [36] or $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$) inside a gas detector or by combining the conversion material with a scintillator [37–39].

In Mössbauer spectroscopy, which is focused on the material research, the resonant detectors bring several advantages compared to standard detection systems, e.g. a higher signal to noise ratio [40,41], narrower linewidths and a direct determination of Lamb–Mössbauer factor [42]. On the other hand, the resonant detection requires a synchronous movement of the γ -radiation source and the detector [42] or an optimal pair of source and conversion material where the emission line matches the absorption line [37].

In this article we report on two different partially transparent detectors, a scintillation detector with a high time resolution and a resonant detector with a high energy resolution. Linked together and working in synergy, these detectors are suitable for a full characterization of the beam in γ optics experiments as well as in Mössbauer spectroscopy. These detectors use a YAP:Ce thin layer of a powder scintillator [27] mounted perpendicularly to a photomultiplier, so that the majority of the scintillation visible photons are captured by the photomultiplier window. Among different scintillation materials, YAP:Ce powder was chosen for its scintillation properties (light yield, pulse-length), mechanical hardness and chemical inertness. The scintillator thickness ensures that only a defined part of the radiation is detected while the rest passes unchanged. The design of the resonant detector is similar, but γ photons interact exclusively with the conversion material ($\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$) surrounded by the YAP powder which converts the conversion X-ray photons to the visible light (detected by the photomultiplier). Additionally, in this detector the non-interacting photons pass through the detector and can be further used in the experiment.

The specific geometry of the resonant detector together with the other properties of the detector offers for example the following benefits: (i) It allows to characterize the beam energy structure without stopping the beam, thus the unabsorbed radiation can be further used in experiment (ii) to perform transmission Mössbauer experiments [37] with the determination of Lamb–Mössbauer factor. (iii) The photon beam can be manipulated by the transmission of the resonant photons through the conversion material with a simultaneous detection of the absorbed photons [43]. (iv) It can serve as a beam splitter accompanied by a detection of one beam. That can be useful for the investigation of a single photon quantum entanglement [23,24]. In γ optics experiments, where the individual optical components are usually in a single line close to each other, the detector can be easily inserted or removed from the setup, without the necessity to rearrange the setup due to space limitations. (v) It also allows coincidence and anti-coincidence

experiments, where part of the photons is detected and the rest passes to the other detector.

The tunable detection efficiency of the transparent YAP:Ce detector together with its “perpendicular arrangement” allow (i) the time characterization of the beam without completely stopping the beam, (ii) the coincidence and anti-coincidence experiments and (iii) the easy insertion and removal in and out of the setup. Moreover, a combination of both transparent detectors allows the full time and energy characterization of photons along their whole path while they passes through different optical elements. In this study, the design and characterization of both detectors is provided in detail.

2. Experimental

The results presented in this article were obtained using the YAP:Ce powder scintillator with the grain size 50–70 μm , the NaI:Tl scintillator with the thickness 0.4 mm, the photomultipliers Hamamatsu R6095 and the ^{57}Co radioactive source embedded in a rhodium matrix (Ritverc GmbH, MCo7.124 type) [44]. For the coincidence experiments LaBr:Ce scintillator was used [45]. Mössbauer spectra were obtained using OLTWINS spectrometer with the transducers of our own design [46–48] and velocity axes were calibrated to the alpha iron.

2.1. Time resolution semi-transparent detector

Design and a principle of operation

The concept of the time resolution semi-transparent detector (abbreviated further as TRSD) is based on a simple idea, that solely the scintillation material is placed in the γ radiation beam path and the photomultiplier is placed outside the beam path. The comparison of the design of a conventional scintillation detector (a) and the TRSD (b) is shown in (Fig. 1). Scintillation flashes are reflected and collected at the photocathode of the photomultiplier via a flexible mylar foil, which serves as a mirror. The light yield in such configuration is lower than in the case of a direct coupling of the scintillator and the photomultiplier, however the lower light yield can be compensated by setting a higher high voltage on the photomultiplier. The thickness of the scintillator determines the probability of the interaction between the beam and the scintillator, specifically a part of the beam (photons) is absorbed while the rest of the beam passes through.

Characteristics of the TRSD

The amplitude spectra of the TRSD were measured, see Fig. 2 at the top right. The black line represents an unfiltered signal, the red line was obtained using the 0.09 mm Al filter, the blue was obtained with the 0.2 mm Cu filter. The Al filter absorbs majority of 6.4 keV photons and transmits most of the 14.4 keV γ -photons, the Cu filter absorbed both 6.4 keV and 14.4 keV photons. To determine detection efficiency the signal measured with copper filter was subtracted from the unfiltered signal and the resulting curve was fitted by two Gaussian functions representing 6.4 keV and 14.4 keV photons. The detection efficiency was calculated as a ratio of the number of the detected photons (the area under the 14.4 keV Gaussian function) and the number of the photons that should ideally enter the detector (obtained by a calculation taking into account the source activity and the geometry of the experimental setup). The detection efficiency of the semi-transparent detector for 14.4 keV photons was determined as 60(5)%. To determine the absorption of the semi-transparent detector, a amplitude spectra was measured with another 0.4 mm NaI:Tl scintillator (further named as NAITL), see Fig. 2 at the bottom right. The black line represents the measurement where a detector was not placed between the ^{57}Co source and the NAITL, the red line represents the measurement where the TRSD was placed in between them. In both cases, the peaks were fitted with Gaussian functions and the number of detected 14.4 keV photons was determined. The absorption of the TRSD was calculated as a ratio of the numbers of the detected photons (by NAITL) for the

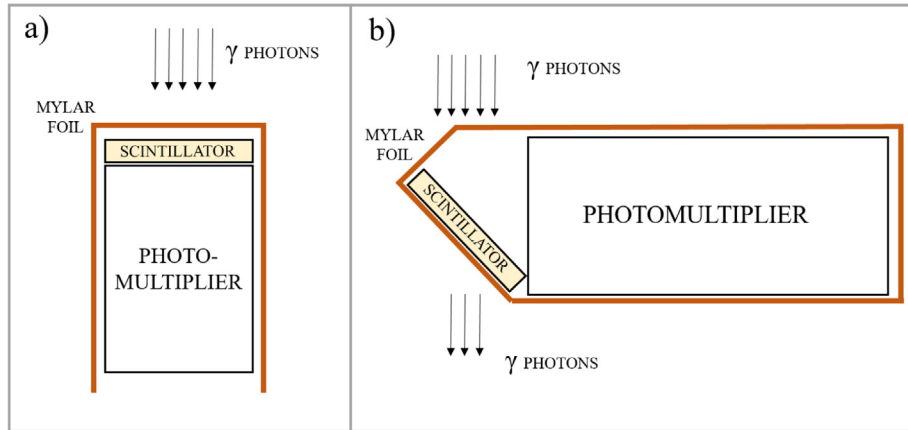


Fig. 1. (a) The design of a conventional scintillation detector (b) The design of the Time resolution semi-transparent detector (TRSD).

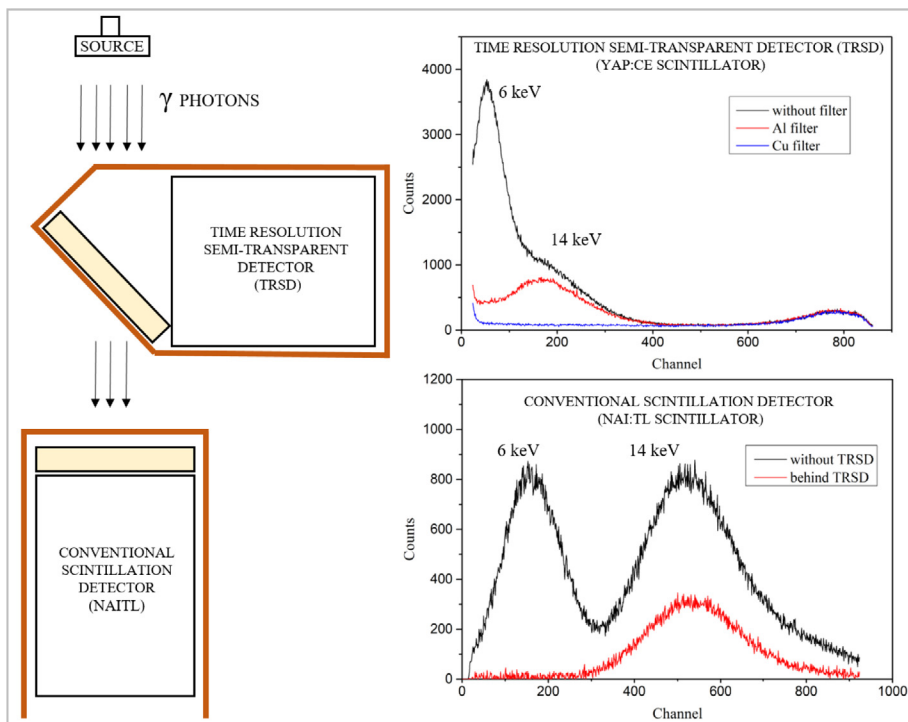


Fig. 2. The amplitude spectra of the TRSD (top right) and behind the TRSD (bottom right).

cases when the TRSD was and was not placed in the beam path. In this way, the absorption of the TRSD was determined as 63(5)%.

The performance of the TRSD detector is demonstrated on the measurement of the Mössbauer spectrum, using a sample of ^{57}Fe enriched $\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.5 mg of ^{57}Fe per square centimeter) [49]. In Fig. 3 (top right) the spectrum obtained with the TRSD is shown. In the same figure (bottom right), there is the spectrum obtained with the NAITL. The black line represents a spectrum with the TRSD placed between the ^{57}Co source and the NAITL. The red line shows the case when the TRSD was removed and no object was inserted between the source and the NAITL.

Time resolution of TRSD

The determination of the time resolution of a scintillation detector is not straight-forward, therefore a coincidence experiment based on the detection of a scattered radiation from the source is presented. The experimental setup, see Fig. 4 (a), consists of the 122.1 keV detector (LaBr:Ce) [45], the semi-transparent detector, the ^{57}Co source, a lead

shield and the OLTWINS spectrometer [47]. The measurement is based on the detection of two subsequent events, where a time delay between these events is much shorter than the time resolution of the investigated detector. The radiation from the source is scattered on the surface of the LaBr:Ce scintillator. The scattered radiation is detected by the LaBr:Ce detector and also by the semi-transparent detector. Since the process of scattering (e.g. a photo-effect, Compton scattering) lasts less than picoseconds, the time dispersion of the detected coincidence signal is caused only by the time resolution of a detection apparatus. The detection apparatus consists of the LaBr:Ce detector, whose time resolution is less than 2 ns, signal amplifiers (sufficiently fast) and the semi-transparent detector. Thus, we can assume that the time dispersion is caused mainly by the semi-transparent detector. Fitting the signal with a Gaussian function we could determine the full width at half maximum (FWHM) as 7 ns, see Fig. 4 (b). The center of Gaussian peak is found at 139 ns, which is caused by an inner delay of OLTWINS spectrometer. The energy resolution of the YAP:Ce powder in the range 2–20 keV is approximately 70% (FWHM). Fortunately, the energy resolution is not

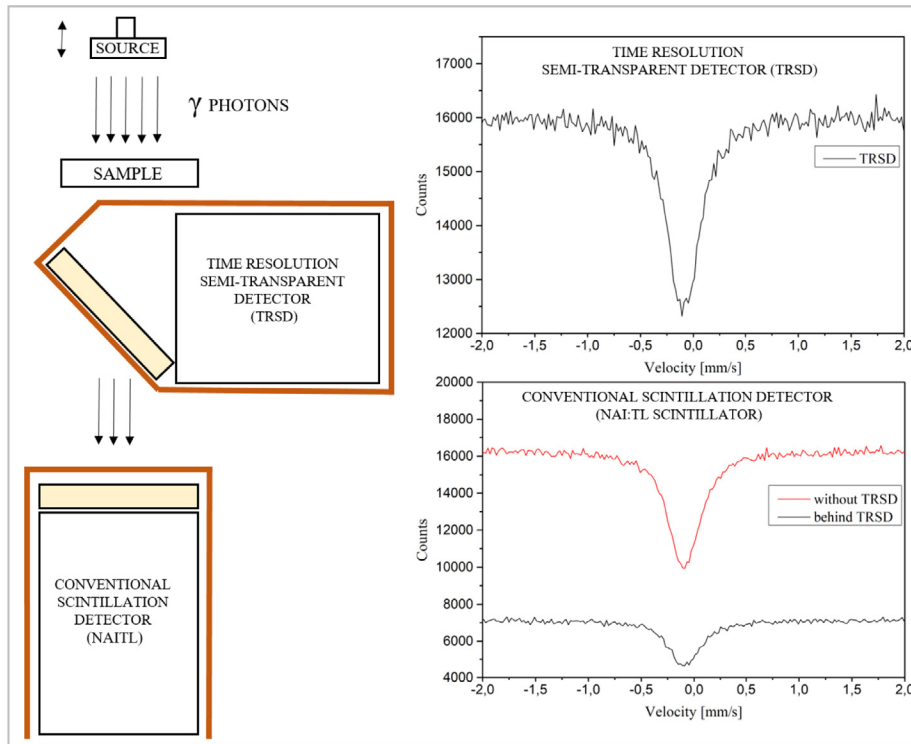


Fig. 3. Mössbauer spectra obtained using the TRSD (top right) and using NAITL behind the TRSD (bottom right).

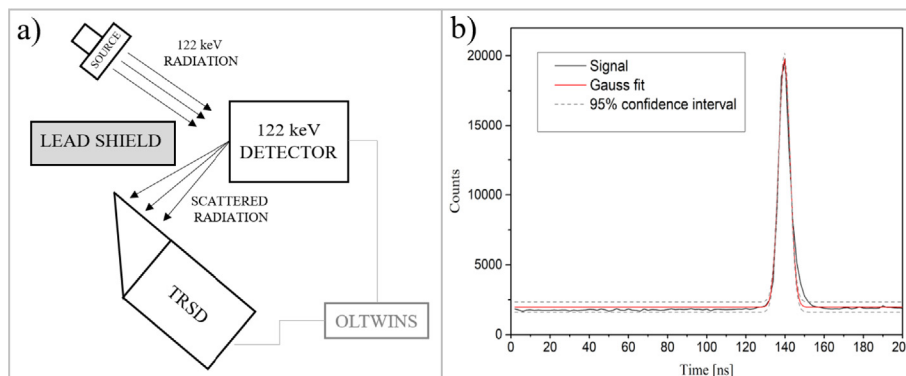


Fig. 4. (a) The experimental setup for measurement of time resolution of the TRSD. (b) Measured coincidence time resolution of the TRSD.

crucial for the TRSD. It serves well for the time applications although the photopeaks of 6.4 keV and 14.4 keV partially overlap (see Fig. 2).

2.2. Energy selective semi-transparent detector

Design and a principle of operation

The energy selective semi-transparent detector (ESSD) is based on the Mössbauer effect. The conversion material (abbreviated further as CM), ^{57}Fe enriched foil of $(\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6)_x$, is placed in the radiation beam path. A scintillator is located around the CM, see Fig. 5. Its purpose is to detect conversion X-rays. Using the YAP:Ce powder, it is possible to manufacture a flexible scintillator of a desired shape and thickness [27], thus it is possible to create a hemisphere out of the scintillator material around the CM and as a result, the efficiency of the conversion X-rays detection is higher. To avoid the detection of the non-resonant radiation of the ^{57}Co source, the scintillator is located behind the 5 cm thick lead shielding. Also, in the hemisphere there are two windows lacking any scintillator, where the beam enters and escapes the ESSD. The whole scintillator is covered with a mylar foil

and the CM is covered with a thin plastic reflexive foil. At the base of the hemisphere a photomultiplier is attached. At last, a steel tube with holes for an entrance and an escape of the beam protects the sensitive parts of the detector from an external magnetic field.

Characterization of the ESSD

The Mössbauer spectrum of the thin $(\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6)_x$ foil which was used as a conversion material in ESSD is shown in Fig. 6. The measured linewidth equaled to 0.31 mm/s.

The γ -radiation can enter the detector only via the entrance window and the scintillator itself is hidden behind a lead shielding, thus it is not possible to measure the amplitude spectra of the ^{57}Co source. A possible way for characterization of the ESSD is by measuring the amount of the detected signal when the detector is in the resonance compared to the amount of the detected signal when the detector is out of the resonance. The resonance is achieved when the emission line of the source and the absorption line of the CM are in an overlap. In Fig. 7 the blue line represents the case where the emission line of the source and absorption line of the CM are overlapping (resonance), the black line represents

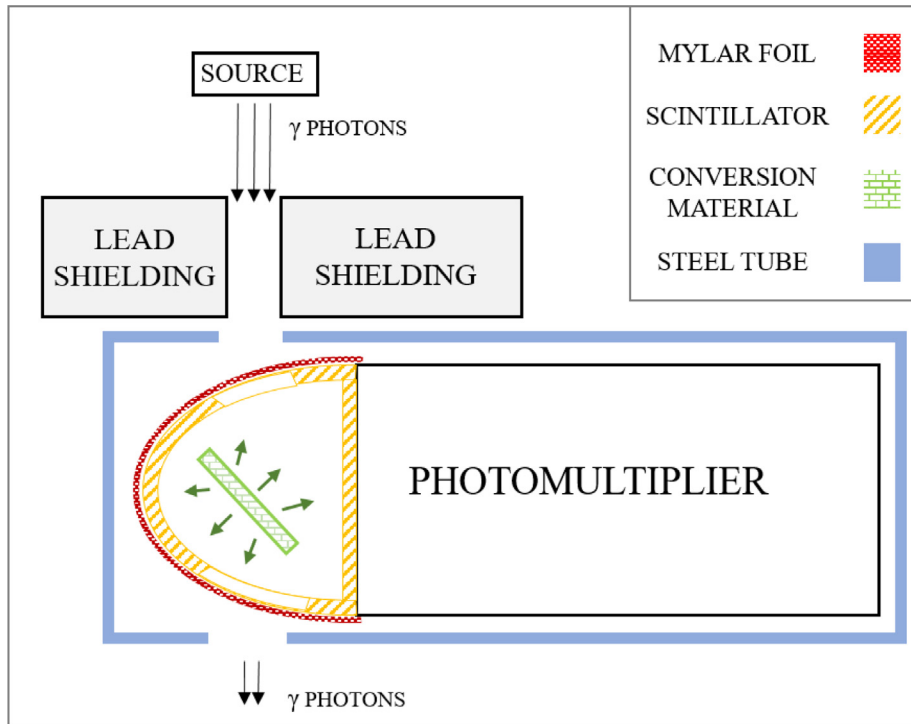


Fig. 5. The diagram of energy selective semi-transparent detector (ESSD).

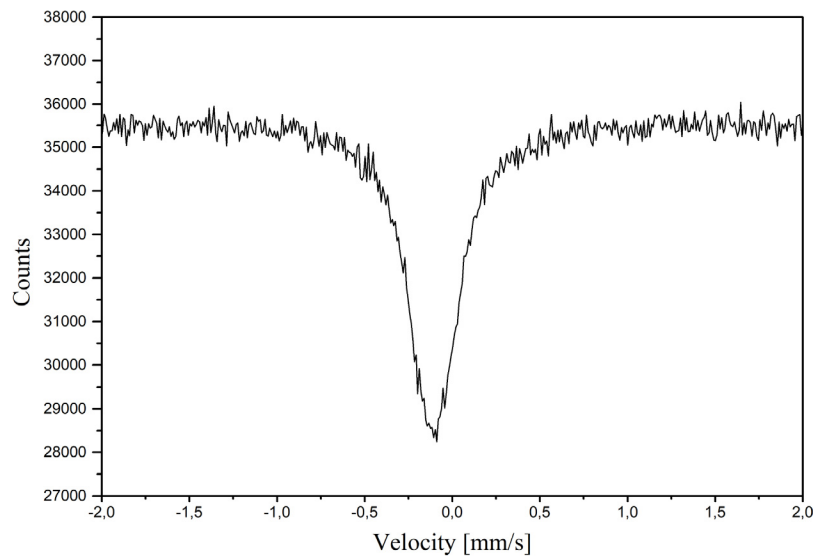


Fig. 6. The Mössbauer spectrum of the conversion material (CM) used in the ESSD.

the case where the lines are not overlapping. One can see, that once the resonance is achieved, a significant increase in the signal amplitude occurs. This signal is a product of the recoilless absorption of 14.4 keV photons in the CM. Only the conversion X-rays are detected, while the conversion electrons are absorbed in the air-filled space between the CM and the scintillator.

