

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ІВ. ФРАНКА

На правах рукопису

Г А Р А П І Н  
Ірина Володимирівна

РАДІАЦІЙНА СТИЖІТЬ  
ГАЛОЇДНИХ СПОЛУК ЦЕЗІЮ

01.04.07 - фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів - 1993

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників Львівського державного університету ім. Ів.Франка.

Наукові керівники: - доктор фізико-математичних наук, професор ЦАЛЬ Микола Олексійович;  
- кандидат фізико-математичних наук, професор ВІЛЕНЬКИЙ Богдан Філімонович.

Офіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук, професор ЛИСКОВИЧ Олексій Борисович;  
- кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник ШАЛОВА Клавдія Вікторівна.

Провідна установа - Одеський державний університет.

Захист відбудеться "3" лютого 1993 р. о 15<sup>15</sup> годині на засіданні спеціалізованої ради Д 060.26.06 при Львівському державному університеті ім. Ів.Франка за адресою: 290005, м.Львів, вул. Ломоносова, са, велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. Ів.Франка (м.Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий 29<sup>го</sup> грудня 1992р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

І.І.Половинко

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00825754 (V)



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Лужногалоїдні кристали (ЛГК) широко використовуються для фундаментальних досліджень в області фізики твердого тіла і мають багато важливих технічних застосувань в ролі комірок пам'яті, сцинтиляторів, дозиметрів, елементів лазерної техніки.

У зв'язку з використанням кристалів в полі радіації важливим параметром є їх радіаційна стійкість, тобто здатність зберігати свої властивості під дією іонізуючого випромінювання. Оскільки утворення радіаційних дефектів при опроміненні твердих тіл є неминучим, то завдання полягає в тому, щоб по можливості підвищити радіаційну стійкість традиційних матеріалів, які вже використовуються, і вести пошук нових речовин з необхідними властивостями підвищеної стабільності.

В останній час галоїдні сполуки цезію є об'єктом багатьох досліджень, стимулятором яких виявилось використання ЛГК в ролі оптичних елементів лазерної техніки, а також в ролі активних лазерних середовищ. Поглинання ЛГК в середньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні - одне з найбільш низьких серед відомих матеріалів. В певній мірі саме тому для них характерна висока оптична стійкість. Останні два параметри, які є найважливішими характеристиками матеріалів, що використовуються в силісвій ІЧ-оптиці, в значній мірі залежать від природи, вмісту і розподілу дефектів в кристалі, в тому числі, і зумовлених наявністю домішки.

Змішані кристали лужногалоїдних сполук є більш тверді, ніж їх компоненти, а це важливо при розробці матеріалів для лазерних вікон. До початку наших досліджень інформація про змішані кристали галоїдних сполук цезію була відсутня, що, певним чином, зумовило виконання даної роботи.

Не менш важливі характеристики ЛГК при створенні запам'ятовувачих електронно-променевих приладів (ЗЕПІ). В цьому випадку потрібні матеріали з високим значенням коефіцієнта вторинної електронної емісії, низькою електропровідністю ( $\sigma$ ) та високою стабільністю центрів захоплення носіїв заряду. Тривалість збереження записаного сигналу визначається

величиною провідності шару. Задовільняють цим вимогам і традиційно вважаються перспективними в цьому відношенні галоїдні сполуки цезію.

Використання неорганічних скінтиляційних матеріалів в ядерній енергетиці, медицині також ставить жорсткі вимоги до їх скінтиляційних характеристик і фізико-хімічних властивостей. Одним із основних параметрів у скінтиляційних детекторах для томографії є величина післясвічення, яка визначає роздільну здатність приладу по густині, і час опромінення об'єкта. У випадку очистки кристалів від домішок можна отримати скінтилятор, який не володіє післясвіченням, що дуже важливо, зокрема, для використання його в детекторах, що працюють в лічильному режимі.

Тому розв'язок комплексу задач по очистці галоїдних сполук цезію і дослідженню впливу опромінення на фізичні характеристики є актуальним науковим і прикладним завданням.

Мета даної роботи полягала в розробці технології очистки і одержання високоякісних монокристалів йодистого і бромистого цезію, вивченні можливості їх синтезу у вигляді твердих розчинів і дослідженні фізичних властивостей: оптичних, електричних, радіаційної стійкості до гама- і електронного опромінення.

