

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 539.1.074.13; 548.4:535.56

Посвящается памяти В.Г. Васильченко

СОСТАВ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ CeF_3 ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА С ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ МАТРИЦЕЙ

© 2012 г. Б. П. Соболев, Т. М. Глушкова*, Е. А. Кривандина, З. И. Жмурова

*Институт кристаллографии РАН, Москва**E-mail: fluorides@ns.crys.ras.ru***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 09.12.2011 г.

Изучены зависимости показателей преломления от состава для твердых растворов на основе фторида церия: $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$. Показано, что кристаллы составов $\text{Ce}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{F}_{2.925}$ и $\text{Ce}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{F}_{2.875}$ ($\lambda = 0.589$ мкм) имеют средний показатель преломления $n_{\text{ср}}$, совпадающий с показателем преломления полистирола ($n = 1.5975 \pm 0.001$) для этой длины волны, и их можно рекомендовать в качестве наполнителей для церийсодержащих композиционных сцинтилляторов на основе полистирола.

ВВЕДЕНИЕ

Новое поколение ускорителей частиц повлекло за собой разработку нового поколения сцинтилляторов, обладающих высокими быстродействием, поглощающей способностью, радиационной прочностью и энергетическим разрешением. Для регистрации продуктов взаимодействия ускоренных частиц используются электромагнитные калориметры (ЭК) полного поглощения. В них чаще всего сцинтиллирующей средой являются монокристаллы неорганических соединений. Выращивание монокристаллов и их обработка вносит значительный вклад в стоимость ЭК. Поэтому предпринимались попытки использовать другие формы сцинтилляторов, сохраняющие высокие спектроскопические характеристики и поглощающую способность, но не требующие выращивания крупных кристаллов.

В период поиска сцинтилляторов нового поколения для физики высоких энергий одними из наиболее перспективных по совокупности свойств считались кристаллы фторида церия – CeF_3 [1–4]. Выбор CeF_3 в качестве сцинтиллятора для Большого адронного коллайдера во многом не состоялся из-за проблем получения монокристаллов нужного размера и чистоты, в то время как промышленное производство крупных кристаллов PbWO_4 было практически налажено.

Одним из путей удешевления сцинтиллирующих материалов без существенной потери их характеристик является замена монокристаллов композиционными материалами.

Матрицами композиционных материалов могут быть как неорганические низкоплавкие соли, так и пластмассы разного состава [5]. Условием сохранения световых выходов сцинтиллирующего наполнителя является снижение диффузного рассе-

яния света на его частицах. Это достигается близостью показателей преломления матрицы и наполнителя в области длин волн излучения.

Высокий уровень прозрачности композита требует выполнения эмпирического условия соотношения показателей преломления наполнителя ($n_{\text{цн}}$) и матрицы ($n_{\text{мат}}$): $\Delta n = |n_{\text{мат}} - n_{\text{цн}}| \leq (0.01 - 0.02)$ [6].

В [7] выбор комбинации “полистирол– CeF_3 ” был обоснован близостью их показателей преломления. Для этой композиционной пары величина $\Delta n \sim 0.02$ (наблюдаемое расхождение значений n для CeF_3 объясняется разными авторами разным содержанием примесей) лежит на границе допустимого диапазона Δn матрицы и наполнителя. Это заставило авторов [7] экспериментально проверить прозрачность продукта полимеризации полистирола с полученным нами мелкокристаллическим CeF_3 . Прямое введение CeF_3 в полистирол дало композит с полным поглощением света на толщине ~ 1 мм. Это исключило возможность использования для композита комбинации “полистирол– CeF_3 ”, привлекательной по другим характеристикам.

Низкую прозрачность композиционного материала “полистирол– CeF_3 ” подтвердили и в [8], где изучали зависимость потери световых выходов от содержания наполнителя CeF_3 . Потери достигают 60% с ростом весовой доли наполнителя до 30%. В то же время эти потери существенны, если в качестве наполнителей используется BaF_2 , для которого $\Delta n = 0.123$.

Таким образом, несмотря на соответствие эмпирическому правилу подбора компонентов композиционной пары по показателям преломления, даже лучшая по согласованию показателей пара

“полистирол– CeF_3 ” из-за больших потерь света непригодна для создания эффективного “быстрого” (~30 нс) сцинтиллятора с высоким световыходом.

