

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Лазарєв Ігор Вікторович

УДК 539.1.074.3:[547.636.3:546.662`28`21]

МОЛЕКУЛЯРНІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНІ СЦИНТИЛЯТОРИ,
ОТРИМАНІ ГАРЯЧИМ ПРЕСУВАННЯМ

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Галунов Микола Захарович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
завідувач відділу молекулярних та
гетероструктурованих матеріалів;
Харківський національний університет ім. В.Н.
Каразіна, в.о. завідувача кафедри фізичної оптики.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Білоус Віталій Арсенійович,
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та
технологій, ННЦ ХФТІ НАН України, заступник
директора

доктор технічних наук, професор
Маслов Володимир Петрович,
Інститут напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України, завідувач відділу фізико-технологічних
основ сенсорного матеріалознавства

Захист відбудеться " 4 " листопада 2015 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61001, м. Харків, пр. Леніна, 60)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України за адресою 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60.

Автореферат розісланий " ____ " вересня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних наук

М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Робота присвячена розробці сцинтиляційних матеріалів для реєстрації короткопробіжних випромінювань - полікристалічних органічних молекулярних сцинтиляторів, що отримуються гарячим пресуванням.

Сцинтиляторам і детекторам на їх основі притаманна найбільша універсальність і простота у використанні, вони можуть бути корисними при застосуванні у широкому класі задач реєстрації та ідентифікації іонізуючих випромінювань. Тому створення нових сцинтиляційних матеріалів, як в Україні, так і в усьому світі є дуже актуальним.

Для детектування одних з найбільш шкідливих для людського організму короткопробіжних заряджених випромінювань, необхідні детектуючі матеріали із низькою вірогідністю зворотного розсіяння. З урахуванням того, що такі матеріали можуть використовуватись для детектування альфа і бета випромінювань в природних водах, вони мають бути негігроскопічні та нерозчинні у воді. Одноразовість використання, внаслідок забруднення радіонуклідами у деяких задачах, висуває вимоги низької собівартості детекторів. Усім цим вимогам відповідають лише органічні матеріали. Класичними представниками сцинтиляційних органічних матеріалів є органічні монокристали. Виготовлення монокристаличних детекторів великої площі обмежено особливостями технології їх отримання. Довготривалість процесу вирощування монокристалів та їх крихкість робить отримання монокристалів відносно коштовною і складною процедурою. Використання полікристалічних сцинтиляторів як детекторів короткопробіжного випромінювання має переваги перед монокристаличними сцинтиляторами. Завдяки дифузному характеру збирання світла вже у самому матеріалі, тонкі полікристалічні сцинтилятори теоретично можуть мати вищі значення світлового виходу, ніж світловий вихід монокристалів.

Технологічні прийоми виготовлення органічних полікристалічних сцинтиляторів методом гарячого пресування, які були відомі на початок виконання дисертаційної роботи, розроблялись з урахуванням параметрів, що є оптимальними для отримання неорганічних полікристалів. При їх виготовленні застосовувався досить високий тиск пресування ($\sim 100 - 200$ МПа і більше). Також не були розглянуті підходи, пов'язані з отриманням вихідного матеріалу для пресування, який був би ефективним з точки зору зниження собівартості і дозволяв поліпшити сцинтиляційні характеристики кінцевого полікристалічного матеріалу. Постало питання про перегляд підходів виготовлення органічних полікристалів гарячим пресуванням, починаючи із умов отримання вихідного матеріалу для пресування до умов проведення самого процесу гарячого пресування. Тому, розробка технологічних прийомів виготовлення полікристалічних органічних сцинтиляторів, отриманих гарячим пресуванням, яка націлена на створення ефективних детекторів для виявлення радіонуклідних джерел короткопробіжного випромінювання, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася відповідно до особистого плану аспіранта та планів робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Її результати пов'язані з дослідженнями, що проводилися автором відповідно до 1) теми відомчого замовлення НАН України: "Ферміон-2" ("Впорядкованість надмолекулярної структури органічних сцинтиляційних систем – детекторів нейтронного випромінювання та специфіка сцинтиляційного процесу в них", № держреєстрації 0110U001617) (2010 – 2012 рр.); 2) теми відомчого замовлення НАН України: "Лептон" ("Органічні молекулярні сцинтиляційні системи з різною впорядкованістю надмолекулярної структури та особливості розміну енергії іонізуючого випромінювання в них", № держреєстрації 0108U003122) (2013 – 2015 рр.); 3) науково-технічних робіт в рамках діяльності проблемної ключової лабораторії фізики високих енергій № Ф58/381-2013 від 14.10.2013 р. (№ держреєстрації 0113U007096) (2013 – 2014 рр.) та (№ Ф58/171-2014 від 23.12.2014 р. № держреєстрації 0114U007359) (2014 р.) "Механізми впливу високих доз іонізуючих випромінювань на сцинтиляційні і оптичні властивості нових типів органічних детекторів".

Мета і задачі дослідження. Метою роботи було знаходження закономірностей та умов формування полікристалічних сцинтиляторів, які отримуються із монокристалічних молекулярних гранул гарячим пресуванням.

Необхідно, щоб полікристалічні сцинтиляційні органічні матеріали одночасно відповідали наступним вимогам:

- 1) їх світловий вихід і прозорість у смузі люмінесценції мали бути максимально високими;
- 2) спектр їх радіолюмінесценції дозволяв використання серійних, а тому більш дешевих фотоприймачів;
- 3) собівартість отримання вихідного матеріалу для виготовлення полікристалічних сцинтиляторів мала бути відносно низькою.

Досягнення мети дисертаційної роботи вимагало виконання наступних завдань:

1. Обґрунтувати вибір матеріалу для отримання полікристалічних сцинтиляційних матеріалів.
2. Обґрунтувати вибір джерел іонізуючого випромінювання для спектрометричних вимірювань.
3. Визначити оптимальні розміри сцинтиляційних гранул для пресування.
4. Визначити можливі методи отримання вихідної сировини для пресування; вибрати матеріал, який має максимальний світловий вихід і найбільшу прозорість у смузі люмінесценції, собівартість виготовлення якого є невисокою.
5. Розробити конструкторські рішення, що пов'язані із оснащенням та устаткуванням для пресування молекулярних органічних матеріалів.
6. Визначити оптимальні значення тиску, температури пресування, та

- часу температурної витримки для матеріалів, які досліджуються.
7. Визначити ефективну з точки зору отримання матеріалу для пресування кількість 1,4-діфеніл-1,3- бутадієну, що має уводитись до *n*- терфенілу.
 8. Узагальнити та уточнити отримані результати, визначити умови використання та шляхи вдосконалення детекторів на основі полікристалічних сцинтиляторів.
 9. Створення дослідної партії для визначення розкиду відхилень сцинтиляційних характеристик зразків.

Об'єкт дослідження: процеси отримання сцинтиляційних органічних полікристалічних матеріалів гарячим пресуванням.

Предмети дослідження: технологічні процеси одержання вихідного матеріалу для пресування, оптимізація процесів отримання полікристалів при гарячому пресуванні.

Методи дослідження. Як основні методи дослідження в роботі використовувалися: амплітудний метод вимірювання величини сцинтиляційного сигналу сцинтиляторів; спектральний метод для отримання значень оптичного пропускання в необхідному діапазоні довжини хвиль; метод газової хроматографічної мас-спектрометрії визначення вмісту домішки у речовині; метод диференціальної скануючої калориметрії.

Наукова новизна отриманих результатів.