Робота виконувалась згідно планів науково-дослідних робіт Львівського держуніверситету ім. Ів. Франка, що проводились згідно наказу Міністерства СРСР від 5.03.1986 р. № 170, постанови Президії АН УРСР № 474 від 27.12.1985 р. (№ державної реєстрації 0186.0125616) «Одержати і дослідити напівпровідникові і діелектричні матеріали з підвищеною радіаційною і променевою стійкістю для створення ефективних детекторів іонізуючих випромінювань, запам'ятовувачів пристроїв і елементів лазерної оптики» та згідно постанови Президії РМ УРСР № 67 від 16.10.1987 р. «Розробити і впровадити в практику очистку сировини для монокристалів (тонких сполук) радіаційно модифіковані вуглецеві і неорганічні сорбенти, що володіють спеціфічним селективністю по відношенню до киснево-аміачних домішок».

Для досягнення цієї мети ставились і вирішувались на-

ступні завдання:

- одержати високочисті монокристали йодистого і бромистого цезію і провести аналіз їх якості шляхом вимірювання коефіцієнта об'ємного поглинання на довжині хвилі випромінювання  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\beta_\nu$ );
- одержати монокристали твердих розчинів на основі йодистого і бромистого цезію і встановити межі взаємної розчинності сполук йодистого і бромистого цезію;
- вивчити вплив високодозного гама- і електронно опромінення на електропровідність монокристалів  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$ , а також твердих розчинів  $\text{CsBr}_x\text{I}_{1-x}$ ;
- дослідити вплив високодозного гама-опромінення на величину об'ємного поглинання на  $10,6 \text{ мкм}$  і її зміну в процесі старіння;
- одержати і дослідити монокристали  $\text{CsI}(\text{Na})$  з низьким часом післясвічення і вивчити вплив відпалу на величину післясвічення.

#### Наукова новизна.

В роботі вперше:

- одержані монокристали йодистого і бромистого цезію з пониженим вмістом кисневовмісних домішок і коефіцієнтом  $\beta_\nu$  ( $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ) на рівні  $10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ;
- встановлена область існування твердих розчинів  $\text{CsBr}_x\text{I}_{1-x}$ ;
- вивчена зміна електропровідності монокристалів  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{CsBr}_x\text{I}_{1-x}$  внаслідок дії високодозного гама- і електронного опромінення;
- досліджено об'ємне поглинання на довжині хвилі випромінювання  $\text{CO}_2$ -лазера в монокристалах йодистого цезію, гама-опромінених різними дозами, і його зміна в процесі старіння;
- одержані і вивчені монокристали  $\text{CsI}(\text{Na})$  з низьким часом післясвічення (інтенсивність післясвічення через 2 мс становила  $0,2-0,3\%$ ).

#### Практична цінність.

1. Результати дисертаційної роботи використані при виготовленні мішеней  $\text{ZrLiI}$  і їх промислового впровадженні.
2. Результати дослідження часу післясвічення монокрис-

талів  $CsJ(Na)$  визначають шляхи оптимізації їх сцинтиляційної якості і можуть бути використані в детекторах, які працюють в лічильному режимі.

3. Дані про зміну величини об'ємного поглинання монокристалів  $CsJ$  внаслідок гама-опромінення і в процесі старіння цих же кристалів можуть бути використані при виготовленні матеріалів лазерної оптики.

На захист виносяться наступні основні положення.

1. Методика одержання монокристалів галоїдних сполук цезію з пониженим вмістом кисневовмісних домішок.

2. Взаємна розчинність  $CsBr$ ,  $CsJ$  обмежена. Межі розчинності становлять 6 моль %  $CsJ$  в  $CsBr$  та 9 моль %  $CsBr$  в  $CsJ$ .

3. Вхідження броду в матрицю  $CsJ$  призводить до зменшення електропровідності порівняно з електропровідністю чистого  $CsJ$ . У випадку входження йоду в матрицю  $CsBr$  має місце підвищення електропровідності.

4. Дія високодозного гама- і електронного опромінення на монокристали  $CsBr$ ,  $CsJ$  призводить до збільшення електропровідності в домішковій області. Характер зміни температурної залежності електропровідності відображає процеси перетворення електронних і діркових центрів забарвлення.

5. Вплив високодозного гама-опромінення на електропровідність монокристалів  $CsBr, J, Na$  неоднозначний: для доз  $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$  Гр спостерігається підвищення  $\sigma$ , для дози  $5 \cdot 10^6$  Гр - пониження  $\sigma$ . Такий характер зміни  $\sigma$  пояснюється особливостями власної структури і дефектності змішаних кристалів.

6. Дія високодозного гама-опромінення ( $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^7$  Гр) на монокристали  $CsJ$  призводить до збільшення коефіцієнту об'ємного поглинання  $\beta_v$  ( $\lambda = 10,6$  мкм) в 3-4 рази, що зумовлено появою в кристалах F-агрегатних центрів і колоїдних частинок металу. Зміна об'ємного поглинання гама-опроміненних кристалів в процесі старіння визначається процесами агрегатизації F-центрів.