Прозрачности композиционного материала “сцинтиллятор–пластик” можно добиться двумя путями. Первый состоит в “подгонке” n пластика под значение этой величины для кристалла-сцинтиллятора смешиванием нескольких сополимеров с разными оптическими характеристиками [5, 8]. В [9] для “подгонки” к CeF_3 использовали сополимеры стирола. Этот путь сложен из-за трудности гомогенизации компонентов.

Второй путь – изменение показателя преломления кристалла CeF_3 путем изменения его состава изоморфным замещением иона церия на другие катионы. Теоретически возможность реализации этого пути анализировалась ранее в [7] для твердого раствора $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$. Оценка снижения Δn до величины < 0.01 (исходя из аддитивности показателей преломления компонентов в твердом растворе, что не совсем корректно) привела к составу кристалла $\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$.

Ионы редкоземельных элементов R^{+3} не могут быть кандидатами на такие замещения, поскольку различие показателей преломления для CeF_3 и фторидов этих соединений по ряду редкоземельных элементов невелико [10] и значительно меньше необходимого для подгонки n материала наполнителя к n полистирола.

Наиболее приемлемыми кандидатами на понижение показателей преломления CeF_3 являются SrF_2 ($n = 1.438$ [10]) и BaF_2 ($n = 1.474$ [11]). Из полученных ранее фазовых диаграмм систем SrF_2 – CeF_3 [12] и BaF_2 – CeF_3 [13] известно, что предельные растворимости SrF_2 и BaF_2 в CeF_3 составляют (при эвтектических температурах) 18 и 16 мол. % MF_2 соответственно. Эти величины перекрывают диапазон концентраций, требуемых для изменения оптических характеристик CeF_3 .

Необходимость усложнения химического состава кристаллов фторидов для расширения ассортимента сцинтилляторов нового поколения с параметрами, отвечающими поставленным задачам, рассматривались ранее в [3, 14]. Среди приемов изменения физических характеристик известного сцинтиллятора CeF_3 указывалось и на гетеровалентные изоморфные замещения Ce^{+3} на M^{+2} ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$).

Целью работы является экспериментальный поиск составов твердых растворов $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$, имеющих показатели преломления n , совпадающие с показателем преломления полистирола. Постановка настоящего исследования была предложена В. Г. Васильченко.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сцинтиллирующий наполнитель. Выбор CeF_3 сделан на основании предшествующих исследований этого сцинтиллятора и твердых растворов на его основе, результаты которых изложены в [3]. Было показано, что двухкомпонентные кристаллы на основе CeF_3 сохраняют короткие времена жизни возбужденного состояния (~30 нс), имеют световыход на уровне 4–5% от $\text{NaI} : \text{Tl}$ и высокую радиационную устойчивость (до 10^{7-10} рад) при достаточно высокой радиационной длине (~1.68 см).

Благоприятным сочетанием компонентов композита “полистирол– CeF_3 ” является симбатный ход кривых дисперсии их показателей преломления в диапазоне 300–600 нм [8]. Принципиальным обстоятельством, допускающим получение прозрачного композиционного материала с наполнителем на основе CeF_3 , является низкое двупреломление кристаллов, составляющее по литературным данным и нашим измерениям $\Delta n = 0.007$.

Рост кристаллов. Монокристаллы CeF_3 и твердых растворов $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.02$ – 0.12) и $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.03$ – 0.10) выращивались из расплава методом Бриджмена в области гомогенности тисонитовых фаз с фторирующим агентом PbF_2 . Скорость роста кристаллов диаметром 12 мм и длиной 10–25 мм для $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ составляла 5 ± 1.5 мм/ч, а для CeF_3 и $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ – $4.8 \pm \pm 0.3$ мм/ч. Использовались коммерческие реактивы отечественного производства: CeF_3 марки “ч”, SrF_2 и BaF_2 марки “ос.ч.”. Очистка от примеси кислорода осуществлялась предварительным фторированием расплава этих реактивов путем добавления PbF_2 марки “ос.ч.” в шихту в количестве 5 мас. %. Для исследования показателя преломления полистирола использовались образцы, предоставленные Институтом физики высоких энергий.

