

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАХЛОРОГАФНАТА ЦЕЗИЯ Cs₂HfCl₆Е.С. Смирнова¹, Е.В. Сидорова², А.Н. Синельников³, Н.Н. Синельников⁴,
Т.А. Сорокин¹, В.В. Артемов¹, О.А. Алексева¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: esmi@ns.crys.ras.ru

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия⁴АО ПФ ЭЛВИРА, Москва, РоссияСтатья поступила
21.05.2021С доработки
21.05.2021Принята к публикации
26.06.2021

Разработана методика синтеза кристаллического гексахлорогафната цезия из хлористого цезия и восьмиводной хлорокиси гафния в растворе соляной кислоты. Строение выращенных кристаллов изучено методом энергодисперсионного элементного анализа, рентгенофазового анализа и методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Показано, что россыпь кристаллов не является однородной по составу, однако основная фаза, присутствующая в составе (около 90 %), — Cs₂HfCl₆. Дополнительно обнаруженной в составе фазой является CsCl. Атомная структура Cs₂HfCl₆ впервые определена на монокристаллах. Структура уточнена в пространственной группе $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. Величина параметра элементарной ячейки Cs₂HfCl₆ составляет $a = 10.399(3)$ Å. Проанализированы межатомные расстояния в структуре Cs₂HfCl₆. Проведен анализ сцинтилляционной активности выращенных кристаллов. Установлено, что световой выход синтезированного соединения составляет порядка $19 \cdot 10^3$ фотонов/МэВ.

DOI: 10.26902/JSC_id83827

Ключевые слова: сцинтилляторы, гексахлорогафнат цезия, кристаллическая структура, монокристаллы, кристаллизация из раствора, фазовый состав, элементный состав.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы гексахлорогафната цезия Cs₂HfCl₆ (СНС) представляют интерес как сцинтилляторы для гамма-спектроскопии, поскольку имеют высокие энергетическое разрешение (около 3 %), световой выход (30000—54000 фотонов/МэВ при 662 кэВ), атомное число $Z_{эфф} = 58$, а также оптимальное значение плотности 3.86 г/см³. При этом гигроскопичность кристаллов СНС низка, и они не обладают естественной радиоактивностью [1]. СНС — диэлектрик с большой шириной запрещенной зоны (~6 эВ), что способствует образованию локализованных носителей заряда, а именно V_k -центров и поляронов. Расчеты из первых принципов приписывают сцинтилляцию в Cs₂HfCl₆ переходам с переносом заряда, происходящим в октаэдрах $[HfCl_6]^{2-}$, где Hf выступает в качестве центров люминесценции (Hf d -оболочки и Cl p -оболочки образуют узкие

края зоны проводимости и валентной зоны соответственно). Также предполагается, что ион Zr, присутствующий в Cs_2HfCl_6 в качестве примеси из-за недостаточной чистоты реактивов, может быть ответственным за пик вторичной эмиссии [2, 3]. Наличие собственного эмиссионного центра снимает проблему растворимости иона активатора и его гомогенного распределения внутри основного вещества.

В настоящее время ведутся исследования с целью улучшения сцинтилляционных характеристик Cs_2HfCl_6 путем легирования [4, 5] и определения оптимальных условий выращивания крупных бездефектных монокристаллов [1, 6].

Один из методов изготовления кристаллов СНС — сплавление хлористого цезия CsCl и хлористого гафния HfCl_4 в стехиометрическом соотношении в кварцевых ампулах по методу Бриджмена [1, 6]. Недостаток метода заключается в образовании дополнительных фаз, которые снижают качество кристалла. При некачественной очистке тетрахлорида гафния HfCl_4 перед синтезом образуется примесная фаза хлорокиси гафния HfOCl_2 , поскольку HfCl_4 активно поглощает воду из окружающей среды. Кроме того, при температуре плавления Cs_2HfCl_6 (850°C) интенсивно возгоняется HfCl_4 (температура возгонки при атмосферном давлении 315°C [7]), поэтому HfCl_4 концентрируется в свободном пространстве були. Систематически наблюдалось вхождение в состав були примесной фазы CsCl из реакционной смеси [1, 3, 8].

Альтернативный метод получения кристаллов Cs_2HfCl_6 — их выращивание из раствора. В этом случае можно исключить воздействие высоких температур и испарение тетрахлорида гафния, что гипотетически может повысить качество конечных кристаллов. В настоящей работе исследовалась возможность выращивания кристаллов гексахлорогафната цезия из раствора соляной кислоты с использованием в качестве субстрата восьмиводной хлорокиси гафния и хлористого цезия.