7. Кристали  $CsJ(Na)$ , одержані при застосуванні вуглецевого сорбенту, володіють меншим часом післясвічення по-

рівняно з кристалами, одержаними з комерційної сировини. Збільшення часу літсв'ячення зумовлене рекомбінаційними процесами на центрах домішкової природи.

В. Новий діелектричний матеріал для накопичуючих мішеней ЗЕПШ - твердий розчин  $\text{CsBr}_x\text{J}_{1-x}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,09$ ).

#### Апробація роботи.

Результати роботи доповідались на: IV Всесоюзному симпозиумі "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения" (Іркутськ, 1982 р.); Всесоюзній конференції "Радиационная физика полупроводников и родственных материалов" (Ташкент, 1984 р.); IX Всесоюзній конференції "Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке" (Харків, 1986 р.); II Всесоюзному симпозиумі з обчислювальної томографії (Київ, 1987 р.); УШ Всесоюзній нараді "Оптические кристаллические материалы" (Ленінград, 1989 р.); VI Всесоюзній нараді "Физика, химия и технология люминофоров" (Ставрополь, 1989 р.); VII Всесоюзній конференції "Радиационная физика и химия неорганических материалов" (Рига, 1989 р.); Всесоюзній конференції "Волоконная оптика" (Москва, 1990 р.); V Всесоюзній нараді "Радиационные гетерогенные процессы (РПШ-5)" (Кемерово, 1990 р.); міжгалузевій науково-технічній нараді "Кристаллические оптические материалы" (Москва, 1992 р.).

Публікації і внесок автора. Основні результати дисертації опубліковані в 13 наукових працях. В цих працях автор належать результати і висновки, приведені в дисертації і авторефераті. Основні експерименти здійснені особисто автором.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, викладених на 125 сторінках машинописного тексту, включаючи 20 рисунків, 9 таблиць. Список літератури містить 132 найменувань.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульо-

вана мета і положення, які виносяться на захист, вказані наукова новизна і практична цінність, викладена структура дисертації і короткий зміст по розділах.

#### Перший розділ (оглядовий).

В першому розділі подається огляд літературних даних щодо особливостей радіаційного дефектоутворення в лужногалоїдних кристалах (ЛГК) і механізмів утворення радіаційних дефектів, характеризуються електронні і діркові центри забарвлення в галоїдних сполуках цезію, електропровідність, аналізуються наявні дані про тверді розчини лужногалоїдних кристалів. Обговорені дискусійні і невирішені питання, сформульовані задачі дослідження.

На початку огляду сформульовано поняття радіаційної стійкості. Підкреслено, що в проблемі радіаційної стійкості вибір параметрів визначається умовами роботи опромінюваних об'єктів, а завдання полягає в зменшенні їх чутливості до опромінення. Радіаційна стійкість матеріалів помітно залежить від досконалості зразків, а наявність просторових неоднорідностей підвищує чутливість матеріалу до опромінення. Номенклатура радіаційних дефектів, створених в ЛГК іонізуючим випромінюванням, залежить від таких факторів, як вміст домішок в кристалі, температура опромінення і т.п.

Проаналізовано електронні і діркові центри забарвлення в галоїдних сполуках цезію і детально розглянуто процес агрегації радіаційних дефектів.

Проведено огляд робіт з електропровідності галоїдних сполук цезію, особливістю яких є аніонний характер їх електропровідності. Аналізується вплив умов виготовлення і домішок на  $\sigma$  монокристалів, а також наявні дані щодо впливу опромінення на  $\sigma$  ЛГК.

Розглянуто загальні поняття ідентифікації і класифікації твердих розчинів, а також різні умови їх утворення. Зазначено, що змішані кристали мають властивості, аналогічні властивостям кристалів, що входять до їх складу. Більшість робіт виконана для твердих розчинів галоїдних сполук калію і натрію. Дані про тверді розчини  $CsBr, J_{1-x}$  відсутні.

Проведено огляд робіт, присвячених неорганічному сцин-

тилятору  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Na}$ ). Проаналізовано вплив аніонних домішок на оптичні і сцинтиляційні характеристики.

В другому розділі описана методика одержання кристалів з пониженим вмістом кисневозмісних домішок, розроблена з безпосередньою участю автора. При одержанні монокристалів галоїдних сполук цезію широко використовується спосіб вирощування з розплаву направленою кристалізацією методом Стокбаргера чи Кіропулоса. Однак вирощені цим методом кристали володіють надлишковою, так званою структурно-чутливою електропровідністю, яка зумовлена невисоким (порядку  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  ваг.%) вмістом полівалентних катіонів чи аніонів. Якщо ж такі кристали піддаються дії іонізуючих випромінювань, то відбувається процес радіолізу з виділенням компонент матриці кристалу.

