

УДК 548.55+535.34

*А.И. РУСАКОВ**, *А.О. ВАСИЛЬКОВСКИЙ**, *А.К. СУБАНАКОВ***, *А.А. ШАЛАЕВ****ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ BaBrI:Eu²⁺**

Рассмотрены методы подготовки сырья и особенности выращивания кристаллов BaBrI. Монокристаллы BaBrI были выращены из расплава вертикальным методом Бриджмена. Проведены исследования сцинтилляционных свойств BaBrI: Eu²⁺ с различными концентрациями активатора. Приведены спектры фотолюминесценции и рентгенолюминесценции. Световой выход образца по спектру рентгенолюминесценции составляет (60.000±±3.000) фотон/МэВ.

Ключевые слова: *рост кристаллов, щелочно-земельные галогениды, сцинтиллятор, рентгенолюминесценция, фотолюминесценция.*

Введение

В сцинтилляционных материалах происходят процессы преобразования частицы ионизирующего излучения с высокой энергией (от нескольких килоэлектронвольт до десятков мегаэлектронвольт) в фотоны, обладающие значительно меньшими энергиями (эВ). Исследования в области физики высоких энергий и других областях требуют, чтобы сцинтилляционные материалы обладали хорошим энергетическим разрешением: чем меньше по величине энергетическое разрешение, тем выше разрешающая способность сцинтиллятора; коротким временем затухания (τ) сцинтилляций: чем меньше τ , тем выше скорость счета детектора; большим световым выходом. На сегодняшний день наибольший световой выход наблюдается в кристаллах бромидов и йодидов, активированных ионами Eu и Ce [1]. Эти кристаллы обладают большой гигроскопичностью, что затрудняет их использование. Недавно открытый сцинтиллятор BaBrI обладает хорошими сцинтилляционными характеристиками. Гигроскопичность кристалла BaBrI меньше, чем у коммерчески используемого сцинтиллятора LaBr₃: Ce. По литературным данным, BaBrI:Eu²⁺ – один из самых ярких и наиболее быстрых из известных Eu²⁺-активированных сцинтилляторов [2].

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались соединения BaBr₂ × 2H₂O, BaI₂ × 2H₂O и EuBr₃. Соединения BaBr₂ × 2H₂O, BaI₂ × 2H₂O смешивали в молярном соотношении 1:1 [3]. Так как исходные соединения содержат воду, основным этапом перед ростом кристаллов была сушка сырья. По данным ТГ (термогравиметрический метод), соединение теряет воду при температурах: при 110–160 °С потеря в массе 2.20 %; при 160–210 °С – 2.04 %. ДСК (метод дифференциальной сканирующей калориметрии) показал точку плавления сырья при температуре 783.7 °С (рис. 1). Шихту этих соединений помещали в кварцевую ампулу, подключенную к вакуумной системе, нагревали и делали выдержку при температурах согласно термогравиметрическому анализу. Время выдержки на каждой полке не менее 4 ч. Скорость нагрева составляла не более 20–25 °С/ч при постоянном вакуумировании. Шихта имела коричневый оттенок, что связано с выделением йода при смешивании соединений. Во время просушки сырья цвет постепенно менялся на белый. Сырье доводили до расплава при температуре 800 °С, затем охлаждали и запаивали кварцевую ампулу при постоянном вакуумировании.

Ампулу с сырьем помещали в многозонную термическую установку для роста кристаллов методом Бриджмена. Установка имеет 20 нагревательных модулей и оснащена 16-ю термopарами, что позволяет моделировать градиент со сложным профилем. Управление печью осуществляли с помощью специального программного обеспечения на ПК. Градиент температур составил 15–20 °С/см. Скорость роста кристалла 1 мм/ч. Первый образец был получен в виде монокристалла молочного цвета. В носике ампулы образовался спек BaBr₂ и BaI₂. Возможно, это связано с недостаточной просушкой сырья и нарушением пропорции смеси, что привело к нарушению стехиометрии (рис. 2, а)

