

Защитное гидрофобное покрытие для кристаллов CsI:Tl

А.Л. Шпилинская¹, А.М. Кудин²; Л.А. Андрищенко²; А.В. Диденко¹; О.В. Зеленская¹

1. Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков, Украина
2. Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина
E-mail: shpilalya@gmail.com

Предложен состав и способ нанесения гидрофобного защитного покрытия на входную для излучений поверхность кристаллов CsI:Tl. Покрытие представляет собой композицию из полимера (фторопластовый лак) и растворителя (этилацетат). Определен оптимальный состав композиции для нанесения покрытий толщиной приблизительно 2 мкм. Способ нанесения предусматривает предварительную выдержку образца в парах гексаметилдисилазана для увеличения адгезии покрытия к поверхности. Показано, что замена акриловой пленки толщиной 5 мкм на фторопластовое покрытие толщиной 2 мкм позволяет увеличить световой выход α -детектора на 14 %, а энергетическое разрешение улучшить от 6,28 % до 4,96 %.

Ключевые слова: гидрофобное покрытие; кристалл CsI:Tl; регистрация α -частиц; спектрометрические параметры.

Коды OSIS:

Поступила в редакцию __. __. 2019

Введение

Кристаллы CsI:Tl широко используются в различных областях науки и сцинтилляционной техники [1, 2]. Очевидным достоинством этих кристаллов является их способность не только регистрировать заряженные частицы [3], но также осуществлять их идентификацию по форме импульса [4]. Необходимость регистрировать заряженные частицы предопределяет суровые требования к состоянию поверхности сцинтиллятора [5] и ее стабильности во времени [6].

Известно, что состояние поверхности кристаллов CsI нестабильно во времени. В литературе рассматривались две причины такой нестабильности. Во-первых, это релаксация вакансионной подсистемы внутри нарушенного слоя, созданного после механической обработки поверхности [7, 8]. Во-вторых, – релаксация дислокационной структуры нарушенного слоя [9] и связанные с этим изменения рельефа поверхности. Одним из путей обеспечения стабильности спектрометрических характеристик является применение защитных покрытий [10, 11]. Однако толщина таких покрытий, например, на основе лака КО-08, составляет около 15 мкм, что сравнимо с пробегом α -частиц в CsI. Поэтому на входную поверхность сцинтиллятора наносят защитное покрытие меньшей толщины – 5 мкм [12]. На тот период

времени лучшим составом композиции считалась акриловая пленка.

Предложенный в [12] состав оказался удачным и успешно применялся в течение 40 лет. За последние годы стали доступными многие гидрофобные материалы, превосходящие акриловый лак по своим физико-химическим характеристикам. В настоящей работе как раз и рассматривается возможность снижения толщины покрытия за счет применения новых гидрофобных материалов и повышения их адгезии к поверхности кристаллов без снижения стабильности характеристик α -детектора во времени.

Экспериментальная часть

Состав композиции. В качестве полимера в составе композиции для гидрофобного покрытия использован сополимер трифторхлор этилена и фтористого винилидена общей формулы $[(-CF_2 - CFCl)_n - CF_2 - CH_2 -]_m$, известный как фторопластовый лак Ф-32Л, а в качестве растворителя – этилацетат. Известно [13], что этот лак применяется для формирования тепло- и химически стойких влагонепроницаемых плёночных покрытий. Защитные фторопластовые пленки в 30 раз менее влагонепроницаемы, чем покрытия из полиэтилена, в 40-60 – чем из эпоксидных лаков, в 80-120 – чем из плёнок масляных

лаков. Эти покрытия обладают достаточно хорошей прозрачностью и фотостойкостью.

Для получения гидрофобного покрытия минимальной толщины использован фторопластовый лак марки «В». Толщину защитной пленки можно регулировать за счет разбавления композиции этилацетатом. При добавлении растворителя в состав фторопластового лака, изменяется вязкость композиции, благодаря чему покрытие равномерно наносится на поверхность кристалла. Следует учитывать, что при уменьшении толщины покрытия его проницаемость ухудшается.

Однако высокая химическая инертность и низкая поверхностная энергия фторопласта является причиной низкой адгезии покрытия к поверхности кристалла. Обработка полированной поверхности кристалла CsI:Tl в парах гексаметилдисилазана (ГМДС) позволяет усилить адгезию фторопластового покрытия вследствие химических реакций, которые создают тонкий слой $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_6$ (гексаметилдисилоксана) на поверхности. Известно, что такой слой является промотором адгезии [14] для пленок с сильными гидрофобными свойствами.

