

УДК 536.376:546.41'161:535

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕТОПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$

© 1994 г. Н. Д. Зверев, В. В. Черников, Л. Б. Загарий, А. М. Кудин, С. И. Резник

Институт монокристаллов Академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 15.11.93 г.

Для детектирования ионизирующих излучений широко используются неорганические сцинтилляционные монокристаллы [1]. Но вследствие технологических трудностей их выращивания все большее внимание уделяется разработкам керамических сцинтилляционных материалов. К настоящему времени такие материалы созданы на основе оксидов гадолиния и иттрия-гадолиния [2], иттрия, скандия и бериллия [3], гадолиния-галлия [4], а также на основе оксосульфида гадолиния [4], фторида лития [5], фторидов кальция, бария и магния [6]. Методике получения сцинтилляционной керамики из фторида кальция, легированного двухвалентными ионами европия, и исследованию свойств этой керамики посвящена данная работа.

В качестве сырьевого материала для керамики использовали порошок  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %), полученный в результате отбора фракций не крупнее 50 мкм после размолва закристаллизованного расплава природного очищенного флюорита с добавкой дифторида европия.

Установлено, что процесс спекания порошка под одноосным давлением протекает так же, как и для порошка природного очищенного флюорита без добавок. В частности, плотность керамики не менее 99.95% от плотности монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %) достигается после выдержки сбрикетированного порошка на воздухе при температуре  $1060 \pm 10$  К под давлением 245 - 295 МПа в течение 30 - 40 мин. В ИК-спектре полученной керамики наблюдается полоса поглощения от ~2.7 до ~3.1 мкм с максимумом при ~2.8 мкм. Эту полосу можно связать с примесными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , первоначально адсорбированными на поверхности исходного порошка и оказывающимися в итоге на границах зерен керамики. Вакуумирование формообразующей полости пресс-формы до давления остаточных газов ~13 Па перед горячим прессованием и в процессе спекания сбрикетированного порошка при температуре 1050 - 1070 К практически не влияет на содержание примесных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в керамике. А при температуре спекания сбрикетированного порошка свыше 1070 К как на воздухе, так и в вакууме резко интенсифицируется процесс соби-

рательной рекристаллизации, и после получасовой выдержки под давлением средний размер зерен керамики оказывается выше 100 мкм. На основании полученных результатов установлен оптимальный режим процесса получения на воздухе керамики из порошка  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ : температура 1060 К, одноосное давление 300 МПа, время 30 мин.

В спектре ЭПР керамики, сформированной при выбранном режиме, при температуре ~300 К наблюдается суперсверхтонкая структура радиочастотного поглощения двухвалентными ионами европия, находящимися в узлах кристаллической решетки  $\text{CaF}_2$  [7] ( $g_{\text{эф}} \approx 1.99$ , рис. 1, спектры 1, 2). Это следует из того, что спектр ЭПР керамики идентичен по форме и интенсивности сигнала спектру порошка, полученного в результате измельчения фрагмента монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %). (Измерения проводили с помощью радиоспектрометра модели АЭ 4700 в режиме регистрации первой производной линии поглощения на частоте ~9.3 ГГц.) Вместе с тем в керамике и в порошке после измельчения кристалла интенсивность резонансного радиочастотного поглощения в ~25 раз меньше, чем в кристалле до измельчения (рис. 1). Это можно объяснить тем, что, как указывалось выше, на поверхностях частиц порошка и на границах зерен керамики адсорбированы молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , вследствие чего значения диэлектрической проницаемости порошка и керамики больше, чем образца монокристалла без примесных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Данные ИК-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии позволяют предположить, что спектры ЭПР порошка и керамики отличаются от спектров ЭПР кристалла не только из-за структурной неоднородности, но и вследствие присутствия примесных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . По-видимому, наличием таких молекул (точнее, радиационно-химическими превращениями ионов  $\text{OH}^-$ ) в основном обусловлена меньшая радиационно-оптическая стойкость полученной керамики в ИК-области спектра при облучении  $\gamma$ -квантами от источника  $^{60}\text{Co}$  ( $\leq 8 \times 10^4$  Кл/кг) по сравнению с известной стойкостью монокристалла -  $\sim 2.5 \times 10^5$  Кл/кг.

