

УДК [666.3–184.4:539.1.074.3]+546.431'16

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ФТОРИДА БАРИЯ

© 1998 г. Н. Д. Зверев, А. М. Кудин

Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков

Поступила в редакцию 12.05.96 г.

Изложены основы модифицированной методики получения на воздухе керамики из фторида бария. Сняты и проанализированы спектры ее пропускания в УФ-, видимой и ИК-областях длин волн, а также спектры гамма-люминесценции в зависимости от квалификации исходного порошка и дозы гамма-облучения. Керамика из фторида бария, сформированная при температуре не выше 600°C, может быть использована в качестве как сцинтилляционного материала, так и материала для оптических элементов устройств ИК-техники.

Фторид бария BaF_2 перспективен для использования в качестве материала датчиков детекторов высокоинтенсивных потоков ионизирующих излучений, поскольку является одним из самых быстродействующих неорганических сцинтилляторов (длительность волны ~ 225 нм не превышает 0.9 нс [1]). Однако широкому использованию сцинтилляторов из монокристаллов BaF_2 в значительной мере препятствуют технологические трудности их изготовления, особенно на стадии выращивания кристаллов. Альтернативным материалом для ряда применений представляется сцинтилляционная керамика из фторида бария, о создании которой сообщалось в [2]. В настоящей работе изложены основы методики получения такой керамики и результаты исследований ее оптических и радиолуминесцентных характеристик.

В качестве исходных сырьевых материалов использовали порошки квалификаций “для монокристаллов” и “для поликристаллических оптических материалов” российского производства, а также порошок квалификации “для оптических материалов” (“ос. ч.”) производства германской фирмы “Merck Inc.” (далее по тексту – порошки М, ПОМ и ОМ соответственно). Образцы керамики – диски диаметром 20–75 мм и толщиной 1–5 мм – изготавливали путем одноосного прессования порошка на воздухе при $p = 285 \pm 10$ МПа и $t = 575 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 45 ± 15 мин и последующей механической обработки (с применением водных пульп мелкодисперсных порошков электрокорунда и алмаза) до шероховатости плоских поверхностей $R_a \approx 0.1$ мкм. (При температуре прессования свыше 600°C интенсифицируется рекристаллизация, средние размеры зерен керамики увеличиваются с 25 до 100 мкм и получить образцы диаметром более 20 мм не удастся.)

На рис. 1 приведены данные спектрофотометрии образцов керамики толщиной 1 мм в ИК-области. Для измерений пропускания использован спектрофотометр модели Srescord M82, отражения – Фурье-спектрометр модели ЛАФС-1000. Вне зависимости от квалификации исходного порошка керамика интенсивно поглощает с максимумами в районе 7.1 мкм и незначительно в области 3.4 и 3.5 мкм (рис. 1а). Спектр керамики из порошка М содержит, кроме того, интенсивные полосы с максимумами в районах 9 и 10.6 мкм, а также полосу с максимумом на длине волны 2.9 мкм (рис. 1а, спектр 2). В керамике из порошка ПОМ поглощение в районах 9 и 10.6 мкм относительно невелико, а в районе ~ 2.9 мкм намного выше, чем у образцов из порошка М, и имеется полоса с максимумом на длине волны ~ 6.3 мкм (рис. 1а, спектр 1). Основываясь на данных [3, 4], поглощение с максимумами на длинах волн ~ 2.9 и ~ 6.3 мкм следует

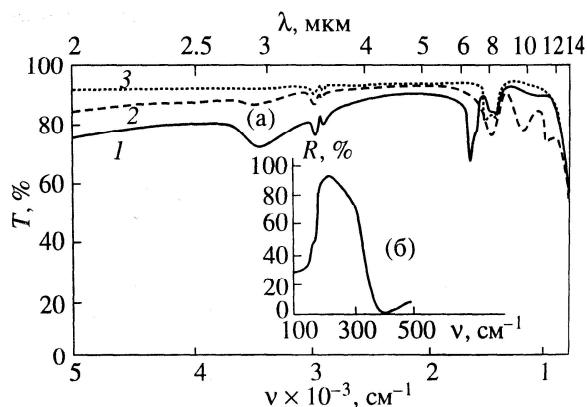


Рис. 1. Спектрофотометрические характеристики керамики в ИК-области длин волн (а – пропускание образцов толщиной 1 мм из порошков ПОМ (1), М (2) и ОМ (3); б – зеркальное отражение в дальней ИК-области).