При виконанні дисертаційної роботи було вперше отримано наступні результати:

1. Розроблено полікристалічні сцинтилятори, які отримано гарячим пресуванням при низьких значеннях тиску (20 - 30 МПа) із монокристалічних гранул стильбену, *n*- терфенілу, або антрацену. Світловий вихід полікристалічних сцинтиляторів був близьким, а в окремих випадках перевищував, світловий вихід монокристалів того ж хімічного складу, завдяки ефективному очищенню сировини, максимальному збереженню цілісності вихідного матеріалу для пресування та особливостям дифузного характеру збирання світла у тонких полікристалах.
2. Встановлено, що найбільш ефективним шляхом виготовлення неактивованих полікристалів із високим світловим виходом та низькою собівартістю є гаряче пресування гранул, одержаних дробленням злитку, який було отримано при очищенні сировини методом зонного плавлення, завдяки багаторазовій перекристалізації речовини, тобто відповідно до технологічному підходу, який виключає вирощування монокристалів.
3. Доведено, що максимальне значення світловиходу набувають полікристали, які отримано при невисоких значеннях тиску

одновісного стиснення. Так, зменшення тиску від 200 до 20 МПа обумовлює збільшення світловиходу полікристалів стильбену та антрацену на 20-35%, а *n*-терфенілу (як активованого, так і неактивованого) в межах 10%, завдяки максимальному збереженню цілісності вихідного матеріалу для пресування і створення умов для спікання гранул.

4. Визначено розподіл 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну вздовж напрямку росту злитка *n*-терфенілу при різних концентраціях цього активатору у розплаві. Доведено, що оптимальна кількість 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну, яку слід вводити у розплав для отримання якомога більшої кількості вихідної сировини з високими значеннями світлового виходу, відповідає діапазону 0,1 – 0,3 мас. %.
5. Виявлено, що при оптимальному тиску (20 - 30 МПа) із збільшенням температури пресування до її оптимального значення $T_{\text{опт}}$, спостерігається збільшення світловиходу і підвищення оптичного пропускання полікристалів. Визначено, що $T_{\text{опт}}$ для стильбену і антрацену відповідно складають 100°C і 120°C, а для *n*-терфенілу (як активованого, так і неактивованого) - 165°C.

Практичне значення одержаних результатів визначається широкими можливостями використання полікристалічних сцинтиляторів у сучасних розробках сцинтиляційної техніки, пов'язаних з реєстрацією короткопробіжних випромінювань. Поліпшення сцинтиляційних характеристик і зниження собівартості полікристалів, які були розроблені в дисертаційній роботі, робить їх конкурентоспроможними для багатьох задач, де раніше використовувались інші сцинтиляційні матеріали. Конструкторські рішення, що отримані у роботі, та аналіз розроблених технологічних прийомів дозволяють створювати ефективні реєструючі полікристалічні мозаїчні детектори великої площі з контролюємою однорідністю світлового виходу та конкурентоспроможною ціною. Отримані результати свідчать про перспективність створення нової генерації детекторів для визначення радіонуклідів альфа- та бета-випромінювань у природних водах на основі полікристалічних сцинтиляційних матеріалів із високим світловиходом, які розроблено в дисертаційній роботі.

Полікристалічні сцинтилятори, що розроблені в дисертаційній роботі, використовувались (акти про їх використання надані в додатку до дисертації):

- у практиці наукових досліджень Інституту фізики високих енергій та ядерної фізики ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України;
- інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України при виконанні теми відомчого заказу і господарчого договору.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів
полягає в:
 обґрунтуванні вибору матеріалу для отримання полікристалічних

сцинтиляційних матеріалів [4,13]; визначенні оптимального розміру сцинтиляційних гранул стильбену для пресування [1,4,7, 8,9,11,13]; визначенні оптимального розміру сцинтиляційних гранул *n*-терфенілу для пресування [3, 13]; визначенні оптимальних шляхів отримання вихідної сировини для пресування [5, 6, 14]; визначенні оптимальних параметрів пресування [4,5,6,10,13,14]; визначенні ефективної з точки зору отримання матеріалу для пресування кількості 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну, що має уводитись до *n*-терфенілу [2, 12]; дослідженні впливу швидкості кристалізації на ефективність очищення органічних матеріалів [5, 14]; обговоренні, аналізі, систематизації та інтерпретації отриманих результатів, підготовці публікацій наукових робіт і докладів разом із керівником і співавторами [1-14].

Постановка задач та мети роботи, аналіз отриманих результатів, розгляд можливостей використання сцинтиляторів, що розроблялись в конкретних практичних застосуваннях, та аналіз отриманих результатів проводилось спільно з д.ф.-м.н., професором Галуновим М.З. (науковий керівник). Вимірювання сцинтиляційних характеристик зразків розроблених сцинтиляторів були проведені к.ф.-м.н. Мартиненко Е.В, к.ф.-м.н. Тарасенко О.А., Горбачовою Т.Є та Самохіним А.Д. Вимірювання спектрів оптичного пропускання було проведено к.х.н. Панікарською В.Д. Визначення вмісту домішки у речовині методом газової хроматографічної мас-спектрометрії було зроблено к.х.н. Ващенко В.В., к.х.н. Ващенко О.В. та Власенко А.С. Вимірювання спектрів радіолюмінісценції проводилось Косіновим М.М. Приготування вихідної сировини для отримання полікристалів було проведено спільно з к.т.н. Караваєвою Н.Л., Креч А.В. та Волковим В.Л. Технологічні особливості вирощування монокристалів обговорювались з к.т.н. Будаковським С.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наступних наукових конференціях (тези доповідей опубліковані):

International Conference “Functional Materials” ICFM’2011, Partenit, Crimea, 2011, Міжнародна молодіжна науково-технічна конференція "Люминесцентные процессы в конденсированных средах" "LUMCOS", Харків, 2011, Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів ІЕФ-2011, Ужгород, 2011 Міжнародна конференція "Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии", Дубна, 2012, International Conference “Functional Materials” ICFM’2013, Gaspra, Crimea, 2013, Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів ІЕФ-2013, Ужгород 2013, Международная школы-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения", Харьков 2013, Міжнародна конференція "Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии", Минск, 2014.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 14 наукових працях; з них: 5 статей у міжнародних і вітчизняних фахових наукових журналах, а також 1 патент України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та додатку. Повний обсяг дисертації складає 156 сторінок, дисертація містить 71 рисунок та 17 таблиць. Список використаних джерел складається з 139 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні задачі дослідження, наведено наукову новизну отриманих результатів та їх практичне значення, а також дані про апробацію роботи та публікації автора.

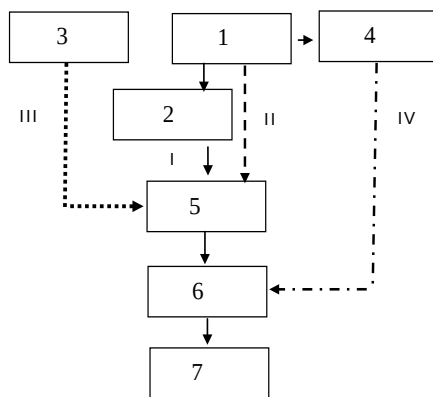


Рис. 1. Схематичне зображення можливих шляхів отримання полікристалів стильбену.

Перший розділ дисертації присвячено огляду літературних даних. Розглянуто особливості взаємодії іонізуючого випромінювання з речовиною сцинтилятора при збудженні альфа-частинками та конверсійними електронами органічних монокристалів. Розглянуто такі характеристики органічних монокристалів як світловий вихід і коефіцієнт світлосбору. Розглянуто класичні органічні сцинтилятори, що використовуються для реєстрації короткопробіжних заряджених частинок, а саме: органічні монокристали, пластмасові та рідинні сцинтилятори. Проведено розгляд публікацій за темою дисертації на момент

початку роботи. Цей аналіз дозволив сформулювати напрямки робіт.

