


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

На правах рукопису

КУДІН Олександр Михайлович



РОЛЬ АКТИВАТОРНИХ ДЕФЕКТІВ У ЗМІНІ СТРУКТУРИ І
СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ NaI(Tl)

Спеціальність 01.04.10

Фізика напівпровідників та діелектриків

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Харків - 1996

АВ 34.068

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук
Панова Олександра Миколаївна

Офіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук
Кошкін Володимир Мойсейович

доктор фізико-математичних наук
Рижиков Володимир Діомидович

Провідна організація: Львівський державний університет

Захист відбудеться « 20 » _____ 03 _____ 1996 р. о 16⁰⁰
год.

на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.11.01 в
Інституті монокристалів НАН України (310001, Харків,
проспект Леніна, 60)

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інститута
монокристалів НАН України

Автореферат розісланий « 14 » _____ 02 _____ 1996 р.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар спеціалізованої
ради, кандидат технічних наук *Л.В.Атрощенко* Л.В.Атрощенко

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00740019 (L)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з головних проблем фізичного матеріалознавства є вивчення реальної структури кристалів, яка суттєво залежить від умов їх одержання. Діелектричні кристали на основі йодидів лужних металів широко використовуються в науці і техніці як ефективні скінтілятори. Кристали йодиду натрію, активованого талієм, є найбільш ефективним скінтіляційним матеріалом. Однак, незважаючи на успішне використання NaI(Tl) на протязі багатьох років для детектування різних видів іонізуючих випромінювань, їх реальна структура, яка визначає скінтіляційні параметри цих кристалів, вивчена недостатньо.

Активатор може бути представлений у ґратці реальних кристалів йонами Tl^+ , їх агрегатами — $(\text{Tl}^+)_2$ та $(\text{Tl}^+)_n$, а також комплексами з іншими домішковими дефектами і у вигляді скупчень. Суперечність літературних даних відносно природи активаторних дефектів, відповідальних за скінтіляції, особливо при підвищених температурах та великих густинах збудження, призвела до неоднозначних підходів щодо вибору оптимальної концентрації активатора. Причини концентраційного гасіння світлового виходу (L) розглянуті на рівні гіпотез у зв'язку з відсутністю експериментальних даних про зміну кількості активаторних центрів, відповідальних за скінтіляції. Відомо, що власне енергетичне розділення (R) детекторів при однаковому L може змінюватися у широких межах. Таке погіршення R в літературі пояснюється наявністю у кристалі нескінтілюючих неоднорідностей, але природа їх не розглянута. Можна припустити активаторну природу таких неоднорідностей, однак необхідні для підтвердження цього припущення концентраційні залежності енергетичного розділення нам не відомі, а відсутність надійних даних про розчинність Tl в NaI не дозволяє деталізувати природу вказаних неоднорідностей.

Недостатньо вивчена і природа активаторних дефектів, які зумовлюють післясвічення (ПС) та радіаційну нестійкість цих кристалів. Підвищення якостей скінтілятора по вказаним параметрам досягається шляхом вирощування кристалів з додатком кисневомісних домішок, наприклад NaIO_3 . Але механізм підвищення радіаційної стійкості та зниження рівня ПС таких кристалів потребує уточнення, а саме - розгляду впливу кисню, який виділяється внаслідок розпаду NaIO_3 , на умови кристалізації, зміну стану активатора і ПС, а також характеру залежностей $L(C)$ і $R(C)$.

Ситуація, що склалася, є наслідком як неповноти, так і розрізненості досліджень кристалів NaI(Tl) , які одержані у різних умовах [1]. Це стримує

розуміння взаємозв'язку між сцинтиляційними властивостями та структурою кристалів, яка суттєво залежить від стану активатора, і, тому, від C і умов кристалізації.

