

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.1.074

## ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ СТИЛЬБЕНА И ИХ СВОЙСТВА

© 2012 г. Т. Е. Горбачева; А. М. Лебединский, канд. физ.-мат. наук; И. В. Лазарев; В. Д. Паникарская, канд. хим. наук; Н. Н. Косинов; А. Г. Федоров, канд. физ.-мат. наук

Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина

E-mail: gorbacheva@isma.kharkov.ua

Работа посвящена исследованию оптических, сцинтилляционных характеристик поликристаллов стильбена, полученных методом горячего прессования из порошков различной дисперсности. Изучено влияние исходного размера зерен порошков на световой выход и оптическую прозрачность поликристаллов. Показано, что исходный размер зерна порядка 2,2–3 мм является оптимальным для регистрации короткопробежных излучений при толщине образца 5 мм. При этом удается получить световой выход поликристаллического сцинтиллятора 50–75% относительно монокристалла. Показано, что основным фактором, ухудшающим сцинтилляционные характеристики при относительно малых размерах зерен, является снижение оптической прозрачности. Методом рентгеноструктурного анализа изучена структура данных образцов.

*Ключевые слова:* прозрачность, поликристаллический сцинтиллятор, световой выход.

Коды OCIS: 160.1890

Поступила в редакцию 16.04.2012

### Введение

Органические сцинтилляционные материалы находят широкое применение в радиоэкологии, радиобиологии, ядерной физике, астрофизике и других областях науки и техники. Оптические свойства этих материалов являются одними из основных параметров, определяющих область их применения. В последнее время большой интерес представляют поликристаллические сцинтилляторы, обладающие необходимыми оптическими свойствами, а технология их изготовления позволяет получать образцы большой площади. Одним из путей создания таких сцинтилляторов является дробление монокристаллического сырья с последующим отбором фракций через калибровочные сита. Образец сцинтиллятора изготавливается из полученных зерен путем холодного или горячего прессования. Подобные системы являются дисперсными. Для них важ-

ны такие характеристики, как оптическое пропускание, световой выход, а также связь этих характеристик со структурой образцов. Данная работа посвящена исследованию связи оптических и сцинтилляционных свойств органических сцинтилляторов с их структурой.

### Объекты исследования

В данной работе была исследована серия из семи поликристаллических образцов сцинтиллятора стильбена с различными исходными размерами зерен (ИРЗ). В качестве исходного сырья использовался термически дробленный монокристалл [1, 2]. Использование калиброванных сит позволило создать образцы на основе кристаллических зерен стильбена со следующими исходными размерами фракций:  $L = 1,0\text{--}1,3$  мм,  $1,3\text{--}1,5$  мм,  $1,5\text{--}1,7$  мм,  $1,7\text{--}2,0$  мм,  $2,0\text{--}2,2$  мм,  $2,2\text{--}2,5$  мм,  $2,5\text{--}3,0$  мм.

Горячее прессование проводилось при температуре  $2/3T_{\text{пл}} < T_{\text{пресс}} < 4/5T_{\text{пл}}$ , где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления сырья,  $T_{\text{пресс}}$  – температура процесса прессования. Давление постепенно повышалось от нормального до 1000 МПа в течение 50–70 мин. Затем образец выдерживался под этим давлением в течение 20–40 мин. В дальнейшем постепенно (за 50–70 мин) давление снижали до нормального.

### Методы измерений

Исследовались сцинтилляционные характеристики поликристаллических образцов стильбена  $\varnothing 30 \times 5$  мм с различными ИРЗ, полученных вышеизложенным методом горячего прессования. Относительный световой выход образцов поликристаллов вычислялся путем сравнения их амплитудных спектров с эталоном. Спектры амплитуд импульсов сцинтилляторов были получены при облучении  $^{137}\text{Cs}$  (электроны конверсии с энергией 0,624 МэВ) и  $^{239}\text{Pu}$  ( $\alpha$ -частицы с энергией 5,15 МэВ). В качестве фотоприемника использовался фотоэлектронный умножитель R-1307, *Hamamatsu*, в качестве эталонного сцинтиллятора – монокристалл стильбена  $\varnothing 50 \times 5$  мм.

Оптическое пропускание прессованных поликристаллических образцов стильбена измерялось спектрофотометром “*Hitachi-330*” с интегрирующей сферой.

Спектры радиолуминесценции определялись при возбуждении  $\gamma$ -излучением от источника  $^{241}\text{Am}$  с использованием монохроматора МДР-23.