Кристаллическая структура Cs_2HfCl_6 впервые уточнена в 1976 г. по данным порошковой рентгеновской дифракции в кубической пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (№ 225), параметр решетки $a = 10.42(1) \text{ \AA}$ [8]. В качестве исходных данных для уточнения использовались структурные сведения для хлороплатината калия K_2PtCl_6 [9]. Структура Cs_2HfCl_6 — флюоритоподобная, аналогична структуре фторида кальция CaF_2 с ионами цезия в позициях фторид-ионов и октаэдрами $[\text{HfCl}_6]^{2-}$, замещающими ионы кальция. Структурный тип платината калия K_2PtCl_6 включает множество кристаллов с общей формулой A_2BX_6 , где $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $B = \text{Ti, Zr, Hf, Sn, Se, Te}$ и X^- — ион галогена (Cl, Br, I) [10]. Расстояние Hf—Cl $a_{0u} \approx 2.574(1) \text{ \AA}$ в [8] вычислено с использованием подгоночного параметра u и факторов атомного рассеяния из Международных кристаллографических таблиц (International Tables for X-ray Crystallography) [11]. Измеренные в [8] лауэграммы от монокристаллов Cs_2HfCl_6 показали, что кристалл обладает мозаичностью, и угол разориентации мозаичной структуры составляет $1\text{—}7^\circ$. Структурные параметры Cs_2HfCl_6 определялись также в ходе расчетов *ab initio* в [2]. Исследований структуры Cs_2HfCl_6 на монокристаллах ранее не проводилось.

Разработана новая методика получения кристаллического гексахлорогафната цезия Cs_2HfCl_6 , исследовано качество выращенных кристаллов, проанализирован их элементный и фазовый состав. Методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах определена структура Cs_2HfCl_6 , а также проведен анализ сцинтилляционной активности выращенных кристаллов.

МЕТОДИКА РОСТА

На основе данных о растворимости [12] в настоящей работе предложена новая методика синтеза кристаллического гексахлорогафната цезия из хлористого цезия и восьмиводной хлорокиси гафния в растворе соляной кислоты с концентрацией более 35 %: $2\text{CsCl} + \text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Cs}_2[\text{HfCl}_6] + 9\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы выращены в установке, изготовленной из стекла марки Вого 3.3, по методу кристаллизации при изменении температуры при вынужденной конвекции, описанному в [13]. Установка состояла из зоны растворения, зоны роста и циркуляционного насоса. Стехиометрическая смесь хлористого цезия и восьмиводной хлорокиси гафния была помещена в зону растворения. Затем систему заполнили соляной кислотой с концентрацией 35—

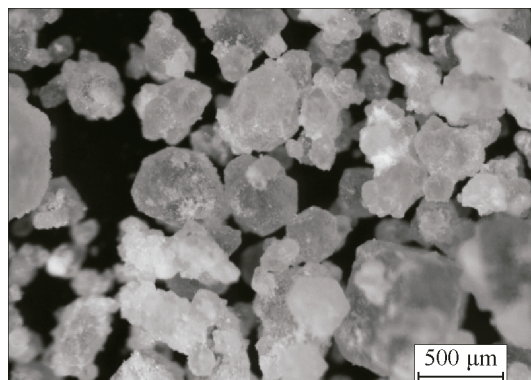


Рис. 1. Россыпь кристаллов Cs_2HfCl_6 , выращенных из хлористого цезия и восьмиводной хлор-окиси гафния в растворе соляной кислоты

38 %. Масса раствора кислоты более чем в 20 раз превышала массу смеси солей, чтобы в ходе реакции ее концентрация изменялась незначительно. После выдержки системы в покое около двух часов для осаждения мелких кристаллов субстрата был включен циркуляционный насос, представляющий собой магнитную мешалку с якорем во фторопластовой оболочке. Скорость циркуляции составляла 0.5—1 мл/с при объеме системы 600 мл. Зона растворения подогревалась электрическим нагревателем. Мощность нагрева устанавливалась таким образом, чтобы максимальная температура раствора не превышала 32—34 °С и не происходило кипения. Зона роста охлаждалась воздухом до температуры 8—15 °С. Таким образом, рост кристаллов проходил при переохлаждении раствора в 25 °С, реакция проводилась 90 суток. В целях уменьшения скорости испарения воды на поверхность раствора было помещено небольшое количество керосина марки ТС-1, установка закрывалась от атмосферы пробками из черной резины.