Метою дисертаційної роботи було комплексне дослідження впливу стану активатора на зміну сцинтиляційних властивостей кристалів NaI(Tl) . Це конкретно виявлялося у:

- визначенні розчинності ТП в NaI ;
- вивченні природи дефектів відповідальних за ПС;
- дослідженні внеску активаторних центрів різної складності в сцинтиляційний процес;
- дослідженні впливу атмосфери вирощування (вакуумної та кисневої) на розподіл активатора по об'єму кристала, на ПС та характер залежностей $L(C)$ і $R(C)$.

Наукова новизна. Вперше проведені порівняльні дослідження залежностей $L(C)$ та $R(C)$ кристалів NaI(Tl) , вирощених у різних атмосферах - вакуумній та кисневій. Виявлено ефективне перемішування розплаву розчиненим газом.

Аналіз залежностей $L(C)$ та $R(C)$ виконано з урахуванням мікронеоднорідного розподілу активатора.

Експериментально доведено, що власне енергетичне розділення сцинтилятора може бути поліпшене шляхом збільшення вмісту активатора.

Основні результати та висновки роботи приведені у кінці автореферату.

На захист виносяться:

- результати по розчинності ТП в NaI , одержані на підставі термодинамічного розрахунку кривої термічного розпаду твердого розчину та виконання правила Вегарда для системи NaI-Tl ;
- головна роль Tl^+ -центрів в рекомбінаційних процесах сцинтиляції кристалів NaI(Tl) , незалежно від вмісту активатора, густини збудження та температури;
- природа активаторних центрів забарвлення, відповідних за післясвічення різної тривалості та результати по зниженню рівня мілісекундного ПС кристалів NaI(Tl) ;
- механізм погіршення спектрометричної якості кристалів в області концентраційного гасіння L ;

- ефект поліпшення умов кристалізації при вирощуванні кристалів у кисневій атмосфері внаслідок більш ефективного перемішування розплаву;
- експериментальні докази повторних захоплень дірок на Tl^+ -центри та поліпшення спектрометричної якості кристалів шляхом підвищення вмісту активатора.

Практична цінність. Результати роботи вказують можливості покращення лічильних та спектрометричних характеристик, а також радіаційної стійкості детекторів. Деякі практично важливі аспекти захищені авторськими свідоцтвами та впроваджені у промислове виробництво. Результати цієї роботи можуть бути використувані при розробці експрес-методів визначення придатності кристалів для виготовлення детекторів різного призначення.

Апробація роботи. Результати роботи доповідалися на V (Талін, 1985 р.) та VI (Львів, 1989 р.) Всесоюзних симпозиумах «Люмінесцентні приймачі та перетворювачі іонізуючого випромінювання», на IX та X Всесоюзних конференціях «Стан і перспективи розробок та використання сцинтиляторів та сцинтиляційних детекторів» (Харків, 1986 і 1993 рр.). Доповідь автора «Причини концентраційного гасіння виходу сцинтиляцій» на конференції молодих учених Інституту Монокристалів (Харків, 1986 р.) була відзначена премією ім. Е.Ф. Чайковського.

Особистий внесок автора полягає у експериментальному вирішенні завдань (основні експерименти виконані самостійно), обробці даних, аналізу отриманих результатів для перевірки їх узгодженості з результатами інших авторів, інтерпретації механізму концентраційного засіння сцинтиляцій та ефективного перемішування розплаву розчиненим газом. У роботах, виконаних у співавторстві, йому належать результати і висновки, приведені у дисертації та авторефераті.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 12 друкованих роботах, включаючи два авторських свідоцтва.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу та 6 розділів, викладених на 148 сторінках машинописного тексту, та 45 малюнків і 5 таблиць. Список літератури містить 202 найменування.

ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі приведено огляд літературних даних про основні сцинтиляційні та фізико-хімічні характеристики кристалів на основі йодидів лужних металів. Розглянуті сучасні уявлення про механізм радіолюмінесценції (РЛ) та природу центрів свічення в активованих талієм кристалах. Особливу

увагу приділено аналізу відомих факторів (вміст активатора, характер його розподілу, домішковий склад), що впливають на оптичні та сцинтиляційні властивості детекторів.