отнести к молекулам H_2O , а на длинах волн 3.4 и 3.5 мкм – к примесям органического происхождения. Поглощение в районе 7.1 мкм обусловлено, наиболее вероятно, примесными анионами HSO_3^- , а полосы с максимумами на ~ 9 и ~ 10.6 мкм относятся к оптически активным колебаниям в анионах примесных кислых фторидов бария. Спектр зеркального отражения керамики в дальней ИК-области при температуре $20^\circ C$ (рис. 16) идентичен известному для монокристалла BaF_2 [5].

Учитывая, что образцы керамики из порошков указанных квалификаций сформированы на воздухе в идентичных условиях, можно заключить, что даже в наиболее чистом исходном порошке ОМ содержание примесных анионов HSO_3^- столь существенно, что прозрачность керамики в диапазоне длин волн 6.5–7.5 мкм намного ниже (рис. 1а, спектр 3), чем у монокристалла BaF_2 [6]. Этот вывод подтверждается данными о поглощении исходных порошков в ИК-области спектра (рис. 2) и результатами термодинамических расчетов [7], показавших пренебрежимо малую степень окисления фторида бария кислородсодержащими компонентами воздуха при формировании высокоплотной керамики в воздушной атмосфере.

В УФ- и видимом диапазонах спектра керамика сильно ослабляет интенсивность падающего света (рис. 3). Это обусловлено не только поглощением примесями, но и рассеянием, что доказывается зависимостью регистрируемого пропускания T в направлении падающего пучка света от расстояния L до фотоприемника: чем больше L , тем меньше T .

Различия зависимостей пропускания от длины волны в УФ-диапазоне, наблюдаемые для образцов из порошков различных квалификаций (рис. 3), существенно сказываются на спектрах гамма-люминесценции (рис. 4). Измерения проводили с использованием блока детектирования на базе фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100, квантовая эффективность которого в районах длин волн 195, 225 и 305 нм составляет < 1 , ~ 7 и $\sim 15\%$ соответственно. По этой причине известный максимум радиoluminesценции (РЛ) на 195 нм [6] в наших экспериментах не проявляется. Для керамики из порошков М и ОМ по причине высокоинтенсивного светоослабления в районе 200–225 нм не проявляется и пик РЛ с максимумом на 225 нм. Для сравнения укажем, что в работе [6] при использовании ФЭУ модели Hamamatsu R2059, квантовая эффективность которого QE в районах длин волн 195, 225 (*fast*) и 305 нм (*slow*) составляет ~ 14 , 18 и 23% соответственно, было получено соотношение интенсивностей гамма-люминесценции ($I_{ГЛ}$) монокристалла BaF_2 толщиной 19 мм $I_{fast} : I_{slow} = 1 : 5$, а при использовании ФЭУ модели

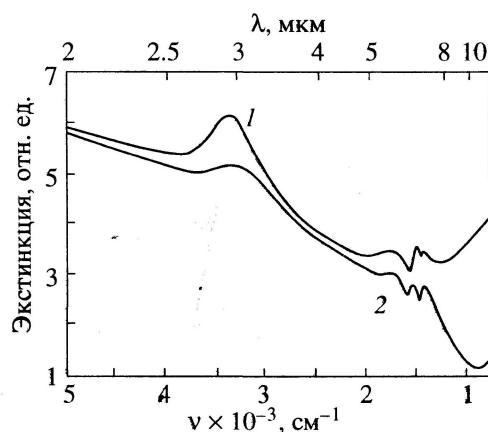


Рис. 2. ИК-спектры порошков ПОМ (1) и ОМ (2) (образцы приготовлены при температуре $20^\circ C$ путем таблетирования смеси порошка и гранулированного KCl).

