

Matériaux scintillateurs pour rayons X et γ

Bruno Viana

Summary

Scintillator materials for X and γ rays

Scintillators are used to convert high energy radiations (X, gamma, neutrons) into ultraviolet or visible light which can be easily detected. Some applications, such as medical imaging and high energy physics are presented. The scintillator materials are described with their applications ranges and main properties. Finally, storage phosphors are shortly discussed.

Mots-clés

Scintillateurs inorganiques, matériaux luminescents.

Key-words

Inorganic scintillators, luminescent materials.

En 1895, Röntgen découvre les rayons X grâce à la fluorescence visible de $K_2Pt(CN)_4$ déposé sur une plaque de verre. C'est le début de l'utilisation, toujours en expansion, des matériaux dits scintillateurs (du latin *scintilla* : étincelle). Un matériau scintillateur est capable de convertir l'énergie des radiations ionisantes en lumière visible ou proche UV. Dans la plupart des cas, ces radiations sont des rayons X ou γ dont les énergies vont de quelques keV à plusieurs MeV, ou encore des particules α ou β . La lumière émise par le matériau scintillateur est mesurée grâce à un photomultiplicateur ou des photodiodes à avalanche qui convertissent l'émission visible en signal électrique.

Les matériaux scintillateurs utilisés pour la détection de neutrons ou de particules faiblement pénétrantes (particules α et particules β – électron de faible énergie) ne seront pas présentés dans cet article. Indiquons cependant que les

neutrons sont détectés par leur interaction avec le noyau de certains éléments. Dans 6Li (Eu) par exemple, les neutrons interagissent avec le noyau de 6Li pour produire un atome de tritium et une particule α . Celle-ci peut être détectée à l'aide d'écrans revêtus d'un luminophore pulvérulent (ZnS(Ag), ZnCdS(Ag) ou $Gd_2O_2S(Tb)$). Pour les particules β , il est possible d'utiliser des polymères scintillateurs ou encore des matériaux ayant un faible pouvoir d'arrêt (par exemple $CaF_2(Eu)$).

Cet article est consacré aux scintillateurs pour la détection des rayonnements de moyenne énergie. La première partie donne une idée de la très grande variété d'applications des matériaux scintillateurs (*tableau I*) tandis que les phénomènes mis en jeu sont très succinctement présentés dans la deuxième partie (*tableau II*). Les luminophores d'acquisition sont présentés en *encadré*.

Tableau I - Spécificités de quelques applications nécessitant l'utilisation de matériaux scintillateurs : énergie (E), densité (ρ), numéro atomique effectif (moyen) (Z_{eff}) tenant compte de la stœchiométrie du composé, longueur d'onde d'émission (λ) et temps de vie (τ) souhaité.

Applications	E (MeV)	ρ (g/cm ³)	Z_{eff}	Rendement lumineux (photons/Mev)	λ (nm)	τ (ns)
Calorimètres						
Physique hautes énergies	$\cong 10^5$	>7	>70	>200	>450	<20
Énergies intermédiaires	10-10 ³	>3,5		>2000	>300	<100
Astrophysique	variable	>4	>50	>20000	>450	<30
Tomographie à émission de positrons (TEP)	0,511	>6,5	>50	>8000 (photomult.) >20000 (photodiodes)	>300 >450	<500 <<500
Caméra- γ	0,1-0,2	>4	>50	>20000	>300	<200
Temps de vie de positrons	$\geq 0,511$	>5	>55	$\cong 10000$	>180	<1
Synchrotron	0,01-0,1	>4	>50	>20000	>450	variable
Industriels	$\cong 0,1$ $\cong 10$	>4 >7	>50 >60	>20000 >8000	>300 >300	<250
Tomographie rayons X	<0,15	>4	>50	>15000	>450	<100000

Tableau II - Principaux matériaux scintillateurs utilisés pour la détection de rayonnements γ .