Відомо [2], що шляхом збільшення C можна виправити нелінійність залежності $L(E)$ у області низьких енергій і, можливо, зменшити внесок в R у тій частині, яка пов'язана з несталістю питомого світлового виходу dL/dx . Експериментальна перевірка цього припущення не проводилася, тому що залежність $L(C)$ (662 KeV) після порівняно невеликого плато зазнає концентраційного гасіння. Внаслідок цього значення R з ростом C повинні погіршуватися.

Відзначено, що наявність в об'ємі кристалу несцинтилюючих неоднорідностей, розмір яких (q) набагато менший пробігу електрону (l), приводить до погіршення L та R . В цьому випадку

$$L = pL_{\max}; R^2 = 5,56(1-p)/mp, \quad (1)$$

де m - загальна кількість неоднорідностей в треку, p - імовірність перетину треком сцинтилюючих ділянок, $(1-p)$ - те ж саме для ділянок з $L \ll L_{\max}$, і $q = l/m$ [3]. Природа цих неоднорідностей не розглянута. Дані відносно розчинності ТІІ в NaI недостатні, з цієї причини не можна відкидати ймовірність виділення активатора в фазу ТІІ. Зроблено висновок про ненадійність літературних даних щодо вкладу в сцинтиляційний процес основних та додаткових - парних $(TI^+)_2$ і більш складних активаторних центрів $(TI^+)_n$ (СЦ) свічення. Це пов'язано з відсутністю даних про зміну їх кількості з ростом загального вмісту ТІІ в кристалі.

Вплив кисневомісних домішок на L та рівень ПС неоднозначний, що пов'язано з невивченістю впливу кисневої атмосфери на процеси, які протікають в розплаві та на фронті кристалізації. Відзначається, що систематичних досліджень впливу умов кристалізації на такі основоположні характеристики системи Na(Tl), як залежності $L(C)$ та $R(C)$, не проводилося. Сформульовані основні задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі описана технологія вирощування кристалів та виготовлення зразків, а також методика їх дослідження. Кристали вирощувалися методом Стокбаргера у герметичних кварцових ампулах у вакуумі та в атмосфері кисню. У всіх випадках використовувалася сіль NaI та активатор ТІІ кваліфікації «ОСЧ». Кисень вводився у вигляді домішки $NaIO_3$, кваліфікації «ХЧ», додатково очищеної перекристалізацією. З вирощених кристалічних буль діаметром 90 і висотою 120 мм вирізалися детектори діаметром 30 мм: пластинчатої форми висотою 5 мм та довгомірні - висотою 63 або 90 мм, які у

сухому боксі упаковувалися у контейнери з відбивачем MgO. Після вимірювань сцинтиляційних характеристик частина детекторів розпаковувалася для досліджень. Таким чином були одержані три серії зразків: кристали, вирощені у вакуумі із змінним складом активатора; кристали з оптимальним складом активатора та різною кількістю кисню; кристали з постійною кількістю кисню, але із змінним вмістом активатора. Засипка ТlI варіювалася від 10^{-3} до 2,5 ваг.%, кількість домішки NaIO₃ змінювалася від 0,01 до 0,2 ваг.%.

Вирізані заготовки для детекторів підлягали вимірюванню прозорості в УФ-, видимій (спектрофотометр СФ-26), а також в ІЧ-області спектра (UR-20); заготовки пластинчастої форми - вимірюванню виходу та спектрального складу РЛ (монохроматор МДР-23, ФЕУ-100, контейнер з кварцевим вікном, відбивач - тефлон, Ам-241, 60 КеВ, 1,8 Ки). З центру циліндричної частини були вирізані стовпчики для дослідження розподілу активатора уздовж кристалу. Вміст активатора в кристалах, визначений методом атомного абсорбційного аналізу, даний у молярних долях % ТlI.