После прекращения синтеза в зоне роста осталось более половины неизрасходованного субстрата. Раствор был слит, продукт реакции извлечен из установки и промыт на стеклянном фильтре 200 мл воды. После сушки на воздухе при температуре 50 °С в течение 1 ч кристаллы приобрели сухой, рассыпчатый вид. Полученные кристаллы хранились в эксикаторе над NaOH и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве осушителей. Отобранные для дальнейших исследований образцы представляли собой россыпь прозрачных бесцветных кристаллов размером до 1.5 мм (рис. 1). Поверхность кристаллов была покрыта белым непрозрачным налетом.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Химический состав выращенных кристаллов определялся качественно методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Scios с приставкой EDAX Octane Super Elect при значении ускоряющего напряжения 20 кВ. Для анализа из россыпи отбирались отдельные частицы (рис. 2а), которые предварительно не подвергались дополнительной очистке с целью обнаружения дополнительных химических элементов и фаз.

На энергодисперсионных спектрах (рис. 2б) наблюдаются характеристические линии атомов Cs, Hf и Cl, а также линии кислорода и углерода. Предполагается, что атомы кислорода принадлежат поверхностной окислившейся фазе, а атомы углерода — к органическим загрязнениям на поверхности образца. Других химических элементов в составе образцов, выращенных этим методом, не выявлено.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне сканирования $2\theta = 10—90^\circ$, шаг сканирования 0.01° . Образцы для исследований не подвергались предварительной очистке. Для качественного анализа фазового состава использовались лицензированный пакет про-

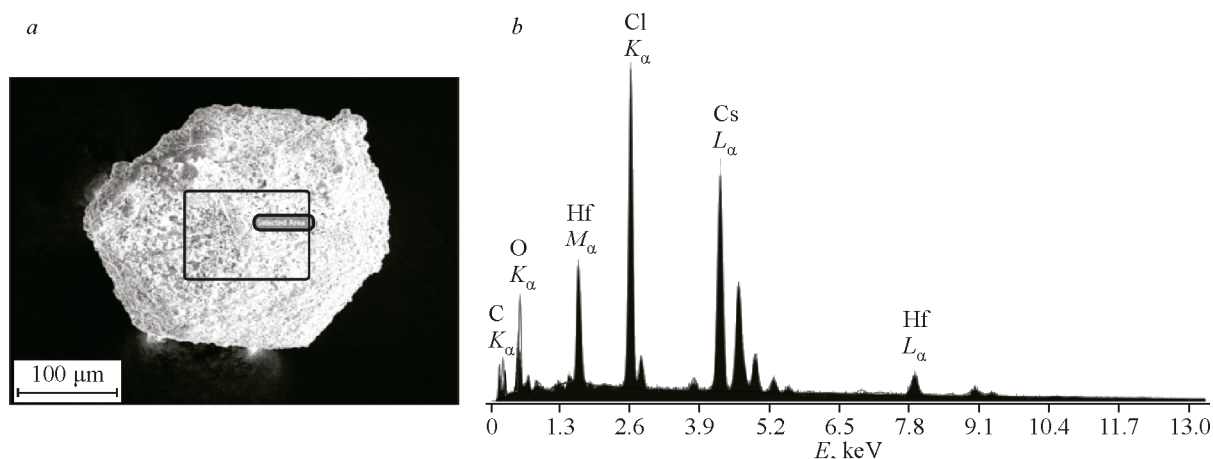


Рис. 2. РЭМ-изображение выращенного образца (а) и EDS-спектр при значении ускоряющего напряжения 20 кВ (b)

грамм MiniflexGuidance [14], PDXL-2 [15] и актуальная порошковая база данных ICDD PDF-2 [16]. Количественный анализ выполнен методом Ритвельда с помощью программы Jana2006 [17]. В качестве исходных данных для проведения количественного (полнопрофильного) анализа использовались модель кристаллической структуры Cs_2HfCl_6 , полученная в настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, а также модели структур из базы данных неорганических структур ICSD [18], соответствующие найденным фазам в базе данных PDF-2.

Анализ рентгенодифракционных спектров (рис. 3) показал, что исследуемый образец многокомпонентный. Основная фаза, отвечающая пикам максимальной интенсивности в спектрах, соответствует синтезированным кристаллам Cs_2HfCl_6 . Помимо основной фазы Cs_2HfCl_6 , в составе соединения обнаружена примесная фаза CsCl , вошедшая из реакционной смеси (рис. 3). Стоит отметить, что вхождение в объем були примесной фазы CsCl наблюдалось и ранее для образцов, выращенных по методу Бриджмена [1, 3, 8]. На спектрах также присутствуют дополнительные пики малой относительной интенсивности, проиндексировать которые однозначно