Способ нанесения покрытия состоит в следующем. Кристалл с отполированной поверхностью выдерживают в парах гексаметилдисилазана в течение 2 часов при температуре 60°C в эксикаторе. Выдержка образцов в парах ГМДС обеспечивает хорошую адгезию между поверхностью кристалла и фторопластовой пленкой. Температура выдержки 60°C выбрана из соображений ускорения процессов переноса в газовой фазе и химических процессов на поверхности. Увеличение температуры выше указанной нежелательно, поскольку известно, что уже при 80°C процессы приповерхностной диффузии в кристалле усиливаются. Интенсификация диффузионных процессов обусловлена резким увеличением концентрации одиночных вакансий из-за диссоциации дивакансий [7], что приводит к неоднородному распределению конверсионной эффективности [8], образованию мертвого слоя и ухудшению сцинтилляционных характеристик образца.

Далее кристалл зажимают в специальной оправке, оправку устанавливают в шпиндель станка и приводят во вращение со скоростью $1,0\text{--}1,3 \text{ с}^{-1}$. На поверхность сцинтиллятора наносят несколько капель (в зависимости от диаметра заготовки) пленкообразующей композиции, содержащей 8% лака Ф-32Л. Полученное покрытие высушивают потоком теплого воздуха от фена.

Выбор кристаллов. Для изготовления образцов использовались кристаллы CsI:Tl, выращенные методом вытягивания на затравку с подпиткой [15]. Особенности метода подробно описаны в [16]. Для изготовления детекторов заряженных частиц в работе [3] рекомендуется сцинтилляционный материал CsI:Tl,NO₂ [17], как обладающий меньшим послесвечением и большей радиационной стойкостью. В наших экспериментах использовался более доступный материал CsI:Tl,CO₃ [18]. Благодаря исключительной однородности свойств по объему слитка [19], из кристалла CsI:Tl,CO₃ можно вырезать большое число идентичных образцов. Все образцы были изготовлены из однородной части слитка и имели концентрацию активатора ($C_{\text{Tl}} = 9,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), оптимальную для детектирования γ -квантов [20] с "синим" ФЭУ. Указанная концентрация меньше оптимальной C_{Tl} для регистрации α -частиц. По этой причине реальные детекторы α -частиц могут иметь спектротрические характеристики лучше полученных в настоящей работе. Наши результаты иллюстрируют влияние покрытий на спектротрические характеристики коммерческих кристаллов CsI:Tl.

Изготовление образцов. Для проведения исследований были выбраны образцы двух различных размеров. Во-первых, это были стандартные для регистрации α -излучения кристаллы диаметром 60 и толщиной 0,35 мм. Схематическое изображение детектора α -частиц представлено на рис. 1. Оговоримся, что на схеме опущены некоторые конструктивные особенности, такие как корпус, в который вклеивается изображенное стеклянное окно и крышка.

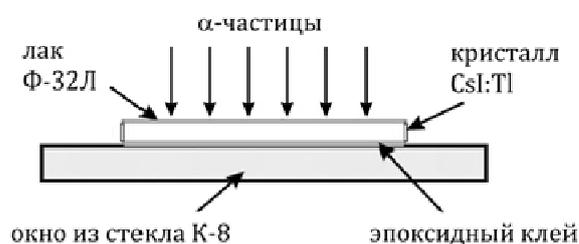


Рис. 1. Конструкция сцинтилляционного детектора для регистрации альфа-частиц [12]

Для изготовления детекторов такого типа, отполированная заготовка $\text{Ø}60 \times 5$ мм приклеивалась эпоксидным клеем к стеклянному окошку из материала К-8 диаметром 65 мм. После застывания клея кристалл был сошлифован и отполирован до толщины 0,35 мм. Указанная толщина сцинтиллятора на порядок превышает пробег α -частиц с энергией

5,15 МэВ в CsI ($l \sim 0,032$ мм). Защитное покрытие наносилось на эту входную для излучения поверхность.

Поскольку изготовление показанных детекторов довольно трудоемко, для экспериментов по отработке технологии нанесения защитных покрытий использовались образцы размером $\varnothing 20 \times 4$ мм, которые устанавливались непосредственно на входное окно ФЭУ. При механической обработке и финишной полировке образцов учитывались рекомендации работ [5-7] по минимизации нарушенного слоя, который возникает после механической обработки поверхности.