Світловий вихід та власне енергетичне розділення детекторів вимірювалися на стандартизованій апаратурі. Мілісекундне ПС детекторів вимірювалося після опромінювання імпульсним рентгенівським випромінюванням (тривалістю 10 мс, U = 150 КВ) і реєструвалося осцилографом С8-12.

Фотолюмінесценція та спектри збудження вимірювалися на приладі КСВУ-23, додатково оснащеним лампою ДДС-250 та світлосильним монохроматором МДР-2. Термостимульована люмінесценція (ТСЛ) зразків вимірювалася у вакуумному кріостаті в інтервалі температур 77-470 К (0,04 К/с) після збудження гамма-випромінюванням (Cs-137, 5 Ки, 662 КеВ, або Ам-241). Спектральний склад ТСЛ реєструвався за допомогою світлосильного монохроматора МДР-2 та ФЕУ-100. У спектри внесені необхідні поправки на чутливість обладнання.

Для визначення розчинності ТlI в NaI вимірювалися зміни параметра ґратки $\Delta d/d$ кристалів NaI(Tl) відносно NaI на трьохкристальному рентгенівському дифрактометрі. Ступінь мікронеоднорідного розподілу активатора вивчався методом декорування за допомогою електронного мікроскопу. Для одержання даних відносно внеску різних по складу центрів світіння в сцинтиляційний процес вимірювалася тривалість згасання фотосцинтиляції при збудженні в смугах поглинання відповідних центрів (Al-іскра, 50 нс, монохроматор МДР-23).

Третій розділ присвячений дослідженню розчинності йодиду талію у системі NaI - TlI. Коротко викладені термодинамічні основи змішування двокомпонентних систем, розглянуті механізми розпаду твердих розчинів та експериментальні методи вивчення розчинності домішки. Вивчено розподіл активатора уздовж злитку, показано, що із збільшенням вмісту TlI у розплаві спостерігаються істотні відхилення (до 30%) від рівноважного розподілу, у той час як при оптимальних засипках активатора відхилення не перевищують 5%. Приведені результати розрахунку кривої розпаду твердого розчину по відомій діаграмі стану, з якого виникає, що гранична розчинність активатора при

кімнатній температурі складає 0,51% TlI.

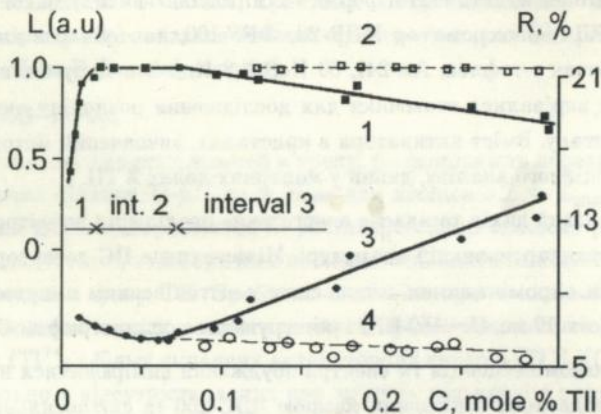
Дослідження залежності зміни параметра ґратки $\Delta d/d$ від C показало, що для системи NaI-TlI виконується правило Вегарда до 0,79% TlI, тобто експе-

риментально визначена розчинність

навіть трохи вища, ніж розрахована по діаграмі стану. Окремі вимірювання $\Delta d/d$ для кристалів, які вирощені в атмосфері кисню та вміщують IO_3^- -йони, засвідчують про те, що при рівних C зміна d для кристалів $\text{NaI}(\text{Tl}, \text{IO}_3)$ суттєво нижча.

Електронно-мікроскопічні дослідження кристалів з підвищенням (до 0,79% TlI) вмістом активатора не виявили виділень фази TlI. Замість цього був виявлений ефект різко неоднорідного характеру декорування поверхні в різних ділянках з'яму, при цьому розмір неоднорідностей складав 3-10 мкм.