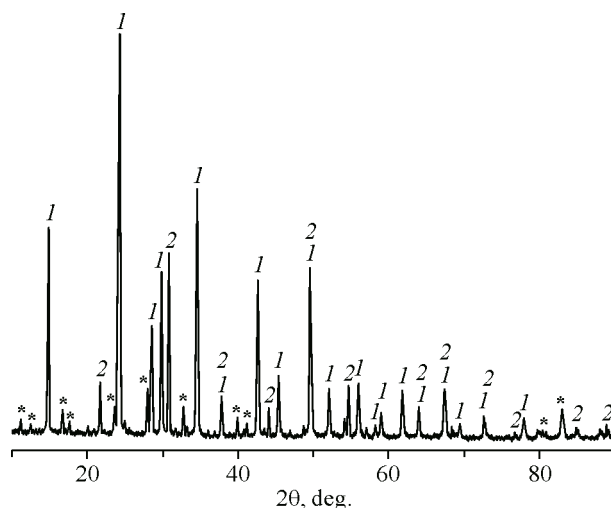


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма измельченных образцов: 1 — основная фаза Cs_2HfCl_6 , 2 — примесная фаза CsCl , * — непроиндексированные пики неизвестных примесных фаз

не удалось. Предполагается, что их наличие вызвано появлением на поверхности образцов фазы хлорокси гафния или других оксидных фаз в результате побочной химической реакции.

Количественное соотношение установленных однозначно фаз, полученное в ходе полно-профильного уточнения, составляет $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{CsCl} = 0.89(1):0.11(1)$. Значения итоговых факторов уточнения структуры методом Ритвельда составляют $R = 4.44\%$, $wR = 5.18\%$ для фазы Cs_2HfCl_6 и $R = 5.74\%$, $wR = 8.61\%$ для фазы CsCl . Итоговые факторы расходимости по дифракционным профилям $R_p = 9.60\%$, $wR_p = 13.57\%$, $S = 2.45$.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Для рентгеноструктурного анализа отбирались монокристаллы наиболее правильной формы размером $\sim 0.2\text{--}0.3$ мм. Для удаления поверхностного белого слоя отобранные монокристаллы были подготовлены двумя способами: одна часть образцов обработана этиловым спиртом (1), а вторая протравлена 37 % соляной кислотой, после чего обработана этиловым спиртом (2). Для предотвращения гидролиза поверхность образцов была покрыта тонким слоем эпоксидного клея. Подготовленные образцы подверглись первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого были выбраны монокристаллы с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. На рис. 4 показаны дифракционные картины в сечении (010) для выбранных образцов 1 размером $0.329 \times 0.315 \times 0.198$ мм и 2 размером $0.291 \times 0.247 \times 0.213$ мм. Вид дифракционных картин подтверждает монокристалличность выбранных образцов без явных признаков дополнительных фаз или колец, характерных для поликристаллов.

Полные наборы рентгенодифракционных данных получены при 293 К на дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction), MoK_α излучение. Интегрирование дифракционных пиков и коррекция на фактор Лоренца и на поляризацию излучения проведены в программе CrysAlisPro [19]. Структура расшифрована прямыми методами в программе SIR2014 [20]. Для дальнейшего уточнения использовались координаты атомов в изоструктурном соединении Cs_2PtCl_6 [21]. Структуры уточнялись с помощью программы Jana2006 [22] методом наименьших квадратов в анизотропном приближении атомных смещений. Средствами программы Jana2006 уточнена экстинкция. При учете эффекта экстинкции для каждого из экспериментов выбрана наилучшая модель Беккера—Коппенса — разориентации блоков мозаики. Выбранный тип мозаичности согласуется с результатами, полученными для монокристаллов в работе [8].

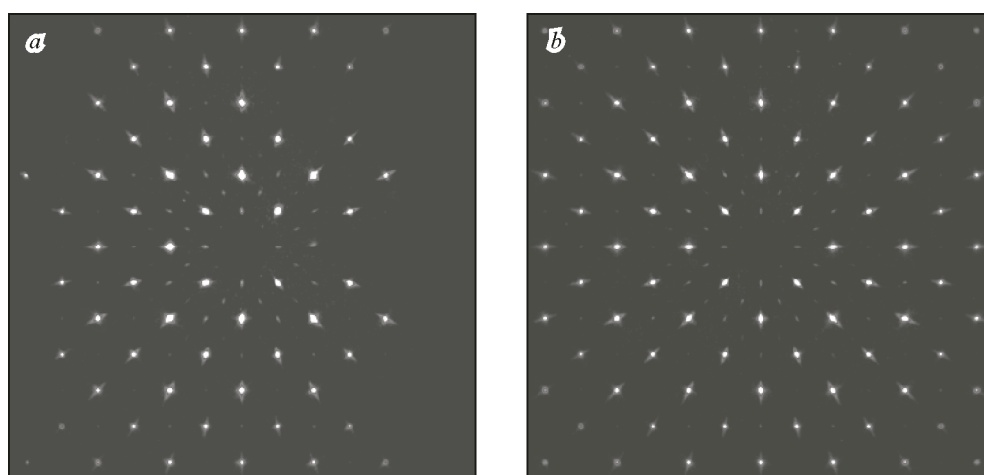


Рис. 4. Дифракционная картина для образцов 1 и 2. Показано сечение обратного пространства плоскостью (010)