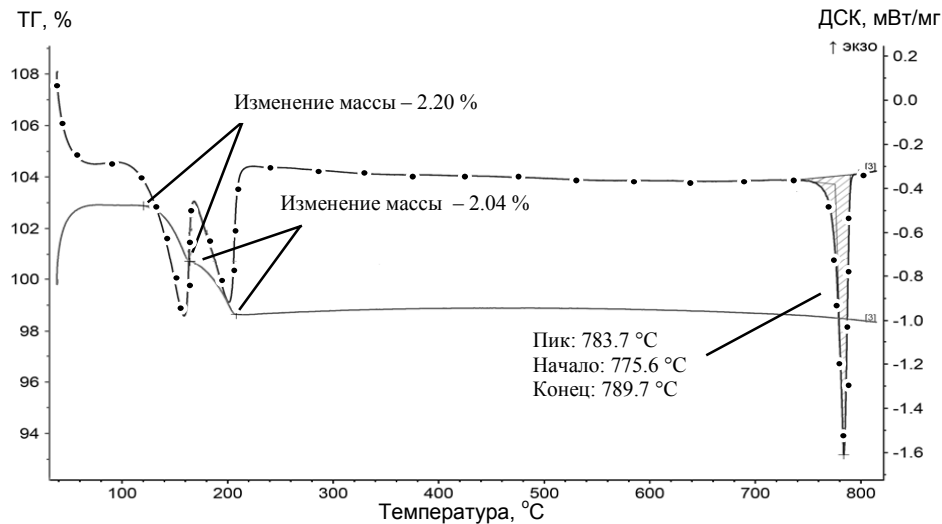


Рис. 1. Термогравиметрический анализ (сплошная линия), метод дифференциальной сканирующей калориметрии (пунктирная линия)

В дальнейших экспериментах по росту кристаллов были соблюдены все особенности подготовки сырья и роста. Для предотвращения образования нескольких зародышей кристалла использовались ампулы с более вытянутой, острой формой носика. После прохождения ампулы градиента температуры печь охлаждалась со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ для предотвращения растрескиваний и накопления напряжений в кристалле. Были получены прозрачные монокристаллы. После извлечения кристаллы на воздухе мутнели из-за своей гигроскопичности.

Для измерения сцинтилляционных свойств образцы были распилены на диски толщиной 2 мм (рис. 2, б). Спектры фотолюминесценции измерялись на спектрофлюориметре Perkin-Elmer LS-55.

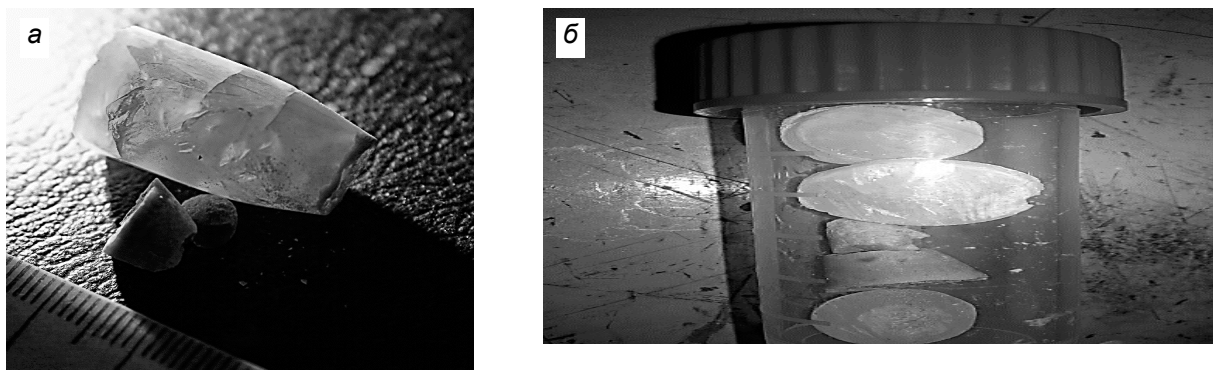


Рис. 2. Кристалл $\text{BaBrI}: 8\% \text{Eu}^{2+}$ (а), кристалл $\text{BaBrI}: 8\% \text{Eu}^{2+}$, распиленный на диски толщиной 2 мм (б)

Возбуждение производилось ксеноновой лампой при длине волны 370 нм, для регистрации сигнала использовался ФЭУ, чувствительный в области от 200 до 900 нм. Ширина щели монохроматора на возбуждение при измерении спектров люминесценции составляла 15 нм, ширина щели монохроматора, регистрирующего свечение, составляла 10 нм. Спектры возбуждения фотолюминесценции измерялись при ширинах щелей 10 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 3 изображены спектры возбуждения и спектры свечения $\text{BaBrI}: 8\% \text{Eu}^{2+}$ и $\text{BaBrI}: 3\% \text{Eu}^{2+}$. Для $\text{BaBrI}: 8\% \text{Eu}^{2+}$ наблюдается широкая полоса возбуждения от 250 до 400 нм с пиком возбуждения при 370 нм. Пик спектра свечения наблюдается при 417 нм. Спектры возбуждения и свечения $\text{BaBrI}: 3\% \text{Eu}^{2+}$ отличаются меньшей интенсивностью. Также наблюдается смещение пика свечения, что объясняется различным соотношением брома и йода [4]. Спектр свечения подтверждает, что европий входит в решетку BaBrI в двухвалентном состоянии с характерными для него переходами $005d-4f$ [5].