Измерение характеристик. Спектрометрические параметры измерены на спектрометрическом стенде с фотоумножителем Hamamatsu R1307 относительно эталона. Точность определения светового выхода данным методом составляла $\pm 3,2\%$ [21]. В качестве иммерсии использовался каучук СКГН. Сцинтилляции возбуждались альфа частицами от радионуклида ^{239}Pu с энергией 5,15 МэВ. Время формирования сигнала во всех случаях составляло 4 мкс.

Результаты и обсуждение

Толщина покрытия. Толщина пленки d определялась двумя методами. Во-первых, измерялась микрометром по увеличению толщины образца после нанесения покрытия, либо непосредственно самой пленки после растворения подложки. Следует отметить, что пленка после растворения подложки сжимается, поэтому измеренная толщина во втором случае оказывается всегда больше. Поэтому толщину защитного покрытия на подложке определяли интерференционным методом. Типичные значения d приведены в таблице.

Спектрометрические характеристики. На рис. 2 приведены амплитудные спектры одного и того же образца CsI:Тl. Первоначально образец представлял собой стандартный α -детектор диаметром 63 и толщиной 0,35 мм. Толщина акриловой пленки на входной поверхности образца составляла 5 мкм по результатам интерференционных измерений. Амплитудный спектр исходного детектора представлен кривой 1 на рис. 2. Максимум пика полного поглощения α -частиц с энергией 5,15 МэВ соответствует 1172 каналу. Следует отметить, что кроме основного пика на всех спектрах справа от основного пика наблюдается линия изотопа ^{241}Am ($E_\alpha = 5,5$ МэВ) – дочернего продукта β -распада изотопа ^{241}Pu , который в незначительных количествах содер-

жится в ^{239}Pu . Далее мы считаем этот пик фоновым и не обсуждаем в статье.

После измерений защитное акриловое покрытие с поверхности образца удалялось путем растворения в этилацетате. Кривая 2 на рис. 2 соответствует такому образцу, видно, что после удаления пленки световой выход увеличился на 480 каналов, а энергетическое разрешение улучшилось от 6,27 до 4,72 %, что связано с уменьшением ионизационных потерь в защитной пленке.

Число импульсов

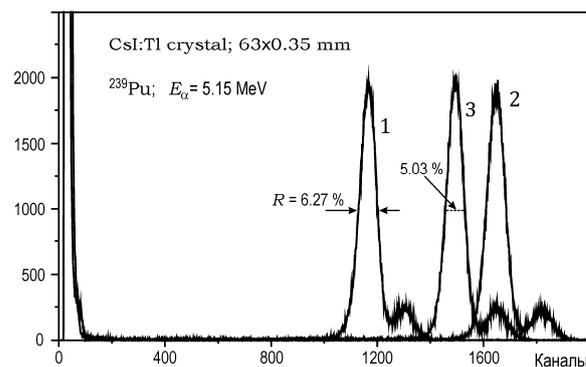


Рис. 2. Амплитудные спектры детектора α -излучения с защитным акриловым покрытием (1), без покрытия (2) и с пленкой на основе лака Ф-32Л (3)

После нанесения защитного фторопластового покрытия толщиной 2 мкм световой выход составил $L = 1491$ канал, а энергетическое разрешение $R = 5,03$ %, как это следует из кривой 3 на рис. 2. Из сопоставления кривых 1 и 3 на рис. 2 видно, что спектрометрические характеристики α -детектора с разработанным защитным покрытием заметно превосходят таковые для прототипа.

Для удобства сравнения результатов световой выход и энергетическое разрешение, рассчитанные по положению и форме пика полного поглощения α -частиц, представлены в таблице. В этой же таблице приведены данные для образцов диаметром 20 и высотой 4 мм. Для этих образцов данные по световому выходу и энергетическому разрешению лучше, чем для образцов первого типоразмера. Связано это с меньшими потерями света из-за отсутствия выходного стеклянного окна у образцов второго типа. Следует отметить, что в этом случае начальные параметры образцов были практически идентичны, поэтому пленки различной толщины наносились на разные кристаллы. Отметим, что в этом случае замена материала покрытия приводит к улучшению разрешения от 6,28 до 4,96 %.

Из данных таблицы и рис. 2 видно, что замена защитной пленки на основе акрилового лака на гидрофобную защитную пленку на основе лака Ф-32Л приводит к существенному

улучшению спектрометрических характеристик α -детекторов независимо от их типоразмера.