В изоструктурном Cs_2HfCl_6 соединении хлороплатината калия K_2PtCl_6 методом прецизионного рентгеноструктурного анализа [9] ранее выявлено наличие ангармонизма атомных смещений атомов К, Pt, Cl, для описания которого использовалось несколько типов уточнения. Однако попытка уточнения ангармонических параметров атомных смещений для Cs_2HfCl_6 в данной работе не выявила значимого отклонения от гармонического закона.

Близость значений факторов расходимости ($R_1 = 1.64\%$, $wR_2 = 2.04\%$ для **1** и $R_1 = 1.54\%$, $wR_2 = 1.81\%$ для **2**) и величины остаточной электронной плотности в $\text{e}/\text{\AA}^3$ ($\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.49/0.78$ для **1** и $-0.87/0.99$ для **2**) позволяют сделать вывод, что оба выбранных для обработки образцов способа подходят для подготовки кристаллов к исследованиям методом рентгеноструктурного анализа. Однако можно не подвергать образцы травлению кислотой, так как обработки спиртом достаточно для удаления поверхностного слоя. Также, для **1** и **2** межатомные расстояния совпадают в пределах погрешности и близки значения эквивалентных параметров атомных смещений $U_{\text{эkv}}$. Далее приведены результаты утончения и анализа структурных данных для образца (1), поверхность которого была обработана спиртом. Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения приведены в табл. 1, значения координат атомов, заселенности

Т а б л и ц а 1

Данные эксперимента и результаты уточнения структуры Cs_2HfCl_6

Химическая формула	Cs_2HfCl_6
CSD	2083809
M	657
Сингония; Z	Кубическая; 4
Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$
a , \AA	10.399(3)
V , \AA^3	1124.6(6)
D_x , г/см^3	3.8806
Излучение; λ , \AA	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
μ , мм^{-1}	17.005
T , К	293
Размер образца, мм	0.329×0.315×0.198
Дифрактометр	CCD Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction)
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Аналитическая поправка на поглощение по огранке [22]; эмпирическая поправка на поглощение с использованием сферических гармоник SCALE3 ABSPACK [19]
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.033 / 0.182
θ_{max} , град.	74.48
Пределы h, k, l	$-26 \leq h \leq 27$; $-27 \leq k \leq 26$; $-26 \leq l \leq 28$
Число отражений: измеренных / независимых ($N_{\text{all}} / I > 3\sigma(I)$) (N_{obs}); R_{int}	27286 / 649 / 420; 0.0528
Метод уточнения	МНК по F
Весовая схема	$1/(\sigma^2(F) + 0.000144F^2)$
Число параметров	8
Учет экстинкции; коэффициент	Тип 1 Lorentzian isotropic [23]; 0.52(4)
R / wR по N_{all}	0.0250 / 0.0230
R / wR по N_{obs}	0.0164 / 0.0204
S	1.04
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$, $\text{e}/\text{\AA}^3$	-0.49 / 0.78
Программы	CrysAlisPro [19], Jana2006 [17]

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений $U_{\text{эkv}} (\text{Å}^2)$ атомов в структуре Cs_2HfCl_6

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{эkv}}$
Cs1 (8c)	0.25	0.25	0.25	1	0.03153(3)
Hf1 (4a)	0	0	0	1	0.02183(2)
Cl1 (24e)	0.23556(6)	0	0	1	0.03124(9)

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния в структуре Cs_2HfCl_6

Hf 1 (4a)—октаэдр	
Hf—Cl ×6	2.4497(15)
Cl—Cl ×12	3.4629 (9)
Cs 1 (8c)—кубоктаэдр	
Cs—Cl ×12	3.6797(15)
Полость Cl ₆ (4b)—октаэдр	
Cl—Cl ×12	3.8903(9)

позиций q и эквивалентных тепловых параметров $U_{\text{эkv}}$ — в табл. 2, основные значения межатомных расстояний в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ УТОЧНЕНИЯ СТРУКТУРЫ Cs_2HfCl_6

Структура выращенных кристаллов Cs_2HfCl_6 описывается пространственной группой $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, параметр элементарной ячейки $a = 10.399(3) \text{ Å}$. Полученное значение близко значению $a = 10.42(1) \text{ Å}$, определенному для поликристаллических образцов Cs_2HfCl_6 из кристаллов, выращенных по методу Бриджмена [8].