Таким чином, кристали NaI(Tl) у дослідженому діапазоні C є твердий розчин заміщення. Із збільшенням вмісту активатора в кристалах, вирощених у ва-

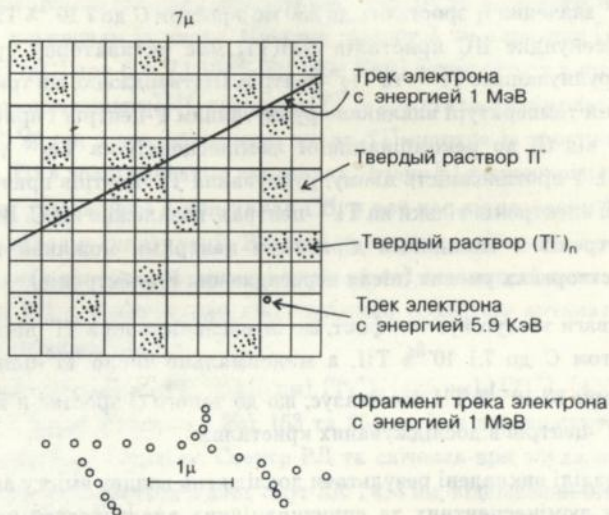


Мал.1 Концентраційні залежності світлового виходу (1,2) та енергетичного розділення (3,4) кристалів NaI(Tl), вирощених у вакуумній (1,3) та кисневій (2,4) атмосферах.

куумі, спостерігається суттєве локальне відхилення від рівноважної концентрації, яке, однак, не перевищує граничну розчинність ТІ в NaI.

У четвертому розділі викладені результати досліджень ТСЛ та ПС кристалів, вирощених у вакуумі. Відомо, що на кривій ТСЛ опроміненого при 77 К кристалу NaI(Tl) проявляються активаторні піки 103 К (Tl^0), неелементарний пік в області 240 К, а з підвищенням вмісту активатора й пік 335 К, який приписують складним талієвим центрам. Передбачалося, що діркові центри Tl^{++} руйнуються в області 250-300 К.

Розклад неелементарного піка в області 240 К методом часткового прогріву



Мал.2. Схематичне зображення активаторних неоднорідностей у кристалі та фрагмент треку електрона з енергією 1 МеВ.

показав, що він складається з двох максимумів ТСЛ 236 та 251 К, які перекриваються. Пересадження електронів F-підсвічуванням (гамма-збудження при 273 К, охолодження до 77 К, опроміювання світлом 633 нм) показало, що пік 251 К, як і 103 К, електронний, а пік 236 К - дірковий, причому його максимум зміщується з ростом C до 241 К. Характер концентраційних залежностей інтенсивності ТСЛ в активаторних піках різний: лінійний для піків 103 і 236 К та квадратичний для піків 251 і 335 К. Спектральний склад ТСЛ піка Tl^0 відповідає свіченню Tl^+ -центрів, а в піках 251 та 300 К (F-центри) — свіченню $(Tl^+)_2$ -центрів. У спектральному складі ТСЛ піка 236 К у випадку

малой концентрації таля крім активаторного свічення виявляється також α -люмінесценція. Одержані результати дозволили встановити, що активаторні піки 236-241, 251 та 335 К обумовлені руйнуванням Tl^{++} , Tl_2^+ і Tl_2^{3+} -центрів забарвлення, відповідно. Зрушення піка Tl^{++} від 236 до 241 К з ростом C є наслідком повторних захоплень дірок на Tl^+ -центри.

