КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 6, с. 1004–1008

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 532.6:533.1/7:536-3:53.08:544.2: 54-14/-16: 548.3/5:54.03

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА *П*-ТЕРФЕНИЛА, ВЫРАЩЕННОГО ИЗ РАСПЛАВА

© 2024 г. М. С. Лясникова[1,*], А. А. Кулишов[1], Г. А. Юрасик[1], Д. Н. Каримов[1], В. А. Постников[1,], А. Э. Волошин[1]**

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

**E-mail: mlyasnikova@yandex.ru,*

***E-mail: postva@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2024 г.
После доработки 19.08.2024 г.
Принята к публикации 19.09.2024 г.

Представлены результаты исследования фотолюминесцентных и рентгенолюминесцентных свойств кристаллического элемента *п*-терфенила, изготовленного из монокристалла, выращенного из расплава по методу Бриджмена. Получены и проанализированы спектры пропускания, фото- и рентгенолюминесценции кристалла. Для монокристала *п*-терфенила исследованы кинетики распада фото- и рентгенолюминесценции и определен абсолютный световыход рентгенолюминесценции.

DOI: 10.31857/S0023476124060102, **EDN:** YHAZPM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с задачами физики высоких энергий, атомной энергетики, биомедицины и радиационной безопасности существует острая необходимость в наличии широкого спектра доступных сцинтилляционных материалов. Световыход органических сцинтилляторов в несколько раз ниже, чем у неорганических. Однако органические сцинтилляторы характеризуются высоким быстродействием (малое время высвечивания ~ 10^0–10^1 нс), низкой плотностью и атомной массой (Z_{eff} ~ 7), что значительно уменьшает обратное рассеяние, линейностью сцинтилляционного отклика при возбуждении электронами, близостью спектра люминесценции, лежащего в голубой области, к спектральной чувствительности большинства коммерческих фотоэлектронных умножителей, низкой стоимостью и быстротой изготовления [1–4].

Среди органических люминофоров *п*-терфенил (**3Р**) является одним из наиболее эффективных сцинтилляторов со сравнительно высокой термической, химической и радиационной устойчивостью [1, 5]. Температура плавления 3Р – 485 K, а в диапазоне температур до ~400 K он практически не возгоняется [6]. Спектр фотолюминесценции (**ФЛ**) 3Р в растворе гексана находится в пределах 320–400 нм и имеет несколько максимумов (наибольший при 340 нм), квантовый выход ФЛ достигает почти 100% [6, 7]. По этой причине 3Р является одним из лучших активаторов жидких и пластиковых сцинтилляторов [2]. Для кристаллов 3Р максимум коротковолнового пика ФЛ смещен на 2700 $см^{-1}$ в длинноволновую сторону относительно его положения в гексане [6], а квантовый выход ФЛ находится в пределах 70–80% [8].

В сравнении с жидкими и пластиковыми сцинтилляторами сцинтилляторы на основе монокристаллов более дорогие в изготовлении, однако обладают большим световыходом, высоким спектральным разрешением и характеризуются более высокой радиационной устойчивостью [9]. Объемные монокристаллы 3Р эффективны для регистрации короткопробежных излучений (α- и β-частиц) и нейтронов [10, 11]. Сегодня единственным способом получения объемных кристаллов 3Р является метод роста из расплава по Бриджмену. Данный способ позволяет получать как чистые [12, 13], так и допированные [14, 15] монокристаллы. Однако крупные низкодефектные кристаллы (d > 2 см) высокого оптического качества получить пока не удается, в связи с чем задача развития расплавных методов роста кристаллов *п*-терфенила является актуальной.