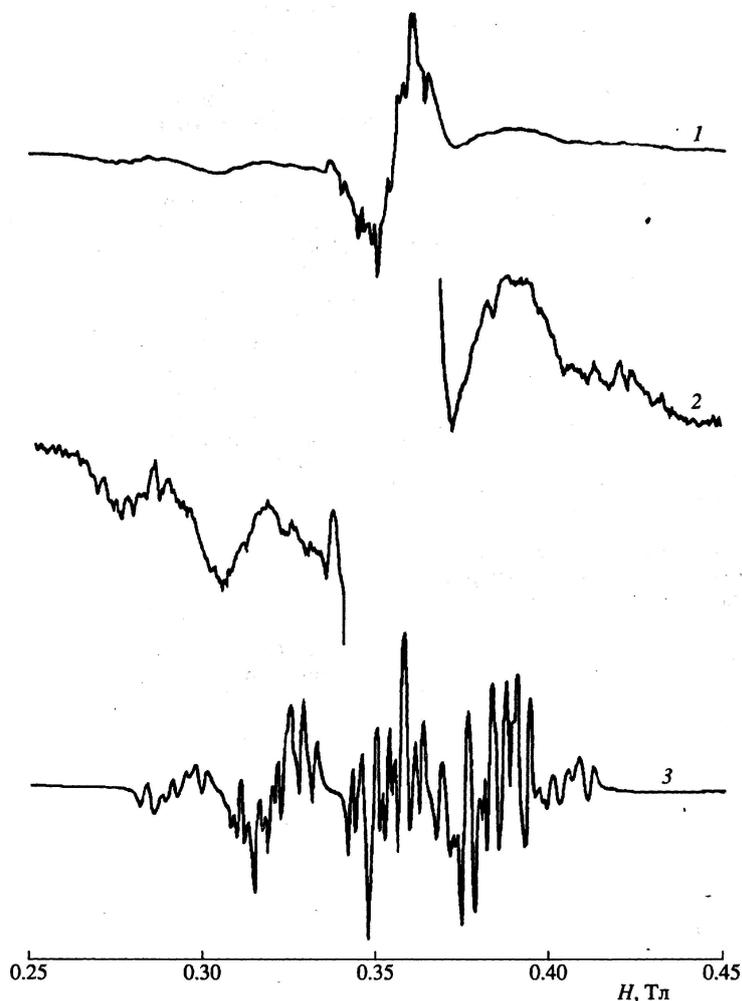


Рис. 1. Спектры ЭПР керамики и измельченного фрагмента монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %) (1, 2) и неориентированного монокристалла (3) при относительных коэффициентах усиления 2, 30 и 1 соответственно.

Спектр пропускания керамики в области длин волн от 200 до 800 нм содержит две высокоинтенсивные полосы поглощения. Одна из них в районе 200 - 260 нм, другая - ~310 - 380 нм (рис. 2, спектры 1, 2). (Спектры снимали с помощью двухлучевого спектрофотометра модели Spccord M 40.) Аналогичная картина наблюдается и для монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %) (рис. 2, спектр 3), что указывает на поглощение света ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , заместившими ионы кальция в решетке  $\text{CaF}_2$ . Эксперименты показали, что в полученных образцах керамики значительная доля потерь света в видимом диапазоне спектра

приходится на рассеяние. Поскольку элементарная кристаллическая ячейка фторида кальция обладает кубической симметрией, рассеянием света на границах зерен керамики можно пренебречь. Очевидно, что основную роль в данном случае играет рассеяние на порах керамики. Коэффициент пропускания света слоем керамики толщиной 4 мм на длине волны 435 нм в направлении падающего пучка света равен ~4%, т.е. в 23 раза меньше, чем у кристалла такой же толщины (рис. 2). Вместе с тем зафиксированная интегральная по спектру интенсивность радиолуминесценции образцов

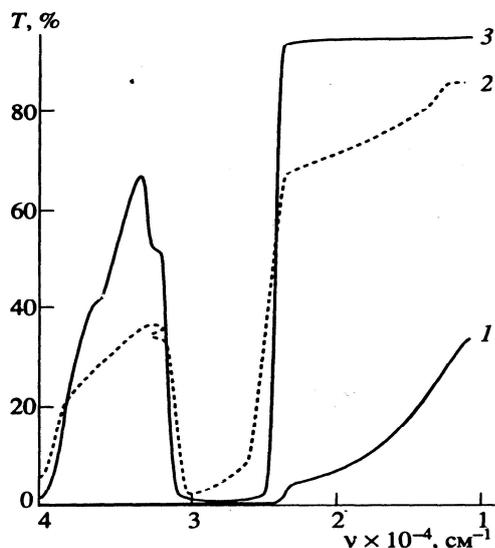


Рис. 2. Спектры пропускания образцов керамики толщиной 4 (1), 0.4 мм (2) и монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %) толщиной 4 мм (3).