Matériau scintillateur	Mécanisme de luminescence	Densité (g/cm ³)	Z _{eff}	Rendement lumineux (ph/MeV)	λ (nm)	τ (ns)	Avantages	Inconvénients
CsF BaF ₂	« cross-luminescence »	4,64 4,88	53,2 52,7	1900 1430 (9500)	390 200 (300)	2-4 0,8 (630)	temps de réponse court temps de réponse court	hygroscopique faible densité (temps réponse long, exciton autopiégé = afterglow)
CeF ₃ LuAlO ₃ :Ce Lu ₂ SiO ₅ :Ce Gd ₂ SiO ₅ :Ce	transition 4f-5d	6,16 8,34 7,40 6,71	53,3 59,4 66,4 59,4	4500 11400 27000 10000	330 365 420 430	30 17 40 56 (600)	résistance à l'irradiation bonne réponse initiale fort rend ^t lum. + τ court résistance à l'irradiation	faible rend ^t lumineux problème d'élaboration problème d'élaboration matériau cassant
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ NaI:TI CsI:TI	s ²	7,13 3,67 4,51	75,2 50,8 54	8200 43000 65900	505 415 560	300 230 1000	Z _{eff} fort rend ^t lum. fort rend ^t lum.	faible rend ^t lumineux hygros. + rép. non linéaire temps de réponse long
CsI:Na PbWO ₄ CdWO ₄	exciton lié à Na ⁺ transfert de charge (d ⁰)	4,51 8,28 7,9	54 75,6 64,2	43000 100 19700	420 475 495	630 10 2-10x10 ³	fort rend ^t lum. forte densité + Z _{eff} fort rend ^t lum + Z _{eff}	temps de réponse long faible rendement lumineux temps de réponse long

Applications des matériaux scintillateurs

Les utilisations des matériaux scintillateurs sont très variées. Citons par exemple, par ordre d'énergie décroissante, les expériences de physique des hautes énergies, les diagnostics médicaux, la sécurité dans les aéroports... Nous présentons ci-dessous deux applications :

- La tomographie à émission de positrons (TEP) est une technique d'imagerie médicale nucléaire dont l'intérêt est unanimement reconnu dans le monde médical. Un certain nombre de pays comme les États-Unis et le Japon ont intégré le remboursement de cet examen dans leur système de santé. Ceci a fortement dynamisé le marché des TEP, qui devrait connaître une croissance annuelle moyenne de 35 % jusqu'en 2005. En France, seulement cinq TEP sont disponibles à ce jour contre 80 en Allemagne. Dans chaque instrument, le nombre de cristaux scintillateurs est considérable et avoisine les 10 000 cm³. Dans cette technique, un composé chimique contenant le traceur radioactif émetteur de positrons est injecté au patient. Chaque positron se recombinant avec un électron conduit à l'émission colinéaire et de sens opposé de deux photons de 511 keV qui permettent de localiser le point de recombinaison. L'image d'un organe spécifique peut ainsi être réalisée. Pour minimiser les doses radioactives, il faut disposer d'un détecteur scintillateur ayant une émission intense sous rayonnement γ de 511 keV et un temps de réponse court.
- Le deuxième exemple concerne les matériaux scintillateurs utilisés pour le « large hadron collider » (LHC) du CERN. Ce grand instrument devrait permettre, à l'horizon de 2005, d'étudier les mécanismes de brisure de symétries, qui sont supposés être à l'origine de la masse des particules (détection du boson de Higgs). Dans cette application, les énergies des électrons créés lors de collisions de protons peuvent atteindre 100 GeV. Pour détecter de telles énergies, les quantités de matériaux scintillateurs nécessaires sont considérables (citons les 11 tonnes de Bi₄Ge₃O₁₂ précédemment utilisées pour la réalisation du détecteur L3 du CERN). Ces matériaux scintillateurs doivent posséder un très fort pouvoir absorbant et une très grande résistance aux radiations.