У другому розділі обґрунтовуються загальні аспекти вибору вихідного матеріалу для пресування. Розглянуті ті матеріали, для яких існує промислове виробництво, тобто ті, що мають відносно невисоку собівартість. Наведено схеми можливих шляхів одержання полікристалічних сцинтиляторів стильбену, антрацену і *n*-терфенілу.

На рис. 1 представлено схему можливих шляхів отримання полікристалічних сцинтиляторів стильбену. Схема включає: очистку сировини, в тому числі методом направленої кристалізації (1); вирощування органічних монокристалів методом Бріджмена-Стокбаргера (2); очищення сировини методом зонного плавлення (3); перекристалізацію сировини із органічного розчинника (4); отримання монокристалічних гранул (5); отримання полікристалічних сцинтиляторів методом гарячого пресування (6); нанесення світловідбиваючого покриття (7). Монокристалічні гранули (пункт 5) отримуються криогенним дробленням під шаром рідкого азоту. Кристали при цьому з найбільшою вірогідністю подрібнюються по дефектам, зменшуючи при цьому їх концентрацію в середині кристалічних гранул. Елементами новизни в цій схемі є метод отримання гранул, позначений стрілочкою з цифрою III, тобто

з переходом від пункту (3) безпосередньо до пункту (5). Собівартість отримання гранул при цьому знижується. На рис. 2 представлено схему можливих шляхів отримання полікристалічних сцинтиляторів антрацену та неактивованого *n*-терфенілу.

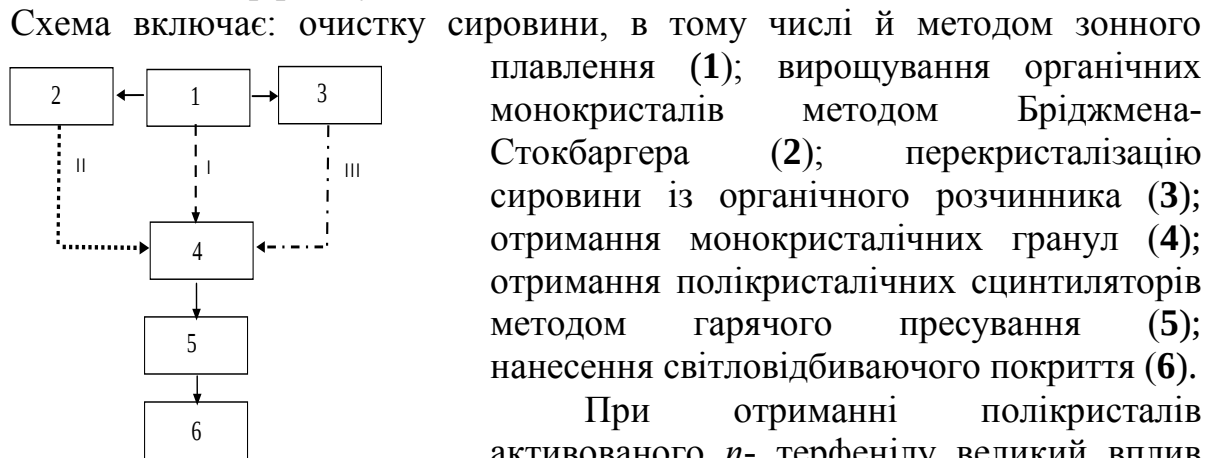


Рис. 2. Схематичне зображення можливих шляхів отримання полікристалів антрацену та неактивованого *n*-терфенілу.

При отриманні полікристалів активованого *n*-терфенілу великий вплив на значення світлового виходу має кількість 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну, що входить до монокристалічної решітки *n*-терфенілу. При очищенні сировини від небажаних домішок на стадії зонного плавлення буде відтіснятись також і 1,4-діфеніл-1,3-

бутадієн. Тому схема, що зображує можливі шляхи отримання полікристалів активованого *n*-терфенілу (рис.3), відрізняється від схеми, що приведена на рис.2. Схема включає: очистку сировини, в тому числі й методом зонного плавлення (1); вирощування органічних монокристалів методом Бріджмена-Стокбаргера (2); швидку кристалізацію розчину (3); перекристалізацію сировини із органічного розчинника (4); отримання монокристалічних гранул (5); отримання полікристалічних сцинтиляторів методом гарячого пресування (6); нанесення світловідбиваючого покриття (7).

Як показано на схемі, попереднє очищення промислової сировини є обов'язковим для усіх етапів, де уводиться активатор (1,4-діфеніл-1,3-бутадієн). Кількість його у вихідній сировині для пресування не завжди відповідає кількості активатора, введеного в розплав чи в розчин. Так, якщо при швидкій перекристалізації з органічного розчинника (метод II) можна стверджувати про цю відповідність, то при методах отримання вихідної сировини I та III вміст активатора у вихідній сировині менший за той, що було введено. Нажаль, методом II можна отримати лише дрібнозернисті гранули. Це не дозволяє одержувати гранули оптимального розміру. Щодо методу III, то треба взяти до уваги наступне. Введення домішок з органічного розчинника також може призвести до забруднення матеріалу, що може негативно

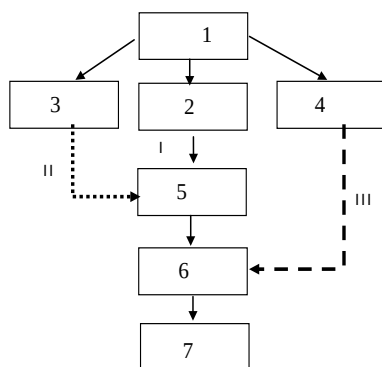


Рис. 3. Схематичне зображення можливих шляхів отримання полікристалів активованого *n*-терфенілу.

Введення домішок з органічного розчинника також може призвести до забруднення матеріалу, що може негативно

позначитися на світловому виході полікристалів. В той же час метод III не потребує вирощування монокристалу і є більш економічно привабливим ніж метод I. Тобто, у сенсі вирішення задач дисертаційної роботи треба зробити вибір між методами I і III. Важливим у цьому є вирішення питання оптимального вмісту 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну у монокристалі *n*-терфенілу з точки зору отримання матеріалу для пресування, що дозволяв би одержувати полікристали з високими значеннями світлового виходу. Результати досліджень з цього питання розглянуті у четвертому розділі.

У дисертації приведено конструкторські рішення, наведено креслення прес-форми та оснащення, яке дозволило розширити діапазон досліджень, та вирішувати поставлені задачі. Розглянуто технологічні особливості виготовлення монокристалів, як реперних матеріалів для вимірювань світловиходу.

. У третьому розділі приведено особливості параметрів вимірювання для методів, що були використані для дослідження характеристик полікристалічних сцинтиляторів і матеріалу з яких вони виробляються. Це наступні методи:

- Амплітудний метод визначення величини світлового сигналу сцинтиляторів, який використовувався при дослідженні характеристик полікристалічних та монокристалічних сцинтиляторів.
- Спектральний метод вимірювання оптичного пропускання у необхідному діапазоні вимірювання довжини хвиль для дослідження прозорості полікристалічних та монокристалічних сцинтиляторів.
- Метод газової хроматографічної масс-спектрометрії для визначення вмісту контролюємої домішки.
- Метод диференціальної скануючої калориметрії для визначення температури плавлення сировини для пресування.