Since the isomer shift of the CM is equal to -0.09 mm/s [50], a synchronous movement of the source and the CM with a constant velocity difference is needed. That is ensured by using the transducers of our own production [46], a signal control is ensured by OLTWINS spectrometer [47].

Transparency of the ESSD

A crucial feature of the ESSD new geometrical assembly is its transparency. It is important to distinguish the absorption of the detector in and out of the resonance. When the detector is out of the resonance, only the electron absorption of the CM contributes to the interactions with a γ -radiation. The same procedure as in the case of the TRSD was used to determine the ESSD out-of-resonance absorption, see chapter 2.1. In that case the absorption of the ESSD was determined as 11(5)%. When the resonance of the source and the CM is achieved, in addition to the electron absorption, the nuclear absorption also contributes to the interactions with the beam. In that case, 77(5)% of resonant γ -photons are absorbed.

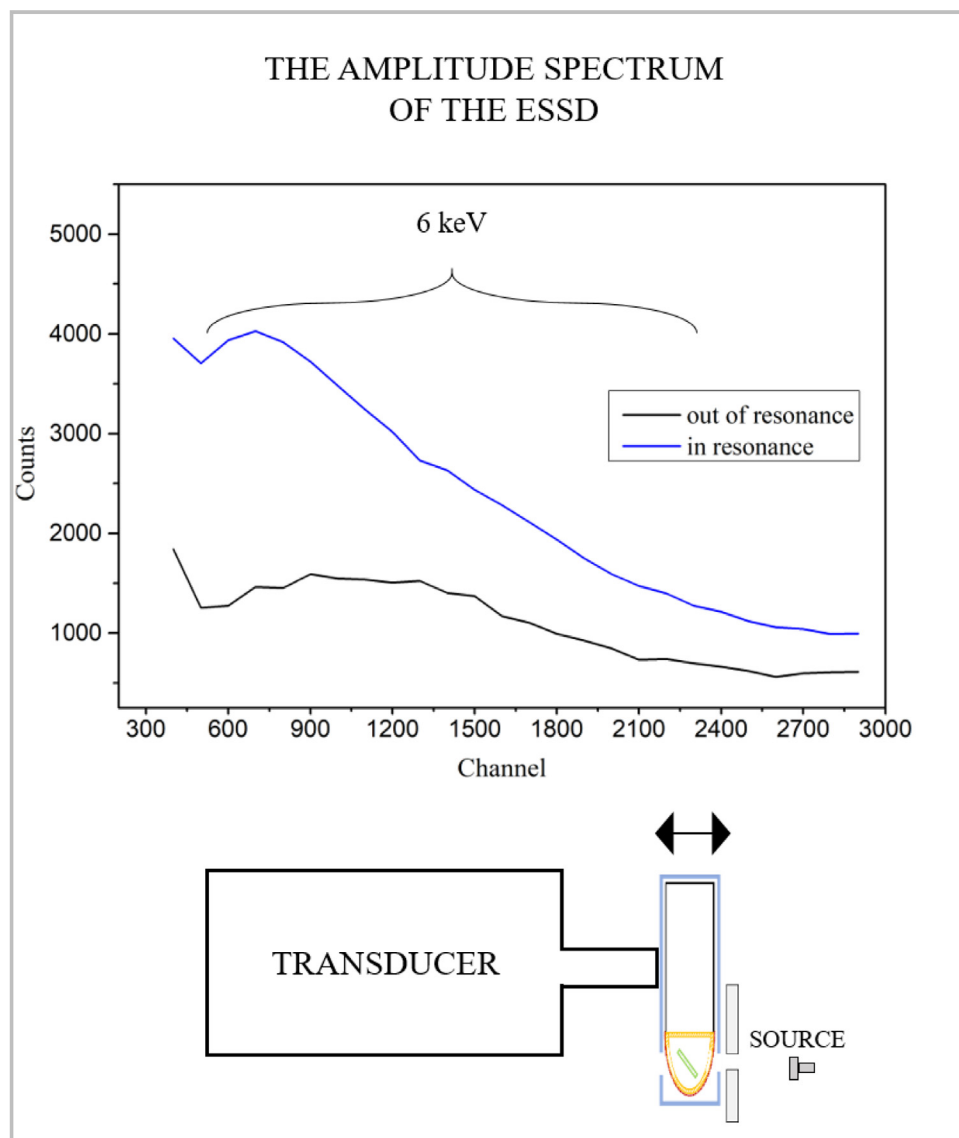


Fig. 7. (Top) The amplitude spectra of ^{57}Co source obtained with YAP:Ce scintillator in a transmission geometry in the resonance (blue) and out of the resonance (black). (Bottom) Experimental setup.

To perform the characterization of the beam and also to demonstrate the transparency of the resonant detector, two Mössbauer spectra were simultaneously measured using the experimental setup shown in Fig. 8 (top). The first spectrum was obtained using the ESSD (blue line), the other one was obtained using the NAITL (orange line), see Fig. 8 (bottom). The obtained line width equaled to 20.2 neV (0.42 mm/s) using the ESSD and 20.7 neV (0.43 mm/s) using the NAITL. During the accumulation of the spectrum, $18.0(9) \cdot 10^3$ resonant photons (the area under the peak) were detected using the ESSD, while $21.7(1) \cdot 10^4$ resonant photons were absorbed in the CM as detected by NAITL. Thus, the resonant detection efficiency of the ESSD is 8(7)%. The detection efficiency is influenced by several factors. Firstly, there is a self-absorption of the conversion X-rays inside the CM. Secondly, the thickness of the reflexive foil covering the CM impacts the efficiency, the thinner the foil, the lesser the absorption of the conversion X-rays occurs. Finally, there are the entrance and escape windows apertures that should reflect the size of the CM. However, the fine tuning of these ESSD properties was beyond the scope of this work. Thus, there is a room to improve the detection efficiency.

Measurement of the resonant Mössbauer spectra

One of the possible applications of the ESSD is demonstrated on the measurement of the resonant Mössbauer spectra.

During the accumulation of the resonant Mössbauer spectrum, the velocity between the source and the ESSD remained constant, while the velocity between the source and the sample and the velocity between the ESSD and the sample varies in the range from -7 to 7 mm/s. The detail view of the relative movements and the evaluation of the resonant Mössbauer spectra is given in [42]. To ensure a precise synchronous movement of the source and the detector, both items are mounted on two separate velocity units (transducers) which are coupled together and mounted to a mutual pad, see Fig. 9 (top). The sample is placed between the source and the detector, and mounted to the pad as well.

The spectra of ^{57}Fe enriched 0.5 mg/cm^2 of $\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ [49] are shown in Fig. 9 (bottom). The linewidth equaled to 0.28 mm/s using the ESSD and 0.52 mm/s using the NAITL. A higher linewidth is in agreement with our theoretical predictions in system with two absorbers, where one of them is moving [1]. But the detailed description is out of the scope of this article. The blue line represents the signal obtained from the ESSD. The spectrum consists of several

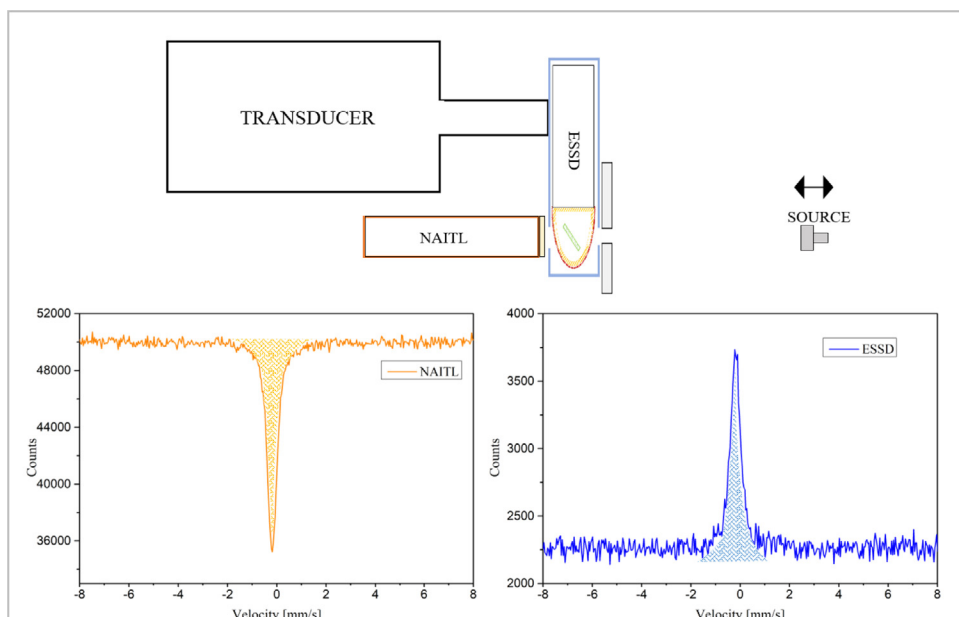


Fig. 8. (Top) Experimental setup. (Bottom) The Mössbauer spectra of the conversion material (CM) measured using the ESSD (blue line) and the NAITL (orange line).

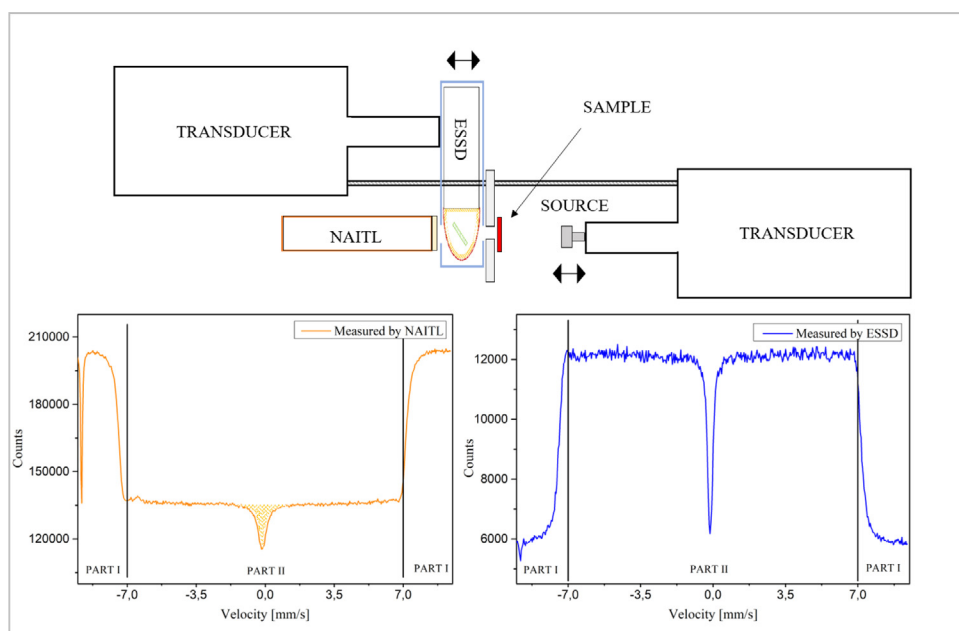


Fig. 9. (Top) The diagram of experimental setup of measurement of resonant Mössbauer spectra. (Bottom) Obtained resonant Mössbauer spectra of the sample $K_2Mg^{57}Fe(CN)_6$ using the ESSD (blue line) and the NAITL (orange line).

parts. The edges (part I) of the spectrum represents the case where the relative velocity between the source and the ESSD is not matching the Doppler velocity of the resonance absorption. This part of the spectrum brings information about the amount of the detected non-resonant photons (the background). Once this relative velocity matches the Doppler velocity of the resonance absorption, the emission line of the source overlaps with absorption line of the conversion material. The conversion photons are produced as a result of the resonant absorption of the conversion material in ESSD, thus the signal rises (part II). The rise of the signal compared to the background brings information about the quality of the resonant detector. With the overlapped lines, the relative velocity between the sample and the source (the same as the sample and the ESSD) varies from -7 to 7 mm/s and a spectrum is acquired. At the edges, especially from -7 to -6.5 mm/s, one can see

a warp which is caused by mechanical vibrations. Thus, we consider interval from -6 to 6 mm/s as proper for the measurement of spectra. In addition, compared to the conventional Mössbauer spectroscopy, this experimental setup exhibits narrower linewidths and it enables a direct determination of Lamb-Mössbauer factor of the measured sample. The orange line represents the spectrum obtained by NAITL detector using photons that passed the ESSD. The edges of the spectrum (part I) are not interesting and do not obtain any important information. The resonance between ESSD and the source (part II) causes a constant decrease of the signal in the spectrum. This could be considered as a baseline similarly to the transmission Mössbauer spectroscopy. Any further decrease of the signal in this area (highlighted by hatching) is characteristic for the measured sample.

3. Conclusion

In the first part of this article, a design and a principle of operation of the time resolution semi-transparent detector (TRSD) were presented. Based on the measured amplitude spectra of ^{57}Co source the detection efficiency was determined as 60(5)% and the absorption of the detector was determined as 63(5)%. To obtain the time resolution of the detector, a coincidence experiments were performed and the time resolution of the detector was determined as 7 ns (FWHM). Such parameters of the detector are sufficient for the usage in the γ optics experiments, i.e. characterization of pulses in time. Additionally, the TRSD could serve as a quick control device in complicated experimental setups which contain many different elements. The TRSD could be easily inserted anywhere in the beam and a fast control of the beam characteristics at the specific place could be made. After the control is finished, the TRSD could be removed and the whole experimental setup remains unchanged.

In the second part, the energy selective semi-transparent detector (ESSD) based on the Mössbauer effect was presented. A detailed description of a design of the detector was given and a principle of operation was described. The performance of the detector was shown on the measurement of the ^{57}Co source amplitude spectra, the non-resonant absorption of the detector was 11(5)%. The energy selectivity of the ESSD was demonstrated on the measurement of the Mössbauer spectra. The obtained linewidth equaled to 20.2 neV (0.42 mm/s). Based on the measured data it follows, that with this exceptional energy selectivity, the ESSD could be an appropriate tool for the characterization of the γ -photon beams in the energy domain. The detection efficiency for the resonant photons was determined as 8(7) %.

Finally, one of the possible applications of the ESSD in resonant Mössbauer spectroscopy was demonstrated. Utilizing ESSD as a resonant detector, the linewidth of ^{57}Fe enriched $\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ equaled to 0.28 mm/s.

The utilization of these detectors together in synergy provides a comprehensive tool for the characterization of γ -photons in both the energy and the time domain. Moreover, the presented semi-transparent detectors could be convenient in the area of coherent manipulations with γ -photons, where the necessity for a full characterization of photons in the energy and the time domain is needed.

CRedit authorship contribution statement

Jan Kočišćák: Conceptualization, Testing, Writing, Methodology. **Petr Novák:** Resources, Validation. **Aleš Stejskal:** Conceptualization, Methodology. **Josef Kopp:** Writing – review & editing. **Vít Procházka:** Writing, Methodology, Supervision, Visualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

Authors thank to internal IGA grant of Palacký University, Czech Republic (IGA_PrF_2022_003).

References

- [1] F. Vagizov, V. Antonov, Y.V. Radeonychev, R.N. Shakhmuratov, O. Kocharovskaya, Coherent control of the waveforms of recoilless γ -ray photons, *Nature* 508 (7494) (2014) 80–83, <http://dx.doi.org/10.1038/nature13018>.
- [2] R.N. Shakhmuratov, F.G. Vagizov, Mössbauer method for studying vibrations in a granular medium excited by ultrasound, *JETP Lett.* 111 (3) (2020) 167–171, <http://dx.doi.org/10.1134/S0021364020030121>.
- [3] D. Pelliccia, A. Rack, M. Scheel, V. Cantelli, D.M. Paganin, Experimental X-Ray ghost imaging, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 113902, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.113902>.
- [4] R. Coussement, R. Shakhmouratov, G. Neyens, J. Oedeurs, Quantum optics with gamma radiation, *Europhys. News* 34 (5) (2003) 190–194, <http://dx.doi.org/10.1051/epn:2003505>.
- [5] Y. Guo, Introduction to quantum entanglement, *AIP Conf. Proc.* 2066 (1) (2019) <http://dx.doi.org/10.1063/1.5089051>.
- [6] G.B. Furman, V.M. Meerovich, V.L. Sokolovsky, Entanglement in nuclear quadrupole resonance, *Hyperfine Interact.* 198 (1) (2010) 153–159, <http://dx.doi.org/10.1007/s10751-010-0216-1>.
- [7] W. Li, L. Wang, S. Zhao, Phase matching quantum key distribution based on single-photon entanglement, *Sci. Rep.* 9 (1) (2019) 15466, <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-51848-9>.
- [8] M.O.T. Cunha, J.A. Dunningham, V. Vedral, Entanglement in single-particle systems, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 463 (2085) (2007) 2277–2286, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2007.1887>.
- [9] T.A. Smith, Y. Shih, Z. Wang, X. Li, B. Adams, M. Demarteau, R. Wagner, J. Xie, L. Xia, R.-Y. Zhu, L. Zhang, C. Hu, From optical to X-ray ghost imaging, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 935 (2019) 173–177, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.027>.
- [10] A.-X. Zhang, Y.-H. He, L.-A. Wu, L.-M. Chen, B.-B. Wang, Tabletop X-ray ghost imaging with ultra-low radiation, *Optica* 5 (4) (2018) 374–377, <http://dx.doi.org/10.1364/OPTICA.5.000374>.
- [11] D. Pelliccia, M.P. Olbinado, A. Rack, A.M. Kingston, G.R. Myers, D.M. Paganin, Towards a practical implementation of X-ray ghost imaging with synchrotron light, *IUCrJ* 5 (4) (2018) 428–438, <http://dx.doi.org/10.1107/S205225251800711X>.
- [12] J. Gunst, C.H. Keitel, A. Pálffy, Logical operations with single X-ray photons via dynamically-controlled nuclear resonances, *Sci. Rep.* 6 (1) (2016) 25136, <http://dx.doi.org/10.1038/srep25136>.
- [13] J. Gunst, A. Pálffy, X-ray quantum-eraser setup for time-energy complementarity, *Phys. Rev. A* 94 (2016) 063849, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.94.063849>.
- [14] A.A. Zadernovsky, Two-quantum stimulated emission of gamma radiation, *Laser Phys.* 19 (4) (2009) 739–744, <http://dx.doi.org/10.1134/S1054660X0904029X>.
- [15] O. Kocharovskaya, R. Kolesov, Y. Rostovtsev, Coherent optical control of Mössbauer spectra, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3593–3596, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3593>.
- [16] G.R. Hoy, Stimulated emission of gamma-radiation: A proposed experiment, *J. Modern Opt.* 51 (16–18) (2004) 2599–2606, <http://dx.doi.org/10.1080/09500340408231818>.
- [17] J. Haber, X. Kong, C. Strohm, S. Willing, J. Gollwitzer, L. Bocklage, R. Rüffer, A. Pálffy, R. Röhlberger, Rabi oscillations of X-ray radiation between two nuclear ensembles, *Nat. Photonics* 11 (11) (2017) 720–725, <http://dx.doi.org/10.1038/s41566-017-0013-3>.
- [18] R.N. Shakhmuratov, Pulse shaping by a frequency filtering of a sawtooth phase-modulated cw laser, *Phys. Rev. A* 100 (2019) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.100.043823>.
- [19] L.A. Rivlin, A.A. Zadernovsky, Nuclear gamma-ray laser: A comparative analysis of various schemes, *Laser Phys.* 20 (5) (2010) 971–976, <http://dx.doi.org/10.1134/S1054660X10090082>.
- [20] L.A. Rivlin, Nuclear gamma-ray laser: the evolution of the idea, *Quantum Electron.* 37 (8) (2007) 723–744, <http://dx.doi.org/10.1070/qe2007v037n08abeh013541>.
- [21] J.J. Carroll, S.A. Karamian, L.A. Rivlin, A.A. Zadernovsky, X-Ray-driven Gamma emission, *Hyperfine Interact.* 135 (1) (2001) 3–50, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013967219408>.
- [22] R. Coussement, P. Put, G. Scheveneels, F. Hardeman, The theory of nuclear level mixing resonant spectroscopy, *Hyperfine Interact.* 23 (3) (1985) 273–309, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02058949>.
- [23] A. Pálffy, C.H. Keitel, J. Evers, Single-photon entanglement in the keV regime via coherent control of nuclear forward scattering, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 017401, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.017401>.
- [24] W. Liao, C.H. Keitel, A. Pálffy, X-ray-generated heralded macroscopic quantum entanglement of two nuclear ensembles, *Sci. Rep.* 6 (1) (2016) 33361, <http://dx.doi.org/10.1038/srep33361>.
- [25] M. Korzhik, O. Misevich, A. Fyodorov, YAIO3: Ce scintillators: application for X- and soft γ -ray detection, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 72 (3) (1992) 499–501, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95151-G](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(92)95151-G).