Quelques informations concernant les caractéristiques requises selon les différentes applications des scintillateurs (par ordre d'énergie décroissante) sont rassemblées dans le *tableau I*. La plupart se situent dans la gamme 100 keV-1 MeV mais, bien que cette gamme d'énergie soit assez étroite, les besoins diffèrent. Ainsi, par exemple pour la tomographie de rayons X, le temps d'acquisition peut-il être relativement long (la fluorescence retardée doit cependant être inférieure à 10⁻⁴ après quelques ms), tandis que pour d'autres applications (temps de vie des positrons par exemple), celui-ci ne doit pas excéder 1 ns. Par ailleurs, les possibilités actuelles des scintillateurs sont insuffisantes pour certaines expériences. Citons la « traque » des neutrinos utilisant des scintillateurs à base d'ytterbium ($\nu_e + {}^{176}\text{Yb} \rightarrow {}^{176}\text{Lu}^* + e^- \rightarrow {}^{176}\text{Lu} + \gamma$, avec $E_\gamma = 72$ keV), non réalisée à ce jour par manque de matériau scintillateur adéquat.

Caractéristiques générales des matériaux scintillateurs

Le *tableau II* présente les principaux matériaux scintillateurs utilisés. Chaque scintillateur a un domaine d'application spécifique, mais l'ensemble peut se classer en deux grandes familles :

- ceux qui possèdent un temps de vie très court (entre 1 et 30 ns) mais des rendements lumineux relativement faibles, de l'ordre de 2 000 photons/MeV : BaF₂, CsF, CeF₃ et CsI ;
- ceux présentant des rendements lumineux forts (> 4.10⁴ photons/MeV) et des temps de déclin relativement longs (> 200 ns) : NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na).

Entre ces deux familles, les matériaux dopés Ce³⁺, comme Gd₂SiO₅:Ce³⁺ et Lu₂SiO₅:Ce³⁺ par exemple, représentent un compromis avec des temps de vie de l'ordre de 40 ns et des rendements lumineux compris entre 10 000 et 25 000 photons/MeV.

Les mécanismes d'émission sont très divers et induisent de très fortes disparités sur les valeurs des temps de vie, du rendement lumineux et de son évolution en fonction de la température. Les principaux processus sont les suivants (*tableau II*) :

- La **luminescence croisée** (« cross luminescence ») – pour BaF₂ par exemple – qui présente un temps de vie très faible

(< ns), mais qui s'accompagne souvent d'une composante longue liée à la présence d'excitons piégés.

- Les ions à configuration ns^2 – par exemple $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{NaI}:\text{TI}^+$ et $\text{CsI}:\text{TI}^+$ – qui possèdent des temps de vie relativement longs.

- Les mécanismes de **transfert de charge** entre les niveaux d'énergie d'un complexe tel que WO_4^{2-} dans PbWO_4 . Le transfert de charge est observé généralement pour les complexes d'ions de transition à couche d vide (d^0). Notons le développement exceptionnel de PbWO_4 , puisque moins de 10 ans séparent les premiers travaux sur ses propriétés scintillantes et son utilisation en très grande quantité (> tonne) au CERN, comme calorimètre sur les expériences ALICE et CMS du LHC.

- Les **transitions permises 5d-4f** dans les ions lanthanides. En particulier Ce^{3+} (dans une matrice telle que Lu_2SiO_5) représente un bon compromis entre réponse rapide et fort rendement lumineux.

Mécanismes de scintillation

On peut distinguer quatre étapes successives dans les mécanismes de scintillation :

- **L'absorption du rayonnement électromagnétique,**

entraînant la création de paires électron-trou (e-t) primaires. Le processus d'absorption le plus important dans le domaine allant du keV à quelques MeV est l'effet photoélectrique. Afin de favoriser cet effet, le produit ρZ_{eff}^4 de la densité ρ du matériau par son numéro atomique, pondéré par la masse de chaque élément, à la puissance 4, doit être élevé. C'est le cas pour $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), CdWO_4 et PbWO_4 . L'effet Compton, correspondant à une absorption partielle de l'énergie, est en compétition avec l'effet photoélectrique. Il est à éviter car il limite le rendement lumineux.

- **La multiplication et la thermalisation de ces paires** (e-t) qui se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ionisation possible. L'échelle de temps pour ce processus est la picoseconde. Différentes théories ont été développées pour déterminer le nombre de paires (e-t) créées par unité d'énergie absorbée pour un matériau donné.