Таблица – Спектрометрические характеристики сцинтилляторов с гидрофобным покрытием на основе акрилового лака ($d = 5$ мкм) и лака Ф-32Л ($d = 2$ мкм) при регистрации α -частиц с $E = 5,15$ МэВ

Размер, мм	Характеристика	Толщина покрытия, мкм		
		5	–	2
Ø60×0,35	L, каналы	1172	1652	1491
	R, %	6,27	4,72	5,03
Ø20×4	L, каналы	2231	2712	2541
	R, %	6,28	4,61	4,96

Специально поставленные эксперименты с образцами меньшего диаметра позволили оптимизировать состав композиции для нанесения защитного покрытия и его толщину. Оказалось [22], что для композиции, содержащей 10% лака Ф-32Л и 90% этилацетата, толщина защитной гидрофобной пленки по разработанному способу нанесения составляет ~2 мкм. Уменьшение толщины пленки меньше 2 мкм нецелесообразно, т.к. нарушается целостность покрытия.

Стабильность характеристик. Детекторы α -частиц с предложенным гидрофобным покрытием длительное время хранились в нормальных условиях. Повторные измерения спектрометрических характеристик, проведенные через 2 года, показали, что в пределах ошибки измерений, значения светового выхода и энергетического разрешения не изменились.

Выводы

Предложен состав и способ нанесения гидрофобного защитного покрытия на входную для излучений поверхность кристаллов CsI:Tl. Покрытие представляет собой композицию из полимера (фторопластовый лак) и растворителя (этилацетат). Определен оптимальный состав композиции для нанесения покрытий толщиной приблизительно 2 мкм. Способ нанесения покрытия предусматривает операцию предварительной выдержки образца в парах гексаметилдисилазана для увеличения адгезии покрытия к поверхности. Показано, что замена акриловой пленки толщиной 5 мкм на защитное покрытие на основе фторопластового лака позволяет увеличить световой выход альфа-детектора на 14%, а энергетическое разрешение улучшить от 6,28 до 4,96 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lecoq P., Gektin A., Korzhik M.* Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer, 2017.
2. *Gruppen C., Shwartz B.* Particle Detectors. Cambridge University Press, 2008.
3. *Кудин А.М., Борошенко Ю.А., Гринев Б.В., Диденко А.В., Дудник А.В., Заславский Б.Г., Valtonen E., Eronen T., Peltonen J., Lehti J., Kettunen H., Virtanen A., Huovelin J.* // ПТЭ. 2010. № 1. С. 45.
4. The FAZIA Collaboration, *Bougault, R., Poggi, G. et al* // Eur. Phys. J. A. 2014. V. 50. P. 47. <https://doi.org/10.1140/epja/i2014-14047-4>
5. *Kudin A.M., Sysoeva E.P., Trefilova L.N., Zosim D.I.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2005. V. A537. P. 105. doi.org/10.1016/j.nima.2004.07.245
6. *Выдай Ю.Т., Тарасов В.А., Ананенко А.А., Кудин А.М., Андрющенко Л.А., Килимчук И.В., Бояринцев А.Ю., Климов А.В.* // ПТЭ. 2006. № 3. С. 23.
7. *Кудин А.М., Андрющенко Л.А., Гресь В.Ю., Диденко А.В., Чаркина Т.А.* // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 5. С. 7.
8. *Kudin A.M., Zosim D.I., Yemelyanov A.Yu.* // Bull. Kharkov National University, physics. 2018. V. 28. P. 40. [doi:10.26565/2222-56172018-28-03](https://doi.org/10.26565/2222-56172018-28-03)
9. *Шкоропатенко А.В., Кудин А.М., Андрющенко Л.А., Волошина Л.И., Зосим Д.И., Волошин А.В.* // Журнал физики и инженерии поверхности. 2015. Т. 13. № 2. С. 175. <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/4556>
10. *Aulchenko V.M., Baibusinov B.O., Baldin E.M., Bondar A.E.* Experience with CsI(Na) Crystals for Calorimetry // NIMA. 1996. V. A 379. P. 502.
11. *Andryushchenko L.A., Kudin A.M., Goriletsky V.I., Zaslavsky B.G., Zosim D.I., Charkina T.A., Trefilova L.N., Renker D., Ritt S., Mzavia D.A.* // NIMA. 2002. V. A486. P. 40-47. [doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00672-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00672-1)