Кристаллы Cs_2HfCl_6 имеют гранецентрированную кубическую решетку, флюоритоподобную структуру, где ионы Cs^+ занимают позиции ионов фтора, а в позициях ионов кальция находятся октаэдры $[\text{HfCl}_6]^{2-}$ (рис. 5a). Ионы Hf^{4+} связаны с шестью ионами Cl, которые формируют правильные октаэдры HfCl_6 . Ион цезия окружен двенадцатью ионами Cl, которые образуют искаженные кубоктаэдры CsCl_{12} (рис. 5b). Кубоктаэдр CsCl_{12} имеет шесть общих прямоугольных граней с соседними кубоктаэдрами. Четыре меньшие треугольные грани кубоктаэдра являются общими с октаэдрами HfCl_6 , а четыре большие треугольные грани — с незанятой октаэдрической полостью Cl_6 (рис. 5b). В центрах октаэдрических полостей Cl_6 не выявлено весо-вых значений положительной остаточной электронной плотности, что говорит об отсутствии в полостях неучтенных примесных атомов.

Определенное в настоящей работе расстояние Cs—Cl составляет $3.6797(15) \text{ Å}$, а расстояние Hf—Cl равно $2.4497(15) \text{ Å}$ (табл. 3), что хорошо согласуется со значениями, рассчитанными из первых принципов в [2]. Уточненное в настоящей работе расстояние Hf—Cl несколько меньше полученного для поликристаллических образцов с использованием подгоночного множителя значения 2.574 Å [8]. Ближайшее расстояние между атомами хлора в октаэдре HfCl_6 составило $3.4629(9) \text{ Å}$, а расстояние между атомами хлора в октаэдрической полости Cl_6 равно $3.8903(9) \text{ Å}$ (рис. 5b, табл. 3).

Параметр элементарной ячейки в изоструктурном соединении Cs_2PtCl_6 составляет $a = 10.192(3) \text{ Å}$ [21]. Расстояние Pt—Cl, аналогичное таковому Hf—Cl в Cs_2PtCl_6 , равно $2.3442(7) \text{ Å}$, а расстояние Cs—Cl в Cs_2PtCl_6 равно $3.61(4) \text{ Å}$. Таким образом, параметры элементарной ячейки и длины межатомных расстояний в кристалле Cs_2PtCl_6 ожидаемо меньше соот-

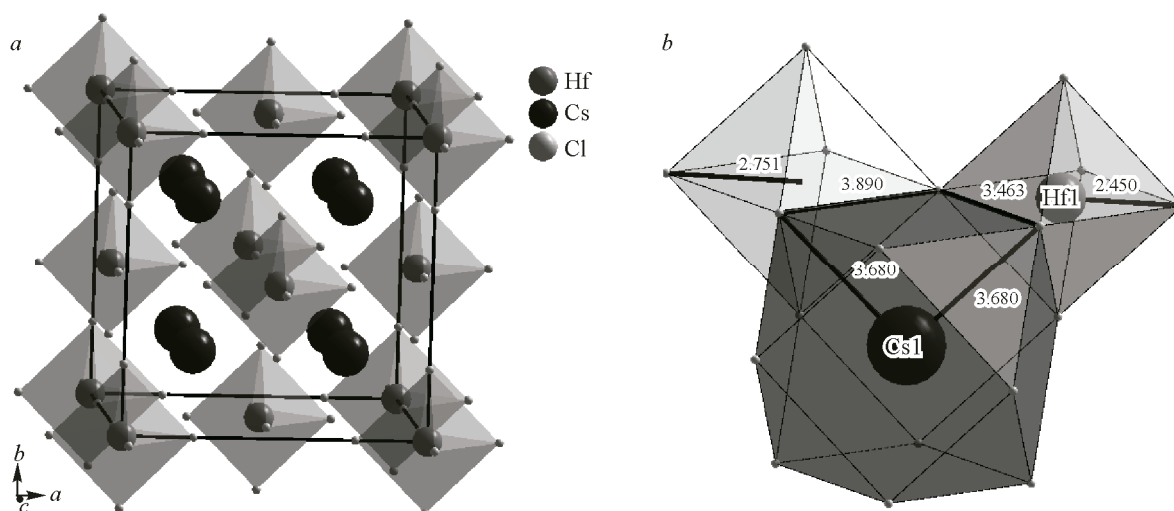


Рис. 5. Общий вид структуры Cs_2HfCl_6 (a) и координационные полиэдры CsCl_{12} и HfCl_6 с октаэдрической полостью Cl_6 (b). Черным показаны атомы Cs, темно-серым — Hf и светло-серым — Cl. Межатомные расстояния приведены в Å

ветствующих значений в Cs_2HfCl_6 , поскольку эквивалентный ионный радиус Pt^{4+} (КЧ = 6), равный 0.625 \AA , меньше эквивалентного ионного радиуса Hf^{4+} (КЧ = 6) 0.71 \AA [24].