- [26] A.L. Kholmetskii, M. Mashlan, K. Nomura, O.V. Misevich, A.R. Lopatik, Fast detectors for Mössbauer spectroscopy, *Czech. J. Phys.* 51 (7) (2001) 763–771, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017622521098>.
- [27] J. Kočiřčák, V. Procházka, P. Novák, Utilization of YAP:Ce powder scintillator for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Measurement* 186 (2021) 110163, <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110163>.
- [28] R. Röhlberger, *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, <http://dx.doi.org/10.1007/b86125>.
- [29] A. Baron, R. Rüffer, J. Metge, A fast, convenient, X-ray detector, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 400 (1) (1997) 124–132, [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)00936-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00936-4).
- [30] A.Q.R. Baron, S. Kishimoto, J. Morse, J.-M. Rigal, Silicon avalanche photodiodes for direct detection of X-rays, *J. Synchrotron Radiat.* 13 (2) (2006) 131–142, <http://dx.doi.org/10.1107/s090904950503431x>.
- [31] K. Yasuda, S. Usuda, H. Gunji, Properties of a YAP powder scintillator as alpha-ray detector, *Appl. Radiat. Isot.* 52 (3) (2000) 365–368, [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00179-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00179-7).
- [32] V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, B.I. Minkov, S.A. Smirnova, A.A. Fyodorov, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped YAlO_3 single crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993) <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/5/42/010>.
- [33] S. Baccaro, K. Blazek, F.D. Notaristefani, P. Maly, J.A. Mares, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, Scintillation properties of YAP:Ce, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 361 (1995) 209–215, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)00016-X](http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(95)00016-X).
- [34] J. Odeurs, G.R. Hoy, C. L'abbé, R.N. Shakhmuratov, R. Coussement, Quantum-mechanical theory of enhanced resolution in Mössbauer spectroscopy using a resonant detector, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6148–6157, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.6148>.
- [35] I. Mandjukov, B. Mandjukova, V. Jeleu, N. Markova, A simple experimental technique for very small Mössbauer line shifts using resonance detectors, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 213 (2) (1983) 477–481, [http://dx.doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90444-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-5087(83)90444-1).
- [36] K. Mitrofanov, V. Gor'kov, M. Plotnikova, The parameters of Mössbauer spectra taken by means of resonance detectors, *Nucl. Instrum. Methods* 144 (2) (1977) 263–269, [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(77\)90117-3](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(77)90117-3).
- [37] D.A. Sarychev, N.M. Novikovskiy, V.V. Stashenko, V.V. Kitaev, D.N. Sivokon, A.A. Spivakov, Characteristics optimization of the resonant detector for Mössbauer spectroscopy using resonance ^{57}Fe , *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 64 (10) (2017) 2729–2732, <http://dx.doi.org/10.1109/TNS.2017.2749698>.
- [38] B. Manouchev, T. Bonchev, D. Ivanov, N. Condeva, Methods of determining the recoilless absorption probability of Mössbauer radiation: Part II — Use of a resonance detector, *Nucl. Instrum. Methods* 136 (2) (1976) 267–269, [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(76\)90208-1](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(76)90208-1).
- [39] L. Levy, L. Mitrani, S. Ormandjiev, Properties of a resonance scintillation counter, *Nucl. Instrum. Methods* 31 (2) (1964) 233–236, [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(64\)90164-8](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(64)90164-8).
- [40] M. Mashlan, A. Kholmetskii, V. Yevdokimov, J. Pechousek, O. Verich, R. Zboril, R. Tsonchev, Mössbauer spectrometer with resonant detector, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 243 (1) (2006) 241–246, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.07.208>.
- [41] M. Mashlan, V. Yevdokimov, J. Pechousek, R. Zboril, A. Kholmetskii, Mössbauer spectrometer with novel moving system and resonant detection of Gamma rays, *Hyperfine Interact.* 156 (1) (2004) 15–19, <http://dx.doi.org/10.1023/B:HYPE.0000043202.86190.55>.
- [42] V. Procházka, P. Novák, A. Stejskal, M. Dudka, V. Vrba, Lamb-Mössbauer factor determination by resonant Mössbauer spectrometer, *Phys. Lett. A* 442 (2022) 128195, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2022.128195>.
- [43] F.J. Lynch, R.E. Holland, M. Hamermesh, Time dependence of resonantly filtered Gamma rays from ^{57}Fe , *Phys. Rev.* 120 (1960) 513–520, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.120.513>.
- [44] RITVERC isotope products, <https://ritverc.com/en/products/sources-scientific-application/mossbauer-sources/57co>, (Accessed: 2022-7-7).
- [45] SAINT-GOBAIN Crystals, <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/crystal-scintillators/lanthanum-bromide-labr3>, (Accessed: 2022-7-7).
- [46] P. Novak, V. Prochazka, A. Stejskal, Universal drive unit for detector velocity modulation in Mössbauer spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 1031 (2022) <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2022.166573>.
- [47] OLTWINS, <https://oltwins.upol.cz>, Accessed: (2022-9-9).
- [48] A. Stejskal, V. Procházka, M. Dudka, V. Vrba, J. Kočiřčák, P. Šretrová, P. Novák, A dual Mössbauer spectrometer for material research, coincidence experiments and nuclear quantum optics, *Measurement* (2022) submitted for publication.
- [49] RITVERC isotope products, <https://ritverc.com/en/products/sources-scientific-application/mossbauer-sources/reference-absorbers>, (Accessed: 2022-7-7).
- [50] P. Novak, J. Pechousek, V. Prochazka, J. Navarik, L. Kouril, P. Kohout, V. Vrba, L. Machala, Time differential ^{57}Fe Mössbauer spectrometer with unique 4π YAP:Ce 122.06 keV gamma-photon detector, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 832 (2016) 292–296, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.136>.

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Aplikovaná fyzika

Autoreferát disertační práce

**Aplikace práškových scintilačních materiálů v
Mössbauerově spektroskopii**



| | |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Autor práce: | Mgr. Jan Kočišćák |
| Studijní obor: | Aplikovaná fyzika |
| Vedoucí práce: | doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D. |
| Forma studia: | Prezenční |
| Rok: | 2023 |

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Mgr. Víta Procházky, Ph.D. a že jsem užil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

Podpis autora:

Student: Mgr. Jan Kočišćák
 Katedra experimentální fyziky
 Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Školitel: doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
 Katedra experimentální fyziky
 Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Oponenti: doc. Mgr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
 Katedra experimentální fyziky
 Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Prof. Ing. Marcel Miglierini, DrSc.
Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva,
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Slovenská republika

Datum a místo obhajoby disertační práce:

.....
.....

Abstrakt:

Práce se zabývá aplikací práškových scintilačních materiálů k detekci záření v Mössbauerově spektroskopii. V práci je představen postup přípravy scintilačních krystalů z práškových scintilačních materiálů YAP:Ce a CeBr₃ a jejich charakterizace. Vlastnosti práškových scintilátorů umožňují vytvářet tenké flexibilní scintilátory vhodné k detekci fotonů nesoucích spektroskopickou informaci. Tyto scintilátory byly využity ke konstrukci semi-transparentních detektorů pro charakterizaci svazku záření v energetické a časové doméně, kdy část záření je detekována a část prochází skrz. Tyto detektory je možné využít nejen v Mössbauerově spektroskopii, ale tvoří také důležitý nástroj v experimentech s manipulací záření γ a dalších oblastech jaderné kvantové optiky využívající Mössbauerův jev.

Abstract:

The thesis deals with the application of powder scintillation materials in Mössbauer spectroscopy. The work introduces a procedure for preparing scintillation crystals from powder scintillation materials YAP:Ce and CeBr₃ and their characterization. The properties of powder scintillators enable the creation of thin flexible scintillators suitable for detecting photons carrying spectroscopic information. These scintillators were used to develop semi-transparent detectors for characterizing radiation beam in the energy and time domains, where a part of the radiation beam is detected and a part passes through. These detectors can be applied not only in Mössbauer spectroscopy but also serve as an important tool in experiments with manipulation of γ radiation and other areas of nuclear quantum optics utilizing the Mössbauer effect.

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod..... | 5 |
| 1. <i>Mössbauerova spektroskopie</i> | 7 |
| 1.1. <i>Zdroje bezodrazových fotonů v Mössbauerově spektroskopii</i> | 7 |
| 1.2. <i>Detektory využívané v Mössbauerově spektroskopii</i> | 8 |
| 1.3. <i>Experimentální pozorování Mössbauerova jevu</i> | 9 |
| 1.4. <i>Rezonanční Mössbauerova spektroskopie</i> | 11 |
| 2. <i>Scintilační materiály</i> | 12 |
| 3. <i>Amplitudové spektrum ⁵⁷Co měřené scintilačním detektorem</i> | 13 |
| 4. <i>Práškový scintilační materiál YAP:Ce</i> | 14 |
| 4.1. <i>Příprava scintilátoru z práškového materiálu</i> | 14 |
| 4.2. <i>Charakterizace práškových scintilátorů</i> | 16 |
| 4.3. <i>Scintilační prášek s epoxidovou pryskyřicí</i> | 18 |
| 4.4. <i>Aplikace práškových scintilátorů v Mössbauerově spektroskopii</i> | 19 |
| 5. <i>Semi-transparentní scintilační detektor</i> | 22 |
| 6. <i>Práškový scintilační materiál CeBr₃</i> | 25 |
| 6.1. <i>Aplikace scintilátorů CEBr v Mössbauerově spektroskopii</i> | 26 |
| 6.2. <i>Ochrana scintilátoru CEBr proti vzdušné vlhkosti</i> | 28 |
| 7. <i>Semi-transparentní rezonanční detektor</i> | 29 |
| 7.1. <i>Charakterizace semi-transparentního rezonančního detektoru</i> | 30 |
| 7.2. <i>Transparence SRD a měření MS-spekter</i> | 31 |
| 7.3. <i>Rezonanční transmisní Mössbauerova spektroskopie</i> | 33 |
| ZÁVĚR | 35 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 37 |
| PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI | 40 |

Úvod

Mössbauerova spektroskopie je experimentální technika založená na jevu tzv. bezodrazové absorpce a emise záření γ . Tato technika patří k užitečným analytickým metodám v oblastech materiálového výzkumu, geologie, lékařství a mnoha dalších. Důležitým aspektem experimentů Mössbauerovy spektroskopie je detekce záření. Předkládaná disertační práce se zabývá detekcí radioaktivního záření v Mössbauerově spektroskopii pomocí práškových scintilačních materiálů YAP:Ce a CeBr₃, které dosud v této spektroskopii nebyly využity.

Cílem práce je charakterizovat práškové scintilační materiály, prozkoumat jejich scintilační vlastnosti a získané poznatky využít k rozšíření možností detekčních sestav jak v oblasti Mössbauerovy spektroskopie, tak v oblasti jaderné kvantové optiky využívající Mössbauerova jevu.

Práce se nejprve zabývá teoretickým rozborem Mössbauerova jevu, možnostmi jeho experimentálního pozorování a speciálním případem tzv. rezonanční Mössbauerovy spektroskopie. Dále se práce věnuje problematice scintilačních materiálů.

Experimentální část práce je rozdělena do čtyř částí. První část je věnována práškovému scintilačnímu materiálu YAP:Ce, způsobu přípravy scintilačních krystalů a jejich charakterizaci.

Ve druhé části jsou využity vhodné vlastnosti těchto práškových scintilátorů, především flexibilita a možnost přípravy tenkých scintilátorů, pro konstrukci semi-transparentního detektoru. Díky tomuto detektoru je možné charakterizovat svazek záření v časové doméně, přičemž část svazku detektorem prochází. Částečná transparentnost detektoru je důležitou vlastností pro aplikace v oblasti jaderné kvantové γ optiky, například pro studium kvantového provázání.

Třetí část experimentální práce se zabývá práškovým scintilačním materiálem CeBr₃. Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie se jedná o potenciálně perspektivní materiál díky vysoké světelné výtěžnosti, dobrému energetickému rozlišení a velmi krátkou dobou trvání scintilace.

Závěrečná část práce se věnuje vývoji semi-transparentního rezonančního detektoru. Jedná se o vysoce energeticky selektivní, částečně transparentní detektor využívající Mössbauerův jev k charakterizaci bezodrazových fotonů v energetické doméně. Částečná transparentnost

detektoru je důležitá vlastnost pro studium jaderné kvantové optiky, protože umožňuje záření zároveň charakterizovat, a přitom částečně nechat procházet skrz detektor, kde je možné s charakterizovaným zářením dále pracovat.

1. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je velmi cenným zdrojem informací v oblasti materiálového výzkumu a také při studiu interakce záření s hmotou. Vyznačuje se izotopickou selektivitou, extrémně vysokým energetickým rozlišením a vysokou citlivostí na malé změny elektrického a magnetického pole v blízkém okolí jader [1]. Je založena na jevu bezodrazové absorpce a emise fotonů, tzv. Mössbauerově jevu. Šířka spektrální čáry bezodrazových přechodů je určena pouze samotnými vlastnostmi jaderného přechodu, obvykle je v řádu 10^{-8} eV. Typická energie jaderných přechodů je 10-100 keV, což znamená relativní rozlišovací schopnost měření 10^{-12} .

1.1. Zdroje bezodrazových fotonů v Mössbauerově spektroskopii

Pro pozorování Mössbauerova jevu se jako zdroje bezodrazových fotonů využívají radioaktivní zářiče. Požadavky na tyto zářiče jsou vysoká pravděpodobnost přechodu bez zpětného rázu a zároveň úzká spektrální čára. Nejčastěji používaným izotopem v Mössbauerově spektroskopii je ^{57}Fe , kde se využívá přechodu z excitovaného stavu o energii 14,4 keV do základního stavu. Železo v excitovaném stavu vzniká při radioaktivní přeměně ^{57}Co . Tento izotop s poločasem rozpadu 271 dní přechází elektronovým zachytem na izotop ^{57}Fe v excitovaném stavu.

K přechodu z excitovaného stavu o energii 136,5 keV do základního stavu může dojít dvěma způsoby. Přímým přechodem z excitovaného stavu do základního stavu společně s emisí fotonu o energii 136,5 keV, nebo přechodem z excitovaného stavu do nejnižšího excitovaného stavu o energii 14,4 keV společně s emisí fotonu o energii 122,1 keV. *

Pouze přechod z nejnižšího excitovaného stavu do základního stavu emituje fotony využitelné pro pozorování Mössbauerova jevu, tzv. užitečné fotony, fotony. Ostatní fotony emitované ze zářiče ^{57}Co neobsahují spektroskopickou informaci, jedná se o tzv. parazitní fotony.

Poměr ze zářiče emitovaných užitečných fotonů a parazitních fotonů je přibližně 1:20 ve prospěch parazitních fotonů. Proto je v některých aplikacích využívajících zářič ^{57}Co užitečné zaměřovat se nejen na detekci užitečných fotonů, ale také na eliminaci detekce parazitních fotonů. Z toho důvodu je důležité věnovat pozornost výběru detektoru záření.

* V práci bude dále pro přehlednost energie fotonů zaokrouhlena na celá čísla, např. 14 keV.

Problematika identifikace parazitních a užitečných fotonů emitovaných zářičem ^{57}Co detekovaných scintilačním detektorem je diskutována v kapitole 3.

1.2. Detektory využívané v Mössbauerově spektroskopii

Obecně lze pozorovat Mössbauerův jev v rozsahu energií od 6 keV (izotop ^{181}Ta) do 300 keV (izotop ^{239}Pu). K detekci záření v tomto energetickém rozsahu se využívají plynové, polovodičové a scintilační detektory. Speciálním případem jsou tzv. rezonanční detektory, které využívají pro detekci Mössbauerův jev. Princip a využití rezonančních detektorů je popsán v kapitole 1.4.

Plynové detektory jsou v Mössbauerově spektroskopii velmi často využívány pro jejich dobré energetické rozlišení, a také protože jejich funkce není ovlivněna magnetickým polem. To je důležité například pro měření Mössbauerovských spekter v silném externím magnetickém poli, kde musí být detektor umístěn v magnetickém poli. Nevýhodou plynových detektorů je dlouhá doba trvání pulzů (řádově ms), teplotní nestabilita a v případě plynem proplachovaných detektorů pak nutnost plynového hospodářství.

Polovodičové detektory jsou založeny na tvorbě záporných elektronů a kladných děr v P-N přechodu vlivem procházejícího γ záření. Výhodou polovodičových detektorů obecně je jejich vysoké energetické rozlišení, krátká doba trvání impulzu (řádově desítky ns), a také možnost použití v magnetickém poli. Zásadní nevýhoda polovodičových detektorů je jejich vysoká pořizovací cena a zpravidla i nutnost chlazení. V Mössbauerově spektroskopii se využívá lithium-germaniových a lithium-křemíkových detektorů [2], nebo také křemíkových driftových detektorů [3].

Scintilační detektory využívají k detekci záření scintilační materiály. Jedná se o materiály, které jsou schopny převádět γ záření na optické záblesky. Tyto viditelné záblesky jsou detekovány fotokatodou, fotonásobičem zesíleny a převedeny na elektrický signál. Výhodou scintilačních detektorů je jejich vysoká detekční účinnost γ záření, kdy vhodnou volbou scintilačního materiálu a jeho tloušťky lze dosáhnout téměř 100% účinnosti detekce pro příslušnou energii záření. Výhodou oproti plynovým detektorům je kratší doba trvání scintilačního pulzu, která závisí na použitém scintilačním materiálu, obvykle se pohybuje od desítek po stovky nanosekund. Takto krátké pulzy jsou výhodné nejen při měření Mössbauerovských spekter s velmi aktivním zářičem, ale také při charakterizaci svazku

záření, viz kapitola 5, nebo při rezonanční detekci bezodrazových fotonů a také pro využití v oblasti kvantové optiky, viz kapitola 7. Další výhodou scintilačních detektorů je jejich relativně nízká pořizovací cena. Nevýhodou scintilačních detektorů je jejich citlivost na externí magnetické pole a nízká energetická rozlišovací schopnost.

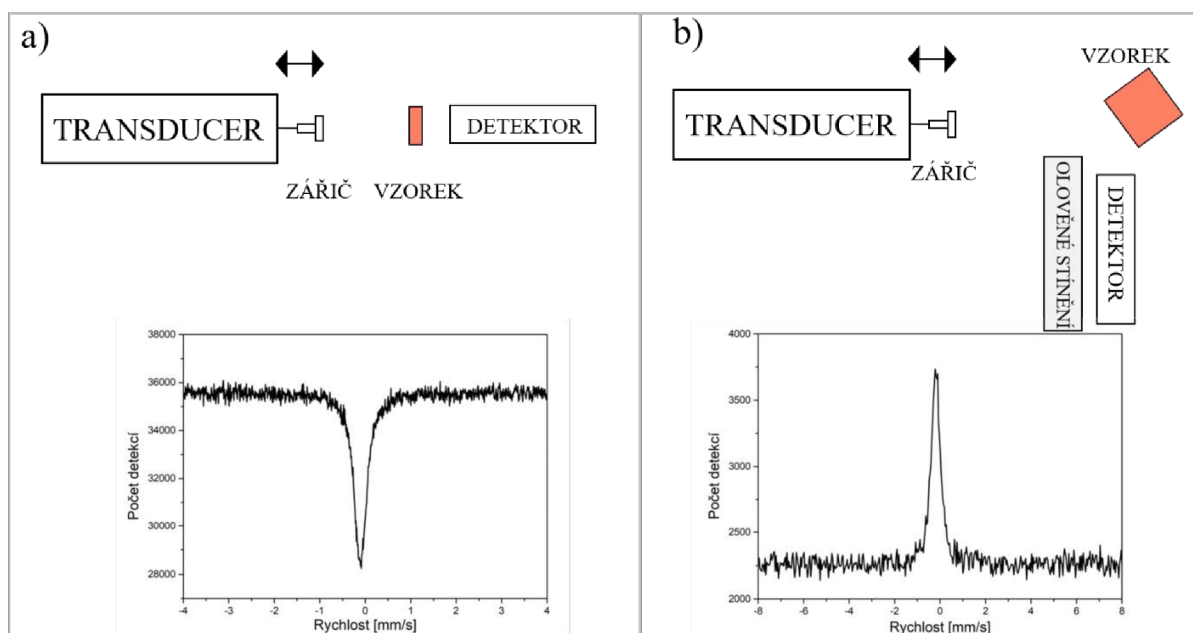
1.3. Experimentální pozorování Mössbauerova jevu

K experimentálnímu pozorování Mössbauerova jevu se využívá Dopplerovské modulace energie γ záření, jíž docílíme různou rychlostí mezi emitujícím zářičem a absorbujícím vzorkem. Dopplerovskou modulaci zajišťuje pohybové zařízení, tzv. transducer. Foton, který byl emitován v okamžiku, kdy se zářič pohybuje rychlostí v_D vzhledem ke vzorku, má vlivem Dopplerova efektu jinou energii než foton, který je emitovaný ve chvíli, kdy jsou vůči sobě zářič a vzorek v klidu. Posun ΔE spektrální čáry E_p lze vyjádřit dle vztahu:

$$\Delta E = E_p \frac{v_D}{c} \cos \alpha, \quad (1)$$

kde α je úhel mezi směrem rychlosti pohybu zářiče a směrem šíření fotonu.