Розроблена нами методика полягає в очищенні розплаву за рахунок сорбційних властивостей спектрально чистого графіту. Для проведення цієї операції була розроблена кварцова ампула спеціальної конструкції, яка складалась з реакційної та ростової частин, розділених фільтром з кварцової вати.

Комерційну сіль з сорбентом просували від кімнатної температури до 773 К у вакуумі (1,3 Па), шихту розплавляли, розплав витримували в печі, яка забезпечувала необхідні конвекційні потоки, а годі проводили фільтрацію розплаву через кварцову вату в ростову частину ампули шляхом повороту печі з ампулою на  $180^\circ$ . Ростову частину відшарували і проводили вирощування монокристалу.

Експериментально встановлені оптимальні інтервали концентрацій вуглецю, температурного градієнту і часу перемішування розплаву, що забезпечувало необхідну і достатню швидкість його перемішування, під час якого встигає відбутись зв'язування сорбентом наявних в сировині кисневозмісних домішок. В результаті наступної фільтрації розплаву через кварцову вату розплав звільняється від продуктів реакції вуглецю з кисневозмісними домішками.

В процесі розробки методики нами апробовані як органічні, так і неорганічні сорбенти (спектрально чистий вуглецевий порошок, гемосорбент марки СІН). Важливим моментом роз-

робленої методики є те, що всі операції (завантаження шихти, сорбенту, перемішування розплаву, фільтрація) проводились без контакту з зовнішнім середовищем. Розміри вирощених кристалів:  $\phi$  30 мм, вага 250 г.

Якість одержаних кристалів і, відповідно, ефективність розробленої методики оцінені з результатів вимірювання коефіцієнта внутрішніх втрат  $\beta_v$ , електропровідності  $\sigma$  та спектрів ІЧ-поглинання. Так, в ІЧ-спектрі поглинання кристала, одержаного з застосуванням фільтрації, відсутні смуги, характерні для кисневовмісних домішок. Ці кристали володіють меншими значеннями  $\sigma$  ( $7,5 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) та  $\beta_v$  ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ) порівняно з кристалами, одержаними звичайним методом Стокбаргера ( $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\beta_v = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ).

У цьому ж розділі описана методика вимірювання електропровідності на постійному струмі ( $U = 100 \text{ В}$ ). При вимірюванні температурної залежності  $\sigma$  в області 373-773 К нагрів зразка здійснювали зі швидкістю 1,5 К/хв., вимірювання проводили у вакуумі порядку 1 Па.

Коефіцієнт об'ємного поглинання на довжині хвилі  $\text{CO}_2$ -лазера вимірювали методом адиабатичної лазерної калориметрії.

Опромінення експериментальних зразків проводили  $\gamma$ -променями від джерела  $\text{Co}^{60}$  (потужність 3800 рад/с) різними дозами (від  $1 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^6$  Гр) та електронами від джерела потужністю 100 кеВ дозов 2  $\cdot 10^4$  Гр.

Третій розділ присвячений вивченню твердих розчинів галоїдних сполук цезію. Одержання кристалів  $\text{CsBr}_x\text{J}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) виявилось складним завданням, оскільки не для всіх  $x$  кристали були гомогенними. Постає питання про взаємну розчинність сполук  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsJ}$ .

З цієї метов проведені вимірювання мікротвердості сполук  $\text{CsBr}_x\text{J}_{1-x}$  залежно від складу  $x$ . Мікротвердість вимірювали за методом Віккерса, використовуючи прилад ПМТ-3. Величина навантаження на індентор становила 25 Г. Час індентування 5 с.

Відомо, що у випадку повної розчинності твердих розчинів лужногалоїдних сполук /1/ на кривій залежності мікро-

твердості  $H$  від складу  $x$  існує тільки один максимум. Встановлено, що для сполук  $CsBr_xJ_{1-x}$  на кривій  $H(x)$  існують дві експериментальні точки, яким відповідають максимальні значення мікротвердості. Це склади з  $x = 0,09$  та  $0,94$ . Одержану залежність було використано для визначення області існування твердих розчинів  $CsBr_xJ_{1-x}$ : експериментальні точки, що відповідають максимальним значенням на аказаній залежності, визначають межі існування твердих розчинів.