- **Le transfert d'énergie aux centres luminescents** : cette étape fondamentale également appelée « migration d'énergie » peut être soit favorable à la scintillation, soit entraîner une extinction de la luminescence, soit modifier considérablement la cinétique du processus. Ainsi, les électrons et les trous peuvent former des excitons puis transférer leur énergie aux centres luminescents, ou bien

Les luminophores d'acquisition

Comme les matériaux scintillateurs, les luminophores d'acquisition convertissent les radiations ionisantes en lumière visible. Cependant, au lieu de « répondre » instantanément, ils stockent l'information. Les paires électron-trou créées lors de l'irradiation ne se recombinent pas instantanément mais sont piégées séparément par des défauts et des impuretés du matériau. Sous l'effet d'une stimulation optique (ou thermique), les charges sont libérées et la réponse lumineuse est alors récupérée. Les luminophores d'acquisition permettent la fabrication de nouveaux détecteurs de rayons X bidimensionnels pour l'imagerie médicale. La sensibilité d'un photomultiplicateur est très supérieure à celle des films conventionnels, d'où une réduction des doses de rayonnement. Quant au médecin, il bénéficie des possibilités que procurent les radiographies numérisées en matière de traitement d'images.

Actuellement, le marché des luminophores d'acquisition photostimulables est dominé par $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ matériau développé et protégé par Fuji au Japon. Le principe de l'imagerie et de l'analyse est présenté sur la *figure* (d'après Blasse *et al.*).

Sous irradiation X, les trous formés dans la bande de valence de $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ sont capturés par Eu^{2+} donnant Eu^{3+} , tandis que les électrons sont piégés dans des lacunes de brome pour donner des centres F. L'illumination dans la bande d'absorption optique de ces centres F (qui doit se situer dans le proche IR ou le rouge, domaines d'émission des diodes laser) « dépiège » les électrons qui se recombinent avec les trous précédemment capturés par Eu^{2+} , formant ainsi des ions Eu^{2+} excités dans un niveau $4f^65d^1$. Les ions Eu^{2+} reviennent à l'état fondamental en émettant une fluorescence vers 390 nm.

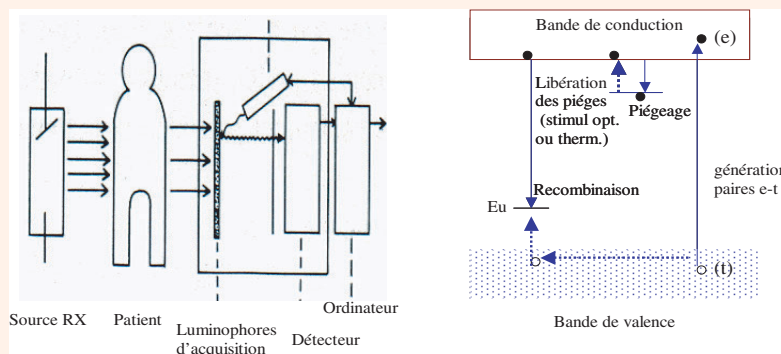
De nouveaux matériaux pour l'acquisition des rayons X tels que $\text{RbBr}(\text{Ga}^+)$ et $\text{CsBr}(\text{Ga}^+)$ visant à améliorer la résolution spatiale émergent actuellement. Signalons également les recherches sur les matériaux déposés en

couches minces afin de réaliser une image de meilleure qualité. La densité des composés doit alors être supérieure à celle de $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ afin d'absorber convenablement les rayons X. Les recherches actuelles visent aussi à améliorer l'efficacité de conversion entre les rayons X absorbés et les centres pièges (qui sont ensuite photostimulables) et à diminuer le temps de réponse pour les applications en imagerie.

La technique a également été développée pour la détection des neutrons thermiques. Une bonne précision dans les mesures de dosimétrie est en effet primordiale. Les composés contenant du lithium ou du bore sont tout indiqués pour capter les neutrons, mais ils doivent également avoir une réponse spécifique, c'est-à-dire être capables de bien séparer les neutrons du rayonnement γ . LiBaF_3 semble un matériau prometteur dans ce domaine qui fait actuellement l'objet de recherches très actives.

