

ТЕХНИКА ЯДЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 539.1.074.5:620.179.152

ЗАЩИТНОЕ ГИДРОФОБНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ CsI(Tl)

© 2020 г. А. Л. Шпилинская^{а,*}, А. М. Кудин^б,
Л. А. Андрищенко^б, А. В. Диденко^а, О. В. Зеленская^а

^а Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины
Украина, 61001, Харьков, просп. Науки, 60

^б Национальный университет гражданской защиты Украины
Украина, 61023, Харьков, ул. Чернышевская, 94

*e-mail: shpilalya@gmail.com

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

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 ~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%.

DOI: 10.31857/S0032816219060156

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]. В работе [12] был предложен состав покрытия на основе акриловой пленки толщиной 5 мкм, что меньше пробега α -частиц в CsI. Предложенный состав

оказался удачным и успешно применялся в течение последних 40 лет.

В последние годы стали доступными многие гидрофобные материалы, превосходящие акриловый лак по своим физико-химическим характеристикам. В настоящей работе 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 пленочных покрытий. Защитные фторопластовые пленки в 30 раз менее влагонепроницаемы, чем покрытия из полиэтилена, в 40–60 раз – по сравнению с эпоксидными лаками, в 80–120 раз – по сравнению с пленками

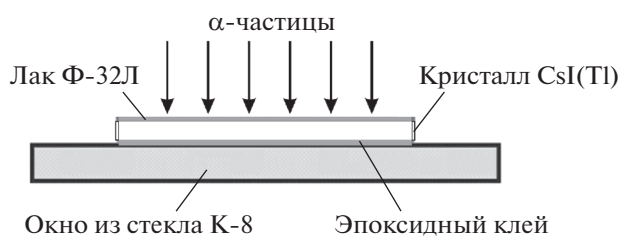


Рис. 1. Конструкция сцинтилляционного детектора для регистрации α -частиц [12].

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 путем разбавления композиции этилацетатом. При добавлении растворителя в состав фторопластового лака изменяется вязкость композиции, и покрытие равномерно наносится на поверхность кристалла. Следует учитывать, что при уменьшении толщины покрытия его проницаемость растет.

Однако высокая химическая инертность и низкая поверхностная энергия фторопласта являются 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 ГМДС в течение 2 ч при температуре 60°C в эксикаторе. 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, которую 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, NO_2) [17], поскольку он обладает меньшим послесвечением и большей радиационной стойкостью. В наших экспериментах использовался более доступный материал CsI(Tl, CO_2) [18]. Благодаря исключительной однородности свойств по объему слитка [19] из кристалла CsI(Tl, CO_2) 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" фотоэлектронным умножителем (ф.э.у.). Указанная концентрация меньше оптимальной C_{Tl} для регистрации α -частиц. По этой причине реальные детекторы α -частиц могут иметь спектрометрические характеристики лучше полученных в настоящей работе. Наши результаты иллюстрируют влияние покрытий на спектрометрические 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.

Для изготовления детекторов такого типа отполированная заготовка $\text{Ø}60 \times 5\text{ мм}$ приклеивалась эпоксидным клеем к стеклянному окошку диаметром 65 мм, выполненному из материала К-8. 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 ($l \sim 0.032\text{ мм}$). Защитное покрытие наносилось на входную для излучения поверхность.

Для экспериментов по отработке технологии нанесения защитных покрытий использовались образцы размером $\text{Ø}20 \times 4\text{ мм}$, которые устанавливались непосредственно на входное окно ф.э.у. При механической обработке и финишной полировке образцов учитывались рекомендации работ [5–7] по минимизации нарушенного слоя, который возникает после механической обработки поверхности.

Таблица 1. 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

| Размеры образца, мм | Характеристика | Величина спектрометрической характеристики при толщине d покрытия, мкм | | |
|------------------------------|----------------|--|------|------|
| | | 5 | — | 2 |
| $\varnothing 60 \times 0.35$ | L , каналы | 1172 | 1652 | 1491 |
| | R , % | 6.27 | 4.72 | 5.03 |
| $\varnothing 20 \times 4$ | L , каналы | 2231 | 2712 | 2541 |
| | R , % | 6.28 | 4.61 | 4.96 |

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 СКТН. Сцинтилляции возбуждались α -частицами от радионуклида ^{239}Pu с энергией 5.15 МэВ. Время формирования сигнала во всех случаях составляло 4 мкс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Толщину d защитного покрытия на подложке определяли интерференционным методом. Типичные значения d приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведены амплитудные спектры одного и того же образца CsI(Tl). 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 справа от основного пика на всех спектрах наблюдается линия изотопа ^{241}Am ($E_\alpha = 5.5$ МэВ) – дочернего продукта β -распада изотопа ^{241}Pu , который в незначительных количествах содержится 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.