У мілісекундному ПС кристалів ($C = 4 \cdot 10^{-3} \% ТП$) при кімнатній температурі реєструється лише один компонент $\tau_1 \sim 43$ мс. Збільшення C до $4 \cdot 10^{-2} \% ТП$ приводить до появи ще одного компонента $\tau_2 \sim 900$ мс. Інтенсивність компонента τ_1 лінійно залежить від C , а інтенсивність τ_2 — надлінійно. У відповідності з даними ТСЛ про зростання термічної стабільності діркових центрів Tl^{++} значення τ_1 зростають до 250 мс з ростом C до $7 \cdot 10^{-2} \% ТП$. Таким чином, мілісекундне ПС кристалів $NaI(Tl)$ має активаторну природу і пов'язане з руйнуванням Tl^{++} - та Tl_2^+ -центрів. Підтверджено, що тривале ПС при кімнатній температурі викликане руйнуванням F-центрів і приводить, в залежності від C , до рекомбінаційної люмінесценції на Tl_2^{3+} , або на діркових СЦ. У протилежність цьому, руйнування Tl^0 -центрів приводить до рекомбінації електронів тільки на Tl^{++} -центрах, незалежно від C . Взаємодія таких електронів з складними дірковими центрами можлива тільки в спеціально створених умовах (після пересадження F-електронів).

Особливої уваги заслуговує той факт, що інтенсивність піка Tl^0 лінійно зростає з ростом C до $7.1 \cdot 10^{-2} \% ТП$, а максимальне число Tl^0 -центрів реалізується при $1.3 \cdot 10^{-1} \% ТП$. Це вказує, що до такого C зростає й кількість основних Tl^+ -центрів в досліджуваних кристалах.

У п'ятому розділі викладені результати досліджень впливу вмісту активатора на зміну люмінесцентних та сцинтиляційних властивостей кристалів $NaI(Tl)$, вирощених у вакуумі. Особлива увага приділена розгляду внеску центрів свічення різної складності в сцинтиляційний процес цих кристалів та факторів, які визначають погіршення спектрометричної якості кристалів.

Відповідно одержаної залежності $L(C)$ детекторів гамма-квантів з енергією 662 КєВ, максимальне значення L досягається при $C = 2.2 \cdot 10^{-2} \% ТП$ (мал.1, інтервал 1) і залишається постійним до $C = 7.1 \cdot 10^{-2} \% ТП$ (інтервал 2). Вище цього значення C спостерігається концентраційне гасіння L (інтервал 3). Залежність $R(C)$ (мал.1) вказує на зниження R із збільшенням C — мінімальні значення розділення досягаються в кінці інтервалу 2 — та різке його зростання в інтервалі 3.

Значення L детекторів м'якого (5.9 КєВ) рентгенівського випромінювання (коли густина іонізації вища) максимальне при $C = 7.3 \cdot 10^{-2} \% ТП$ [2] та, за на-

шими даними, знижується, коли $C > 1.3 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$. Спектрометрична якість (відношення пік/долина) цих детекторів погіршується вже при C , що відповідає початку інтервалу 3 (662 КэВ). З подальшим зростанням густини іонізації (альфа-частки) залежність $L(C)$ не має плато [4], значення L максимальне при $C = 1.3 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$ і знижується з подальшим зростанням C .

З урахуванням даних про зростання кількості Тl^+ -центрів із збільшенням C до $1.3 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$ (див.розд.4), досягнення максимальних значень L , при вказаних видах збудження, пояснюється у рамках класичних уявлень про достатність кількості Тl^+ -центрів при даній густині іонізації, а початок концентраційного гасіння L при рентгенівському та альфа-збудженні визначається зниженням їх числа. Початок гасіння L та характер (лінійний) залежності $L(C)$ при $C > 7.1 \cdot 10^{-2} \% \text{ ТП}$ (662 КэВ) знаходяться у протиріччі як з розрахованою кривою [5] (утворення $(\text{Тl}^+)_2$ при статистично однорідному розподілі Тl^+), так і при збільшенні числа Тl^+ -центрів із зростанням C до $1.3 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$ в досліджуваних кристалах. Згідно [1], концентраційне гасіння L пов'язане з наявністю в кристалах СЦ, у той час як по даним [6], ці центри вносять вклад у сцинтиляції. Вказані протиріччя знімаються результатами дослідження кінетики свічення центрів різної складності, впливу C на зміну фото- та РЛ з урахуванням неоднорідного розподілу активатора в об'ємі кристалу (див.розд.3).