Z hlediska geometrického uspořádání měřicí sestavy existují dvě základní experimentální uspořádání, kterými je možné pozorovat Mössbauerův jev. Prvním je transmisní uspořádání, viz obrázek 1a) nahoře, druhým je uspořádání ve zpětném rozptylu, znázorněné na obrázku 1b) nahoře.



Obrázek 1: Základní uspořádání Mössbauerova spektrometru včetně příkladu Mössbauerova spektra a) v transmisní geometrii, b) v geometrii zpětného rozptylu

Výsledkem měření je tzv. Mössbauerovo spektrum (zkráceně MS-spektrum). Jedná se o počet detekovaných fotonů v závislosti na relativní rychlosti mezi emitujícím zářičem a absorbujícím vzorkem. Na obrázku 1a) dole můžeme vidět typické MS-spektrum v transmisní geometrii, v tomto případě se jedná o vzorek $K_2MgFe(CN)_6$. Rychlost zářiče vůči vzorku se pohybuje v jednotkách mm/s, bývá kalibrována vůči standardu, kterým bývá většinou α -Fe. Všechna MS-spektra uvedená v této práci jsou kalibrována vůči standardu α -Fe, všechna byla měřena s použitím zářiče ^{57}Co v rhodiové matici. Detektor záření je v tomto případě nastaven tak, aby detektoval především fotony o energií 14 keV. Ve spektru lze pozorovat při rychlosti $-0,09$ mm/s tzv. absorpční pík, který je způsoben rezonanční absorpcí jádra ^{57}Fe ve vzorku. Detekovaný signál při rychlostech, kdy nedochází k rezonanční absorpci, označujeme jako baseline B . Poměr signálu k šumu (SNR, signal-to-noise ratio) v MS-spektru lze vyjádřit pomocí vztahu:

$$SNR = \frac{B-S}{\sqrt{B}}, \quad (2)$$

kde S reprezentuje při měření v transmisní geometrii minimum absorpčního píku, při měření v geometrii zpětného rozptylu reprezentuje S maximum emisního píku.

Transmisní uspořádání umožňuje efektivní měření tenkých vzorků, s tloušťkou zhruba do 50 μm . Tlustšími vzorky již záření téměř neprochází.

Na obrázku 1b) dole je zobrazeno typické MS-spektrum v geometrii zpětného rozptylu. Pro názornost byl použit stejný vzorek $K_2MgFe(CN)_6$ jako v předchozím případě. Ve spektru lze pozorovat tzv. emisní pík. V případě geometrie zpětného rozptylu jsou detekovány fotony nebo elektrony, které jsou produktem jaderné absorpce záření a následné deexcitace. Spektroskopickou informaci mohou nést ze vzorku emitované fotony o energii 14 keV, stejně jako v případě transmisní geometrie, nebo také ze vzorku emitované konverzní fotony o energii 6 keV, konverzní elektrony o energii 7 keV, a nebo Augerovy elektrony o energii 5 keV. Měření v geometrii zpětného rozptylu je výhodné při měření tlustých vzorků, informace o vzorku však pochází pouze z povrchu vzorku, a to z hloubky maximálně desítek mikrometrů v případě detekce fotonů o energii 14 keV. V případě detekce elektronů lze získávat informaci z hloubky desítek až stovek nanometrů.

1.4. Rezonanční Mössbauerova spektroskopie

V rezonanční Mössbauerově spektroskopii je k detekci využíván rezonanční detektor. Jedná se o detektor, jehož detekční účinnost má velmi úzké, ostré maximum pro určitou hodnotu energie E_R , pro všechny ostatní energie $E \neq E_R$ je účinnost detekce prakticky nulová. Při měření spektra dochází k Mössbauerově jevu jak v absorbátoru, tak v rezonančním detektoru. Hlavními výhodami rezonanční Mössbauerovy spektroskopie je užší spektrální čára a možnost přímého určení Lamb-Mössbauerova faktoru [4].

Využití rezonančního detektoru se díky jeho extrémně vysoké energetické selektivitě může uplatňovat nejen v oblasti Mössbauerovy spektroskopie, ale i při studiu kvantového provázání [5,6], manipulace s γ fotony či stimulované emise v oblasti krátkých vlnových délek [7,8].

Existuje celá řada typů rezonančních detektorů [9–13], ovšem princip detekce je vždy stejný. Rezonanční detektor obsahuje tzv. konverzní materiál, který je obklopen detekčním médiem (scintilačním materiálem u scintilačního detektoru nebo plynem u proporcionálního detektoru). V konverzním materiálu dochází k rezonanční absorpci bezodrazových fotonů a následné emisi konverzních elektronů nebo konverzních rentgenových fotonů [14], které jsou následně zaznamenány detekčním materiálem obklopujícím konverzní materiál. Protože je při detekci využito rezonanční absorpce, vykazuje rezonanční detektor energetické rozlišení srovnatelné s šířkou spektrální čáry. Pro materiál ^{57}Fe je teoreticky dosažitelné energetické rozlišení $\sim 4,66$ neV. Problematika uspořádání rezonančního spektrometru je diskutována v plném textu disertační práce.

2. Scintilační materiály

Obecně lze říct, že scintilační proces znamená konverzi energie fotonu nebo nabitě částice na velké množství fotonů s nižší energií. Důležitými parametry, které popisují scintilační vlastnosti materiálů, jsou světelná výtěžnost, doba trvání scintilace, energetická rozlišovací schopnost, dosvit, odolnost vůči záření a mechanické a chemické vlastnosti.

Obvykle používaným scintilačním materiálem v Mössbauerově spektroskopii je NaI:Tl, který vyniká dobrou energetickou rozlišovací schopností a vysokou světelnou výtěžností [15]. Jeho nevýhodami je delší doba trvání scintilace a mírná hygroskopicitá. Dále také nedostupnost takto tenkého scintilátoru na trhu.

Dalším z používaných scintilačních materiálů je Yttrium aluminium perovskit aktivovaný ceriem (YAP:Ce) [16–20]. Jeho výhody jsou především krátká doba scintilace a dobré mechanické a chemické vlastnosti. Nevýhodami jsou nižší energetické rozlišení a nižší světelná výtěžnost, zhruba 70 % v porovnání se scintilátorem NaI:Tl [21,22]. Komerčně vyráběný YAP:Ce optimalizovaný pro Mössbauerovu spektroskopii je dostupný jako disk o průměru 25 mm a tloušťce 400 μm [23].

Potenciálně zajímavým scintilačním materiálem jak pro Mössbauerovu spektroskopii, tak především pro oblast kvantové γ optiky je CeBr_3 . Teno scintilační materiál vykazuje vysokou světelnou výtěžnost a především velice krátkou dobu trvání scintilace. Jeho nevýhodou je extrémní hygroskopicitá. Charakterizaci scintilačního materiálu CeBr_3 a jeho aplikaci v Mössbauerově spektroskopii se věnuje kapitola 6.

Scintilační vlastnosti materiálů YAP, NaITL a CeBr_3 jsou uvedeny v tabulce 1.

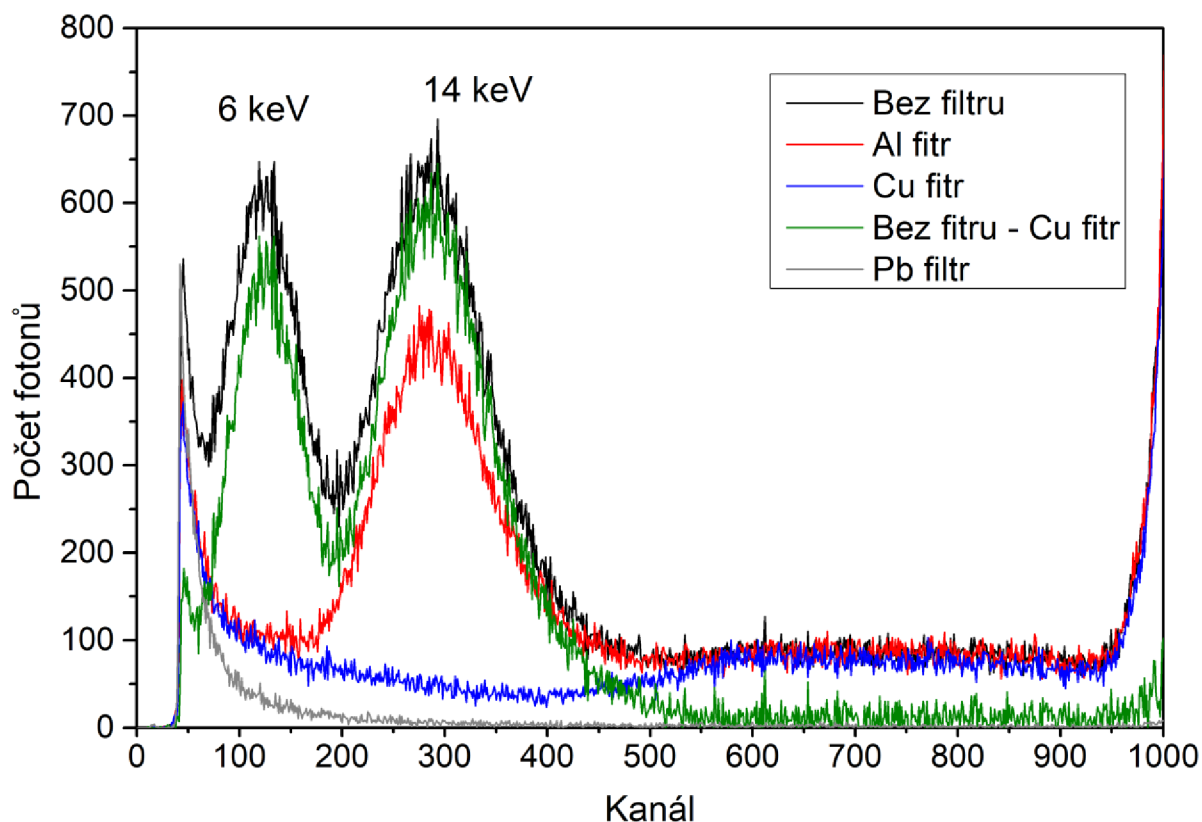
Tabulka 1: Scintilační vlastnosti materiálů NaI:Tl a YAP:Ce a CeBr_3 . Převzato z [24–26], upraveno.

| Parametr | YAP | NaITL | CeBr_3 |
|--|-------|-----------|-----------------|
| Efektivní atomové číslo | 36 | 50 | 46 |
| Hustota [g/cm^3] | 5.55 | 3.67 | 5.1 |
| Index lomu | 1.94 | 1.88 | 2.09 |
| Spektrální maximum [nm] | 347 | 410 | 370 |
| Doba trvání scintilace [ns] | 28 | 230 | <20 |
| Světelná výtěžnost [fotonů/MeV] | 25000 | 38000 | 60000 |
| Teplotní koeficient světelné výtěžnosti $T=300\text{ K}$ [%/K] | 0.39 | 0.22-0.95 | - |
| Tvrdość [Mohs] | 8.5 | 2 | - |
| Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$] | 1850 | 651 | 722 |
| Hygroskopičnosť | ne | ano | ano |

3. Amplitudové spektrum ^{57}Co měřené scintilačním detektorem

Při detekci záření pocházející ze zářiče ^{57}Co zpravidla sledujeme histogram amplitud, tzv. amplitudové spektrum. V případě amplitudového spektra zářiče ^{57}Co , je možné pozorovat píky úplné absorpce fotonů o energiích 136 keV, 122 keV, 14 keV a také píky odpovídající fotonům o energiích $<6,8>$ keV, ty jsou však zpravidla z důvodu nízkého energetického rozlišení detektoru slité v jeden pík. Píky úplné absorpce fotonů o energiích větších než 136 keV ve spektru nelze rozlišit pro jejich nízkou pravděpodobnost výskytu.

Při měření amplitudového spektra zářičem ^{57}Co přispívá do amplitudového spektra kromě fotonů tvořících pík úplné absorpce také množství parazitního signálu. Jedná se o Comptonovsky rozptýlené fotony, sumační píky, fotony charakteristického záření okolí či samotného scintilačního materiálu a dále také temné detekce detektoru. Tyto fotony jsou z hlediska Mössbauerovy spektroskopie parazitní, proto je vhodné tyto příspěvky ve spektru identifikovat, a pokud možné odstranit. Detailněji je tato problematika uvedena v plném textu disertační práce. Na obrázku 2 je zobrazena část amplitudového spektra zářiče ^{57}Co měřeného scintilačním detektorem se scintilačním krystalem NaI:Tl o tloušťce 400 μm .



Obrázek 2: Část amplitudového spektra zářiče ^{57}Co měřeného scintilačním detektorem se scintilačním krystalem NaI:Tl.

4. Práškový scintilační materiál YAP:Ce

Jak již bylo zmíněno, komerčně vyráběný scintilátor YAP:Ce optimalizovaný pro Mössbauerovu spektroskopii je dostupný jako tenký disk o průměru 25 mm a tloušťce 400 μm . Avšak v některých aplikacích, jako například v geometrii zpětného rozptylu nebo v experimentech s rezonanční detekcí γ záření a dalších, je tloušťka 400 μm příliš velká. Ačkoliv má tento scintilační materiál vysokou tvrdost (8,6 dle Mohsovy stupnice tvrdosti), tenký plátek krystalu je velmi křehký, a proto je vytváření ještě tenčích scintilačních krystalů obtížné.

Ukazuje se, že využití scintilačního materiálu YAP:Ce ve formě prášku odstraňuje některé zásadní limity monokrystalického scintilátoru. Například minimální tloušťka práškového scintilátoru je limitována pouze minimální velikostí zrn scintilačního prášku.

Ačkoliv se práškové scintilátory YAP využívají v celé řadě aplikací [27–29], v literatuře zatím není publikována práce týkající se aplikace práškových scintilátorů YAP v Mössbauerově spektroskopii. V práci byly využity práškové scintilátory firmy Crytur s.r.o. se zrnitostí 0-30 μm a 50-70 μm .

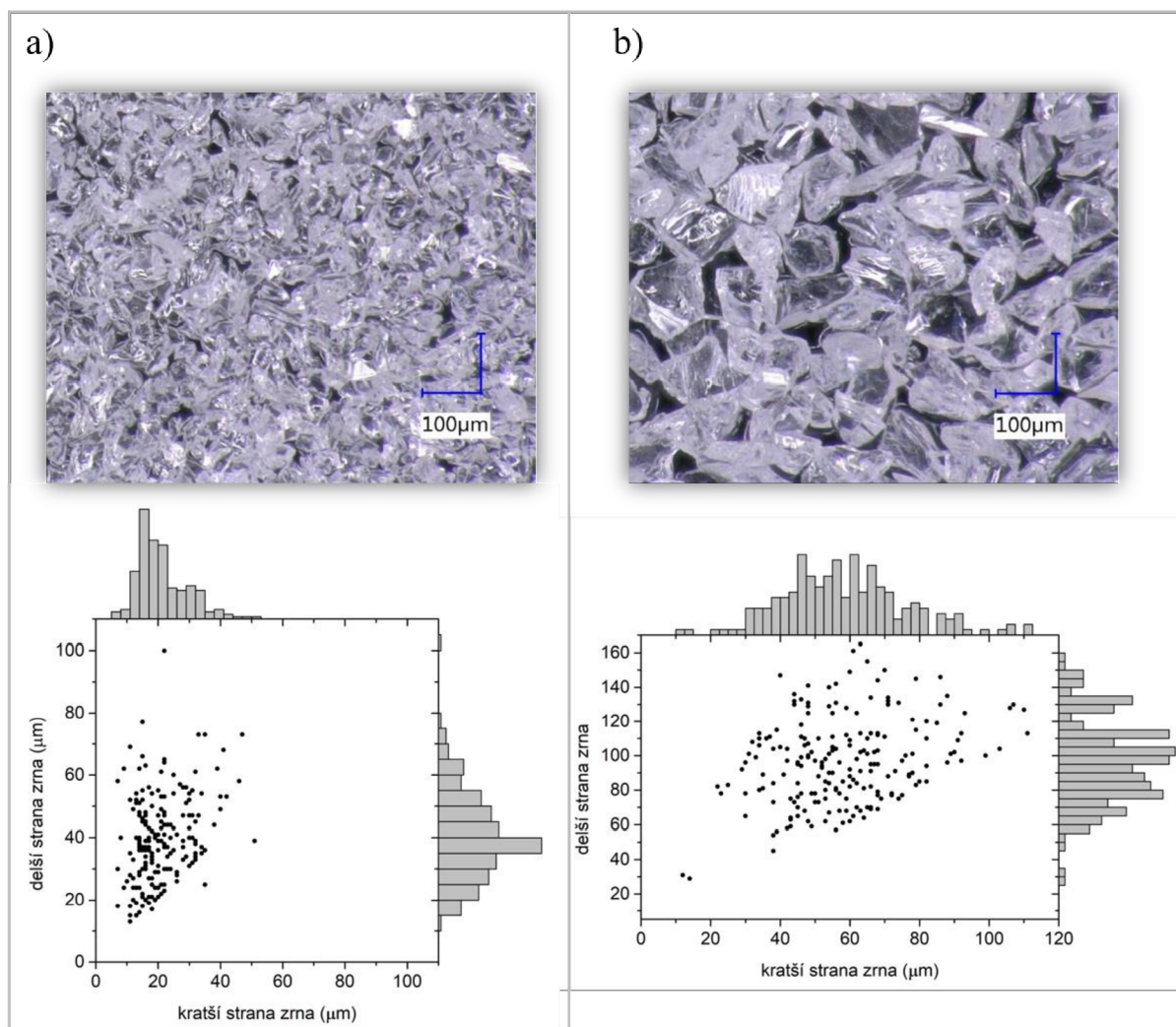
Fyzikální principy scintilace jsou v případě práškových scintilátorů stejné jako v případě monokrystalického scintilátoru. Proto faktory, které ovlivňují scintilační vlastnosti monokrystalických scintilátorů, jsou stejné i pro scintilátory práškové. Mimo to jsou však scintilační vlastnosti práškových scintilátorů ovlivňovány navíc velikostí zrn, morfologií povrchu jednotlivých zrn a vlastnostmi materiálu v prostoru mezi jednotlivými zrny.

4.1. Příprava scintilátoru z práškového materiálu

Scintilační krystal práškového scintilátoru se skládá z velkého množství zrn (prášku) monokrystalického scintilátoru, které jsou nahodile rozprostřeny uvnitř vnějšího obalu (například tenká plastová forma, lepicí páska). Scintilátor byl v práškového materiálu připraven dvěma způsoby. V prvním případě byla použita běžná průhledná lepicí páska. Na ni byl rovnoměrně rozložen scintilační prášek tak, aby tvořil jednolitou vrstvu a jednotlivá zrna se přichytila na lepicí vrstvu. Následně byla tato vrstva přelepena z druhé strany, aby nedocházelo k odpadávání prášku. Takto připravené tenké vrstvy prášku byly i s nosnou páskou naskládány na sebe a následně umístěny na fotonásobič. Druhý způsob přípravy

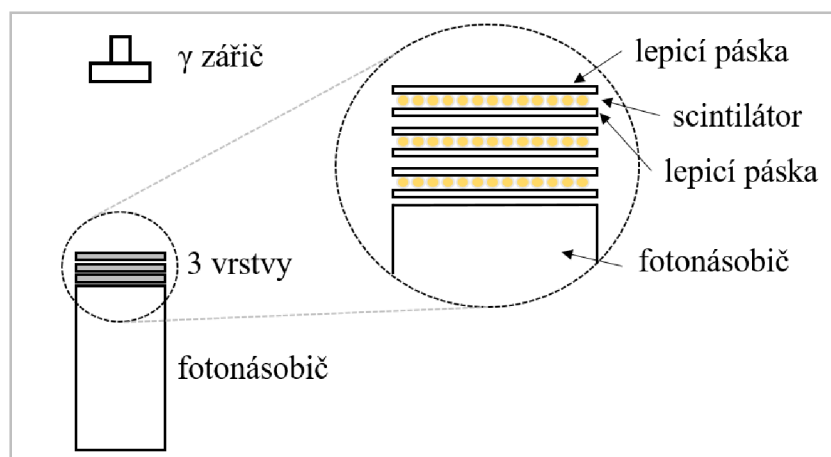
spočívá v nasypání prášku do diskové formy o požadované výšce, která definuje tloušťku krystalu. Forma byla následně uzavřena průhlednou krycí vrstvou, případně byla forma zalita epoxidovou pryskyřicí, viz kapitola 4.3, a po vytvrzení byla forma odstraněna.