Обґрунтовується вибір джерел іонізуючого випромінювання, які були використані для характеристики матеріалів, що розроблялись відповідно до задач дисертаційної роботи.

У четвертому розділі були проведені попередні оцінки оптимального розміру гранул. Для цього були проведені розрахунки з використанням он-лайн програм ESTAR и ASTAR Національного інституту стандартів і технологій США. Результати оцінки були підтверджені дослідженнями, які показали, що оптимальний розмір гранул для ефективної реєстрації короткопробіжних випромінювань має бути 2,0-2,5 мм, як для стильбену, так і для *n*-терфенілу.

Приведено результати вимірів світлового виходу для полікристалів стильбену, що були отримані різними методами. Найбільші значення світового виходу за результатами цих досліджень були у полікристалів, отриманих із злитку, сформованого при очищенні методом зонного плавлення (рис.1). Цей метод, також як і направлена кристалізація, є відносно недорогим, але завдяки багатократній перекристалізації речовини є більш ефективним. Полікристали, виготовлені із пластин шляхом перекристалізації з органічного розчинника та полікристали, отримані дробленням монокристалу, мають трохи менші значення світлового виходу. Світловий вихід полікристалів із гранул, які були

отримані дробленням злитку, очищеного направленою кристалізацією, є найменшим.

Результати вимірів світлового виходу полікристалів неактивованого *n*-терфенілу (див. рис.2), також як і для стильбену, свідчать про те, що метод зонного плавлення є найбільш ефективним з точки зору отримання полікристалів із високим світловим виходом. Використання вихідної для пресування сировини у вигляді гранул, що були отримані очищенням промислової сировини методом зонного плавлення, є ефективним методом з точки зору зниження собівартості. Дійсно, при цьому не потрібно вирощувати монокристал, що в свою чергу є довготривалим і енергоємним процесом. Вихідна сировина для пресування у вигляді пластин також має дещо більшу собівартість за рахунок втрати речовини у маточному розчині. Метод направленої кристалізації, який традиційно використовується для очищення сировини перед вирощуванням монокристалів стильбену, виявився

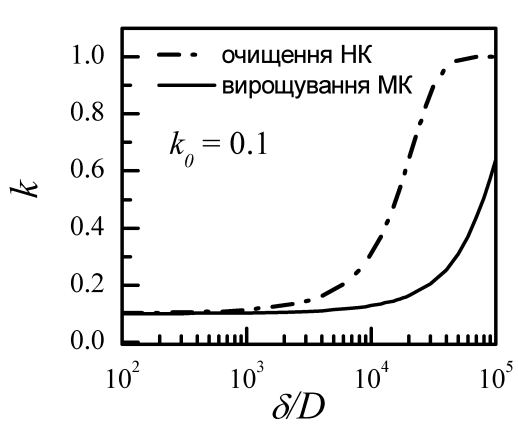


Рис.4. Залежність ефективного коефіцієнту розподілу k від значень δ/D для різних шляхів отримання вихідного матеріалу для пресування.

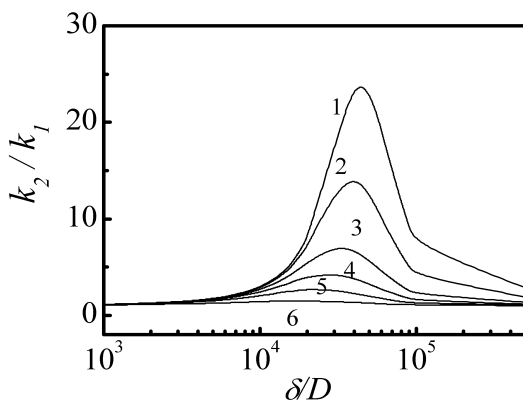


Рис.5. Порівняння ефективних коефіцієнтів для випадку направленої кристалізації (k_2) і вирощуванні монокристалу (k_1), при різних k_0 .
Подробиці у тексті.

неефективним при отримання матеріалу для полікристалів. Для з'ясування цього було проведено оцінку факторів, які мають вплив на якість очищення сировини в стильбені в залежності від швидкості кристалізації. Таким фактором була величина відношення товщини збагаченого домішкою дифузійного слою δ до коефіцієнту дифузії D речовини у розплаві, яка використовується у рівняння Бартона-Пріма-Шліхтера (1).

$$k = k_0 \frac{1}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta/D)} \quad (1)$$

Рівняння (1) пов'язує значення ефективного k і рівноважного k_0 коефіцієнтів розподілу зі швидкістю кристалізації f , коефіцієнтом дифузії D , товщиною збагаченого домішкою дифузійного слою δ . Отримані з літературних даних значення δ/D для багатьох рідких розчинів (по характерним значенням величин δ і D), вказують на те, що значення δ/D знаходяться у діапазоні $10^3 - 10^4$ с/см. Подібні оцінки цієї величини (δ/D) для розплавів органічних речовин у літературі відсутні, тому її значення можна оцінювати по результатам експерименту, який дає інформацію про ступінь очистки у конкретних випадках.

Відмінність умов, що виникають при направленої кристалізації і вирощуванні монокристалу, полягає у швидкості процесу кристалізації. Для направленої кристалізації це 5 мм/год., а для росту монокристалу 1 мм/год. Для цих шляхів виготовлення матеріалу типову залежність ефективного коефіцієнту розподілу k , як функції δ/D , демонструє рис.4. Ситуація моделюється для типового значення коефіцієнту k_0 , рівного 0,1. Значення k характеризує ефективність очищення матеріалу, і чим ближче це значення до k_0 , тим вища ефективність очищення матеріалу. Видно, що при значенні $\delta/D=10^3$ с/см ефективність очищення не залежить від швидкості, тому що значення k для обох методів однакові, а при значенні $\delta/D \geq 10^4$ с/см вплив швидкості на ефективність очищення стає суттєвим. Аналогічні розрахунки було проведено у дисертаційній роботі для k , як функції δ/D для інших значень k_0 . Результати розрахунків для значень k_0 , рівних 0,01, 0,02 0,05 0,1, 0,2, 0,5, наведено на рис.5 (залежності 1, 2, 3, 4, 5, 6 відповідно). Коефіцієнти k_2 і k_1 - це коефіцієнти розподілу для випадків отримання злитку направленою кристалізацією і при вирощуванні монокристалу відповідно. Зі збільшенням k_2/k_1 міра очищення сировини методом направленої кристалізації зменшується у порівнянні з аналогічною величиною для процесу вирощування монокристалу. Якщо значення δ/D збільшується до 10^4 с/см, то усі розрахункові криві відповідають значенню $k_2/k_1 \geq 1$ (рис.5).

Вимірювання світлового виходу та температури плавлення (методом диференціальної скануючої калориметрії) дозволяє оцінювати міру очищення сировини (рис.6). Порівняння цих результатів для полікристалів, отриманих гарячим пресуванням із гранул, які виготовлено дробленням монокристалу і

які виготовлено дробленням злитку, що отримано методом направленої кристалізації, узгоджується із ситуацією, коли величина δ/D має перевищувати 10^3 с/см. Тобто коли ступінь очистки різними методами відрізняється суттєво.