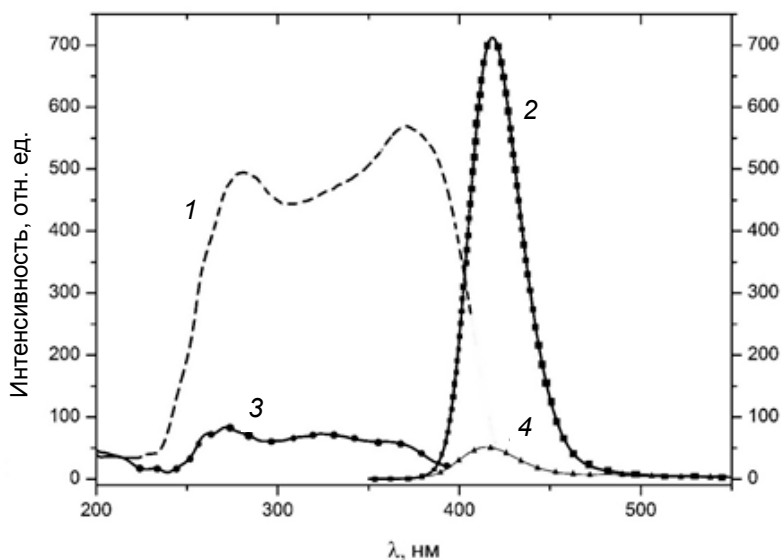


Рис. 3. Спектр возбуждения (кр. 1) и спектр свечения (кр. 2) $\text{BaBrI: 8 \% Eu}^{2+}$. Спектр возбуждения (кр. 3) и спектр свечения (кр. 4) $\text{BaBrI: 3 \% Eu}^{2+}$

Рентгенолюминесценция возбуждалась рентгеновской трубкой 1.7БДМ-100. Напряжение на трубке составляло 50 кВ, ток 0.5 мА. Свечение регистрировалось монохроматором МДР-2 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм и фотомодулем Hamamatsu H6780-04, работающим в режиме счета фотонов. Измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 4 показан спектр рентгенолюминесценции $\text{BaBrI: 8 \% Eu}^{2+}$ в сравнении со спектром $\text{CaF}_2: 0.3 \% \text{Eu}^{2+}$. Образцы были одного размера – 1 см^3 . Пик наблюдается при 417 нм, как и при фотолюминесценции. Световыход $\text{BaBrI: 8 \% Eu}^{2+}$ равен (60.000 ± 3.000) фотон/МэВ, световыход $\text{CaF}_2: 0.3 \% \text{Eu}^{2+}$ 19.000 ± 1.000 фотон/МэВ.

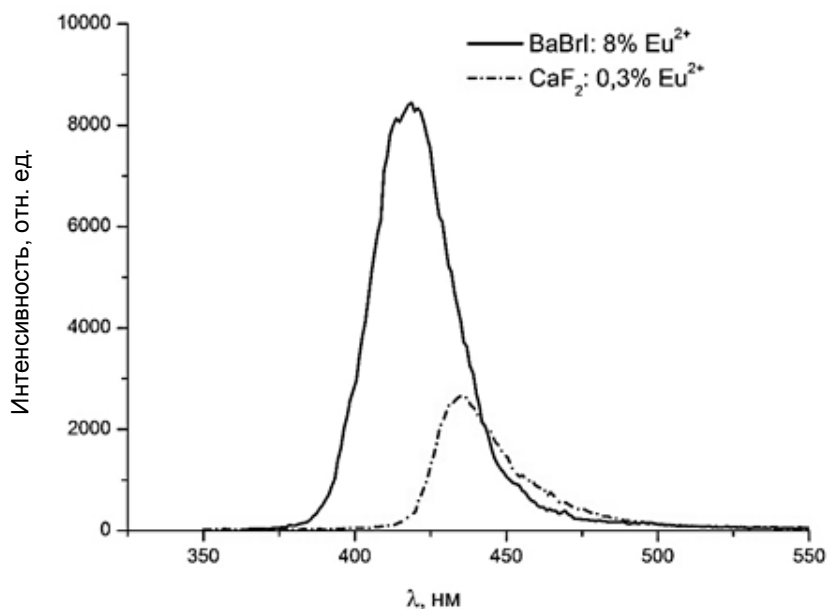


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов $\text{BaBrI: 8 \% Eu}^{2+}$ и $\text{CaF}_2: 0.3 \% \text{Eu}^{2+}$