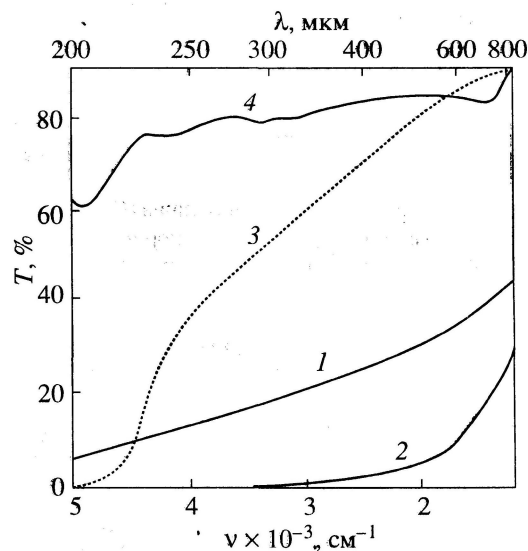


Рис. 3. Пропускание образцов керамики толщиной 1 мм (обозначения идентичны указанным на рис. 1а) и монокристалла BaF_2 толщиной 3 мм (4) в видимом и УФ-диапазонах спектра (для измерений использован спектрофотометр модели Spexord M40, расстояние от образца до фотоприемника 17 см).

Hamamatsu R3197 с QE в районах указанных длин волн соответственно ~ 10 , 12 и 0% зафиксировано $I_{fast} : I_{slow} = 1 : 1$.

При увеличении толщины керамических образцов интенсивность гамма-люминесценции снижается, так что, например, для образца толщиной 3 мм из порошка ПОМ значение $I_{ГЛ}$ в ~ 2.5 раза меньше, чем у образца толщиной 1 мм. Тем не менее на основании изложенного можно утверждать, что керамика из порошка ПОМ может явиться альтернативой монокристаллам BaF_2 для сцинтилляторов детекторов высокоинтенсивных потоков короткопробежных заряженных частиц

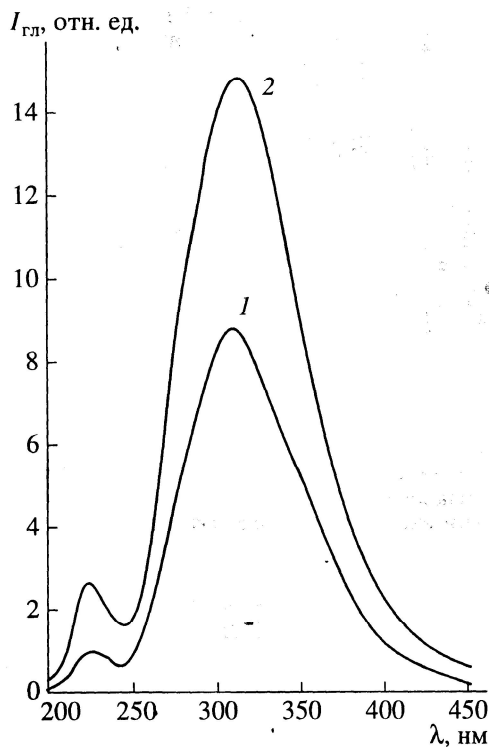


Рис. 4. Спектры гамма-люминесценции ($E_\gamma = 60$ кэВ) образца керамики толщиной 1 мм из порошка ПОМ (1) и монокристалла BaF_2 толщиной 3 мм (2).

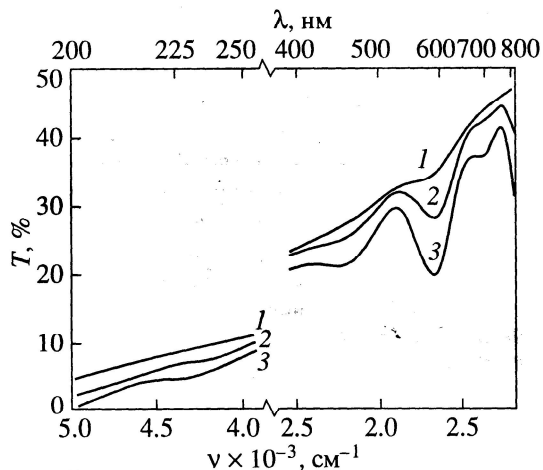


Рис. 5. Пропускание в видимом и УФ-диапазонах спектра образца керамики толщиной 1 мм из порошка ПОМ после гамма-облучений до доз 40 (1), 200 (2) и 10^3 Гр (3).

и низкоэнергетичных (до 100 кэВ) гамма-квантов и рентгеновских лучей. Эффективность регистрации высокоинтенсивных потоков ионизирующих излучений будет тем выше, чем выше квантовая эффективность ФЭУ в районе длин волн 195–225 нм и чем ниже в районе ~ 305 нм (т.е. в

данном случае необходим ФЭУ типа Hamamatsu R3197 [6]). Если же частота следования квантов (частиц) заведомо не превышает $1.5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$, то предпочтительно использовать ФЭУ типа Hamamatsu R2059 [6].