Для исследований кристаллической структуры был проведен рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов стильбена с помощью дифрактометра с графитовым моно-

хроматором на первичном пучке рентгеновской трубки (излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ , длина волны  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Кривые качания, по которым определялась разориентация блоков поликристаллов, были получены в режиме  $\theta$ -сканирования.

### Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты расчетов относительного светового выхода  $J$  для органических поликристаллов.

На рис. 1 в качестве примера в сравнении приведены амплитудные спектры образцов с ИРЗ 2,2–2,5 мм и монокристаллического образца стильбена. Из полученных результатов видно, что с увеличением ИРЗ световой выход растет.

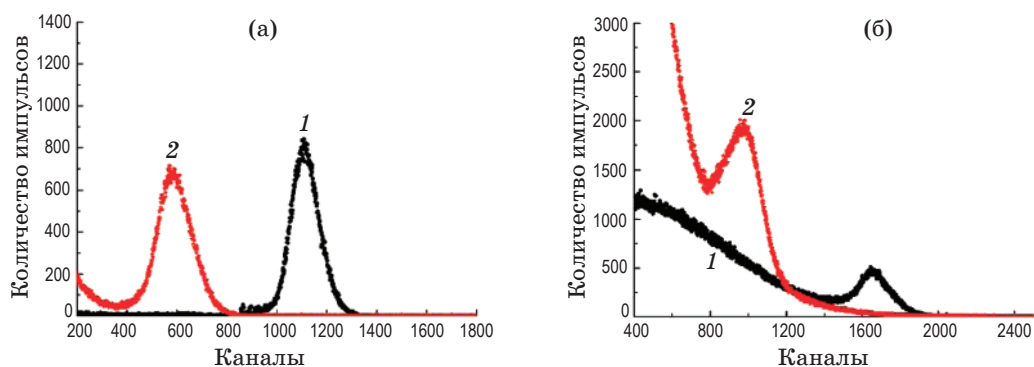
С целью установления корреляции между структурой кристалла и сцинтилляционными характеристиками органических поликристаллов стильбена было измерено оптическое пропускание образцов [3].

Среднее значение пропускания – это усредненное значение оптического пропускания по измерениям в разных точках поверхности образца. Приведенные значения при соответствующих длинах волн – коэффициенты полного пропускания.

Средние значения оптического пропускания образцов приведены в табл. 2. Видно, что оптическое пропускание увеличивается с ростом ИРЗ. Эти данные коррелируют с вышеизложенными результатами измерений светового выхода образцов поликристаллов стильбена (толщиной 5 мм) при облучении короткопробежными частицами (см. табл. 1). Под средним размером зерна  $L_{\text{ав}}$  понимается усредненная

**Таблица 1.** Значение относительного светового выхода  $J$  органических поликристаллов размером  $\varnothing 30 \times 5$  мм

№ образца	ИРЗ, мм	$J$ , %	
		$\alpha$ -частиц с $E = 5,15$ МэВ	$\beta$ -частиц с $E = 0,624$ МэВ
1	монокристалл	100	100
2	1,0–1,3	33,6	38,0
3	1,3–1,5	41,9	47,0
4	1,5–1,7	48,8	52,2
5	1,7–2,0	51,4	53,7
6	2,0–2,2	53,4	57,4
7	2,2–2,5	55,3	60,8
8	2,5–3,0	58,8	74,5



**Рис. 1.** Амплитудные спектры импульсов на примере монокристаллического (1) и поликристаллического сцинтилляторов на основе стильбена с исходным размером зерна 2,2–2,5 (2), изготовленного методом горячего прессования кристаллического материала, при регистрации  $\alpha$ -излучения Pu-239 с  $E = 5,15$  МэВ (а) и  $\beta$ -излучения от конверсионных электронов Cs-137 с  $E = 0,624$  МэВ (б).

характеристика, равная разнице между отверстиями сит  $j$  и  $i$ , где  $d_i > d_j$ ,

$$L_{av} = (d_i + d_j)/2.$$

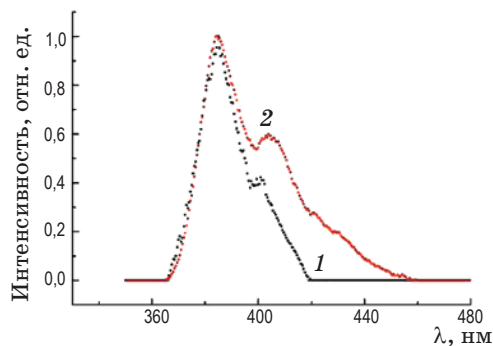
**Таблица 2.** Средние значения оптического пропускания образцов (№ 1–8) с различными размерами зерна