Цель данного исследования – разработка метода выращивания из расплава объемных монокристаллов *п*-терфенила и изучение их

спектрально-люминесцентных характеристик при УФ-возбуждении и сцинтилляционных свойств при γ- и рентгеновском облучении для использования в качестве элемента сцинтилляционного детектора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для выращивания кристаллов использовали коммерческий *n*-терфенил (ОСЧ) (“Химкрафт”, Россия). Для повышения чистоты исходный коммерческий реактив был перекристаллизован в толуоле (ОСЧ). В качестве инертного газа для заполнения ростового тигля использовали аргон (марки 6.0). Для измерения спектров ФЛ и времен жизни ФЛ в растворе использовали циклогексан спектральной чистоты.

Рост кристаллов. Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации из расплава в вертикальной печи Бриджмена [16]. В качестве ростовых контейнеров использовали конические одноячеистые тигли специальной конструкции из алюминиевого сплава марки Д16Т (ГОСТ 4784-97). Для предотвращения окисления в процессе роста кристаллов воздух из тигля с 3Р был откачан до остаточного давления 10^{-2} Па при прогреве до 373 K и далее заполнен инертным газом. Герметизацию контейнеров проводили методом диффузионной сварки. Расплав 3Р предварительно выдерживали при 500–520 K в течение 3 ч для гомогенизации. Температурный градиент в зоне роста составлял ~15 K/см, скорость вывода тигля – 2.5 мм/ч, скорость охлаждения кристаллов не превышала 10 K/ч. Ориентацию кристаллов в процессе выращивания не контролировали. Получены кристаллы оптического качества диаметром 30 мм и длиной 100 мм (рис. 1а).

Рентгенофазовый анализ. Фазовый анализ и определение кристаллографической ориентации оптического элемента 15 × 18 × 3 мм, изготовленного из выращенного монокристалла, выполнены на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение CuK_α, λ = 1.54178 Å.

Измерения спектров поглощения, фотолюминесценции и времен жизни фотолюминесценции. Спектры ФЛ и кинетики затухания ФЛ раствора в циклогексане и выращенного из расплава кристалла исследовали с помощью спектрофлуориметра с времякоррелированным счетом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Спектры поглощения и пропускания исследовали с помощью спектрофотометра Carry300 (Agilent, США). Возбуждение ФЛ проводилось на длине волны λ_{ex} = 275 ± 10 нм (импульсный светодиодный источник PLS 270). Оптическая плотность растворов на длине волны возбуждения <0.7. Измерения спектров поглощения, ФЛ и кинетики ФЛ раствора проводили в 3 мл кварцевой кювете 10 × 10 мм при 298 K. Сигнал регистрировали на длинах волн максимумов спектров люминесценции.

Измерения спектра рентгенолюминесценции и рентгенолюминесцентных свойств. Для измерения спектра рентгенолюминесценции (**РЛ**), кинетики распада РЛ и световыхода РЛ монокристалла 3Р использовали установки, описанные в [17] (разработаны в ФГАОУ ВО СПбПУ). Спектр РЛ снимали в диапазоне от 200 до 650 нм при непрерывном облучении с использованием монохроматора МДР-2 с решеткой на 1200 штрихов/мм и счетной головкой Hamamatsu H8259-01 в качестве приемника излучения. Для возбуждения РЛ в кристаллическом элементе 3Р использовали образцовые спектрометрические гамма-источники на изотопах Na-22, Cs-137 и Am-241.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов. На рис. 1а представлен выращенный из расплава монокристалл 3Р. Для исследования спектрально-люминесцентных и сцинтилляционных свойств из полученного кристалла был изготовлен элемент размером 15 × 18 × 3 мм (рис. 1б).