Выводы

В ходе данной работы были подобраны условия подготовки сырья и роста кристаллов, основываясь на данных термогравиметрического анализа. Получен ряд BaBrI с различной концентрацией Eu^{2+} . Из спектров фотолюминесценции и рентгенолюминесценции видно, что Eu входит в кристаллическую решетку в двухвалентном состоянии. Спектр свечения представляет собой широкую полосу с пиком в 417 нм, что по литературным данным соответствует свечению Eu^{2+} . Све-

товывод полученных нами образцов (60.000 ± 3.000) фотон/МэВ. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение оптических характеристик кристаллов BaBrI и изучение влияния различных концентраций редкоземельных активаторов на сцинтилляционные характеристики кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Derenzo S. E. // Scintillation Properties Database. – 2012. – URL: <http://scintillator.lbl.gov>.
2. Bourret-Courchesne E. D. et. al. BaBrI: Eu, a new bright scintillator, nucl. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2010. – V. 613. – P. 95–97.
3. Eastman E. D., Melhior N. C., Stickland A. E. // Nation. Nuclear Energy Ser., Div IV, 19B. Chem. and Metall. of Misk. Materials, 1950. – P. 1–5.
4. Gundiah G., Bizarri G., Hanrahan S. M., Weber M. J. Structure and scintillation of Eu^{2+} - activated solid solutions in the BaBr₂–BaI₂ system // IEEE Transactions on Nuclear Science. – December 2011. – V. 58. – No. 6.
5. Bizarri G., Bourret-Courchesne E. D., Yan Z., Derenzo S. E. Scintillation and Optical Properties of BaBrI: Eu^{2+} and CsBa₂15: Eu^{2+} // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – V. 652. – P. 234–237.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.14.

**Байкальский институт природопользования СО РАН,
г. Улан-Удэ, Россия
E-mail: rusakov@igc.irk.ru; info@binm.bsnet.ru

Русаков Антон Игоревич, аспирант, лаб. физики монокристаллов;
Васильковский Артем Олегович, аспирант, лаб. физики монокристаллов;
Субанакоев Алексей Карпович, к.х.н., мл. науч. сотр. лаб. оксидных систем;
Шалаев Алексей Александрович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. лаб. физики монокристаллов.

A.I. RUSAKOV, A.O. VASILKOVSKIY, A.K. SUBANAKOV, A.A. SHALAEV

GROWING OF BaBrI:Eu²⁺ SINGLE CRYSTALS

We consider the problem of obtaining single crystals BaBrI doped with divalent Eu and study their scintillation and optical properties. BaBrI: Eu^{2+} is one of the most promising new scintillator materials. The crystals were grown from the melt using the vertical Bridgman technique in the multizone thermal facility. For the crystals obtained excitation and emission spectra were measured. The light yield of our sample obtained from the X-ray luminescence spectrum is (60.000 ± 3.000) photons / MeV.

Keywords: crystal growth, alkaline earth halides, scintillator, X-ray luminescence, photoluminescence.

REFERENCES

1. Derenzo S.E. Scintillation Properties Database. 2012. URL: <http://scintillator.lbl.gov>.
2. Bourret-Courchesne E.D. et. al. (2010). BaBrI: Eu, a new bright scintillator, nucl. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 613, 95–97.
3. Eastman E.D., Melhior N.C., Stickland A.E. Nation. Nuclear Energy Ser., Div IV, 19B. Chem. and Metall. of Misk. Materials, 1950, p. 1–5.
4. Gundiah G., Bizarri G., Hanrahan S.M., Weber M.J. (2011). Structure and scintillation of Eu^{2+} -activated solid solutions in the BaBr₂–BaI₂ system, *Ieee Transactions on Nuclear Science*, 58(6).
5. Bizarri G, Bourret-Courchesne E.D., Yan Z, Derenzo S.E. (2011). Scintillation and Optical Properties of BaBrI: Eu^{2+} and CsBa₂15: Eu^{2+} . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 652, 234–237.