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ Cs_2HfCl_6

Выращенные кристаллы были промыты водой, высушены, после чего проведен сравнительный анализ их сцинтилляционной активности с таковой промышленных кристаллов NaI(Tl) , равной $40 \cdot 10^3$ фотон/МэВ.

Для определения сцинтилляционной активности продукта было изготовлено два сенсора из спрессованных кристаллов, залитых оптическими компаундами — эпоксидной смолой и двухкомпонентным силиконовым компаундом под вакуумом. После застывания смолы и силикона образцы обмотали белой лентой из ПТФЭ (полимера тетрафторэтилена). В таком виде их оптически сопрягали с кремниевым ФЭУ гамма-спектрометра.

При одинаковом коэффициенте усиления снималась зависимость интенсивности свечения полученного образца и промышленного кристалла NaI(Tl) от времени в пределах одной вспышки, вызванной поглощением гамма-кванта с энергией 662 кэВ (^{137}Cs). Зависимости $I(t)$ для образцов Cs_2HfCl_6 и NaI(Tl) представлены на рис. 6, интенсивность свечения выражена в относительных единицах. Модельные зависимости $I(t)$ получены с помощью аппроксимации экспери-

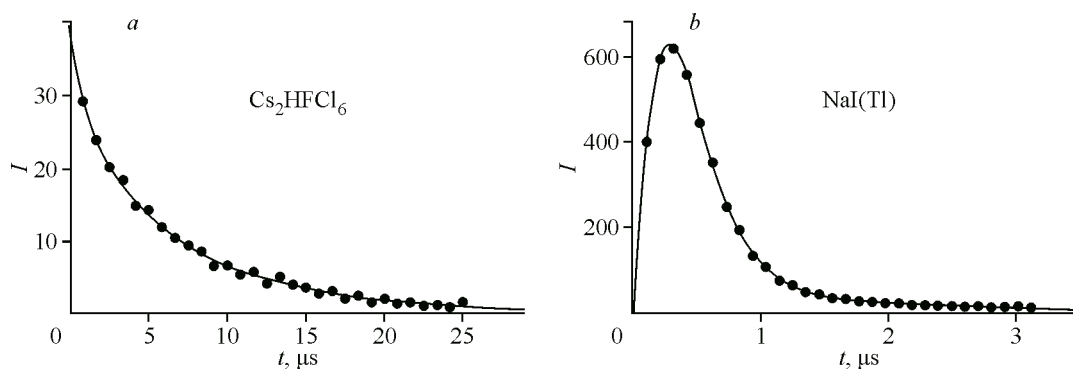


Рис. 6. Зависимость интенсивности свечения кристалла Cs_2HfCl_6 (a) и NaI(Tl) (b) от времени. Интенсивность свечения выражена в относительных единицах

ментальных результатов экспоненциальными функциями. Световой выход кристаллов вычислен путем интегрирования по времени полученной функциональной зависимости $I(t)$.