Для полікристалів активованого 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном *n*-терфенілу (див. рис.3) найбільш високий світовий вихід мають полікристали, що були отримані методами I та III. Собівартість методу III нижче ніж методу I, але втрати речовини при перекристалізації дещо підвищують його собівартість, зменшуючи цю різницю. Полікристали, що були отримані методом II, мали найгірший світловий вихід за рахунок того, що гранули вихідної сировини при швидкій кристалізації розплаву були надто дрібні. Важливим моментом при виборі матеріалу у вигляді гранул активованого монокристалу *n*-терфенілу є вивчення впливу кількості активатора на значення його світлового виходу. Для цього при однакових умовах вирощування були отримані п'ять активованих 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном монокристалічних злитків *n*-терфенілу. З них були

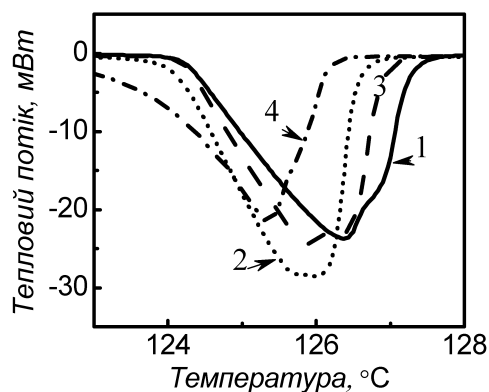


Рис. 6. Температура плавлення стилюбену, який був отриманий різними шляхами підготовки матеріалу.

нарізані зразки монокристалів. Схему прорізки злитку демонструє рис.7. Були отримані значення світлового виходу для кожного із зразків монокристалів.



Рис. 7. Схема прорізки монокристалів, що відповідає номерам зразків.

зливку і надто високий його вміст у верхній частині. Результати вмісту 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну та значення світлового виходу, що були попередньо отримані, представлені у вигляді графіку (рис.9). Квадрати, кружечки, трикутники, ромби і зірочки, зображені на рис. 9, відповідають зразкам, вирощеним із розплаву, у який уведено 1,4-діфеніл-1,3-бутадієн у кількості: 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 мас.% відповідно. Лінія відповідає значенню L для неактивованого монокристалу n -терфенілу.

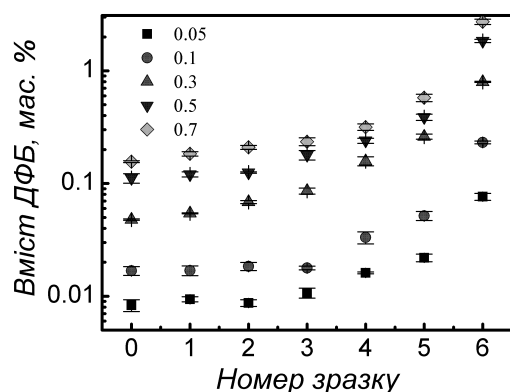


Рис. 8. Розподіл 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну (мас. %) у монокристалі активованого n -терфенілу для різних концентрацій активатора, що вводився в розплав. Номер зразку співпадає із номером на рис.7. Похибка визначення вмісту 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну, практично, співпадає із розміром точки

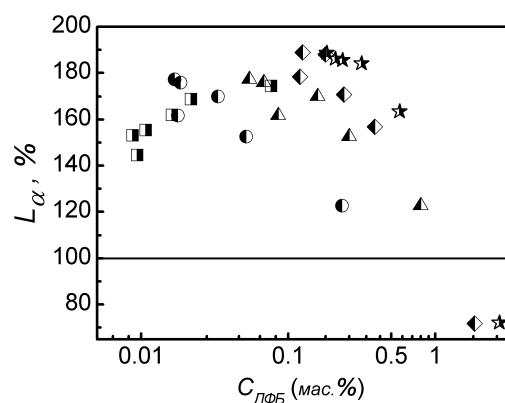


Рис. 9. Залежність відносного світлового виходу L при збудженні альфа-частинками від 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну $C_{ДФБ}$ у монокристалі n -терфенілу. Похибка вимірів відносного світлового виходу 5%.

Із результатів дослідження видно, що максимальні значення світлового виходу мають монокристали, у кристалічній решітці яких концентрація 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну складає не більше 0,1% від маси n -терфенілу. Якщо брати до уваги ефективність використання злитку, то кількість 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну, що уводиться у розчин, має бути 0,1 - 0,3% від маси n -терфенілу. Зростання кількості активатора призводить до зменшення значень світлового виходу для верхньої частини злитку, внаслідок процесів концентраційного гасіння. При цьому ефективність використання злитку зменшується.

У п'ятому розділі приведено результати вимірювань густини отриманих полікристалів та монокристалів, які демонструють, що густина органічних полікристалів, отриманих гарячим пресуванням, складає $\sim 99\%$ від густини відповідного монокристалу. Розглянуто вплив тиску, температури пресування та часу температурної витримки на значення світлового виходу при збудженні альфа-частинками (L_α) і конверсійними електронами (L_e), а також оптичного пропускання полікристалів стильбену, антрацену, неактивованого та активованого *n*-терфенілу. Вплив тиску пресування на значення відносного світлового виходу L_α , L_e полікристалів стильбену, демонструє рис.10.

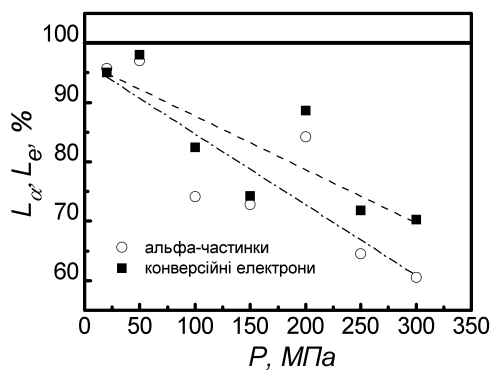


Рис. 10. Вплив тиску пресування P на значення світлового виходу L_α , L_e полікристалів отриманих із гранул стильбену. Похибка вимірів відносного світлового виходу 5%.

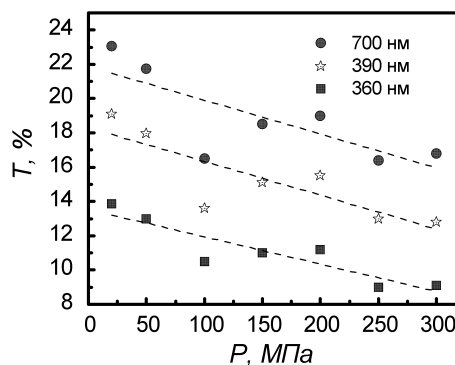


Рис. 11. Вплив тиску пресування P на значення оптичного пропускання T полікристалів отриманих із гранул стильбену. Похибка вимірів оптичного пропускання практично, співпадає із розміром точки.

При температурі пресування 100°C було виготовлено сім зразків, товщиною 5 і діаметром 32 мм, які відрізнялися тиском пресування. Світловий вихід полікристалів було поміряно відносно світлового виходу монокристалу стильбену, який мав ті самі розміри, а його світловий вихід був прийнятий за 100 %. Зважаючи на наведені на рис.10 результати, можна стверджувати, що тиск пресування не має бути надто великим при отриманні органічних полікристалів. Дослідження впливу тиску пресування на значення L для антрацену також демонструють подібну картину. Зменшення тиску від 200 до 20 МПа обумовлює збільшення світлового виходу полікристалів стильбену та антрацену на 20-35%. Для полікристалів *n*-терфенілу вплив тиску пресування значно менший, і різниця між значеннями світлового виходу зразків, які відрізняються тиском пресування, дорівнює приблизно 10 %, але як і раніше оптимальними залишаються малі значення тиску (20 - 30 МПа).