Номер образца	Пропускание, %		
	$\lambda$ , нм		
	360	390	700
1	9,2	77,3	86,7
2	6,1	6,6	9,35
3	6,5	7,9	11,5
4	7,8	8,4	12,5
5	8,5	9,2	13,3
6	8,9	9,6	14,1
7	9	10,1	14,8
8	8,9	9,6	15

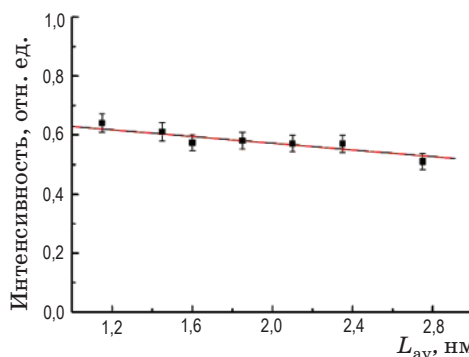
Этот результат указывает на существенное влияние оптического пропускания в видимой области спектра на световой выход образцов поликристаллических сцинтилляторов, возбуждаемых короткопробежным излучением.

Из спектров радиолуминесценции (рис. 2) видно, что у образцов присутствуют характерные собственные ( $\lambda_1 = 385$  нм) и дополнительные ( $\lambda_2 = 401$ – $404$  нм) полосы. Разница энергий этих полос составляет  $\Delta E = 0,13$ – $0,16$  эВ, что, предположительно, соответствует поверхностным эффектам на границах зерен [4]. Чтобы проверить эту гипотезу была рассчитана зависимость вклада свечения в области  $\lambda_2$  от среднего размера зерна в этих фракциях. Результаты приведены на рис. 3.

В пределах погрешности  $\pm 5\%$  эта зависимость может быть описана линейной функцией. Интенсивность дополнительной полосы растет с уменьшением размера зерна, т. е. с увеличением количества зерен и границ между ними.



**Рис. 2.** Спектры радиолуминесценции на примере монокристаллического (1) и поликристаллического образцов на основе стильбена с исходным размером зерна 2,2–2,5 мм (2).



**Рис. 3.** Зависимость вклада свечения в области  $\lambda_2 = 401$ – $404$  нм от среднего исходного размера зерна в этих фракциях.

Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что люминесценция с длиной волны  $\lambda_2$  обусловлена рекомбинацией носителей заряда на межзеренных границах с последующей люминесценцией возбужденных молекул.

Для изучения связи между скинтилляционными характеристиками органических поликристаллов стибьена и их структурой был проведен рентгеноструктурный анализ образцов с ИРЗ (фракций) от 1 до 3 мм. Для повышения точности определения разориентации зерен  $\Delta\theta$  из полученных кривых качания (общий вид кривых показан на рис. 4а) была вычтена базовая линия (рис. 4б). Для разделения пиков по интенсивности была определена нижняя граница дискриминации, равная 20% от максимальной интенсивности рефлексов.

На основании данных, полученных по семи образцам, рассчитано среднее арифметическое значение разориентации зерен по всем рефлексам  $\Delta\theta_0$  и отдельно по наиболее интенсивным рефлексам  $\Delta\theta_n$ , подвергнутым дискриминации указанным способом, и рассчитана дисперсия  $\sigma^2$ . Полученные данные представлены в табл. 3. Данные для образцов с размерами зерен 1,7–2,0 и 2,2–2,5 мм не показаны в табл. 3, потому что на кривых качания отсутствуют отражения от отдельных блоков.

Для установления возможной связи между размером зерен и их разориентацией были рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}},$$

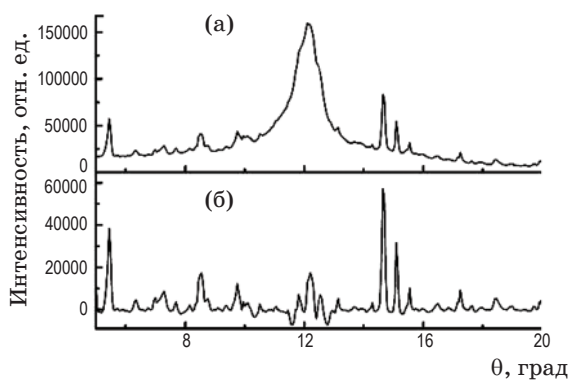


Рис. 4. Экспериментальные кривые качания отражения от образца стибьена с ИРЗ 1,5–1,7 мм (а) и та же самая кривая с вычтенной базовой линией (б).