После гамма-облучения керамики из порошка ПОМ при температуре 20°C от источника ^{60}Co ($E_\gamma = 1$ МэВ, мощность дозы ~ 0.17 Гр/с) до доз $\sim 10, 50, 100$ Гр последовательно возникают селективные поглощения с максимумами на длинах волн $\sim 595, 465$ и 715 нм соответственно. Интенсивность этих полос возрастает при увеличении дозы облучения (рис. 5), а керамика приобретает все более насыщенную окраску вплоть до зеленовато-голубой после дозы 10^3 Гр. В керамике из порошка ОМ поглощение с максимумами на этих длинах волн возникает после доз 50, 100 и 600 Гр соответственно. Для монокристалла BaF_2 толщиной ~ 12 мм производства фирмы Harshaw авторы работы [8] обнаружили небольшое (на 3%) уменьшение прозрачности в диапазоне от 200 до 500 нм лишь после дозы гамма-облучения 2×10^5 Гр (источник — ^{60}Co). Для монокристалла толщиной ~ 25 мм производства фирмы Metek Inc. авторы [6] привели данные о том, что после дозы 10^4 Гр гамма-облучения от источника ^{137}Cs ($E_\gamma = 662$ кэВ, мощность дозы ~ 14 Гр/с) интегральная прозрачность в диапазоне от 200 до 480 нм снижается с ~ 95 до $\sim 67\%$ и появляется широкая малоинтенсивная полоса поглощения с максимумом на длине волны ~ 420 нм. Если принять, что аналогично монокристаллам BaF_2 [6] радиационные повреждения в керамике обусловлены прежде всего наличием примесей, то обнаруженные различия радиационно-оптической стойкости керамик из порошков различных квалификаций следует считать обусловленными различными содержаниями примесей. Вместе с тем гамма-облучение до доз 10^3 Гр не сказывается на спектрах пропускания керамик в ИК-области длин волн. В этой связи можно заключить, что за снижение радиационно-оптической стойкости исследуемого материала ответственны в первую очередь ИК-пассивные примесные центры (например, ионы O^{2-} и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамика из фторида бария, сформированная на воздухе при температуре не выше 600°C , может быть использована не только в качестве материала сцинтилляторов для детектирования высокоинтенсивных потоков короткопробежных заряженных частиц и низкоэнергетичных (до 100 кэВ) рентгеновских лучей и гамма-квантов, но и в качестве материала для оптических элементов устройств ИК-техники. Основным условием улучшения функциональных характеристик керамики является использование более чистого по сравнению с известными исходного порошка BaF_2 .

Авторы благодарят Ю.Б. Малко, А.А. Чернышова и О.Т. Николова за помощь в приготовлении образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Викторов Л.В., Скориков В.М., Жуков В.М., Шильгин Б.В.* Неорганические сцинтилляционные материалы // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2005–2029.
2. *Черников В.В., Загарий Л.Б., Зверев Н.Д.* Светопрозрачная керамика на основе фторида щелочноземельного металла – перспективный рентгеновский фосфор // Тез. докл. I междунар. совещ. “Люминофор-92”. Ставрополь: НПО “Люминофор”, 1992. С. 125.
3. *Niquist R., Kagel R.* Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 cm^{-1}). N. Y.-L.: Academ. Press, 1971. 495 p.
4. *Литтл Д.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 515 с.
5. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П.* Оптический материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
6. *Wei Z.Y., Zhu R.Y., Newman H., Yin Z.W.* Light Yield and Surface Treatment of Barium Fluoride Crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 1991. V. 61. № 1. P. 61–66.
7. *Крапошина Ж.К., Литвиненко Ю.Г.* Термодинамика процессов взаимодействия кристаллического BaF_2 с газообразными окислами // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. “Кристаллические оптические материалы”. Л.: ГОИ, 1989. С. 216–217.
8. *Majewski S., Bentley M.* Gamma Radiation Induced Damage Effects in the Transmission of Barium Fluoride and Cesium Fluoride Fast Crystal Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1987. V. 260. № 23. P. 373–376.