Одержаний результат підтверджений рентгенографічними дослідженнями, проведеними на дифрактометрі ДРОН-2,0 ( $FeK_{\alpha}$ -випромінювання). Значення параметрів ґратки ( $a$ ) наведені в табл. I.

Таблиця I.

Склад	$a$ (Å)	Склад	$a$ (Å)
$CsJ$	4,5667	$CsBr$	4,2880
$CsBr_{0,07}J_{0,93}$	4,5436	$CsBr_{0,95}J_{0,05}$	4,2892
$CsBr_{0,08}J_{0,92}$	4,5421	$CsBr_{0,94}J_{0,06}$	4,2985
$CsBr_{0,09}J_{0,91}$	4,5399		

Збільшення вмісту бромів веде до зменшення параметра ґратки і найменше значення спостерігається для кристала  $CsBr_{0,09}J_{0,91}$ . Зменшення постійної ґратки зумовлено різним значенням іонних радіусів  $Br^-$  (1,96 Å) і  $J^-$  (2,20 Å), внаслідок чого входження в матрицю первинного кристала іона з меншим радіусом зменшує сталу ґратки. І навпаки, зі збільшенням вмісту йоду в матриці  $CsBr$  значення  $a$  збільшується. На дифрактограмах для зразка  $CsBr_xJ_{1-x}$  ( $0,09 \leq x \leq 0,94$ ) крім максимумів, що відповідають  $CsBr_{0,09}J_{0,91}$  та  $CsBr_{0,94}J_{0,06}$ , з'являються додаткові піки, характерні відповідно  $CsBr$  та  $CsJ$ . Це свідчить про виникнення нової фази, тобто про існування області обмеженої розчинності.

Вимірювання електропровідності монокристалів  $CsBr_xJ_{1-x}$  показали, що входження бромів в матрицю  $CsJ$  призводить до зменшення  $\sigma$  кристалів порівняно з  $\sigma$  чистого  $CsJ$ . Про-

відність галоїдних сполук цезію в домішковій області визначається рухом аніонних вакансій /2/. Внаслідок заміщення іонів Йоду іонами бромю відбулось зменшення параметра ґратки і тим самим погіршились умови для руху аніонних вакансій Йоду. Енергія активації руху носіїв заряду в цьому випадку зростає. При входженні Йоду в матрицю  $Cs_2Br$  значення  $\sigma$  збільшується порівняно зі значеннями  $\sigma$  для вихідного  $Cs_2Br$ . Таким чином, зміна параметра ґратки якісно корелює з характером зміни  $\sigma$  твердих розчинів.

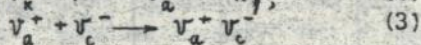
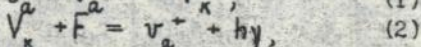
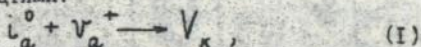
На основі проведених досліджень запропоновано новий діелектричний матеріал для ЗЕШ, який являє собою твердий розчин складу  $Cs_2Br_{1-x}I_x$  ( $0,05 \leq x \leq 0,09$ ), захищений авторським свідоцтвом.

В четвертому розділі проаналізовано результати дослідження впливу іонізуючого опромінення на електричні та оптичні властивості галоїдних сполук цезію.

Температурна залежність електропровідності кристалів  $Cs_2Br$ ,  $CsI$ , гама-опроміненних дозою  $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6$  Гр, має складний характер. Високодозне гама-опромінення кристалів  $Cs_2Br$  призводить до зростання електропровідності в низькотемпературній (290-390 К) області. Генерація аніонних вакансій при опроміненні і їх звільнення при нагріванні кристалів викликає підвищення електропровідності. В області температур 360-410 К на кривих  $\ln \sigma$  для кожної дози опромінення існує характерний максимум. Положення максимумів в міру збільшення дози опромінення зміщується в область високих температур (360 К для  $5 \cdot 10^4$  Гр, 410 К для  $5 \cdot 10^6$  Гр). Починаючи з температури 430 К криві опроміненого і неопроміненого кристалів практично співпадають, що свідчить про віддал радіаційних дефектів.

Спостережуваний хід температурної залежності  $\sigma$  пояснюється такими процесами. Електропровідність кристалів, опроміненних при 293 К, в залежності від дози опромінення визначається електронними F-, M-, X-центрами і дірковими H-, V<sub>2</sub>-, V<sub>3</sub>-центрами забарвлення, про наявність котрих свідчать люмінесцентні і адсорбційні дослідження. Нагрів опромінених зразків стимулює міграцію радіаційних дефектів і призводить

до їх відпаду, який супроводжується рекомбінаційними процесами. Отже зміна електропровідності визначається інтенсивністю протікання рекомбінаційних процесів. При температурі максимумів руйнуються складні діркові центри, до складу яких входять катіонні вакансії і міжвузельні атоми галюїду. При взаємодії продуктів розпаду з одиночними аніонними вакансіями і F-центрами за реакціями:



спостерігається свічення (реакція 2) і пониження провідності внаслідок зменшення концентрації аніонних вакансій (реакція 3). Зміщення температури максимуму на кривих провідності пояснюється збільшенням термічної стабільності діркових центрів.