Pour en savoir plus

- Blasse G., Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, **1994**, chapitres 8 et 9.
- Takahashi K. *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, p. 178.
- Schweizer S. *et al.*, *SCINT 1999*, éd. V. Mikhailin, **2000**, p. 70.



encore perdre leur énergie de façon non radiative ou par transfert à un piège. La complexité de cette étape fait qu'il est très difficile de prédire l'efficacité et les voies de cette étape de migration dont le temps caractéristique peut varier entre 10^{-12} et 10^{-3} secondes. Pour les processus les plus longs, on parle alors de fluorescence retardée ou d'« afterglow ».

• La dernière étape est **la luminescence** selon les processus évoqués ci-dessus.

L'efficacité du processus de scintillation varie comme le produit de l'efficacité du transfert d'énergie par le rendement de luminescence. Elle est, en outre, inversement proportionnelle à la largeur de bande interdite E_g du matériau, qui conditionne le nombre de paires (e-t) créées. C'est pourquoi les matériaux scintillateurs à faible bande interdite comme les chlorures ($E_g = 5-7$ eV), les bromures ($E_g = 4-6$ eV), les iodures ($E_g = 3-5$ eV) présentent de très forts rendements lumineux. Citons notamment les très bons rendements observés pour CsI(Tl) (65 900 photons/MeV) et plus récemment pour $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$. Malheureusement, la difficulté d'élaboration de ces monocristaux et leur caractère hygroscopique en limitent bien souvent les applications.

La cinétique de la scintillation est gérée par les étapes de migration et de luminescence. La situation idéale est celle où le temps de scintillation n'est régi que par le processus de luminescence. Dans ce cas, le temps de vie est par exemple plus court pour les transitions inter-configurationnelles permises de symétrie $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} que pour la transition $^3P_J \rightarrow ^1S_0$ interdite de spin dans les ions s^2 (voir tableau II).

Conclusion

Cet article montre tout l'intérêt des matériaux scintillateurs pour une foule d'applications. Un important effort de recherche reste toutefois nécessaire afin de mieux comprendre les différentes étapes des processus mis en jeu. Signalons ici l'intérêt des spectroscopies de résonance paramagnétique électronique (RPE) et de thermoluminescence qui sont bien adaptées à l'étude des défauts créés par irradiation (et de leurs mécanismes de formation) dans les solides inorganiques.

Il sera alors possible de mettre au point de nouveaux scintillateurs plus performants ou adaptés à de nouvelles

applications. Il faut mentionner l'intérêt d'étudier des céramiques (ou vitrocéramiques) scintillantes susceptibles de remplacer les monocristaux évoqués dans cet article. Si cette voie de recherche s'avère fructueuse, cela pourra réduire considérablement les coûts des dispositifs, car à l'heure actuelle, le matériau scintillateur monocristallin représente une part significative du prix d'un détecteur.



Bruno Viana

est chargé de Recherche CNRS au sein du LCAES-ENSCP*.

* LCAES-ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 67 08. Fax : 01 46 34 74 89.
E-mail : viana@ext.jussieu.fr

Pour en savoir plus

- Weber M.J., *Selected papers on phosphors, light emitting diodes and scintillators*, Éd B.J. Thompson SPIE, **1998**, vol. MS 151, p. 471.
- Moses W.W., Scintillator requirements for medical imaging, *Vth Intern. Conf. on Inorganic scint. and their applications*, SCINT 1999, Éd. V.V. Mikhailin, Moscou, **2000**, p. 11.
- Lecoq P., How high energy physics is driving the development of new scintillators, *Vth Intern. Conf. on inorganic scint. and their applications*, SCINT 1999, Éd. V.V. Mikhailin, Moscou, **2000**, p. 3.
- Blasse G., Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, **1994**, p. 146.
- Rodnyi P.A., Dorenbos P., van Eijk C., Energy loss in inorganic scintillators, *Phys. Status Sol.*, **1995**, B 187, p. 15.
- Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, J. Wiley and Sons, **1999**.