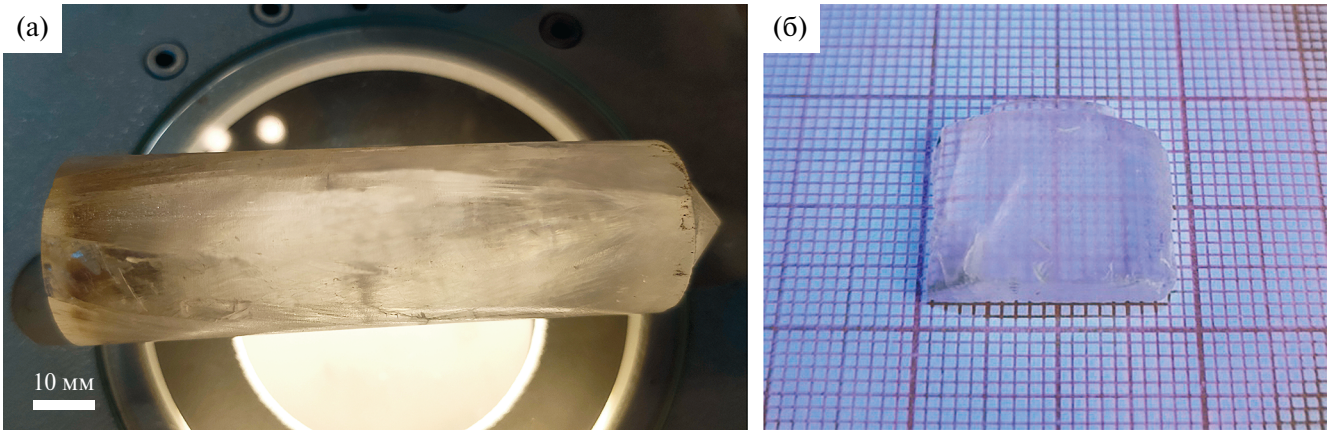

Рис. 1. Выращенный из расплава монокристалл *n*-терфенила (а) и изготовленный из него оптический элемент (б).

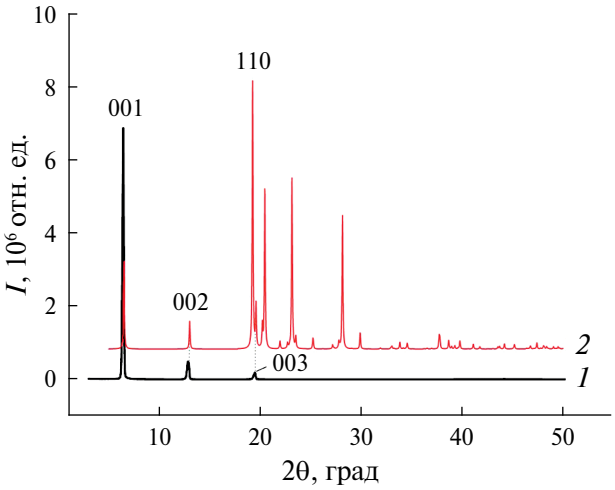

Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллического образца (*1*) и реконструированная на основе данных монокристального эксперимента [6] порошковая дифрактограмма (*2*).

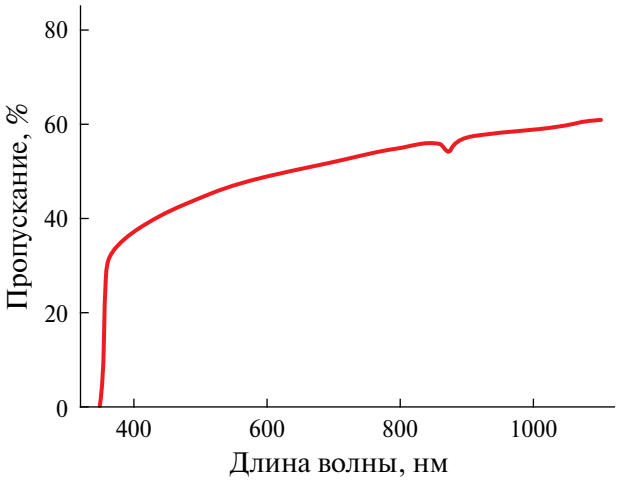

Рис. 3. Спектр пропускания монокристаллического элемента *n*-терфенила.

Рентгенофазовый анализ. Кристаллическая структура *n*-терфенила относится к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/a$ ($Z = 2$), параметры элементарной ячейки: $a = 8.089(1)$, $b = 5.603(1)$, $c = 13.592(1)$ Å; $\beta = 91.973(6)°$ [6].