Одним із критеріїв оцінки є оптичне пропускання зразків. Для кожної речовини були узяті характерні значення довжини хвилі, на яких спостерігається поглинання світла матеріалом, максимум люмінесценції та область прозорості, в якій відсутнє поглинання світла. Для стильбену це значення довжин хвилі відповідно 360, 390 та 700 нм. Результати досліджень впливу тиску пресування P на значення оптичного пропускання T полікристалів, отриманих із гранул стильбену, приведено на рис.11. Вони

демонструють, що прозорість зразків при зменшенні тиску зростає. Якщо порівнювати ці результати з результатами впливу тиску пресування на значення світлового виходу L (рис.10), то стає очевидною відповідність цих результатів. Для антрацену та n - терфенілу були отримані аналогічні результати.

Для вивчення впливу температури пресування на значення світлового виходу та оптичного пропускання при тиску пресування $P = 20$ МПа була виготовлена серія полікристалів, які відрізнялися температурою пресування. Визначено, що оптимальна температура T_{opt} , при якій значення світлового виходу є максимальними, для стильбену це - 100°C , для антрацену - 120°C , для n - терфенілу (як активованого, так і неактивованого) - 165°C . Температура плавлення стильбену становить 124°C , антрацену 216°C , n - терфенілу 214°C . Результати дослідження оптичного пропускання вказують на те, що із зростанням температури пресування до вищенаведених значень T_{opt} прозорість зростає. При температурах вищих за T_{opt} спостерігається невелике зменшення прозорості для антрацену та n - терфенілу, а для стильбену спостерігається подальше зростання прозорості. Таким чином відповідність значень світлового виходу і оптичного пропускання спостерігається для діапазону температур пресування, які менші за оптимальні.

Було проведено експеримент, в якому стильбен в якості вихідної сировини було розплавлено (при температурі 125°C) у прес-формі і знову закристалізовано. Було вибрано стильбен, який менше окислюється на відміну від антрацену і не сублімується на відміну від n - терфенілу. Отриманий зразок мав високу прозорість, що дорівнювала 60% від прозорості повітря. В той же час, його світловий вихід був на 30-40% менший за світловий вихід

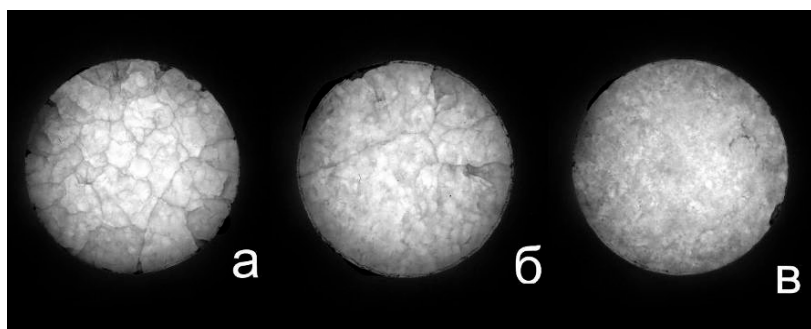


Рис. 12. Зображення у світлі, що проходить через зразки, які були отримані при часі температурної витримки (а - 20 хвилин, б - 60 хвилин, в - 180 хвилин)

полікристалу, що був виготовлений при оптимальній температурі пресування. Зменшення світлового виходу, у певній мірі, може пояснюватися як процесами окислення матеріалу, але з більшою вірогідністю це може пояснюватися тим, що при розплавленні більш

структурно досконалі гранули замінюють кристали з меншою структурною досконалістю.

Вплив часу температурної витримки на значення світлового виходу та оптичного пропускання були досліджені для полікристалів стильбену та n -терфенілу. На рис. 12 приведено фотографії полікристалів стильбену, які були отримані при різному часі температурної витримки. Встановлено, що зі збільшенням часу температурної витримки зростає однорідність структури полікристалу, що виявляється у зникненні ліній розділу великих блоків. Значення оптичного пропускання при цьому ненабагато зменшується, а

світловий вихід не зазнає змін.

У шостому розділі було проведено аналіз особливостей формування сцинтиляційного спалаху при його розповсюдженні через монокристал та полікристал. Було проведено аналіз отриманих результатів і були розглянуті переваги полікристалічних сцинтиляторів у порівнянні із монокристалічними та композиційними сцинтиляторами (рис.13) при реєстрації короткопробіжних випромінювань.

Показано, що полікристалічні органічні сцинтилятори, що отримуються гарячим пресуванням, мають короткі терміни виготовлення, відносно дешеві у виробництві та ефективні для задач реєстрації короткопробіжних випромінювань. Так виготовлення полікристалу з готової вихідної речовини займає усього 8 годин. Повний цикл виготовлення для полікристалів $\varnothing 32 \times 5 \text{ мм}$, складає 177,5 години, а для монокристалів того ж розміру 425 годин.

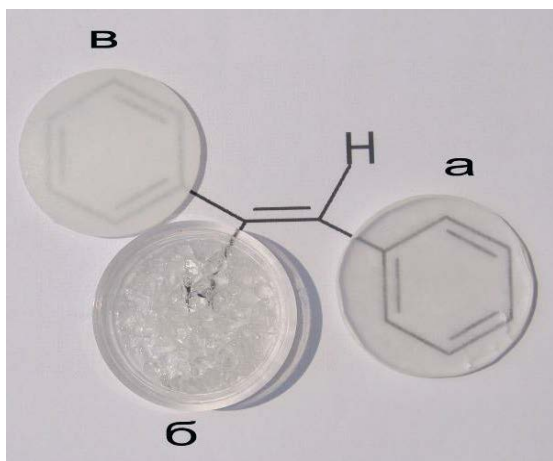


Рис. 13. Органічні сцинтилятори:

а) - монокристал

б) – композиційний сцинтилятор

в) – полікристал, отриманий гарячим пресуванням.

Були розроблені полікристалічні мозаїчні сцинтилятори, з яких можна скласти детектори великої площі, і які можуть бути корисними для рішення деяких задач, пов'язаних із ефективною реєстрацією короткопробіжних випромінювань малої інтенсивності. Розроблений у дисертації метод багатошарового завантаження прес-форми (описаний у розділі 2) дозволяє значно знизити собівартість виготовлення полікристалів та скоротити

термін їх виготовлення. Як було зазначено, одним із результатів дисертаційної роботи було те, що для подібних систем світловий вихід корелює з прозорістю, тому при характеризації полікристалів по однорідності, що підбираються під мозаїчний детектор, достатньо проводити більш прості виміри прозорості, а не вимірювати світловий вихід. Враховуючи те, що світловий вихід полікристалів, що отримані гарячим пресуванням, не менше ніж у два рази перевищує світловий вихід полікристалів, що отримані холодним пресуванням, а прозорість в 1,7 рази, відмічається перспективність використання полікристалічних сцинтиляторів, отриманих гарячим пресуванням, для створення нової генерації пористих сцинтиляторів для визначення альфа- і бета- випромінюючих радіонуклідів в природних водах. Сцинтиляційний матеріал пористих сцинтиляторів має поєднувати властивості сцинтилятора і сорбенту, який знаходиться на стінках наскрізних пор, реалізуючи 4 π -геометрію реєстрації випромінювань. У перспективі можна сподіватися, що виготовлення пористих сцинтиляторів методом гарячого пресування, відповідно до технологічних прийомів, які розроблено в дисертаційній роботі, безумовно дозволить створити більш ефективні детектори для виявлення альфа- і бета- випромінюючих радіонуклідів в природних водах, ніж ті, що

розроблялись методом холодного пресування раніше.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, базуючись на знайденому у роботі закономірностям та умовам формування полікристалічних сцинтиляторів розроблено нові підходи отримання полікристалічних сцинтиляційних органічних матеріалів, які мають високу ефективність реєстрації короткопробіжних іонізуючих випромінювань.