Для монокристалів  $CsBr_{0,97} J_{0,93}$  зміна електропровідності внаслідок гама-опромінення є суттєвою в області температур 293-383 К і залежно від величини дози має місце збільшення (доза  $5 \cdot 10^6$  Гр) чи зменшення (для  $5 \cdot 10^4$ ,  $5 \cdot 10^5$  Гр) провідності, що пов'язано з ускладненням процесів радіаційного утворення в твердих розчинах, і зумовлено особливостями власної структури і дефектності змішаних кристалів.

При дослідженні впливу електронного опромінення ( $2 \cdot 10^4$  Гр) на електропровідність монокристалів  $CsBr$ ,  $CsJ$ ,  $CsBr_{0,97} J_{0,93}$  встановлено, що характер зміни  $\sigma$  з температурою аналогічний спостережуваному у випадку гама-опромінення і визначається процесами перетворення електронних і діркових центрів забарвлення.

Вивчено вплив високодозного ( $5 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^7$  Гр) гама-опромінення на величину об'ємного поглинання монокристалів йодистого цезію, виготовлених з застосуванням розробленої нами методики очистки. З булей вирізали стержні діаметром 15 мм, довжиною - 50 мм. Торці полірували. Величина  $\beta_V$  вихідних зразків становила  $(2-3) \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>. В ІЧ-спектрах практично не було смуг, характерних для киснезовмісних домішок. Опромінення проводили при кімнатній температурі. Коefіцієнт  $\beta_V$  вимірювали (I) через тиждень після опромінення і (II) через 2 роки.

Результати приведені в табл. 2.

Таблиця 2.

Доза опромінення ід (Гр)	Неопромінений $\beta_{vo-I}$ (см <sup>-1</sup> )	Тиждень після опромінення (I)		Два роки після опромінення (II)		$\beta_{voпр. II}$
		$\beta_{voпр.}$	$\beta_{voпр.}$	$\beta_{voпр.}$	$\beta_{voпр.}$	
$5 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	3,37	$6,5 \cdot 10^{-4}$	2,71	0,80
$5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,60	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,99	1,80
$5 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	4,10	$1,6 \cdot 10^{-3}$	7,37	1,70
$5 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-	-	$8,0 \cdot 10^{-2}$	235	-

В ІЧ-спектрах опромінених кристалів ніяких змін не виявлено. При цьому величина  $\beta_v$  для кристалів, опромінених дозою  $5 \cdot 10^6$  Гр, зростає в 3-4 рази. Оскільки опромінення ЛГК іонізуючою радіацією призводить до створення в них електронних і діркових центрів забарвлення, то зростання значень  $\beta_v$  пов'язується з появою в кристалах F-агрегатних центрів і квазіколоїдних частинок металу.

Проведено аналіз зміни  $\beta_v$  ( $\lambda = 10,6$  мкм) в процесі старіння. Для опромінених доз  $5 \cdot 10^4$  Гр величина  $\beta_v$  зменшується на 20% (див. табл. 2), що пояснюється відпадом центрів забарвлення в процесі зберігання кристалів. Для доз  $5 \cdot 10^5$ ,  $5 \cdot 10^6$  Гр значення  $\beta_v$  збільшується на 70-80% внаслідок процесів агрегатизації радіаційних дефектів.

П'ятий розділ присвячений дослідженню часу післясвітчення монокристалів CsI(Na), які відрізнялись умовами виготовлення. Об'єктом дослідження були монокристали, виготовлені: I - з комерційної сировини «осч»; II - з додаванням до шихти вуглецевого сорбенту; III - з солі, очищеної по розробленій нами методиці з використанням фільтрації розплаву, відпрацьованого в присутності сорбенту.