Рентгеновская дифрактограмма монокристаллического образца 3P, снятая при отражении от рабочей поверхности, приведена на рис. 2 (спектр *1*). Наиболее интенсивный пик находится при $2\theta_1 = 6.4°$, а положение менее интенсивных второго и третьего дифракционного пиков приблизительно соответствует удвоенному (12.9°) и утроенному (19.5°) значению $2\theta_1$. Сравнение с данными монокристального рентгеноструктурного анализа, представленного на рис. 2 в виде реконструированной порошковой дифрактограммы (спектр *2*) [6], показало, что наблюдаемая для монокристаллического элемента 3P дифракционная картина является результатом отражения от семейства плоскостей {00*l*} с межплоскостным расстоянием $d_{001} = 13.58$ Å. В кристалле 3P плоскость (001) является плоскостью спайности с наименьшей поверхностной энергией [18].

Спектрально-люминесцентные свойства растворов и кристаллов. Спектр пропускания монокристаллического элемента 3P приведен на рис. 3. Край поглощения находится на длине волны 351 нм, а величина пропускания в исследованном спектральном диапазоне не выше 60%.

На рис. 4 представлены нормированные спектры поглощения и ФЛ раствора в циклогексане и спектры ФЛ и РЛ кристалла 3P. Положения максимумов идентифицированных полос фото- и рентгенолюминесценции и времена жизни возбужденных состояний приведены в табл. 1.

Спектр поглощения раствора 3P в циклогексане состоит из двух полос колоколообразной формы. Наиболее интенсивной является коротковолновая полоса. Измерение спектра поглощения кристалла позволило определить лишь положение красного края полосы поглощения из-за высокой оптической плотности и большой толщины образца (351 нм/28490 $см^{-1}$).

На спектре ФЛ раствора 3P в циклогексане просматриваются по меньшей мере три полосы с положениями максимумов от 325 до 352 нм, что совпадает с данными [1]. Спектры фото- и рентгенолюминесценции кристалла 3P также состоят из нескольких полос в диапазоне 358–435 нм. Положения наиболее интенсивных полос испускания на обоих спектрах практически совпадают: 371 ± 1 нм. Для остальных полос в спектрах ФЛ и РЛ наблюдается расхождение: на спектре ФЛ коротковолновая полоса в области 358 нм почти не просматривается, тогда как на спектре РЛ наблюдается соответствующее плечо, примыкающее к основному максимуму. Кроме того, относительная интенсивность длинноволновых полос на спектре РЛ ниже.

Полученная кинетика затухания ФЛ в растворе 3P в циклогексане хорошо описывается одной компонентой со временем 0.94 нс, что соответствует литературному значению – 0.98 нс [19]. Кинетики распада возбужденных состояний кристалла при возбуждении фото- и рентгеновским излучением имеют быструю (τ_1) и медленную (τ_2) компоненты (табл. 1). Первая – быстрая – обусловлена непосредственным испусканием света возбужденными молекулами 3P. Ее величина в ~3 раза больше по сравнению с раствором. Это можно объяснить ограничением внутримолекулярных вращательных и колебательных степеней свободы молекул в кристалле и отсутствием взаимодействия с молекулами растворителя, что приводит к уменьшению доли