После нанесения защитного фторопластового покрытия толщиной 2 мкм световой выход составил $L = 1491$ канал, а энергетическое разрешение $R = 5.03\%$, согласно кривой 3 на рис. 2. Из сопоставления кривых 1 и 3 видно, что спектрометрические характеристики α -детектора с разработан-

ным 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 табл. 1. Здесь же 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 типаоразмера. Связано это с меньшими потерями света из-за отсутствия выходного стеклянного окна у образцов второго типа. Следует отметить, что 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 табл. 1 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

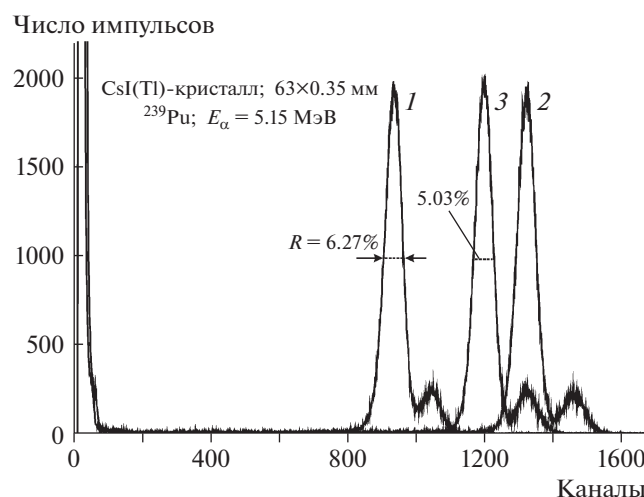


Рис. 2. Амплитудные спектры детектора α -излучения с защитным акриловым покрытием (1), без покрытия (2) и с пленкой на основе лака Ф-32Л (3).

спектрометрических характеристик α -детекторов независимо от их типоразмера.

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, так как 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 ~ 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 α -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., Бороденко Ю.А., Гринев Б.В., Диденко А.В., Дудник А.В., Заславский Б.Г., Valtonen E., Ergonen 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. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.07.245>
6. *Выдай Ю.Т., Тарасов В.А., Ананенко А.А., Кудин А.М., Андриященко Л.А., Килимчук И.В., Бояринцев А.Ю., Климов А.В.* // ПТЭ. 2006. № 3. С. 23.
7. *Кудин А.М., Андриященко 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 1026565/2222-56172018-28-03
9. *Шкоропатенко А.В., Кудин А.М., Андриященко Л.А., Волошина Л.И., Зосим Д.И., Волошин А.В.* // Физическая инженерия поверхности. 2015. Т. 13. С. 175. <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/4556>
10. *Aulchenko V.M., Baibusinov B.O., Baldin E.M., Bondar A.E.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1996. V. A379. 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.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2002. V. A486. P. 40. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00672-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00672-1)
12. *Захарин Я.А., Добряк В.М., Говорова Р.А., Гладкова И.В., Померанцев В.В., Замятин Ю.В.* // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. 1969. Вып. 5. С. 37.
13. Промышленные фторорганические продукты: справочное издание / Под ред. Б.Н. Максимова и др. изд. 2-е, перераб. и доп. СПб.: Химия, 1996.
14. *Каргин Н.И., Михнев Л.В., Гусев А.С.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 3. С. 77.
15. *Кудин А.М., Митичкин А.И., Чаркина Т.А., Заславский Б.Г., Васецкий С.И., Реброва Т.П., Загоруйко Ю.А., Матейченко П.В.* // Оптический журнал. 2007. Т. 74. С. 70.
16. *Zaslavsky B.G., Grinyov B.V., Suzdal V.S., Kudin A.M., Kisil I.I., Vasetsky S.I., Mitichkin A.I.* // J. Crystal Growth. 1999. V. 198/199. Part 1. P. 856.
17. *Заславский Б.Г., Гринев Б.В., Васецкий С.И., Колесников А.В., Кудин А.М., Митичкин А.И., Овчаренко Н.В.* Патент 87792UA. Класс С30В 29/10 // Бюл. № 15. Оpubл. 10.08.2009.
18. *Vinograd E.L., Goriletsky V.I., Kovaleva L.V., Korsunova S.P., Kudin A.M., Mitichkin A.I., Panova A.N., Protsenko V.G., Shakhova K.V., Shpilinskaya L.N.* Patent 5876630US. Класс С30В 11/00 // Publication 1999-03-02.
19. *Диденко А.В.* Автореф. дисс. ... техн. наук. Харьков, Украина: Институт монокристаллов, 2017.
20. *Trefilova L.N., Kudin A.M., Kovaleva L.V., Zaslavsky B.G., Zosim D.I., Bondarenko S.K.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2002. V. A486. P. 474. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00756-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00756-8)
21. *Kudin A.M., Borodenko Yu.A., Belogub V.V., Didenko A.V.* // Bull. Nation. Tech. University Kharkiv Polytechnic Institute. 2014. № 15 (1058). P. 87.
22. *Шпилинская А.Л., Диденко А.В., Зеленская О.В., Андриященко Л.А., Кудин А.М., Мунтян В.К.* Патент 118246UA. Класс С09D 127/12 // Бюл. № 23. Оpubл. 10.12.2018.