Показатели преломления. Кристалл CeF_3 одноосный отрицательный и характеризуется двумя показателями преломления $n_o > n_e$. Измерение n_o и n_e проводилось с помощью рефрактометра Пульфриха. В качестве источника излучения использовались ртутная ($\lambda = 0.546$ мкм) и натриевая ($\lambda = 0.589$ мкм) лампы, точность измерения n составляла $\Delta n \pm 1 \times 10^{-3}$. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром ~10–12 мм и толщиной 1–2 мм с осью цилиндра, совпадающей с осью роста кристалла. Торцевые поверхности пластинок полировались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

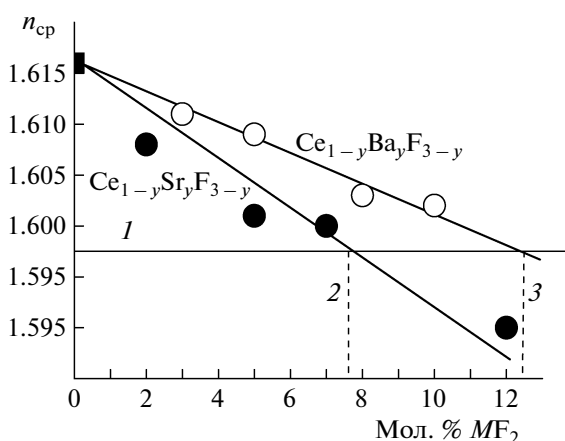
Оценки среднего показателя преломления (n_{cp}) кристаллов $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) из ре-

Показатели преломления кристаллов MF_2 и $Ce_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Sr, Ba$)

Вещество	Показатели преломления $\lambda = 0.589$ мкм		
	n_o	n_e	n_{cp}
CeF ₃	1.618	1.611	1.616
SrF ₂			1.438 [10]
BaF ₂			1.474
Ce _{0.98} Sr _{0.02} F _{2.98}	1.611	1.603	1.608
Ce _{0.95} Sr _{0.05} F _{2.95}	1.604	1.596	1.601
Ce _{0.93} Sr _{0.07} F _{2.93}	1.603	1.594	1.600
Ce _{0.88} Sr _{0.12} F _{2.88}	1.593	1.583	1.590
Ce _{0.97} Ba _{0.03} F _{2.97}	1.613	1.606	1.611
Ce _{0.95} Ba _{0.05} F _{2.95}	1.611	1.604	1.609
Ce _{0.92} Ba _{0.08} F _{2.92}	1.606	1.598	1.603
Ce _{0.90} Ba _{0.10} F _{2.90}	1.604	1.597	1.602
Полистирол			1.5975 ± 0.001

фракций компонентов CeF₃ и MF₂ в предположении аддитивности их вкладов в рефракцию твердых растворов [15] показали, что для понижения n_{cp} кристаллов до величины полистирола будет достаточно 10–15 мол. % MF₂.

Для $Ce_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ ($y = 0.03–0.10$) и полистирола n измерены на $\lambda = 0.589$ мкм. Для кристаллов твердых растворов $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($y = 0.02–0.12$) измерения n_o и n_e выполнены на длине волны $\lambda = 0.546$ мкм. Эти значения пересчитали на $\lambda = 0.589$ мкм, используя данные [16, 17] по дисперсии показателей преломления n_o и n_e $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($y = 0.01–0.13$), близких к изучаемым твердым растворам $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$. Поправка $\Delta n = -0.003$.



Зависимости средних значений показателей преломления $n_{cp} = (2n_o + n_e)/3$ кристаллов твердых растворов $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и $Ce_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ ($\lambda = 0.589$ мкм) от содержания SrF₂ и BaF₂ (мол. %). Горизонталь 1 отвечает n полистирола; вертикаль 2 — составу $Ce_{0.925}Sr_{0.075}F_{2.925}$, вертикаль 3 — составу $Ce_{0.875}Ba_{0.125}F_{2.875}$.

Полученные значения n_o и n_e приведены в таблице. Там же даны значения среднего показателя преломления n_{cp} , рассчитанные из экспериментальных значений n_o и n_e по формуле для анизотропных одноосных кристаллов: $n_{cp} = (2n_o + n_e)/3$, и полученное экспериментальное значение n для полистирола.