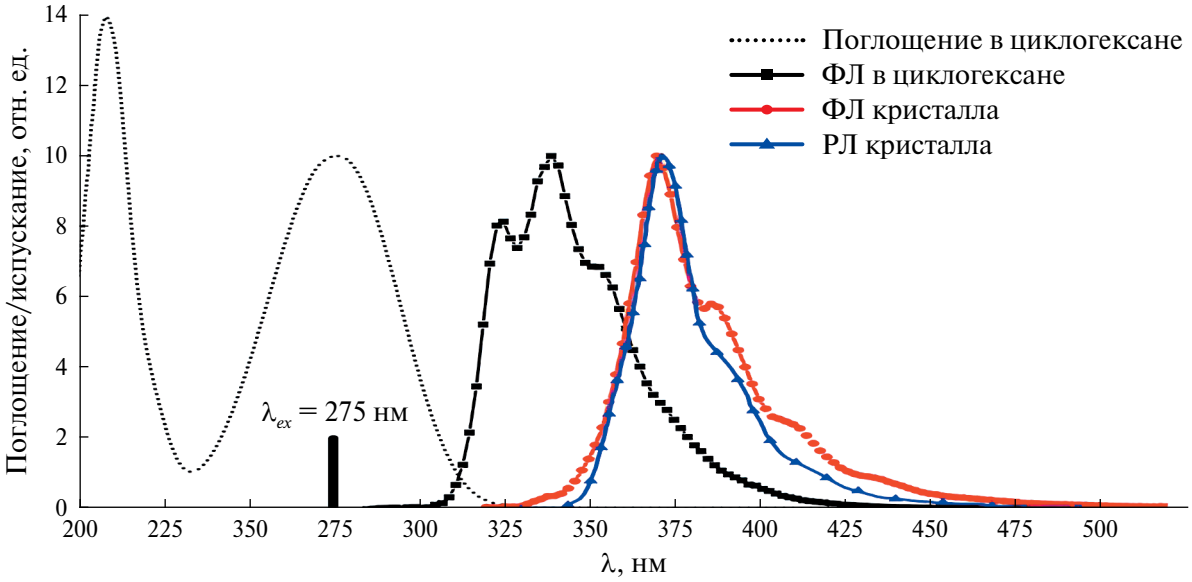

Рис. 4. Спектры поглощения и ФЛ раствора *n*-терфенила в циклогексане и спектры ФЛ и РЛ монокристалла *n*-терфенила.

Таблица 1. Абсорбционные, фото- и рентгенолюминесцентные характеристики раствора в циклогексане и монокристалла *n*-терфенила

Показатель	Раствор в циклогексане	Кристалл	
		ФЛ	РЛ
Максимумы полос поглощения, нм/см$^{-1}$	208/48080 276/36230		
Максимумы полос люминесценции, нм/см$^{-1}$	325/30770 339/29500 352/28410	370/27030 386/25910 408/24510 435/22990	358/27930 372/26880 389/25710
$<\tau_1>$, нс	0.94	3.13 ± 0.04	4.6
$<\tau_2>$, нс		19 ± 2	56

безылучательных переходов [20]. Измеренное значение величины τ_1 = 3.1 нс близко к литературным: 3.3 [21] и 2.4 нс [15]. Вторая компонента – медленная – связана, по-видимому, с процессами передачи энергии и релаксации возбужденных состояний, а также наличием в энергетическом спектре локализованных состояний – ловушек, связанных с примесями и дефектами [21].

Световыход РЛ монокристаллического образца 3Р составил 17000 фотон/МэВ, что близко к значению 19400 фотон/МэВ [10]. По световыходу РЛ кристаллы 3Р немного уступают кристаллам антрацена (20000 фотон/МэВ [10]), однако значительно превосходят популярные коммерческие пластиковые и жидкие сцинтилляторы [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод выращивания из расплава образцов кристаллов *n*-терфенила размером 30 мм × 100 мм. Изготовленный на основе выращенного монокристалла оптический элемент толщиной 3 мм прозрачен в видимом и близком ИК-диапазонах (Т ~ 50%). Положения наиболее интенсивной полосы испускания в спектрах фото- и рентгенолюминесценции кристалла *n*-терфенила совпадают в пределах точности измерений (371 ± 1 нм). В растворе циклогексана кинетика распада фотолюминесценции характеризуется моноэкспоненциальной зависимостью со временем жизни τ_1 = 0.94 нс. Кинетики распада фото- и рентгенолюминесценции монокристалла *n*-терфенила