Na obrázku 3a) nahoře je zobrazena jedna monovrstva práškového scintilátoru o zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$ na lepicí pásce; dole je zobrazen histogram průměrů náhodně vybraného vzorku zrn; na obrázku 3b) jsou zobrazeny snímky pro zrnitost 50-70 μm . Fotografie byly pořízeny pomocí Digitálního optického mikroskopu Keyence VHX-5000, pro tvorbu histogramu byl vybrán náhodný vzorek 200 zrn a byl využit skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU.



Obrázek 3 a): Vrstva práškového scintilátoru na lepicí pásce o zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$ b) vrstva práškového scintilátoru na lepicí pásce o zrnitosti 50-70 μm . Převzato z [30], přeloženo.

Optimální účinnost detekce pro danou energii gama záření lze zvolit naskládáním příslušného množství vrstev scintilátoru na sebe, viz obrázek 4. Tímto způsobem lze velmi snadno připravit scintilátor o vhodné tloušťce.



Obrázek 4: Příklad experimentálního uspořádání scintilátoru, 3 vrstvy práškového scintilátoru YAP:Ce. Převzato z [30], přeloženo.

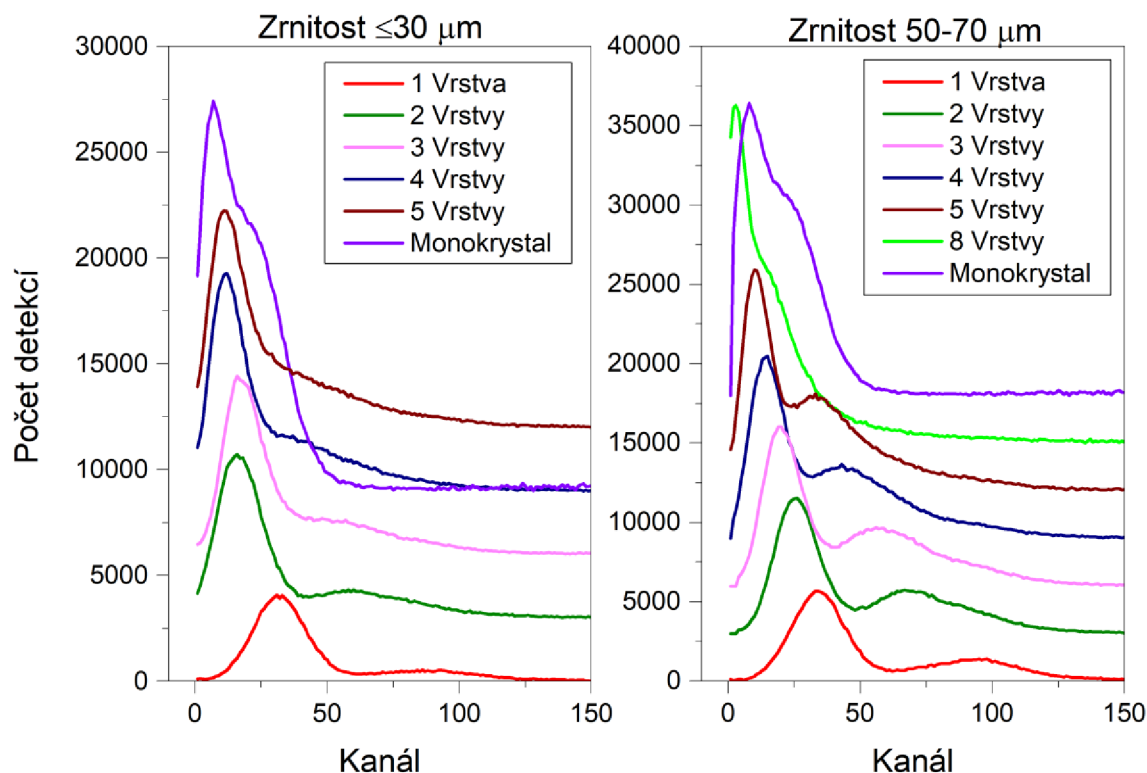
4.2. Charakterizace práškových scintilátorů

Pro využití v konkrétních aplikacích jsou důležité především dvě vlastnosti scintilátorů*. Absorpční schopnost fotonů o konkrétní energii a počet fotonů viditelného záření, které scintilátor opustí. Tento počet může být ovlivněn zrnitostí scintilačního materiálu, ale také zapouzdřením, materiálem vyplňující prostor mezi zrny nebo světelnou dráhou mezi samotným scintilátorem a okénkem detektoru (realizovanou například světlovodem). Pro tuto vlastnost scintilátoru, tedy přenos vyzářených fotonů viditelného světla do okénka fotonásobiče je dále používán pojem světelný zisk.

Pro měření v Mössbauerově spektroskopii využívající jako zdroj záření ^{57}Co zářič je důležitý výběr vhodné tloušťky scintilátoru. Příliš tenký scintilátor by měl nízkou účinnost detekce, příliš tlustý scintilátor by měl nízký světelný zisk a vyšší příspěvky pocházející od vysokoenergetických fotonů emitovaných ze zářiče. S rostoucí tloušťkou scintilačního krystalu roste absorpce záření až do bodu, kdy je téměř všechno záření absorbováno (detekováno). S rostoucí tloušťkou krystalu však klesá světelný zisk, což v amplitudovém spektru na obrázku 5 demonstruje přesun píků směrem k nižším kanálům, tedy impulzům o

* V dalším textu slovem scintilátor je myšlen konkrétní kus scintilujícího materiálu, tedy například diskový monokrystal, nebo několik vrstev prášku na izolopě a podobně. Výrazem „scintilační materiál“ je míněna konkrétní chemická sloučenina vykazující scintilace.

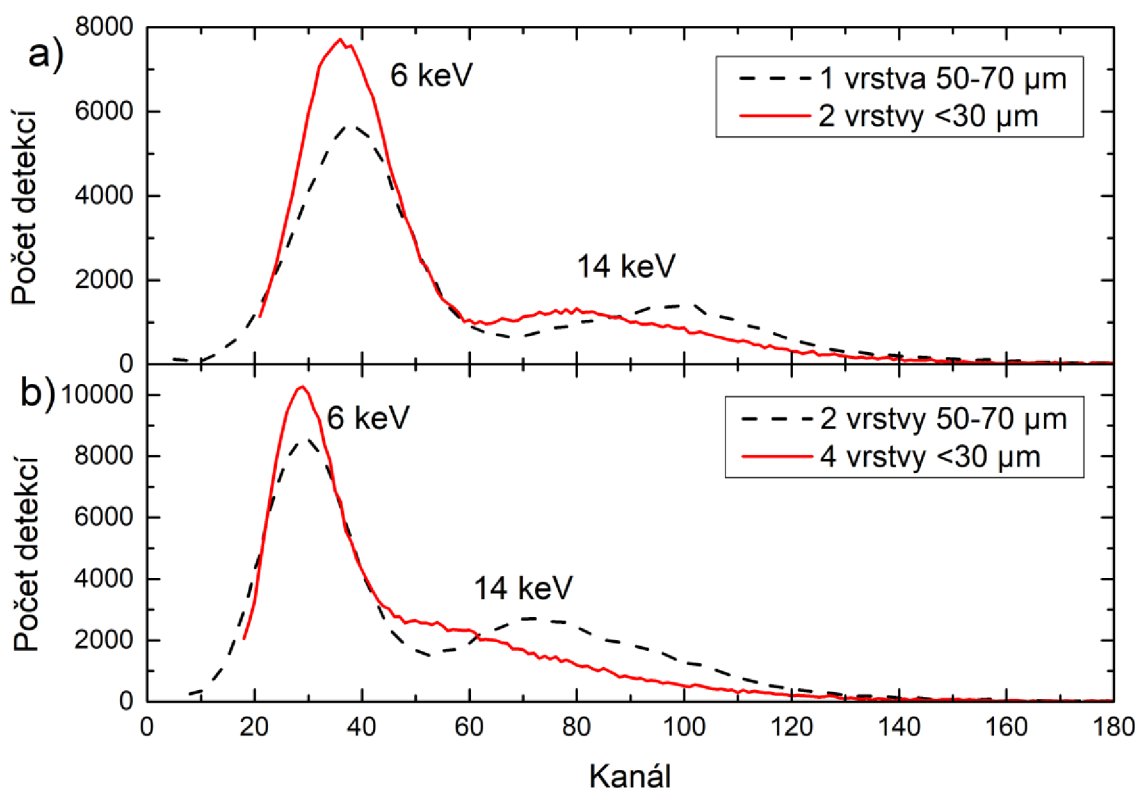
nižší amplitudě. S přibývajícím počtem vrstev také klesá energetická rozlišovací schopnost detektoru, což se ve spektru projevuje postupně se zvyšujícím překryvem píků odpovídajících fotonům o energiích $\langle 6,8 \rangle$ keV a 14 keV.



Obrázek 5 a) Amplitudová spektra pro 1 až 5 vrstev zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$ scintilátoru YAP:Ce; b) amplitudová spektra pro 1 až 8 vrstev zrnitosti 50-70 μm scintilátoru YAP:Ce. Pro lepší čitelnost grafu byly jednotlivé křivky na ose y posunuty. Převzato z [30], přeloženo.

Zatímco světelná výtěžnost scintilačního materiálu není ovlivněna velikostí zrn scintilačního prášku, světelný zisk scintilátoru se s velikostí zrn mění. Čím je velikost zrn menší, tím je světelný zisk scintilátoru nižší.

V případě jemnějšího prášku je potřeba k dosažení stejné detekční účinnosti více vrstev, což dále snižuje světelný zisk scintilátoru. To je demonstrováno na obrázku 6, kde jsou zobrazena amplitudová spektra scintilátorů různých zrnitostí, ale podobné detekční účinnosti v oblasti 14 keV. Aby bylo možné pozorovat píky v podobných kanálech amplitudového spektra, bylo nutné v případě jemnějšího prášku zvýšit vysoké napětí na fotonásobiči (zesílení fotonásobiče). Z amplitudového spektra lze také pozorovat, že energetické rozlišení je v případě scintilátoru tvořeného jemnějším práškem horší.



Obrázek 6: a) Amplitudové spektrum jedné vrstvy zrnitosti 50-70 μm a dvou vrstev zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$; b) amplitudové spektrum dvou vrstev zrnitosti 50-70 μm a čtyř vrstev zrnitosti $\leq 30 \mu\text{m}$. Převzato z [30], přeloženo.

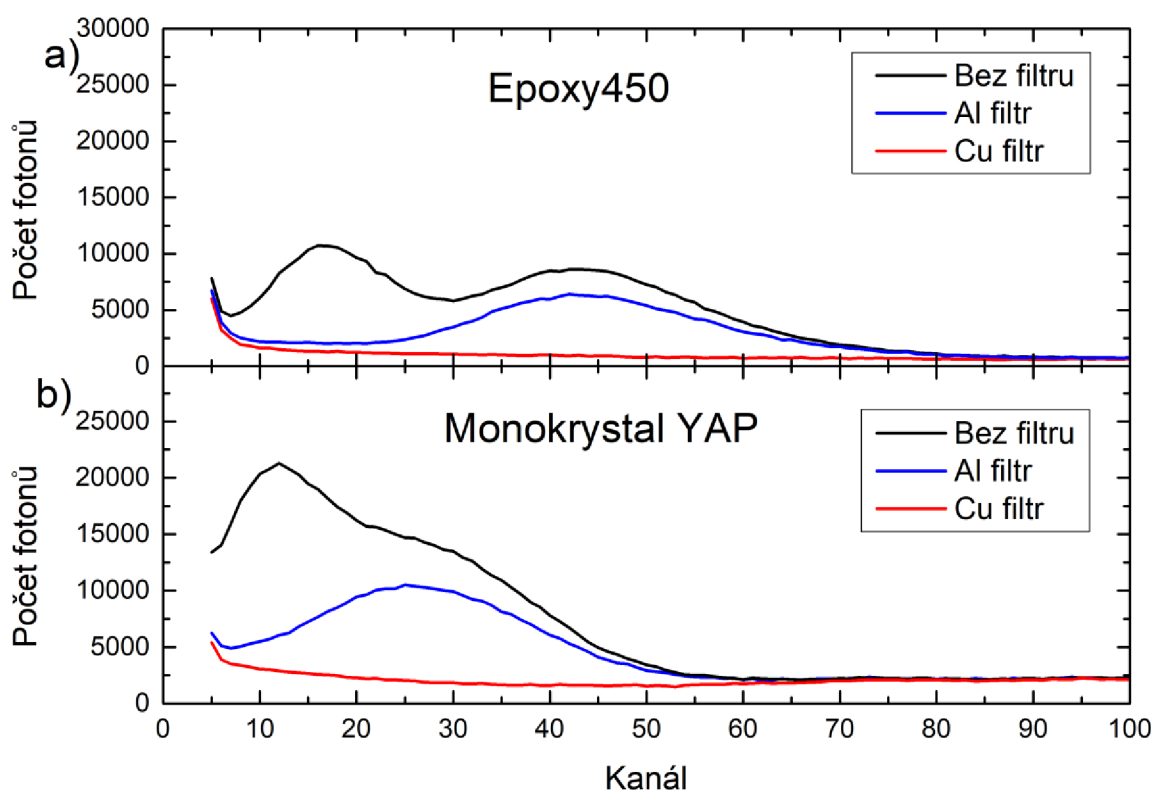
4.3. Scintilační prášek s epoxidovou pryskyřicí

Jak již bylo zmíněno, změna indexu lomu mezi hranou zrna a vzduchovou mezerou způsobuje nižší energetické rozlišení, přičemž s rostoucí tloušťkou scintilátoru tento efekt nabývá na významu. Vyplněním mezer mezi jednotlivými zrny scintilátoru materiálem o podobném indexu lomu jako index lomu zrn lze tento efekt významně potlačit.

Pro výrobu silnějších scintilátorů je vhodné scintilačním práškem vyplnit vhodně tvarovanou nádobu a poté zalít prášek epoxidovou pryskyřicí. Po vytvrzení se nádoba odstraní a zůstane scintilační krystal o vhodné tloušťce (definované hloubkou nádoby), který je odolný, pevný a snadno se s ním pracuje. Tímto postupem byl vytvořen scintilátor o tloušťce 450 μm , dále v textu označovaný jako Epoxy450.

Na obrázku 7 jsou znázorněna amplitudová spektra a) práškového scintilátoru s epoxidovou pryskyřicí (název Epoxy450) a na obrázku b) monokrystalu YAP. Detekční účinnost

scintilátoru Epoxy450 byla stanovena jako 75(12) %, účinnost monokrystalu YAP byla stanovena jako 93(12) % ^{1*}.

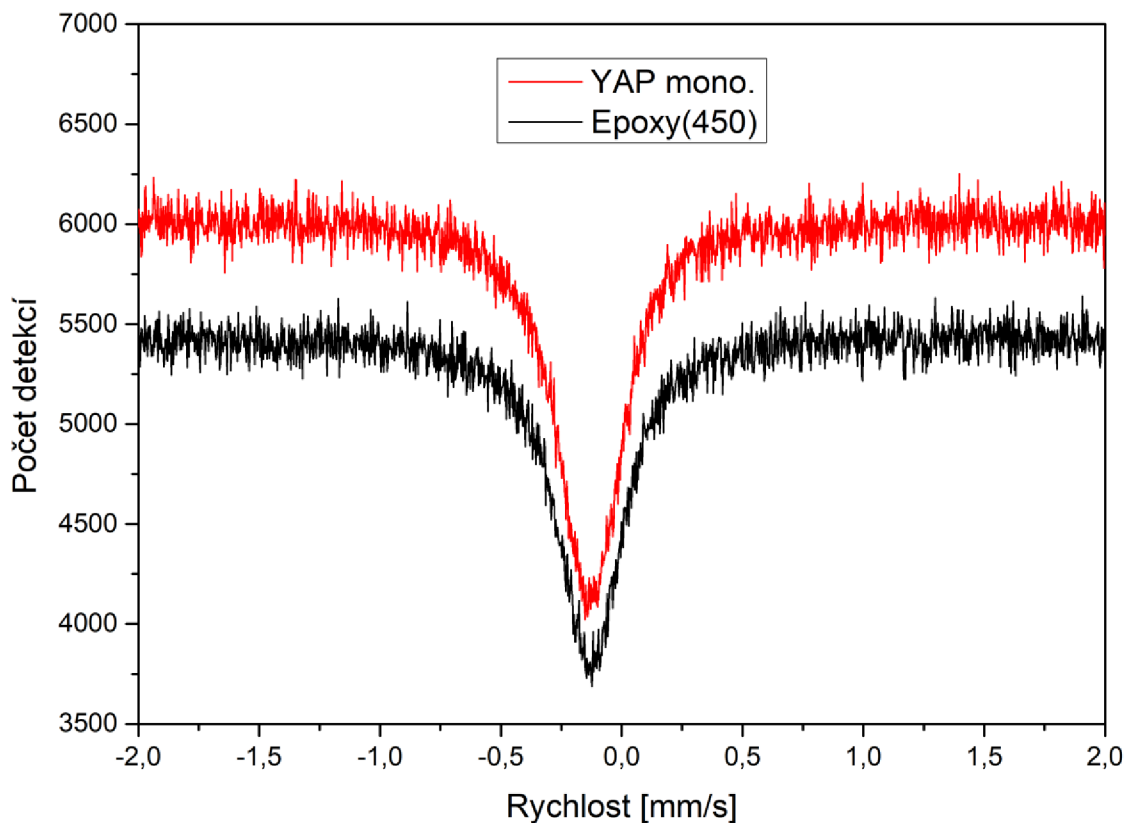


Obrázek 7: a) Amplitudová spektra scintilátoru Epoxy450, b) Amplitudová spektra monokrystalu YAP., převzato z

4.4. Aplikace práškových scintilátorů v Mössbauerově spektroskopii

Na obrázku 8 je znázorněno srovnání MS-spekter vzorku $K_2Mg[^{57}Fe(CN)_6]$ ($0,5 \text{ mg/cm}^2 \text{ } ^{57}Fe$) v transmisní geometrii při použití scintilátoru Epoxy450 a monokrystalu YAP, při měření spekter byla zachována stejná geometrie měření, stejná doba měření a stejná aktivita zářiče.

* V publikaci [30] jsou uvedeny jiné hodnoty účinností, neboť nebyl použit optimální metodika vyhodnocení. V této práci jsou uvedeny hodnoty získané po optimalizaci metody vyhodnocení účinnosti. Nicméně na publikované výsledky nemá nepřesné určení účinností jednotlivých scintilátorů výrazný vliv, z hlediska Mössbauerovy spektroskopie je podstatně důležitější porovnání SNR v MS-spektru.



Obrázek 8: Mössbauerovská spektra vzorku $K_2Mg^{57}Fe(CN)_6$ při měření se scintilátorem Epoxy450 a monokrystalem YAP. Převzato z [30], upraveno.

Poměr signálu k šumu za daný čas je možné vyjádřit pomocí rovnice:

$$SNRt = \frac{B-S}{\sqrt{Bt}}, \quad (3)$$

kde S je hodnota minima spektrálního píku a B je hodnota baseline. Srovnání $SNRt$ různých scintilátorů jsou uvedena v Tabulce 2 [30].

Tabulka 2: $SNRt$ poměry spekter měřených různými scintilátory. Převzato z [30], přeloženo.

| Scintilátor | $SNRt$ [$h^{-1/2}$] | $SNRt/SNRt_{YAP}$ |
|------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 vrstva (50-70) | 28,6(2) | 0,60 |
| 3 vrstvy (50-70) | 35,5(2) | 0,75 |
| 5 vrstev (50-70) | 42,2(2) | 0,89 |
| Epoxy450 | 43,3(2) | 0,91 |
| Monokrystal | 47,5(2) | 1 |

Z tabulky plyne, že nejvyšší SNRt z připravovaných scintilátorů vykazuje scintilátor Epoxy450, které je o 9 % nižší než v SNRt monokrystalu YAP. A tedy, že vhodným výběrem tloušťky práškového scintilátoru lze dosáhnout téměř stejných výsledků jako v případě monokrystalu YAP. Výhodou využití práškového scintilátoru v kombinaci s epoxidovou pryskyřicí je snadná příprava scintilátorů, vhodné mechanické vlastnosti, vyšší energetické rozlišení oproti monokrystalu, a především nižší technologické nároky při pěstování krystalů, kdy syntetizovat prášek je daleko snadnější.