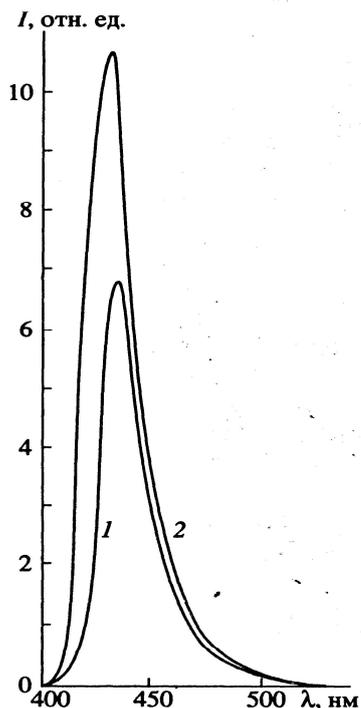


Рис. 3. Спектры  $\gamma$ -люминесценции ( $E_\gamma = 60$  кэВ) образцов керамики (1) и монокристалла (2) толщиной 4 мм (спектры приведены без коррекции на дисперсию монохроматора и на спектральную чувствительность использованного фотоумножителя ФЭУ-100).

керамики толщиной 4 мм всего лишь в 2 раза меньше, чем у образцов кристаллов такой же толщины (рис. 3).

Этот результат подтверждает предположение, что керамика, сформированная при выбранном режиме, должна обладать сцинтилляционными характеристиками, близкими к характеристикам монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %) [1]. Действительно, под действием  $\gamma$ -квантов с энергией до 100 кэВ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц керамика сцинтиллирует с максимумом на длине волны  $432 \pm 3$  нм, временем высвечивания  $\sim 1$  мкс и фиксируемым световыходом 15 - 20 фотон/кэВ при толщине образца до 4 мм. При регистрации  $\alpha$ -частиц с энергией 5.15 МэВ амплитудное разрешение составляет  $\sim 20\%$ , а отношение  $\alpha/\beta$  равно 0.3 - 0.4. (Измерения проводили с помощью блока детектирования на основе фотоэлектронного умножителя модели ФЭУ-176.)

Предварительные результаты исследований физико-механических свойств полученной керамики показывают, что значение микротвердости  $\bar{H}$  по Виккерсу как среднее арифметическое из 25 измерений равно 1824 МПа, в то время как для монокристалла  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %)  $\bar{H}$  оказалось равным 1697 МПа, а для кристалла без добавок - 1814 МПа. (Измерения проводили с помощью микротвердомера типа ПМТ-5 с автоматическим нагружением при нагрузке на индентор  $\sim 1$  Н (100 г).) Видно, что двухвалентные ионы европия пластифицируют фторид кальция, но в малой степени, а керамика, как и следовало ожидать, несколько "тверже", чем кристалл  $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$  (0.4 мол. %). Результаты измерений микротвердости носят вероятностно-статистический характер, но коэффициент вариации значений  $H^i$  не превышает  $\pm 7\%$  от среднего значения.

### ВЫВОДЫ

Полученная на воздухе светопрозрачная керамика из фторида кальция, легированного двухвалентными ионами европия, может быть использована для детектирования  $\alpha$ -,  $\beta$ - и низкоэнергетического (до 100 кэВ)  $\gamma$ -излучения при радиационном контроле окружающей среды и продуктов питания, в медицинской диагностике, в приборах ядерной физики и т.п.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Викторов Л.В., Скориков В.М., Жуков В.М., Шульгин Б.В. Неорганические сцинтилляционные материалы // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2005 - 2029.

2. *Di Bianca F., Georges G., Cusano D., Greskovich C.* Rare Earth Ceramic Scintillator: Pat. 4525628 USA, cl. G01T 1/202, C09K 11/46. 1985.
3. *Shulgin B.* Fast Inorganic Scintillators // Proc. Int. Symp. "Lumines. Detectors and Transform. Ionizing Radiation". Riga: Latv. Univ., 1991. P. A3.
4. *Grabmaier B., Rossner W.* Ceramic Scintillators for Medical Application // Program. Int. Workshop on Heavy Scint. Sci. Ind. Appl. "Crystal 2000". Chamonix, 1992. W. G. 3. Sec. 11.
5. *Зверев Н.Д., Литвиненко Ю.Г., Перунина Л.М. и др.* Способ изготовления сцинтиллятора на основе фторида лития, легированного титаном: Полужительное решение ВНИИГПЭ 5018621/26, МКИ C09K 1/06. 1992.
6. *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.
7. *Baker S., Bleaney B., Hayes W.* Paramagnetic Resonance of S-State Ions in Calcium Fluoride // Proc. Royal Soc. 1958. V. 247. № 1249. P. 141 - 151.