характеризуются двухэкспоненциальной зависимостью с быстрой и медленной компонентами (τ_1/τ_2): 3.1/19 нс – ФЛ, 4.6/56 нс – РЛ. Измерение абсолютного световыхода рентгенолюминесценции монокристалла *п*-терфенила дало значение 17000 фотон/МэВ, что в несколько раз превышает соответствующее значение для пластиковых и жидких сцинтилляторов на основе органических люминофоров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2024-637). В работе использовано оборудование ЦКП "Структурная диагностика материалов" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birks J.B.* The Theory and Practice of Scintillation Counting: International Series of Monographs on Electronics and Instrumentation. Pergamon Press Ltd, 1967. 662 p.
2. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. *Дудник А.В., Андрющенко Л.А., Тарасов В.А. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 2. С. 41. https://doi.org/10.7868/s003281621502007x
4. *Лясникова М.С., Кулишов А.А., Юрасик Г.А. и др.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 4. С. 628. https://doi.org/10.31857/S0023476123600271
5. *Ried W., Freitag D.* // Angew. Chem. 1968. V. 80. P. 932. https://doi.org/10.1002/ange.19680802203
6. *Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 801. https://doi.org/10.1134/s0023476118050247
7. *Berlman I.B.* Handbook of florescence spectra of Aromatic Molecules. N.Y.; London: Academic Press, 1971. 473 p.
8. *Katoh R., Katoh S., Furube A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2961. https://doi.org/10.1021/jp807684m
9. *Bell Z.W.* Scintillators and Scintillation Detectors. Chapter in Handbook of Particle Detection and Imaging. Second Edition. 2021. P. 413. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93785-4_15
10. *Yanagida T., Watanabe K., Fujimoto Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 784. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.031
11. *Scriven D.P., Christian G., Rogachev G.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2021. V. 1010. P. 165492. https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165492
12. *Selvakumar S., Sivaji K., Balamurugan N. et al.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e265. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.120
13. *Ai Q., Chen P., Feng Y. et al.* // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1879. P. 030002. https://doi.org/10.1063/1.5000464
14. *Ai Q., Chen P., Xu Y. et al.* // Crystals. 2023. V. 13. P. 2. https://doi.org/10.3390/cryst13010002
15. *Yang W., Han P., Zhu S. et al.* // ACS Appl. Electron. Mater. Am. Chem. Soc. 2024. V. 6. P. 4223. https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00328
16. *Vojna D., Karimov D.N., Ivanova A.G. et al.* // Opt. Mater. 2023. V. 142. P. 114016. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016
17. *Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. P. 2340. https://doi.org/10.1109/23.983264
18. *Постников В.А., Кулишов А.А., Островская А.А. и др.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2432. https://doi.org/10.21883/ftt.2019.12.48572.45ks
19. *Braem O., Penfold T.J., Cannizzo A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3513. https://doi.org/10.1039/c2cp23167k
20. *Hong Y., Lam J.W.Y., Tang B.Z.* // Chem. Commun. 2009. № 29. P. 4332. https://doi.org/10.1039/b904665h
21. *Selvakumar S., Sivaji K., Arulchakkaravarthi A. et al.* // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4718. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.018

SPECTRAL-LUMINESCENCE AND SCINTILLATION PROPERTIES OF *P*-TERPHENYL SINGLE CRYSTAL GROWN FROM MELT

M. S. Lyasnikova*, A. A. Kylishov, G. A. Yurasik, D. N. Karimov, V.A. Postnikov, A. E. Voloshin**

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow 119333, Russia

**e-mail: mlyasnikova@yandex.ru,*

***e-mail: postva@yandex.ru*

Abstract. The results of the study of the photoluminescent and X-ray luminescent properties of the *p*-terphenyl crystalline element made from a single crystal grown from a melt using the Bridgman method are presented. The transmission, photoluminescence and X-ray luminescence spectra of the crystals were obtained and analyzed. The kinetics of photoluminescence and X-ray luminescence decay have been studied for *p*-terphenyl single crystal and the absolute light yield of X-ray luminescence has been determined.