Световой выход нового синтезированного соединения СНС оказался в ~ 2.16 раза меньше, чем известная величина для NaI(Tl) , т.е. около $19 \cdot 10^3$ фотон/МэВ (выражен в единицах в микро-секунду). Полученная величина светового выхода для выращенных по новой методике образцов совпадает по порядку величины со световым выходом $23 \cdot 10^3$ фотонов/МэВ, определенным для выращенных ранее по методу Бриджмена в [6] образцов Cs_2HfCl_6 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с использованием методики синтеза из хлористого цезия и восьмиводной хлор-окиси гафния в растворе соляной кислоты получены монокристаллы Cs_2HfCl_6 размером до 1.5 мм. Количественное соотношение основной фазы Cs_2HfCl_6 и поверхностной примесной CsCl составляет 0.89(1):0.11(1). Предполагается присутствие на поверхности синтезированных образцов незначительного количества оксидных фаз. Структура Cs_2HfCl_6 принадлежит кубической сингонии, определена и уточнена в пространственной группе $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, параметр элементарной ячейки $a = 10.399(3) \text{ \AA}$. В структуре присутствуют искаженные кубоктаэдры CsCl_{12} (расстояние Cs—Cl составляет $3.680(2) \text{ \AA}$), соединенные гранями с соседними, с правильными октаэдрами HfCl_6 (расстояние Hf—Cl равно $2.450(2) \text{ \AA}$, Cl—Cl — $3.4644(9) \text{ \AA}$) и октаэдрическими полостями Cl_6 (расстояние Cl—Cl равно $3.8903(9) \text{ \AA}$). Полученные структурные параметры согласуются со значениями, определенными ранее для поликристаллических образцов Cs_2HfCl_6 и вычисленными из первых принципов. Световой выход нового синтезированного соединения Cs_2HfCl_6 составляет порядка $19 \cdot 10^3$ фотон/МэВ. Планируется дальнейшее совершенствование методики роста для получения более крупных монокристаллов без включения примесей, которые возможно использовать в качестве сцинтилляторов. Синтезированные в данной работе образцы предполагается использовать в качестве затравочных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Lam, C. Gugushev, A. Burger, M. Hackett, S. Motakef. *J. Cryst. Growth.*, **2018**, 483, 121–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.013>
2. K. Kang, J. Biswas. *Phys. Chem. C*, **2016**, 120(22), 12187–12195. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02496>
3. M. Buryi, R. Král, V. Babin, J. Páterek, V. Vaněček, P. Veverka, M. Kohoutková, V. Laguta, M. Fasoli, I. Villa, F. Cova, A. Vedda, M. Nikl. *J. Phys. Chem.*, **2019**, 123(32), 19402–19411, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05760>
4. K. Saeki, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, D. Nakauchi, H. Tanaka, T. Yangida, K. Asai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2017**, 56(2), 020307. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.020307>
5. S. Kurosawa, S. Kodama, A. Yamaji, J. Pejchal, R. Kral, S. Yamato, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa, M. Nikl. IEEE Nuclear Science Symposium, Atlanta, Georgia, October 23, **2017**.
6. R. Hawrami, E. Ariesanti, V. Buliga, L. Matei, S. Motakef, A. Burger. *J. Cryst. Growth.*, **2020**, 533, 125473. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125473>
7. Spravochnik Khimika (Chemist's Handbook) / Eds. B.N. Nickolsky, V.A. Rabinovich. Moscow—Leningrad: Khimiya, **1963**, Vol. 2, 55. (In Russ.)
8. S. Maniv. *J. Appl. Crystallogr.*, **1976**, 9, 245–245. <https://doi.org/10.1107/S0021889876011114>
9. R. Restori, D. Schwarzenbach. *Z. Naturforsch., A*, **1993**, 48, 12–20. <https://doi.org/10.1515/zna-1993-1-206>
10. A. Burger, E. Rowe, M. Groza, K. Morales Figueroa, N.J. Cherepy, P.R. Beck, S. Hunter, S.A. Payne. *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107, 143505. <https://doi.org/10.1063/1.4932570>
11. International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham: Kynoch Press, **1967**, Vol. 3, 202.
12. I.B. Barskaya, G.M. Toptygina. IUPAC, Analytical Chemistry Division, Commission on Solubility Data, Solubility Data Series. Oxford, England: Pergamon, **1989**, Vol. 40, 212.

13. T.G. Petrov, E.B. Treivus, Y.O. Punin, A.P. Kasatkin. Vyrashchivanie kristallov iz rastvorov (Growing Crystals from Solutions), 2nd ed. Leningrad: Nedra, **1983**. (In Russ.)
14. K. Chinnathambi. Miniflex Guidance. **2018**.
15. Advanced Integrated X-ray Powder Diffraction Suite PDXL 2. *Rigaku J.*, **2012**, 28(1), 29.
16. S. Gates-Rector, T. Blanton. *Powder Diffr.*, **2019**, 34(4), 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
17. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. *Z. Kristallogr.*, **2014**, 229(5), 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
18. Inorganic Crystal Structure Database. Germany: FIZ Karlsruhe, U.S.A.: National Institute of Standards and Technology, **1997**.
19. CrysAlis PRO. Version 1.171.39.46. Yarnton, UK: Rigaku Oxford Diffraction, **2018**.
20. M.C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori. *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, 48, 306–309
21. G. Engel. *Z. Kristallogr.*, **1935**, 90, 341–373. <https://doi.org/10.1524/zkri.1935.90.1.341>
22. R.C. Clark, J.S. Reid. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1995**, 51, 887–897. <https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>
23. P.J. Becker, P. Coppens. *Acta Crystallogr.*, **1974**, 30, 129. <https://doi.org/10.1107/S0567739474000337>
24. R.D. Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, 32, 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>