1. Вперше розроблено полікристалічні сцинтилятори, що складаються з монокристалічних гранул стильбену, *n*-терфенілу, або антрацену, які отримано гарячим пресуванням при низьких значеннях тиску (20 - 30 МПа). Світловий вихід полікристалічних сцинтиляторів був близьким, а в окремих випадках перевищував, світловий вихід монокристалів того ж хімічного складу, що пов'язано із особливостями світлозбирання у тонких матеріалах і дифузним характером відбивання світла, та практично відсутністю розтріскування гранул при малих значеннях тиску.
2. Показано, що зменшення тиску однобісного стиснення від 200 до 20 МПа обумовлює збільшення світлового виходу полікристалів стильбену та антрацену на 20-35%, а *n*-терфенілу (як активованого, так і неактивованого) в межах 10%, що пов'язано із меншим розтріскуванням монокристалічних гранул при низьких значеннях тиску.
3. Отримано, що при оптимальному тиску (20 - 30 МПа) зі збільшенням температури пресування до її оптимального значення $T_{\text{опт}}$ спостерігається збільшення світлового виходу і підвищення оптичного пропускання полікристалів. При пресування в діапазоні температур, вищих за $T_{\text{опт}}$ кореляції між цими характеристиками немає. Визначено, що $T_{\text{опт}}$ для стильбену і антрацену відповідно, складають 100°C и 120°C, а для *n*-терфенілу (як активованого, так і неактивованого) - 165°C.
4. Доведено, що у ситуації, яка була розглянута у дисертації, для ефективної реєстрації короткопробіжних випромінювань оптимальним є вибір фракції з розміром гранул 2,0-2,5 мм, що справедливо як для стильбену і антрацену, так і для *n*-терфенілу.
5. Показано, що найбільш ефективним підходом до виготовлення вихідної сировини у вигляді гранул для неактивованих полікристалів (на відміну від активованих) є очищення методом зонного плавлення, тобто без стадії вирощування монокристалу.
6. Показано, що оптимальна кількість 1,4-діфеніл-1,3-бутадієну, яку треба вводити у розплав монокристалу *n*-терфенілу для отримання якомога більшої кількості сцинтиляційного матеріалу з високим значенням світлового виходу, відповідає діапазону 0,1 – 0,3 мас. %.
7. Показано, що запропоноване виготовлення гарячим пресуванням органічних полікристалічних сцинтиляторів має короткий термін у порівнянні з монокристалами. Так для зразків $\varnothing 32 \times 5$ мм повний цикл виготовлення полікристалів 177,5, а для монокристалів 425 годин. Це визначає меншу

собівартість полікристалів у виробництві. Полікристалічні сцинтилятори ефективні для задач реєстрації короткопробіжних випромінювань, наприклад, для визначення радіонуклідів альфа- та бета- випромінювань у природних водах.

Перелік опублікованих робіт по темі дисертації.

1. Study of scintillation and optical properties of polycrystalline stilbene / T.E. Gorbacheva, N.Z. Galunov, V.D. Panikarskaya, **I.V. Lazarev** // *Functional Materials*. – 2011. – Vol. 18, No.3 – P.335-338.
2. Features of 1,4-diphenyl-butadiene distribution in *p*-terphenyl crystal lattice / S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, **I.V. Lazarev**, V.V. Vashchenko, E.V. Vashchenko, A.S. Vlasenko, V.L. Volkov // *Functional Materials*. – 2011. – Vol. 18, No.4 – P.466-469.
3. Scintillation and optical properties of polycrystalline *p*-terphenyl / T.E. Gorbacheva., N.Z. Galunov., V.D. Panikarskaya., **I.V. Lazarev** // *Functional Materials*. – 2013. – Vol. 20, No.2 – P. 149–152.
4. Композиционные и керамические органические сцинтилляторы – новые материалы для регистрации ионизирующих излучений / Н.З. Галунов, Т.Е. Горбачева, Н.Л. Караваева, **И.В. Лазарев**, А.В. Креч, О.А. Тарасенко // *Материаловедение*. – 2014. – № 4. с. 51-56.
5. **Лазарев И.В.** Влияние условий получения поликристаллов стильбена на их световой выход и оптическое пропускание / **И.В. Лазарев** // *Материаловедение*. – 2015. – № 4. с. 47-53.
6. Пат. 106026 України, МПК⁵¹ C30B 28/00 C30B 29/54 3/00 Спосіб виготовлення полікристалічного сцинтилятора на основі стильбену / М.З. Галунов, **І.В. Лазарєв**, А.Д. Самохін власник Інститут сцинтиляційних матеріалів. – № а201312050; заявл. 14.10.2013;опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13.
7. Исследование сцинтилляционных и оптических свойств поликристаллического стильбена / Т.Е. Горбачева, В.Д. Паникарская, И.В. Лазарев. // Конференція молодих вчених та аспірантів ІЭФ-2011, 24-27 травня 2011.: тези доп. - Ужгород, 2011. - С.64.
8. Dependence of scintillation characteristics of the detectors on the base of polycrystalline stilbene on initial grain size / T.E. Gorbacheva, I.V. Lazarev, V.D. Panikarskaya, N.Z. Galunov // International Conference "Functional Materials" (ICFM), 3-8 October 2011.: abstracts. - Partenit, Crimea, Ukraine, 2011. – P.446.
9. Поликристаллический стильбен и его свойства / Т.Е. Горбачева, И.В. Лазарев, В.Д. Паникарская, Н.Н. Косинов, Н.З. Галунов. // Международная молодежная научно-техническая конференция "Люминесцентные процессы в конденсированных средах" (ЛЮМКОС), 11-18 ноября 2011: тезисы докладов. - Харьков, Украина, 2011. – С.113.
10. Зависимость сцинтилляционных характеристик поликристаллов стильбена от условий их получения в процессе горячего прессования / Н.З. Галунов, Н.Л. Караваева, И.В. Лазарев, Е.В. Мартыненко, В.Д. Паникарская. // Третья международная конференция "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии", 19 – 23 ноября 2012.: тезисы докладов. – Дубна,

Россия, 2012. – С. 58-59.

11. Особенности структуры поликристаллов стильбена и их сцинтилляционные свойства / Т.Е. Горбачева, И.В. Лазарев, В.Д. Паникарская, Н.Н. Косинов, Н.З. Галунов. // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів ІЕФ-2013, 20-23 травня 2013.: тези доп. - Ужгород, 2013. - С.247.
12. Особенности распределения молекул 1,4-дифенил-1,3-бутадиена в монокристаллах *n*-терфенила выращенных из расплава. / Н.З. Галунов, И.В. Лазарев, Е.В. Мартыненко, В.В. Ващенко, Е.В. Ващенко. // Школа-семинар "Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения", 15-18 сентября 2013.: тезисы докладов. - Харьков, 2013. – С.23.
13. Scintillation characteristics of stilbene and *p*-terphenyl polycrystals obtained by hot pressure / I.V. Lazarev, N.Z. Galunov, E.V. Martynenko, V.D. Panikarskaya, A.D. Samokhin. // International conference "Functional materials", September. 29 – October. 5.2013: abstracts. - Yalta, Gaspra, Crimea, Ukraine, 2013. –P.336.
14. Влияние условий получения поликристаллов стильбена на их оптические и сцинтилляционные свойства / И.В. Лазарев, Н.Л. Караваева, О.А. Тарасенко, В.А. Тарасов. // Международная конференция "Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии", 12-16 октября 2014.: тезисы докладов. – Минск, Беларусь 2014. – С. 96.