Zásadní nevýhodou může být nižší odolnost epoxidové pryskyřice proti dlouhotrvajícímu působení UV záření, což po čase může způsobit degradaci epoxidové pryskyřice, konkrétně může dojít k zažloutnutí pryskyřice. To může způsobit snížení detekční účinnosti, snížení světelného zisku a snížení energetického rozlišení scintilátoru.

Další z výhod práškových scintilátorů, připravených dle výše uvedeného postupu je, že lze velmi snadno vyrobit libovolný tvar scintilátoru, což může být výhodné například při tvorbě 4π detektorů. Využití práškových scintilátorů je demonstrováno v kapitolách 5 a 7.

5. Semi-transparentní scintilační detektor

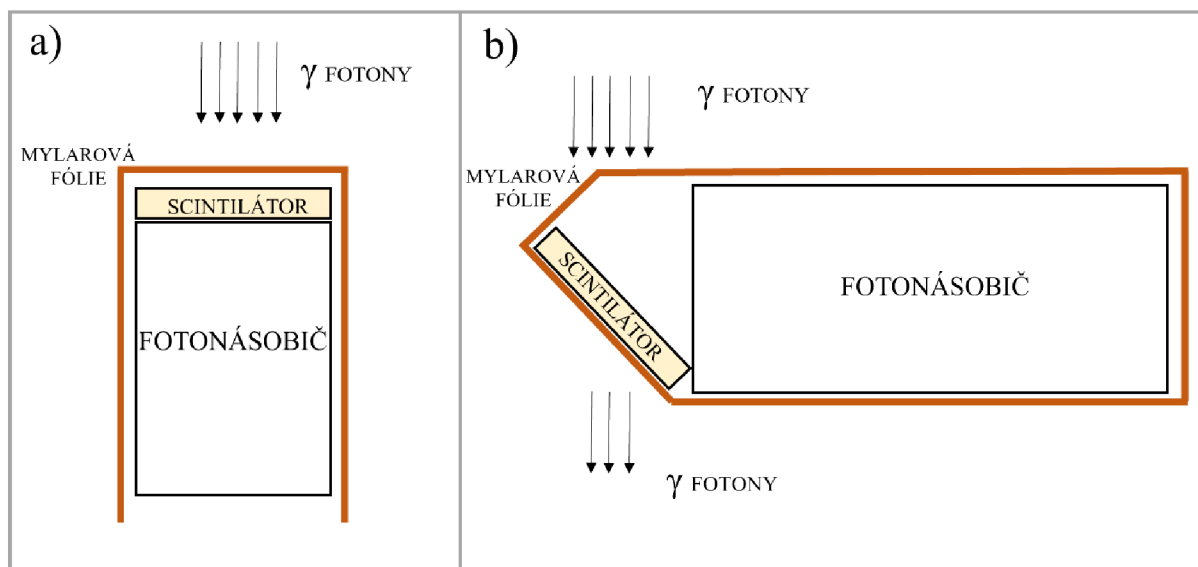
Běžným postupem při sestavování a provozování scintilačních detektorů je přiložení scintilačního krystalu přímo na fotonásobič. Je výhodné, aby místo styku bylo vyplněno světlovodivou kapalinou. Taková geometrie zaručuje nevyšší účinnost detekce scintilačních záblesků a nejvyšší energetické rozlišení. Ve speciálních případech je ovšem výhodné nepokládat scintilátor přímo na fotonásobič, ale využít jiných geometrických uspořádání.

Na principu vzdálení scintilátoru od fotonásobiče, díky užití vhodného světlovodu, je založen tzv. semi-transparentní detektor (STD). Hlavním rozdílem oproti běžnému detektoru je to, že ve svazku záření je umístěn pouze scintilátor. Pomocí světlovodu je následně viditelné záření přivedeno na fotokatodu fotonásobiče, který je umístěn mimo svazek. Oproti umístění scintilátoru přímo na fotonásobič je intenzita viditelného záření dopadající na okénko fotonásobiče v případě STD nižší, lze ji však kompenzovat nastavením vyššího vysokého napětí na fotonásobiči. Vhodnou volbou tloušťky scintilátoru je pak možné ovlivnit, jak velká část svazku fotonů bude detekována STD, a jaká část svazku STD projde.

V Mössbauerově spektroskopii není obvyklé záměrně detekovat pouze část záření a část nechat detektorem procházet, naopak většinou je žádoucí detekovat co nejvíc užitečného signálu. V rámci složitějších experimentálních aparatur pro studium v oblasti kvantové γ optiky, které využívají Mössbauerův jev, je ovšem velmi užitečné používat STD, který umožňuje částečně charakterizovat svazek v časové doméně a přitom část svazku dále nechat procházet aparaturou. Detekci signálu v STD je možné například použít jako startovací signál, od kterého se měří časový interval, přičemž další detektor v aparatuře detekuje fotony pouze v určitém časovém intervalu po startovacím signálu. Díky čemuž by mělo být možné studovat kvantovou povahu záření, jako například kvantové provázání.

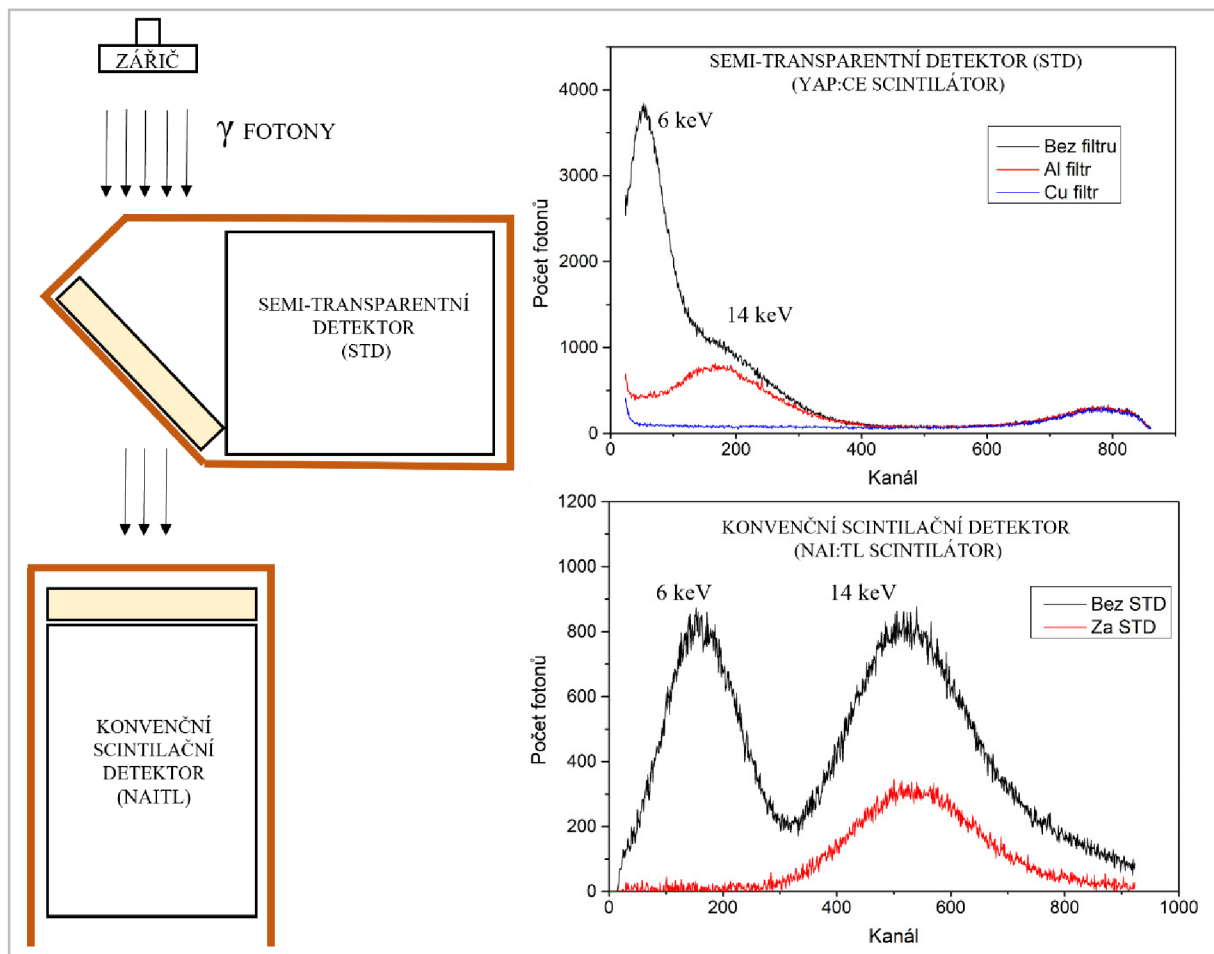
Další nezanedbatelnou výhodou STD je to, že je možné jej snadno vložit do svazku bez velkého zásahu do celé aparatury (trubice fotonásobiče je kolmo ke směru šíření záření). Provést kontrolu aparatury a detektor opět snadno ze svazku odstranit.

Jako scintilátor uvnitř STD byl použit scintilační prášek YAP:Ce o tloušťce cca 250 μm , použití scintilačního prášku YAP:Ce je detailně rozebráno v kapitole 4. Schematické porovnání uspořádání běžného a semi-transparentního detektoru je zobrazeno na obrázku 9.



Obrázek 9: (a) Obvyklé uspořádání scintilačního detektoru, (b) Semi-transparentní detektor. Převzato z [31], přeloženo.

Pro demonstraci fungování (STD) byla změřena amplitudová spektra ^{57}Co v jednoduchém experimentální uspořádání, kdy mezi zářič a konvenční scintilační detektor (NAITL) byl vložen STD, viz obrázek 10 vlevo. Amplitudové spektrum zářiče ^{57}Co zaznamenáno detektorem STD je znázorněno na obrázku 10 vpravo nahoře. Černou je zobrazeno spektrum bez filtru, červenou je zobrazeno spektrum s $90\ \mu\text{m}$ tlustým hliníkovým filtrem a modrou je zobrazeno spektrum při použití $200\ \mu\text{m}$ tlustého měděného filtru před detektorem. Účinnost detekce STD byla vypočtena jako $60(12)\%$, podrobný rozbor metodiky stanovení účinnosti jsou uvedeny v kapitolách 1.3.4 a 3.2 v plném textu disertační práce. Pomocí detektoru NAITL byla naměřena amplitudová spektra v situaci, kdy ve svazku byl umístěn STD a kdy ve svazku STD nebyl. Na obrázku 10 vpravo dole je zobrazeno amplitudové spektrum, které bylo získáno odečtením parazitního příspěvku identifikovaného pomocí měděného filtru od nefiltrovaného signálu, viz kapitola 3. Z těchto dat byla určena absorpce STD jako $63(12)\%$. Naměřený 3% rozdíl absorpce STD a účinnosti STD je pravděpodobně způsoben absorpcí reflexní mylarové fólie, do které je STD zabalen.



Obrázek 10 Vlevo: Uspořádání experimentu, Vpravo: Amplitudová spektra ^{57}Co změřená pomocí STD (nahore) a konvenčního scintilačního detektoru (dole). Převzato z [31], přeloženo.

6. Práškový scintilační materiál CeBr₃

Detekce vysokoenergetického záření pomocí scintilačních detektorů má potenciální využití v mnoha různých aplikacích, například při studiu kvantové provázanosti [5,6], tzv. ghost imaging [32,33], nebo v oblasti kvantové informace [34,35]. V současné době se tato problematika studuje především v oblasti optiky, popř. UV optiky. Ovšem krok směrem k vyšším energiím (rentgenové a γ záření) přináší celou řadu zajímavých výhod. Zaprvé absorpce záření v materiálu je výrazně nižší, zadruhé v případě γ záření je spektrální čára užší, zatřetí doby života excitovaných stavů jsou delší. Aplikace vhodných detektorů může usnadnit experimenty v této oblasti. Hlavními požadavky na vlastnosti detektorů jsou vysoké časové rozlišení, vysoké energetické rozlišení a nízké pozadí pro detekci 14 keV fotonů.

Potenciálně zajímavými jsou z tohoto hlediska scintilátory lanthanových a ceriových halidů. Konkrétně pak sloučeniny LaBr₃:Ce a CeBr₃ vykazují vysokou světelnou výtěžnost [36], krátkou dobu scintilace [37] krátký dosvit a dobré energetické rozlišení [38,39]. Obecnou nevýhodou halidových scintilátorů je jejich hygroskopicitu. Příprava scintilátoru z práškového materiálu

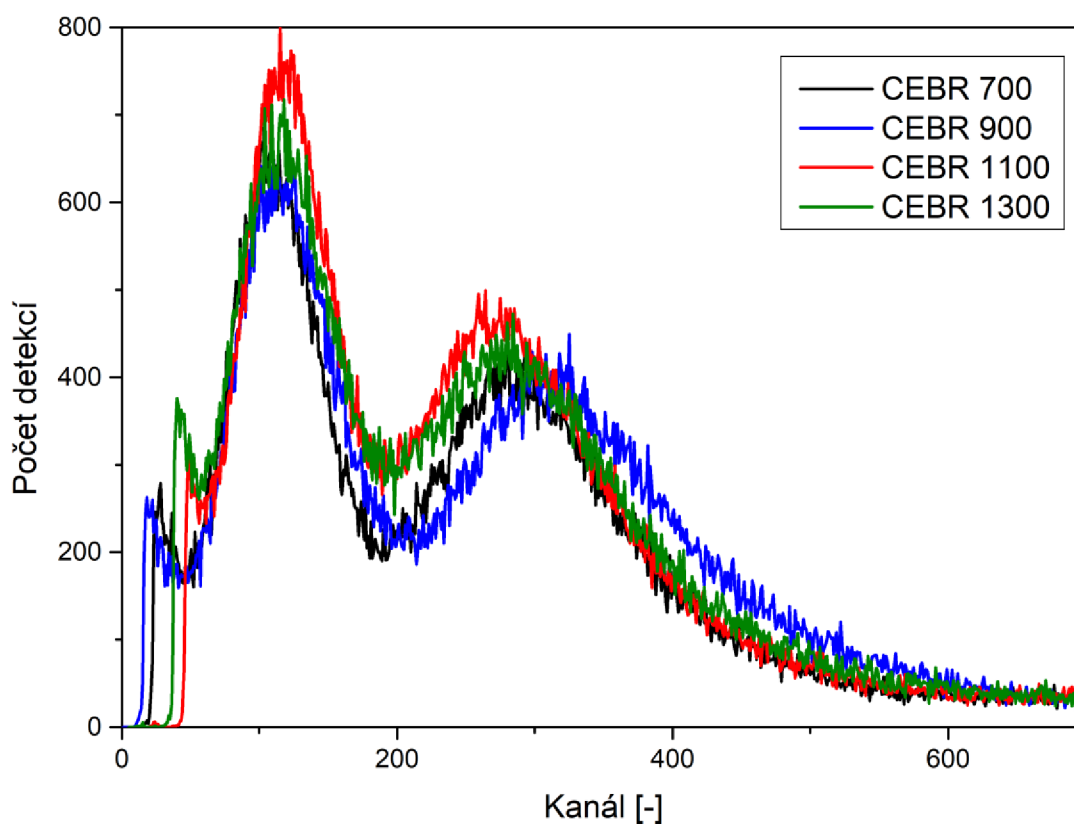
Jako výchozí materiál pro výrobu byl použit prášek CeBr₃ [40], dále označovaný CEBR. Velikost zrn prášku se pohybovala v rozmezí 50-700 μm . Při přípravě scintilátorů CEBR byly využity zkušenosti s práškovými scintilátory YAP:Ce, viz kapitola 4. Protože se jedná o hygroskopický materiál, který při styku s vzdušnou vlhkostí degraduje, veškerá experimentální práce probíhala v rukavicovém boxu s inertní dusíkovou atmosférou ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 20 \text{ ppm}$). Připraveny byly scintilátory s názvem CEBR700, CEBR900, CEBR1100, CEBR1300. Způsob přípravy je rozveden v plném textu disertační práce.

Na obrázku 11 je zobrazeno porovnání amplitudových spekter získaných scintilátorů CEBR. Můžeme vidět, že energetická rozlišovací schopnost s narůstající tloušťkou vrstvy zásadně neklesá. Světelný zisk scintilátorů s rostoucí tloušťkou klesá, to v amplitudovém spektru není zřetelné, protože světelný zisk je kompenzován nastavením vyššího napětí na fotonásobiči. Vysoké napětí na fotonásobiči bylo pro každý scintilátor nastaveno tak, aby se pík odpovídající energiím $<6,8> \text{keV}$ v amplitudovém spektru nacházel přibližně ve stejném intervalu kanálů. Pro názornost byla osa X jednotlivých spekter mírně posunuta tak, aby se píky odpovídající $<6,8> \text{keV}$ překrývaly. S rostoucí tloušťkou také roste účinnost detekce až do bodu, kdy se účinnost detekce blíží 90 % a další zvyšování tloušťky již účinnost nezvyšuje,

viz tabulka 3. Jako ideální kompromis mezi účinností a světelným ziskem scintilátoru se ukazuje být scintilátor CEBR 900.

Tabulka 3: Účinnost detekce pro různé tloušťky scintilátoru CEBR

| Scintilátor | Účinnost detekce [%] |
|-------------|----------------------|
| CEBR 700 | 0.73(12) |
| CEBR 900 | 0.83(12) |
| CEBR 1100 | 0.88(12) |
| CEBR 1300 | 0.89(12) |

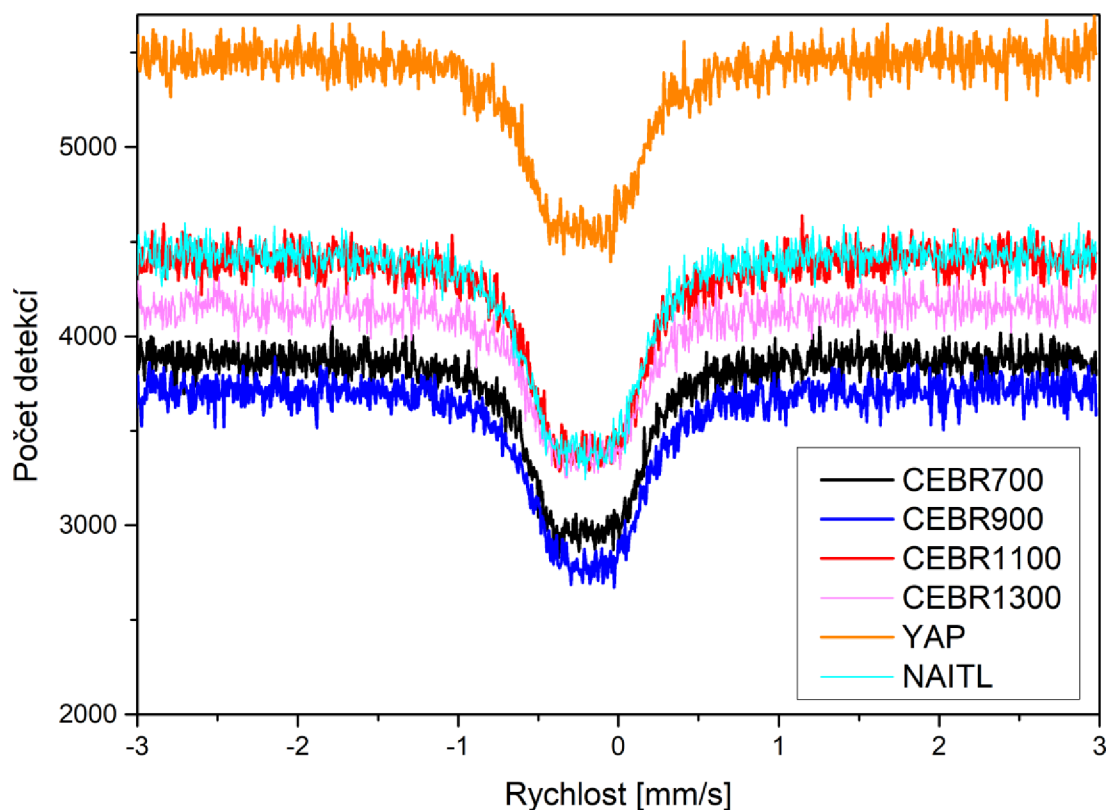


Obrázek 11: Amplitudová spektra scintilátorů CEBR 700 až CEBR 1300. Pro přehlednost je osa X jednotlivých spekter posunuta tak, aby se píky odpovídající energiím $<6,8>$ keV překrývaly.