Средние значения n_{cp} для кристаллов $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и $Ce_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ представлены на рисунке (содержания MF₂ в молярных процентах). Размеры значков экспериментальных точек соответствуют точности измерений. Горизонтальная линия 1 отвечает значению $n = 1.5975 \pm 0.001$ для полистирола; пунктирная вертикаль 2 отвечает составу твердого раствора $Ce_{0.925}Sr_{0.075}F_{2.925}$, а вертикаль 3 — составу $Ce_{0.875}Ba_{0.125}F_{2.875}$.

С точки зрения получения из расплава однородных кристаллов между этими двумя составами, удовлетворяющими условию $\Delta n = 0$, есть существенное различие. На кривых плавкости фазы $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ наблюдается аномалия — максимум [12]. Максимальную температуру плавления, согласно диаграмме состояния SrF₂—CeF₃, имеет состав $Ce_{0.9}Sr_{0.1}F_{2.9}$. Точность определения этого состава методом дифференциально-термического анализа невелика (± 2 мол. % SrF₂). В пределах ошибки метода состав с $\Delta n = 0$ и состав максимума близки. Пологая форма кривых плавкости позволяет считать, что однородные по химическому составу кристаллы $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ могут быть получены в достаточно широкой области составов вблизи максимума, захватывающей более точно найденный состав наполнителя композиционного материала $Ce_{0.925}Sr_{0.075}F_{2.925}$.

Фаза $Ce_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ плавится инконгруэнтно (с разложением) во всем интервале составов [13]. Это затрудняет ее получение при направленной кристаллизации расплавов в виде однородных кристаллов.

Для получения наполнителей на основе CeF₃ для полистирола разный характер плавления твердых растворов $Ce_{0.925}Sr_{0.075}F_{2.925}$ и $Ce_{0.875}Ba_{0.125}F_{2.875}$ принципиального значения не имеет, поскольку наполнители получаются, как правило, не направленной, как в данной работе, а массовой кристаллизацией расплава, при которой дифференциация компонентов по слитку минимальна.

ВЫВОДЫ

Равенство показателя преломления полистирола и n_{cp} твердого раствора $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ достигается у состава $Ce_{0.925}Sr_{0.075}F_{2.925}$. Кристаллы такого состава, получаемые из расплава направленной кристаллизацией, будут характеризоваться повышенной степенью однородности благодаря

близости его к составу максимума на кривой плавкости твердого раствора.

Для фазы $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ равенство n_{cp} с n полистирола достигается у состава $\text{Ce}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{F}_{2.875}$, плавящегося с разложением.

Составы твердых растворов $\text{Ce}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{F}_{2.925}$ и $\text{Ce}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{F}_{2.875}$ в первом приближении можно рекомендовать в качестве сцинтиллирующих наполнителей для композиционных материалов на основе полистирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson D.F.* // IEEE Trans. 1989. NS – 36. № 1. P. 137.
2. *Moses W.W., Derenzo S.E.* // IEEE Trans. 1989. NS – 36. № 1. P. 173.
3. *Sobolev B.P.* Editor and co-author Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors / Ed. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Spain. 1994 (2nd Edition 1995). 265 p.
4. *Kobayashi M., Ishii M., Krivandina E.A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 1991. V. 302. P. 443.
5. *Васильченко В.Г., Соловьев А.С.* // ПТЭ. 2004. № 5. С. 38.
6. *Kubota S., Motobayashi T., Ruan (gen) J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 1988. V. 270. P. 598.
7. *Бритвич Г.И., Бритвич И.Г., Васильченко В.Г. и др.* // ПТЭ. 1999. № 4. С. 83.
8. *Бумажнов В.А., Дурум А.А., Кочетков В.И. и др.* // ПТЭ. 1999. № 4. С. 77.
9. *Рупышев В.Г., Иванко Т.П., Козлова Г.И. и др.* // Пластмассы. 1983. № 1. С. 58.
10. *Глушкова Т.М., Каримов Д.К., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
11. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П.* Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
12. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
13. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. № 12. P. 155.
14. *Соболев Б.П., Федоров П.П.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 4. С. 458.
15. *Константинова А.Ф., Кривандина Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1102.
16. *Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 94.
17. *Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 954.