АНОТАЦІЯ

Лазарєв І.В. Молекулярні полікристалічні сцинтилятори, що отримуються гарячим пресуванням. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 - матеріалознавство. - Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2015

Дисертаційна робота присвячена вирішенню задачі оптимізації технологічних підходів отримання полікристалічних сцинтиляційних матеріалів для реєстрації короткопробіжного іонізуючого випромінювання, яке є одним з найбільш небезпечних випромінювань. Було досліджено вплив умов приготування вихідного матеріалу (монокристалічних Ван-дер-Ваальсових гранул) і параметрів пресування на характеристики полікристалічних сцинтиляторів. Досліджено можливі способи отримання вихідного матеріалу для виготовлення полікристалічних сцинтиляторів стильбену, антрацену, неактивованого та активованого 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном *n*-терфенілу.

Показано, що застосування зонної плавки для одержання сировини, без стадії вирощування монокристалу знижує вартість виробництва полікристалічного сцинтилятора і дозволяє отримувати полікристалічні сцинтилятори з більш високими значеннями світлого виходу.

Показано, що зниження тиску пресування від 200 до 20 МПа збільшує

світловий вихід полікристалічних сцинтиляторів стильбену і антрацену на 20-35%, а полікристалічних сцинтиляторів *n*-терфенілу в межах 10%. Встановлено, що при оптимальних значеннях тиску (від 20 до 30 МПа) світловий вихід і оптичне пропускання полікристалів зростає пропорційно температурі пресування до оптимальних значень кожного із матеріалів (100°C для стильбену, 120°C для антрацену і 165°C для *n*-терфенілу).

Ключові слова: стильбен, антрацен, *n*-терфеніл, умови отримання, полікристалічний сцинтилятор, гранули, технологічні прийоми.

АННОТАЦИЯ

Лазарев И.В. Молекулярные поликристаллические сцинтилляторы, получаемые горячим прессованием . – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2015.

Диссертационная работа посвящена решению задач по оптимизации технологических подходов получения сцинтилляционных поликристаллических материалов для детектирования короткопробежных ионизирующих излучений, являющихся одними из наиболее опасных излучений для человеческого организма. Вследствие того, что $Z_{\text{эфф}}$ для органических веществ очень мал, эффект обратного рассеивания для органических сцинтилляторов незначителен. Поэтому органические материалы, имеющие низкую атомную массу, являются эффективными для регистрации короткопробежных излучений.

Технологические приемы изготовления органических поликристаллических сцинтилляторов методом горячего прессования, которые были известны на начало выполнения диссертационной работы, основывались на параметрах, оптимальных для получения неорганических поликристаллов. Для их изготовления применялись достаточно высокие давления прессования (~ 100 - 200 МПа и более).

Также не были рассмотрены подходы, связанные с получением исходного материала для прессования, которые эффективны как с точки зрения снижения себестоимости, так и с точки зрения увеличения сцинтилляционных характеристик материала.

В работе были исследованы возможные пути получения исходного материала для изготовления поликристаллов стильбена, антрацена, неактивированного и активированного 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном *n*-терфенила. Определены наиболее эффективные способы получения каждого из материалов. Было показано, что использование метода зонной плавки при подготовке исходного материала для неактивированных поликристаллов, минуя

этап выращивания монокристалла, позволяет не только снизить себестоимость получения поликристаллов, но и получать поликристаллические сцинтилляторы с более высокими значениями светового выхода.

При получении активированных поликристаллов, важно знать при какой концентрации активатора введенного в расплав будет получено максимальное количество исходного материала с высокими характеристиками. С этой целью на примере монокристаллов активированного 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном *n*-терфенила методом газовой хромато-масс-спектрометрии с точностью до 10^{-4} масс.%, было определено содержание активатора, в различных частях слитка каждого из исследуемых монокристаллов, которые отличались количеством активатора, введенного в расплав. Получено, что оптимальное количество 1,4-дифенил-1,3-бутадиена, которое следует вводить в расплав для получения как можно большего количества исходного материала с высокими значениями светового выхода, соответствует диапазону 0,1- 0,3 масс.%. Увеличение количества вводимого активатора свыше 0,3 масс.% приводит к снижению значений светового выхода фрагментов верхней части, вследствие процессов концентрационного тушения.

Для стильбена и для неактивированного *n*-терфенила были проведены предварительная оценка оптимального размера гранул и измерения зависимости светового выхода и оптического пропускания от исходного размера гранул. Получено, что для эффективной регистрации конверсионных электронов с энергией 0,624 МэВ, оптимальным является выбор фракции с средним размером гранул 2,0-2,5 мм. как для стильбена, так и для *n*-терфенила.

Была проведена оценка факторов, которые влияют на качество очистки материала в зависимости от скорости кристаллизации. Таким фактором является величина отношения толщины диффузионного слоя δ , обогащенного примесью, к коэффициенту диффузии D вещества в расплаве, которое применяется в уравнении Бартона-Прима-Шлихтера. По результатам проведенных исследований определено, что его значение превышает 10^3 сек/см.

Были определены оптимальные параметры получения органических поликристаллов. Показано, что при снижении давления прессования с 200 до 20 МПа световой выход поликристаллов стильбена и антрацена увеличивается на 20-35%, а поликристаллов *n*-терфенила до 10 %. Установлено, что значения оптимальных температур прессования для получения поликристаллов стильбена и антрацена соответственно равны 100°C и 120°C, а для активированного и неактивированного *n*-терфенила 165°C.

Установлено, что для оптимальных давлений (20 - 30 МПа) с увеличением температуры прессования до оптимальных температур прессования, наблюдается пропорциональный рост светового выхода и оптического пропускания поликристаллов. Показано, что хорошая корреляция этих значений позволяет проводить более простые измерения прозрачности, не измеряя световой выход, при создании мозаичных поликристаллических сцинтилляторов большой площади.

На основе анализа особенностей формирования сцинтилляционной при ее распространении через монокристалл и поликристалл дано объяснение

возможности получения более высоких значений светового выхода у тонких поликристаллов, относительно монокристаллов подобной толщины.

Ключевые слова: стильбен, антрацен, *p*-терфенил, условия получения, поликристаллический сцинтиллятор, гранулы, технологические приемы.

SUMMARY

Lazarev I.V. Molecular polycrystalline scintillators produced by hot pressing. – Manuscript

The thesis for candidate degree of technical sciences on specialty 05.02.01 – Materials Science. - Institute for Single Crystals, Ukrainian National Academy of Science, Ukraine, Kharkov, 2015.

The thesis solves the problem of optimization of technological approach to obtain polycrystalline scintillation materials for short-range detection of ionizing radiation, which is one of most dangerous radiation to human health. We investigated the effect of preparation conditions of a source material (Van der Waals' single crystalline grains) and parameters of pressing on characteristics of polycrystalline scintillators. The possible ways of obtaining a source material for manufacturing polycrystalline scintillators stilbene, anthracene, undoped and doped by 1,4-diphenyl-1,3-butadiene, *p*- terphenyl was investigated.

It is shown that the application of zone melting to prepare a raw material, without the stage of growing a single crystal, reduces the cost of the production of a polycrystalline scintillator, and allows making polycrystalline scintillators with higher values of light output.

The light output increases (for polycrystalline scintillation of stilbene and anthracene by 20-35% and for the *p*- terphenyl polycrystalline scintillation within 10%) with decrease of the pressure from 200 to 20 MPa. It is found that for the optimal value of the pressure (20 to 30 MPa) the light output and optical transmission of the polycrystals grows proportionally with pressing temperature up to it optimal value (100°C, 120°C for stilbene and anthracene correspondently, and 165°C for *p*-terphenyl).

Keywords: stilbene, anthracene, *p*-terphenyl, producing conditions, polycrystalline scintillators, granules, technological approaches.