6.1. Aplikace scintilátorů CEBR v Mössbauerově spektroskopii

Pro posouzení vhodnosti použití CEBR scintilátorů k detekci γ záření v Mössbauerově spektroskopii je vhodné porovnání poměru SNR v MS-spektru. Z důvodu úspory času při měření spekter byly scintilátory porovnávány při měření vzorku s obohaceným ^{57}Fe . Jedná se

o slitinu FeAl, MS-spektrum tvoří dublet s malým kvadrupolovým štěpením [41], viz obrázek 12.



Obrázek 12: Mössbauerovská spektra vzorku FeAl měřená scintilátory CEBR700, CEBR900, CEBR1100, CEBR1300, NAITL a YAP.

Za stejných podmínek byly proměřeny výše zmiňované scintilátory, tedy NAITL, YAP, CEBR700, CEBR900, CEBR1100 a CEBR1300. Porovnání SNR je shrnuto v tabulce 4. Z tabulky plyne, že nejlepší výsledek vykazuje scintilátor NAITL srovnatelný výsledek byl dosažen se scintilátorem CEBR1100. Zásadní nevýhodou scintilátoru NAITL je delší doba trvání scintilace, proto je vhodné tento scintilátor používat pouze se zářičem nižší aktivity, popřípadě navýšit vzdálenost mezi zářičem a detektorem. V případě použití zářiče o vyšší aktivitě je SNR scintilátoru YAP oproti scintilátoru NAITL přibližně 8 krát vyšší [42,43].

Tabulka 4: Porovnání SNR při použití různých scintilátorů

| Scintilátor | SNR | SNR/SNR _{NaITl} | Efekt měření [%] |
|-------------|-------|--------------------------|------------------|
| NAITL | 16.07 | 1.00 | 24.13 |
| CEBR700 | 15.32 | 0.95 | 24.58 |
| CEBR900 | 15.57 | 0.97 | 23.06 |
| CEBR1100 | 15.85 | 0.99 | 23.86 |
| CEBR1300 | 12.75 | 0.79 | 19.77 |
| YAP | 12.64 | 0.79 | 17.09 |

6.2. Ochrana scintilátoru CEBR proti vzdušné vlhkosti

Jak již bylo zmíněno, velkou nevýhodou halidových scintilátorů je jejich hygroskopicitata. Pro detekci nízkoenergetických fotonů se tato nevýhoda projevuje o to víc, že materiál, který chrání scintilátor proti přístupu vlhkosti zároveň výrazně absorbuje samotné γ záření. V principu lze scintilátor chránit před vzdušnou vlhkostí dvěma způsoby. Prvním způsobem je zapouzdření scintilačního materiálu. Druhým způsobem, jak ochránit scintilátor před degradací, je pomocí ochranné atmosféry, která jej trvale obklopuje.

Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie se ukazuje být scintilační materiál CeBr_3 perspektivním materiálem. V porovnání s běžně využívanými scintilačními materiály YAP a NAITL vykazuje podobně dobré energetické rozlišení a světelnou výtěžnost jako NAITL, a zároveň kratší dobu trvání scintilace než YAP. Zásadní nevýhodou scintilačního materiálu CeBr_3 je ovšem jeho extrémní hygroskopicitata. Tento problém se podařilo částečně zmírnit použitím inertním plynem proplachovaného detektoru, nicméně ani v tomto případě nebylo možné používat scintilační detektor trvale. Provozování scintilačního detektoru je nicméně možné v rukavicovém boxu naplněném inertním plynem, kde ani po třech letech provozu v Mössbauerově spektrometru nevykazuje zásadní změny scintilačních vlastností.

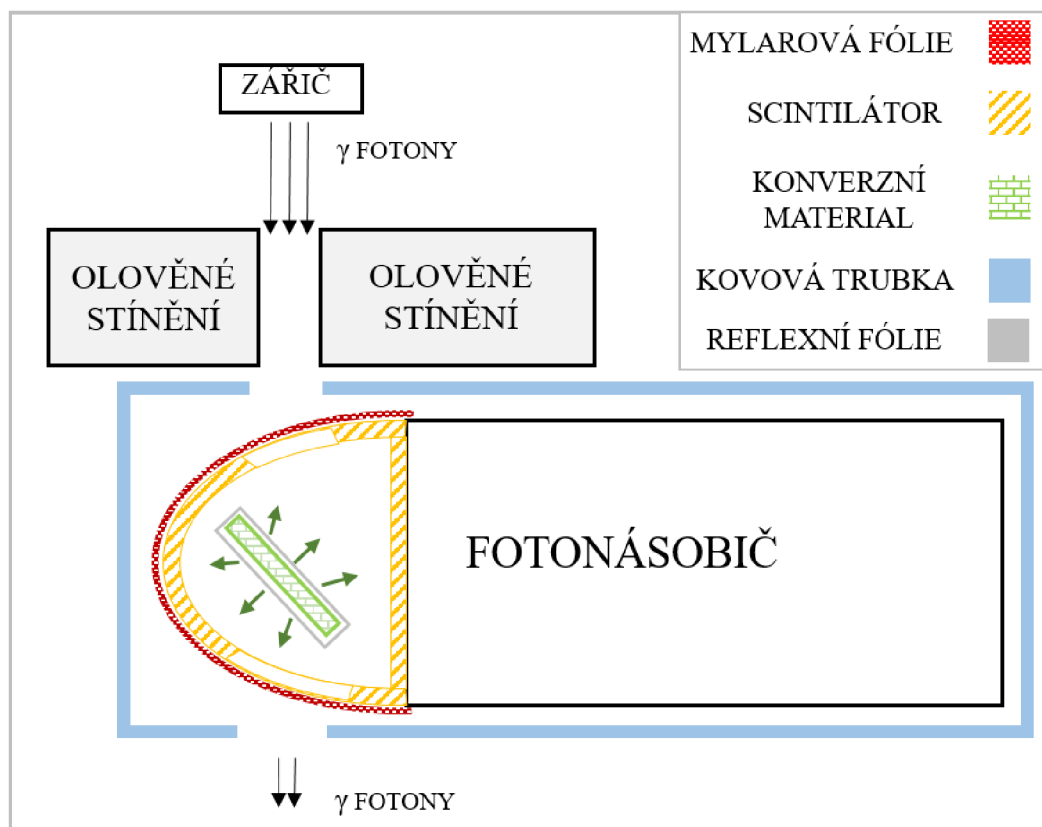
Z hlediska kvantové γ optiky je CeBr_3 zajímavým scintilačním materiálem pro velmi krátkou dobu trvání scintilace a velmi strmou náběžnou hranu scintilačního pulzu v čase. To může být užitečné v případě koincidenčních měření, nebo při měření se semi-transparentním detektorem ve složitějších aparaturách, viz kapitola 5.

7. Semi-transparentní rezonanční detektor

Rezonanční detektor zajišťuje selektivní detekci bezodrazových fotonů, viz kapitola 1.4, ovšem neumožňuje částečný průchod fotonů rezonančním detektorem. Z hlediska Mössbauerovy spektroskopie není důležité ani žádoucí nechat část svazku detektorem procházet. Ovšem v oblasti jaderné kvantové γ optiky představuje rezonanční detekce bezodrazových fotonů možnost, jak charakterizovat bezodrazové rezonanční fotony v energetické doméně s energetickým rozlišením v řádu neV. V této oblasti je ovšem velmi důležité, aby bylo možné nejen záření charakterizovat či s ním manipulovat, ale také jej částečně nechat procházet skrz detektor dále, kde bude toto záření možné dále využívat.

Vývoj v oblasti práškových scintilátorů YAP:Ce umožnil nová konstrukční řešení v oblasti detekce konverzních fotonů, viz kapitoly 4. a 5. S využitím vhodných vlastností práškových scintilátorů byl navržen a zkonstruován semi-transparentní rezonanční detektor (SRD). Tedy detektor, ve kterém je část rezonančních fotonů detekována a část rezonančních fotonů prochází tímto detektorem dále.

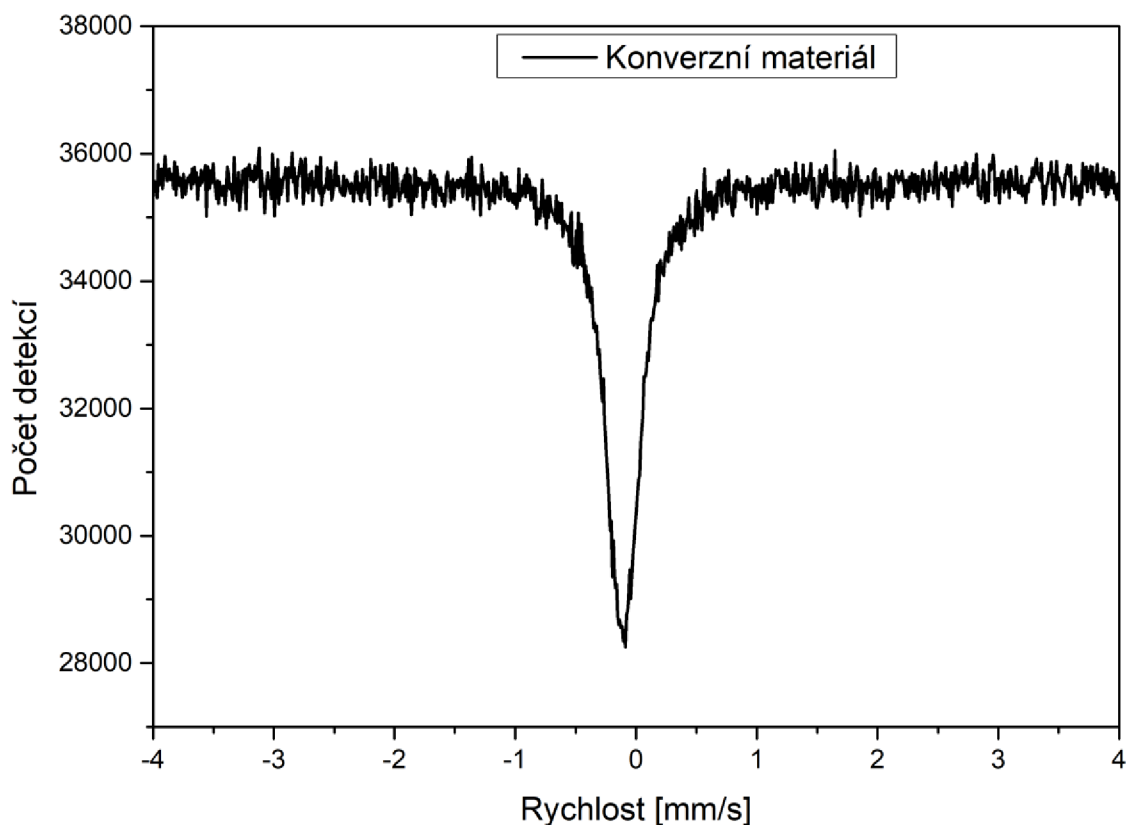
Schéma SRD je na obrázku 13, detailní popsání konstrukce je uvedeno v plném textu práce.



Obrázek 13: Konstrukce semi-transparentního rezonančního detektoru (SRD). Převzato z [31], upraveno.

7.1. Charakterizace semi-transparentního rezonančního detektoru

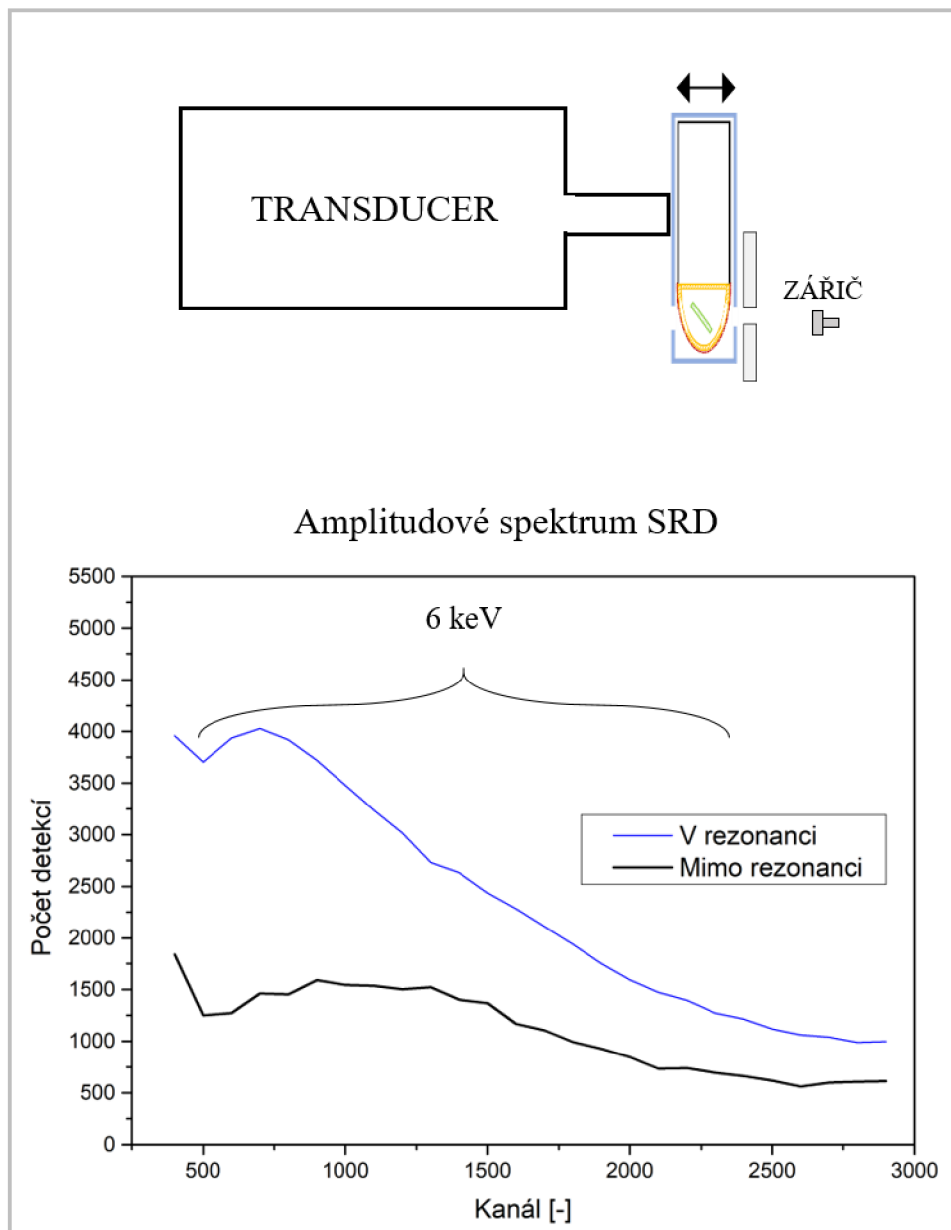
Jako konverzní materiál semi-transparentního rezonančního detektoru byla použita tenká vrstva $K_2MgFe(CN)_6$, s vysokým stupněm obohacení železa ^{57}Fe . MS-spektrum je vykresleno na obrázku 14, šířka spektrální čáry byla určena jako 0,31 mm/s.



Obrázek 14: Transmisní Mössbauerovské spektrum tenké folie $K_2MgFe(CN)_6$, použité jako konverzní materiál SRD. Převzato z [31], upraveno.

Protože scintilační materiál je v detektoru umístěn za olověným stíněním, není možné detektor charakterizovat měřením amplitudového spektra zářiče ^{57}Co , jako v předešlých kapitolách. Jednou z možností, jak detektor SRD charakterizovat, je porovnáním množství signálu detektoru v situaci, kdy zářič je v rezonanci s konverzním materiálem a v situaci, kdy konverzní materiál a zářič v rezonanci nejsou. K rezonanci, resp. k rezonanční absorpci, dochází v případě překryvu emisní čáry zářiče a absorpční čáry konverzního materiálu umístěného v detektoru. Na obrázku 15 nahoře je znázorněno schematické uspořádání experimentu pro charakterizaci SRD, na obrázku 15 dole je znázorněn signál z detektoru v rezonanci a mimo rezonanci. Z grafu lze vidět, že v rezonanci dochází k detekci konverzních rentgenových fotonů o energii 6,5 keV, zatímco mimo rezonanci k detekci těchto

fotonů nedochází. Znázorněný graf je tedy určitá alternativa mnohokanálové analýzy a filtrování signálu pomocí hliníkového nebo měďného filtru.



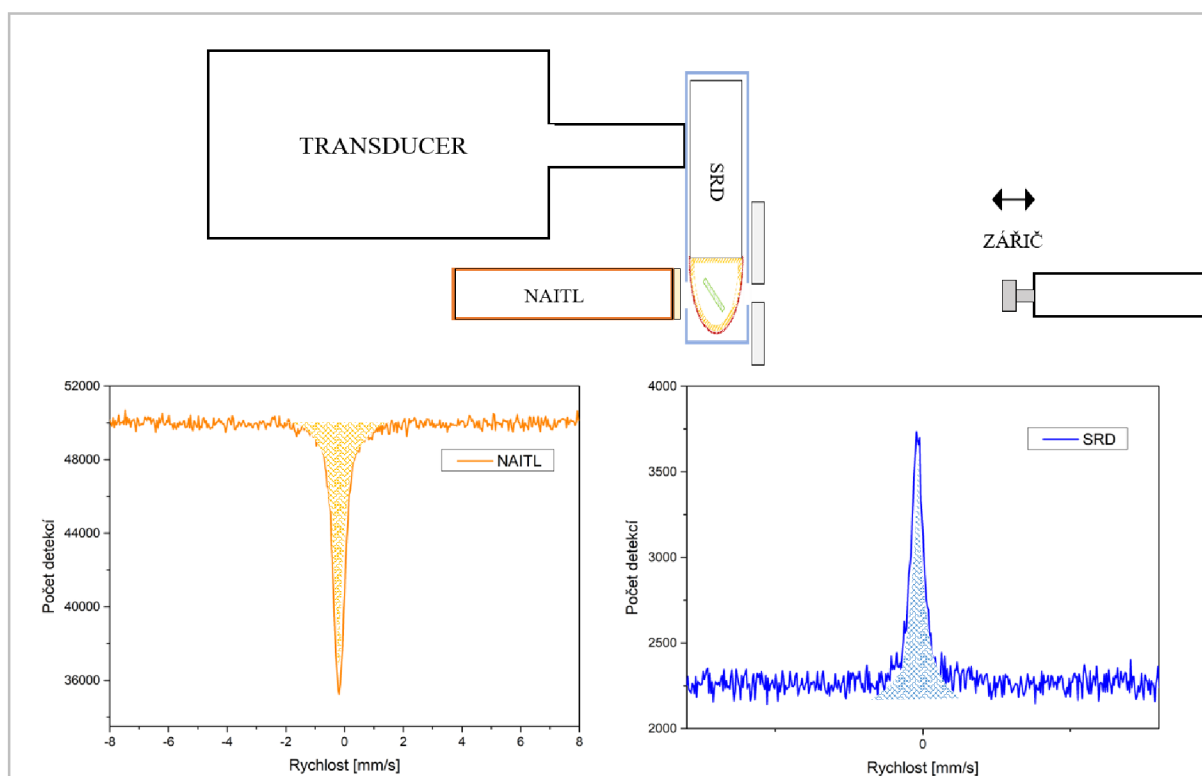
Obrázek 15 Nahoře: Uspořádání experimentu pro charakterizaci SRD, Dole: signál z detektoru v rezonanci a mimo rezonanci. Převzato z [31], přeloženo.

7.2. Transparency SRD a měření MS-spekter

Důležitou vlastností SRD je jeho částečná transparentnost, kdy část záření ve svazku je detekována a část svazku detektorem prochází. Transparentnost detektoru v rezonanci a mimo rezonanci se výrazně liší. Mimo rezonanci záření o energii 14 keV absorbováno pouze

elektronově, absorpce byla určena jako 11(5) %. Pokud je detektor v rezonanci, dochází mimo elektronovou absorpci navíc také k jaderné absorpci. V tom případě byla naměřena absorpce rezonančních fotonů o energii 14 keV 77(5) %.