где  $x$  – размер зерна образцов и  $y$  – усредненное значение разориентации после обработки.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что образцы с ИРЗ от 1 до 1,7 мм показали возрастание разориентации с увеличением ИРЗ. Полученные коэффициенты Пирсона составили от 0,86 для всех отражений до 0,99 для наиболее интенсивных отражений. Если при вычислении коэффициентов Пирсона учитывать все образцы (данные со всех образцов), то корреляция между ИРЗ и разориентацией ухудшается.

Облучаемая площадь образцов при съемке кривых качания рентгеновскими лучами составляла 2,2 мм высотой и 1,18 мм шириной. Размер зерен в подвергнувшихся облучению зонах был оценен путем деления высоты пучка ( $h$ ) на число отдельных пиков на кривой дифракционного отражения ( $n$ ). Эти данные представлены в табл. 4, из которых следует, что меньшие зерна заметно увеличиваются в размерах (в 2–3 раза), а большие зерна практически не увеличиваются. Это может быть объяснено большей подвижностью малых зерен при воздействии давления и нагревания.

Таблица 3. Размеры зерен и усредненные разориентации после вычислений (обработок)

№ образца	$\overline{\Delta\theta_0}$ , град	$\sigma_0^2$	$\overline{\Delta\theta_n}$ , град	$\sigma_n^2$
2	0,43	0,081	1,54	1,46
3	0,45	0,057	1,75	0,277
4	0,72	0,187	1,93	0,933
6	0,51	0,203	1,24	1,04
8	0,7	0,211	1,55	1,654

Примечание.  $\Delta\theta_0$  – среднее арифметическое значение разориентации зерен по всем рефлексам,  $\Delta\theta_n$  – среднее арифметическое значение разориентации зерен по наиболее интенсивным рефлексам.

Таблица 4. Количество отражений в зависимости от размера зерна и расчетный размер зерен

№ образца	ИРЗ, мм	Количество отражений, $n$	Расчетный размер зерен, $h/n$
2	1,0–1,3	8	2,75
3	1,3–1,5	5	4,4
4	1,5–1,7	6	3,67
6	2,0–2,2	10	2,2
8	2,5–3,0	7	3,14

## Выводы

В данной работе исследованы оптические и сцинтилляционные характеристики поликристаллических образцов на основе стильбена, полученных горячим прессованием. Этот способ позволяет получать образцы поликристаллов с улучшенными оптическими и эксплуатационными характеристиками, что связано как с уменьшением внутренних микронапряжений, возникающих за счет термической или упругой анизотропии, так и с протеканием процессов рекристаллизации.

Наблюдалось увеличение светового выхода и оптического пропускания с увеличением размера исходных зерен. Такое увеличение объясняется уменьшением количества рассеивающих границ.

В результате проведения рентгеноструктурного анализа выявлено, что при горячем прессовании происходит увеличение размера исходных зерен в образцах. Этот эффект наблюдается у образцов с ИРЗ до 2,0 мм.

Также показано, что в спектрах радиолюминесценции образцов присутствует характерная для люминесценции совершенных монокристаллов полоса с длиной волны 385 нм и свечение с максимумом в области 401–404 нм. Полоса 401–404 нм у поликристаллических образцов имеет большую интенсивность по сравнению с монокристаллом. Разница энергий между этими полосами люминесценции составляет 0,13–0,16 эВ. Структурные ловушки экситонов такой глубины в данных объектах могут возникать на границах монокристаллических зерен. Интенсивность дополнительного пика растет с уменьшением исходного размера зерна, т. е. с увеличением количества зерен и границ между ними. Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что люминесценция в области 401–404 нм обусловлена рекомбинацией носителей заряда и захватом экситонов на границах зерен с последующей люминесценцией возбужденных молекул.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Galunov N.Z. New generation of highly effective organic scintillators and their process technologies // Abstr. Intern. Technol. Trans. Conf. Iowa State University, June 1998. P. 124–125.
2. Budakovskiy S.V., Galunov N.Z., Karavaeva N.L., Kim Jong Kyung, Kim Yong Kyun, Tarasenko O.A., Martynenko E.V. New effective organic scintillators for fast neutron and shot-range radiation detection // IEEE Trans. Nuclear Science. 2007. V. 54. № 6. P. 2734–2740.
3. Minenko S.S., Budakovskiy S.V., Lisetski L.N., Galunov N.Z., Tarasenko O.A. Molecular packing in organic anisotropic media: effects of piezothermal factors on optical transmission in polycrystalline samples // Functional Materials. 2009. V. 16. № 2. P. 126–129.
4. Galunov N.Z., Baker J.H., Budakovskiy S.V., Tarasenko O.A., Rybalko A.Yu., Yarychkin V.V. Organic polycrystals as the new luminescent systems for scintillation and ecology techniques // Journal of Luminescence. 2003. V. 102–103. P. 464–468.