Опромінення проводили імпульсами рентгенівського випромінювання (напруга на трубці 100 кВ) тривалістю  $10^{-3}$  с. Інтервал між імпульсами  $4 \cdot 10^{-2}$  с. Часове розділення не гірше 0,01%. Інтенсивність післясвітчення через 2 мс становила 0,2-

0,3% від максимальної величини сигналу в момент опромінення. Результати експерименту вказують на те, що світлосума висвічування кристалів визначається швидкою компонентою післясвічення. Однак слід враховувати і довготривалу компоненту з часом висвічування  $10^{-3}$  с. Найменший вклад довготривалої компоненти в величину світлосуми для зразка кристала III. Для зразка кристала I її вклад більш вагомий. Оскільки величина світловиходу і час післясвічення визначаються наявністю в кристалі рівнів захоплення, то для визначення їх характеристик ми застосували метод термовисвічування (ТВ). На кривих ТВ для кристала I, який має «затяжку» часу післясвічення, наявні два високотемпературні піки ТВ при температурах  $T_1 = 250$  К,  $T_2 = 292$  К. Визначені енергії активації і частотні фактори для цих піків:  $E_1 = 0,5$  еВ,  $\omega_1 = 1,3 \cdot 10^{17}$  с $^{-1}$ ;  $E_2 = 0,43$  еВ,  $\omega_2 = 4,2 \cdot 10^{14}$  с $^{-1}$ . Так як наявність піків термовисвічування в області кімнатних температур прямо вказує на погіршення таких властивостей кристала, як світловихід, збільшення частки інерційного свічення [3], то «затяжка» часу післясвічення в кристалі фосфорі I зумовлена рекомбінаційними процесами на центрах домішкової природи. В ІЧ-спектрах кристалів I спостерігається смуга з максимумом  $2148$  см $^{-1}$ , зв'язана з поглинанням  $CNO^-$  іонів. Для кристала III інтенсивність цієї смуги різко зменшується. Іони  $CNO^-$  з'являються в кристалі I внаслідок існування органічних домішок у вихідній сировині. При вирощуванні ж кристалів II, III з додаванням вуглецевого сорбенту вони адсорбуються на його частинках і виводяться фронтом кристалізації (кривал II), а прореаговані продукти відфільтровуються (кристал III). Отже зменшення часу післясвічення для зразка кристала III порівняно зі зразком кристала I зумовлено пониженням числа кисневомісних домішок.

Досліджено вплив термообробки зразків при 673, 823 К на тривалість їх післясвічення. Виявилось, що термообробка не призводить до суттєвої зміни ходу кривої післясвічення.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Для одержання високочистих кристалів галоїдних сполук цезію розроблена методика, яка полягає в проведенні фільтрації очищеного з застосуванням вуглецевого сорбенту розплаву з метою усунення продуктів реакції сорбенту з кисневовмісними домішками.

2. Вивчена взаємна розчинність сполук  $\text{CsBr}_x\text{J}_{1-x}$  шляхом вимірювання мікротвердості і параметрів ґратки зразків різного складу ( $0 \leq x \leq 1$ ). Встановлено, що межі розчинності становлять 6 моль %  $[\text{Cs}]$  в  $\text{CsBr}$  та 9 моль %  $[\text{CsBr}]$  в  $[\text{CsJ}]$ . В результаті проведених досліджень запропоновано новий діелектричний матеріал для накопичувачих мішеней ЗЕП, який становить собою твердий розчин складу  $\text{CsBr}_x\text{J}_{1-x}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,09$ ).

3. Досліджено вплив іонізуючого опромінення на електричні та оптичні властивості галоїдних сполук цезію. Встановлено, що при дії високодозного ( $10^4$ – $10^6$  Гр) гама- і електронного ( $10^5$  Гр) опромінення на кристали йодистого і бромистого цезію має місце підвищення їх електропровідності. Характер зміни  $\sigma$  в залежності від температури відображає процеси перетворення електронних і діркових центрів забарвлення. Зміна електропровідності опромінених монокристалів твердих розчинів  $\text{CsBr}_{0,05}\text{J}_{0,95}$  визначається особливостями власної структури і дефектності змішаних кристалів.

При гама-опроміненні монокристалів  $[\text{CsJ}]$  дозами  $5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^6$  Гр значення коефіцієнта об'ємного поглинання на довжині хвилі випромінювання  $\text{CO}_2$ -лазера зростає в 3–4 рази, що пов'язано з виникненням в кристалах F-агрегатних центрів і колоїдних частинок металу. Зміна величини  $\rho$ , внаслідок старіння зумовлена процесами відпаду і агрегатизації центрів забарвлення.

4. Застосування розробленої методики очистки при виготовленні монокристалів  $[\text{CsJ}(\text{Na})]$  дозволило отримати монокристали з низьким часом післясвічення, що становить інтерес для практичного використання. Показано, що збільшення часу післясвічення зумовлене рекомбінаційними процесами на центрах домішкової природи. Термообробка зразків не призводить до суттєвої зміни часу їх післясвічення.