Účinnost konverzní detekce detektoru SRD byla určena pomocí následujícího experimentu. Mezi zářič, upevněný na transduceru, a scintilační detektor se scintilátorem NAITL byl vložen detektor SRD, viz obrázek 16 nahoře. Bylo změřeno MS-spektrum konverzního materiálu $K_2MgFe(CN)_6$, který je součástí detektoru SRD. Na obrázku 16 dole jsou znázorněna naměřená spektra, modrou barvou je znázorněno spektrum obdržené detektorem SRD, oranžově je znázorněno spektrum detektorem NAITL.



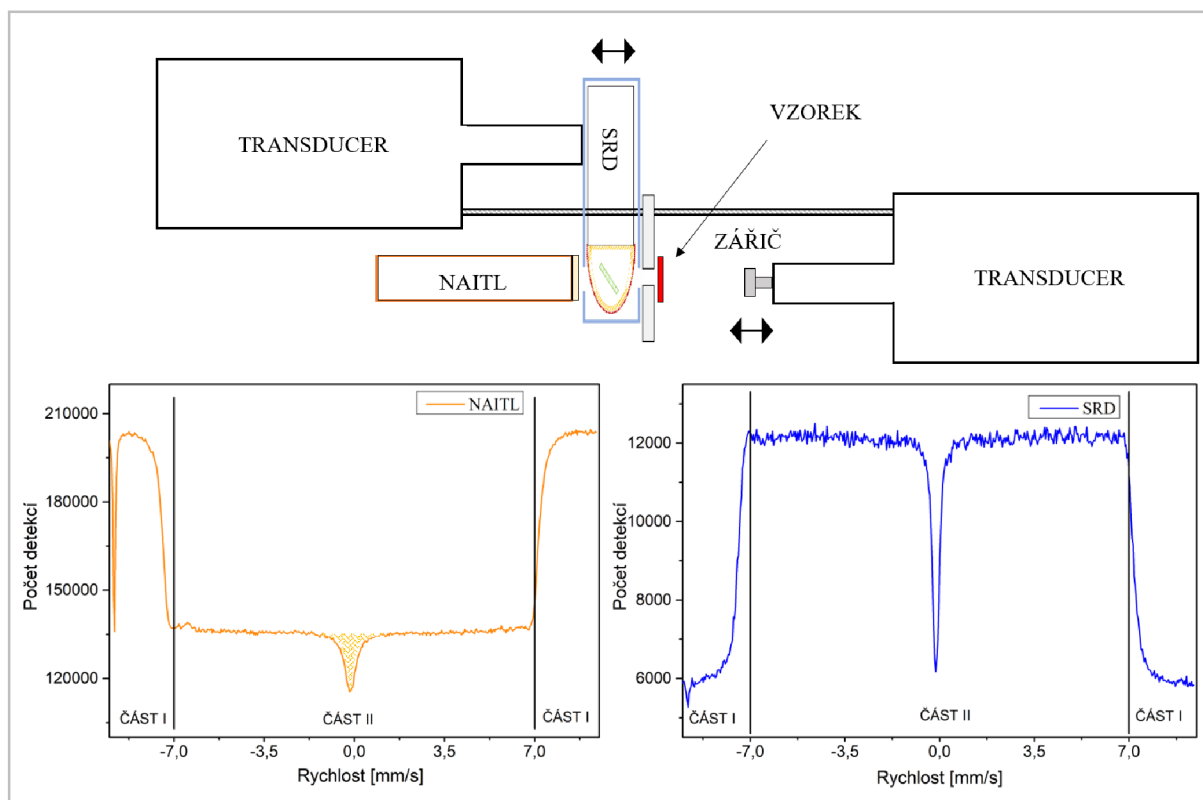
Obrázek 16 Nahoře: Uspořádání při měření Mössbauerovských spekter pomocí detektoru NAITL a SRD, Dole: Naměřená Mössbauerovská spektra. Převzato z [31], přeloženo.

Šířka spektrální čáry byla určena jako 0,42 mm/s v případě detektoru SRD a 0,43 mm/s v případě detektoru NAITL. Implementací konverzního materiálu do SRD došlo ke zvětšení šířky čáry z 0,31 mm/s na 0,42 mm/s, což bylo způsobeno větší efektivní tloušťkou vzorku a způsobem uchycení konverzního materiálu v detektoru, kdy se ve spektru více projevují parazitní vibrace. V průběhu čítání spektra bylo v detektoru SRD detekováno $18,0(9) \cdot 10^3$ rezonančních fotonů (na obrázku 16 modře zvýrazněná plocha pod křivkou), zatímco v detektoru NAITL byl detekován úbytek $21,7(1) \cdot 10^4$ rezonančních fotonů (oranžově

zvýrazněná plocha na obrázku 16), zapříčiněný absorpcí rezonančních fotonů konverzním materiálem. Tedy, účinnost detekce rezonančních fotonů detektorem SRD je 8(7) %. Tato detekční účinnost je ovlivněna především samoabsorpcí konverzních fotonů v konverzním materiálu. Dále také geometrickými parametry vstupního a výstupního okénka, ve kterých není umístěn scintilační materiál.

7.3. Rezonanční transmisní Mössbauerova spektroskopie

Konstrukce detektoru SRD umožňuje jeho využití v rezonanční Mössbauerově spektroskopii při zachování částečné transparentnosti. Na obrázku 17 nahoře je schéma experimentálního upořádání spektrometru s detektorem SRD. Způsob měření spektra je popsán v kapitole 1.5.2. v plném textu disertační práce. Při měření s rezonančním detektorem je velmi důležité eliminovat vibrace a zajistit relativní pohyby jednotlivých elementů co nejpřesněji. Vibrace, které mohou být zanedbány v případě transmisní Mössbauerovy spektroskopie, mají v případě rezonanční Mössbauerovy spektroskopie zásadní vliv na výsledek měření (především na oscilace v pozadí spektra). Svou konstrukcí klade detektor SRD podstatně vyšší nároky na pohybové zařízení. Aby bylo možné provozovat detektor jako průchozí, musí být citlivá část detektoru mimo osu pohybového zařízení, viz obrázek 17. Přirozeně tak dochází k snadnějšímu šíření vibrací, které vnášejí nepřesnost do Dopplerovské modulace rychlostí. Proto je velmi důležité pevné a robustní uchycení k pohybovému zařízení.



Obrázek 17: Nahoře: Schéma experimentálního uspořádání rezonančního transparentního Mössbauerova spektrometru, Dole: Rezonanční Mössbauerovská spektra při frekvenci 4 Hz. Převzato z [31], přeloženo.

Na obrázku 17 dole jsou zobrazena naměřená rezonanční MS-spektra při periodě pohybu 4 Hz. Modrou barvou je znázorněno spektrum vzorku $K_2MgFe(CN)_6$ získané pomocí detektoru SRD, šířka čáry byla vyhodnocena jako 0,28 mm/s. Oranžovou barvou je znázorněno spektrum naměřené pomocí detektoru NAITL, kde byla šířka čáry určena jako 0,52 mm/s. Větší šířka čáry v případě detektoru NAITL je ve shodě s teoretickými výpočty systému se dvěma absorbátory [44]. Detailní rozbor této problematiky je ovšem mimo rozsah této práce. Z uvedených výsledků je zřejmé, že SRD je možné také použít jako rezonanční detektor v rezonanční Mössbauerově spektroskopii a může sloužit k určení Lamb-Mössbauerova faktoru. Dále může SRD sloužit v jaderné kvantové optice jako prvek, který manipuluje se zářením a současně detekuje. To může být v budoucnosti využito například k ověřování Bellovy nerovnosti.

Závěr

Tato práce se věnuje aplikaci práškových scintilátorů v Mössbauerově spektroskopii. V práci byly představeny dva způsoby přípravy práškového scintilátoru YAP:Ce. Prvním bylo vytvoření tenké vrstvy práškového scintilátoru pomocí transparentní pásky. Tento způsob přípravy je vhodný pro výrobu flexibilních scintilátorů různých tvarů optimalizovaných pro detekci konverzních fotonů o energii 6,5 keV. Druhým způsobem přípravy scintilátorů bylo zalití vrstvy práškového scintilátoru epoxidovou pryskyřicí, což je vhodné pro přípravu tlustších scintilátorů, určených pro detekci fotonů o energii 14 keV. Vyrobené scintilátory byly charakterizovány z hlediska energetického rozlišení, detekční účinnosti a poměru signálu k šumu v MS-spektru a následně porovnány s monokrystalickým scintilátorem YAP:Ce. Uvedenými způsoby přípravy lze vyrobit scintilátor vhodný pro detekci konverzních fotonů, který nemá v případě monokrystalického YAP:Ce vhodnou alternativu, a také lze vyrobit scintilátor pro detekci 14 keV, který dosahuje srovnatelných hodnot poměru signálu k šumu v MS-spektru jako v případě měření s monokrystalem YAP:Ce. Nevýhodou využití epoxidové pryskyřice může být její nedostatečná ochrana proti UV záření, což může vést při dlouhotrvající zátěži k její degradaci a tím k celkové degradaci scintilátoru.

Vývoj v oblasti přípravy práškových scintilátorů YAP:Ce umožnil nová konstrukční řešení v oblasti detekce konverzních fotonů. S využitím vhodných vlastností práškových scintilátorů byl navrhnout a zkonstruován semi-transparentní detektor (STD). Tento detektor umožňuje charakterizaci svazku v časové doméně, přičemž část svazku detektorem prochází k dalším částem experimentální aparatury, díky čemuž by mělo být možné studovat kvantovou povahu záření, například kvantové provázání.

Vlastnosti práškových scintilátorů byly využity také při vývoji semi-transparentního rezonančního detektoru (SRD), což je detektor využívající Mössbauerova jevu k charakterizaci bezodrazových rezonančních fotonů s energetickým rozlišením v řádu neV. Detektory STD a SRD společně tvoří vhodný nástroj pro charakterizaci svazku záření v časové a energetické doméně, přičemž oba tyto detektory umožňují, aby část záření procházela k dalším částem experimentální aparatury. To je v oblasti jaderné kvantové optiky velmi důležité, neboť je výhodné nejen záření charakterizovat či s ním manipulovat, ale také charakterizovat a manipulovat současně.

V práci byl také detailně zkoumán práškový scintilační materiál CeBr_3 . Tento scintilační materiál má vysokou světelnou výtěžnost a velmi krátkou dobu trvání scintilace, což jsou parametry vhodné jak pro měření v rámci Mössbauerovy spektroskopie, tak pro detektory v oblasti jaderné kvantové γ optiky. Byla zjištěna optimální tloušťka scintilátoru na základě výsledků měření SNR v Mössbauerovském spektru. Bylo provedeno detailní srovnání scintilačních vlastností scintilátorů CeBr_3 , NaI:Tl a YAP:Ce . Zásadní nevýhodou scintilačního materiálu CeBr_3 je jeho vysoká hygroskopicitá, která výrazně limituje jeho aplikační potenciál.

Seznam použité literatury

- [1] M. Mašláň, "Mössbauerova spektroskopie", *kniha*, Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 1992.
- [2] R. Kumar Puri, "Recoil-free fraction and maximum resonance cross section of ^{119m}Sn in a Mössbauer BaSnO_3 source employing a Si(Li) detector", *Nucl. Instruments Methods*. 117 (1974) 381–383.
- [3] C.A. McCammon, "A Mössbauer milliprobe: Practical considerations", *Hyperfine Interact.* 92 (1994) 1235–1239.
- [4] V. Procházka, P. Novák, A. Stejskal, M. Dudka, V. Vrba, "Lamb-Mössbauer factor determination by resonant Mössbauer spectrometer", *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 442 (2022) 128195.
- [5] Y. Guo, "Introduction to quantum entanglement", *AIP Conf. Proc.* 2066 (2019).
- [6] G.B. Furman, V.M. Meerovich, V.L. Sokolovsky, "Entanglement in nuclear quadrupole resonance", *Hyperfine Interact.* 198 (2010) 153–159.
- [7] A.A. Zadernovsky, "Two-quantum stimulated emission of gamma radiation", *Laser Phys.* 19 (2009) 739–744.
- [8] O. Kocharovskaya, R. Kolesov, Y. Rostovtsev, "Coherent Optical Control of Mössbauer Spectra", *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3593–3596.
- [9] D.A. Sarychev, N.M. Novikovskiy, V.V. Stashenko, V.V. Kitaev, D.N. Sivokon, A.A. Spivakov, "Characteristics Optimization of the Resonant Detector for Mössbauer Spectroscopy Using Resonance ^{57}Fe ", *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 64 (2017) 2729–2732.
- [10] Y. Maltsev, H. Mehner, M. Menzel, B. Rogozev, P. "recision in Mössbauer Spectroscopy", *Hyperfine Interact.* 139 (2002) 679–684.
- [11] A.K. Avenirov, S.I. Bondarevskii, V. VErerin, S.M. Irkaev, M.M. Sokolov, "Proportional resonance detector for Mössbauer studies on Sn-119", *Instruments and Experimental techniques* 23 (1980) 870–872.
- [12] R.M. Mirzababayev, Resonant detector for Mössbauer gamma-rays with ultrathin conversion plate, *Izv. Vyss. Uch. Zaved. Fiz.* 33 (1990) 121–123.
- [13] I.G. Mandjukov, B. V Mandjukova, V.G. Jelev, N. V Markova, "A simple experimental technique for very small Mössbauer line shifts using resonance detectors", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* 213 (1983) 477–481.
- [14] J. Odeurs, G.R. Hoy, C. L'abbé, R.N. Shakhmuratov, R. Coussement, "Quantum-mechanical theory of enhanced resolution in Mössbauer spectroscopy using a resonant detector", *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 6148–6157.
- [15] D.S. McGregor, "Materials for Gamma-Ray Spectrometers: Inorganic Scintillators", *Annu. Rev. Mater. Res.* 48, 2018: pp. 245–277.
- [16] S. Baccaro, K. Blažek, F. de Notaristefani, P. Malý, J.A. Mareš, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, "Scintillation properties of YAP:Ce ", *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A.* 361 (1995) 209–215.
- [17] V.G. Baryshevsky, M. V. Korzhik, B.I. Minkov, S.A. Smirnova, A.A. Fyodorov, P.

- Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, "Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped YAlO_3 single crystals", *J. Phys. Condens. Matter.* 5 (1993) 7893–7902.
- [18] J.A. Mareš, M. Nikl, N. Solovieva, C. D' Ambrosio, F. De Notaristefani, K. Blažek, P. Maly, K. Nejezchleb, P. Fabeni, G.P. Pazzi, J.T.M. De Haas, C.W.E. Van Eijk, P. Dorenbos, "Scintillation and spectroscopic properties of Ce^{3+} -doped YAlO_3 and $\text{Lu}_x(\text{RE})_{1-x}\text{AlO}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}$ and Gd^{3+}) scintillators", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 498 (2003) 312–327.
- [19] M. Moszyhski, M. Kapustab, D. Wolski, W. Klamra, B. Cederwall, "Properties of the $\text{YAP}:\text{Ce}$ scintillator", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res A*, 9002 (1998).
- [20] P. Lecoq, M. Schussler, M. Schneegans, "Progress and prospects in the development of new scintillators for future high energy physics experiments", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 315 (1992) 337–343.
- [21] M. Mashlan, D. Jančík, A. Kholmetskii, A. Mulaba, H. Pollak, "Mössbauer spectrometer with $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ scintillation crystal", *Hyperfine Interactions* 121 (1999) 769–773.
- [22] R. Procházka, J. Pechoušek, J. Frydrych, "Development of the fast scintillation detector with programmable high voltage adjustment suitable for Mössbauer spectroscopy", *AIP Conf. Proc.* 1258 (2010) 143–149.
- [23] Crytur s.r.o., " $\text{YAP}:\text{Ce}$ scintilační krystal", Dostupné online: <https://www.crytur.cz/materials/yap-ce/>.
- [24] A.A. Fyodorov, A.L. Kholmetskii, M. V Korzhik, A.R. Lopatik, M. Mashlan, O. V Misevich, "High-performance transmission Mössbauer spectroscopy with $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ scintillation detector", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 88 (1994) 462–464.
- [25] F.G.A. Quarati, P. Dorenbos, J. Van Der Biezen, A. Owens, M. Selle, L. Parthier, P. Schotanus, "Scintillation and detection characteristics of high-sensitivity CeBr_3 gamma-ray spectrometers", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 729 (2013) 596–604.
- [26] Saint-Gobain Crystals, " $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ scintillation detector", Dostupné online: <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/crystal-scintillators/lanthanum-bromide-labr3>.
- [27] L. Fiserova, J. Janda, D. Sas, "Neutron detection using conversion layers and $\text{YAP}:\text{Ce}$ and $\text{YAG}:\text{Ce}$ crystals", *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 30 (2015) 198–202.
- [28] J. Janda, M. Nemeč, "Simple measurement of actinides in urine using solid-state scintillation", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 322 (2019) 1373–1381.
- [29] J. Janda, "The comparison of scintillation properties of $\text{YAP}:\text{Ce}$, $\text{YAG}:\text{Ce}$ and $\text{ZnO}:\text{Ga}$ powders as a potential substitution of LSC cocktail", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314 (2017) 573–582.
- [30] J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, "Utilization of $\text{YAP}:\text{Ce}$ powder scintillator for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 186 (2021).
- [31] J. Kočišćák, P. Novák, A. Stejskal, J. Kopp, V. Procházka, "High time and energy

- resolution semi-transparent scintillation detectors for application in γ optics and Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 206 (2023).
- [32] A.X. Zhang, Y.H. He, L.A. Wu, L.M. Chen, B.B. Wang, "Tabletop x-ray ghost imaging with ultra-low radiation", *Optica*. 5 (2018) 374.
- [33] D. Pelliccia, M.P. Olbinado, A. Rack, A.M. Kingston, G.R. Myers, D.M. Paganin, "Towards a practical implementation of X-ray ghost imaging with synchrotron light", *IUCRJ*. 5 (2018) 428–438.
- [34] J. Gunst, C.H. Keitel, A. Pálffy, "Logical operations with single X-ray photons via dynamically-controlled nuclear resonances", *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–6.
- [35] J. Gunst, A. Pálffy, "X-ray quantum-eraser setup for time-energy complementarity", *Phys. Rev. A*. 94 (2016) 1–12.
- [36] E. V.D. Van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, K.W. Krämer, H.U. Güdel, "Scintillation properties of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ crystals: Fast, efficient and high-energy-resolution scintillators", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2002: pp. 254–258.
- [37] J. Qin, C. Lai, J. Xiao, X. Lu, T. Zhu, R. Liu, B. Ye, "Characteristics and time resolutions of two CeBr_3 gamma-ray spectrometers", *Radiat. Detect. Technol. Methods*. 4 (2020) 327–336.
- [38] R. Billnert, S. Oberstedt, E. Andreotti, M. Hult, G. Marissens, A. Oberstedt, "New information on the characteristics of 1 in. \times 1 in. cerium bromide scintillation detectors", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 647 (2011) 94–99.
- [39] W.M. Higgins, A. Churilov, E. van Loef, J. Glodo, M. Squillante, K. Shah, "Crystal growth of large diameter $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ and CeBr_3 ", *J. Cryst. Growth*. 310 (2008) 2085–2089.
- [40] Sigma Aldrich, "Cerium bromide III", Dostupné online: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/563226>.
- [41] Greenwood, N.N, T.. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy". London, (1971) 669, 54.
- [42] A.L. Kholmetskii, M. Mashlan, O. V Misevich, V.A. Chudakov, A.R. Lopatik, D. Zak, "Comparison of the productivity of fast detectors for Mössbauer spectroscopy", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 124 (1997) 143–144.
- [43] A.L. Kholmetskii, M. Mashlan, K. Nomura, O. V Misevich, A.R. Lopatik, "Fast detectors for Mössbauer spectroscopy", *Czechoslov. J. Phys.* 51 (2001) 763–771.
- [44] F. Vagizov, V. Antonov, Y. V. Radeonychev, R.N. Shakhmuratov, O. Kocharovskaya, "Coherent control of the waveforms of recoilless γ 3-ray photons", *Nature*. 508 (2014) 80–83.

Přehled publikační činnosti

- [I] J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, "Utilization of YAP:Ce powder scintillator for ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 186 (2021).
- [II] J. Kočišćák, V. Procházka, P. Novák, H. Chmelíčková, „Properties of focusing polycapillary utilized in ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy“, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 192 (2022).
- [III] J. Kočišćák, P. Novák, A. Stejskal, J. Kopp, V. Procházka, "High time and energy resolution semi-transparent scintillation detectors for application in γ optics and Mössbauer spectroscopy", *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 206 (2023).