Основні результати опубліковані в наступних роботах:

1. Цаль Н.А., Гарапін І.В., Антонів І.П. Повышение радиационной устойчивости монокристаллов и тонких пленок  $CsJ$ . - В кн.: IV Всесоюз. симп.: Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения. Тез. докл. - Иркутск, 1982. - С.158.
2. Цаль Н.А., Гарапін І.В., Антонів І.П. Радиационно-наведенная электропроводность монокристаллов и тонких пленок  $CsBr_xJ_{1-x}$ . - В кн.: Всесоюз. конф.: Радиационная физика полупроводников и родственных материалов. Тез. докл. - Ташкент, 1984. - С.23-24.
3. Антонів І.П., Гарапін І.В., Цаль Н.А. Области существования твердых растворов замещения  $CsBr_xJ_{1-x}$  // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. - 1988. - Т.24, №10. - С.1749-1751.
4. Антонів І.П., Гарапін І.В., Матвийчук Д.И., Сухоребрій С.П. Получение монокристаллов галогенидов цезия с низким коэффициентом внутренних потерь. - В кн.: 7 Всесоюз. совещ.: Кристаллические оптические материалы. Тез. докл. - Ленинград, 1989. - С.231-232.
5. Павлик Б.В., Сухоребрій С.П., Гарапін І.В. Методичні вказівки до лабораторного спецпрактикуму з курсу «Радіаційні явища в напівпровідниках і діелектриках». - Львів: ЛДУ, 1989. - 20 с.
6. Віленький Б.Ф., Демченко В.В., Гарапін І.В. та ін. Пластична деформація кристалів  $CsJ-CsBr$  // Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. - 1989. - В.22. - С.45-48.
7. Антонів І.П., Гарапін І.В., Мазин М.А., Фурсенко В.Д. Монокристалли  $CsJ(Na)$  с низким временем послесвечения. - В кн.: VI Всесоюз. совещ.: Физика, химия и технология люминофоров. Тез. докл. - 1989. - С.49.
8. Антонів І.П., Гарапін І.В., Жукова Л.В., Матвийчук Д.И. Получение исходных материалов для волоконной оптики, чистых от кислородсодержащих примесей. - В кн.: Всесоюз. конф.: Волоконная оптика. Тез. докл. - Москва, 1990. - С.16.
9. Антонів І.П., Гарапін І.В., Матвийчук Д.И. Усовершенствование методики получения монокристаллов иодистого цезия с пониженным содержанием кислородсодержащих примесей // Высоке-

чистые вещества. - 1990. - №5. - С.175-177.

10. Антонив И.П., Гарапын И.В., Демченко В.В. и др. Исследование физических свойств монокристаллов галогенидов цезия и волокон, полученных на их основе. - В кн.: Всесоюзн. конф.: Волоконная оптика. Тез. докл. - Москва, 1990. - С.333.
11. Антонив И.П., Гарапын И.В., Дидык Р.И., Дубельт С.П. Особенности воздействия на очищенные кристаллы галоидных соединений цезия. - В кн.: У Всесоюзн. совещ.: Радиационные гетерогенные процессы (РГП-5). Тез. докл. - Кемерово, 1990. - С.39.
12. Антонив И.П., Гарапын И.В., Панасюк М.Р. Исследование времени послесвечения монокристаллов  $CsJ(Na)$  в зависимости от условий получения и термообработки// Журн. прикл. спектроскопии. - 1990. - Т.52, №3. - С.500-503.
13. Антонив И.П., Гарапын И.В., Дидык Р.И., Матвийчук Д.И. Анализ качества монокристаллов иодистого цезия в зависимости от метода изготовления. - В кн.: VIII межотр. научно-техн. совещ.: Кристаллические оптические материалы. Тез. докл. - Москва, 1992. - С.63.

#### Цитована література

1. Hari Babu V., Subba Rao U.V. Growth and characterization of alkali halide mixed crystals// Progr. Crystal Growth and Charact. - 1984. - V.9. - P. 189-260.
2. Антонив И.П., Матюхин В.А., Цаль Н.А. и др. Исследование стабильности накопительных слоев галоидных соединений цезия// Радиотехника и электроника. - 1976. - Т.21, №12. - С.2556-2562.
3. Захарко Я.М., Чепелев В.В. Некоторые эффекты взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллами  $NaJ(Tl)$  и их связь со спектрометрией сцинтилляционных детекторов// Изв. АН СССР, Сер. физ. - 1965. - Т.29, №1. - С.78-81.

*Handwritten signature*

Ротапринт ЛНБ Ім. В. Стефаника АН УРСР  
290005, Львів, вул. Лермонтова, 15.

470639

AB 26.689

**AB 26.689**