Час згасання свічення (Тl^+) (415 нм), $(\text{Тl}^+)_2$ (425 нм) і $(\text{Тl}^+)_n$ (450 нм) центрів при 295 К рівні відповідно 200, 153 та 254 нс і не перевищують тривалість сцинтиляційного імпульсу. Спектр РЛ та свічення при збудженні в А-смугі Тl^+ -центрів складається з двох смуг 330 і 415 нм, відношення інтенсивностей яких (0.45) не залежить від C в інтервалах 1 та 2 залежності $L(C)$ (662 КэВ). Це вказує на зв'язок обох смуг з Тl^+ -центрами (смуги 330 і 415 нм віднесені, відповідно, до свічення Тl^+ -іонів та локалізованих біля них екситонів) і підтверджує головну роль цих центрів в сцинтиляційному процесі. Показано, що внесок $(\text{Тl}^+)_2$ -центрів в сцинтиляції мінімальний (їх кількість, у крайньому випадку, на два порядки менша Тl^+ -центрів). При $C > 7.1 \cdot 10^{-2} \% \text{ ТП}$ в спектрах з'являється додаткова смуга СЦ (450 нм), відносна інтенсивність якої зростає з ростом C та товщини зразка (вимірювання «на просвіт»), внаслідок реабсорбції $(\text{Тl}^+)_n$ -центрами (315 нм) свічення 330 нм (7 нс) Тl^+ -центрів. Останнє і є причиною виникнення свічення 450 нм в сцинтиляціях. У той же час на підставі постійності виходу РЛ в області гасіння L зроблено висновок, що СЦ є основним джерелом інерційних втрат та безпосередньої участі у сцинтиляціях не приймають. Цей факт, а також відсутність свічення 450 нм у ТСЛ

Tl⁰-піка (див.розд.4), свідчить про те, що СЦ розміщені в локальних ділянках об'єму кристалу, збіднених Tl⁺-центрами (мал.2). Тому залежність $L(C)$ та $R(C)$ в інтервалі 3 потребує розгляду з позицій наявності в кристалі збагачених (Tl⁺)_n-центрами нецинтилюючих неоднорідностей (див.розд.1). Якщо доля об'єму, зайнятого цими неоднорідностями, $(1 - p)$ збільшується з ростом C в першому приближенні лінійно, то характер залежності $L(C)$ в області гасіння L буде лінійним, що і спостерігається експериментально до $C \sim 7 \cdot 10^{-1}\%$ ТП.

Різке збільшення R в області гасіння L пов'язане не тільки із зниженням L . Замість збільшення на 8% при $C = 3 \cdot 10^{-1}\%$ ТП (якщо $R^2 \sim 1/L$) значення R зростає в 2 рази. Оскільки власне енергетичне розділення кристалу з нецинтилюючими мікронеоднорідностями визначається флуктуацією числа сцинтилюючих ділянок, то, використовуючи (1), по даним L і R можна оцінити загальне число та розмір неоднорідностей у треку електрона з енергією 662 КєВ, пробіг якого $l = 0.67$ мм в NaI. Показано, що при $C = 3 \cdot 10^{-1}\%$ ТП число мікронеоднорідностей $m \sim 85$, а їх середній розмір $q \sim 7$ мкм корелює з розміром неоднорідностей на декорованих поверхнях зламу (див.розд.3). Для електрона з енергією 5.9 КєВ ($l < 0.1$ мкм) такі неоднорідності є макроскопічними, наявність яких у кристалі приводить до зниження ефективності реєстрації (пікової) часток та до погіршення параметра пік/долина. Зроблено висновок, що причиною виникнення активаторних мікронеоднорідностей може бути спінодальний розпад твердого розчину, а сприяючою йому умовою — нерівноважні умови кристалізації.

У шостому розділі викладені результати дослідження впливу кисневої атмосфери вирощування на зміну оптичних та сцинтиляційних властивостей кристалів NaI(Tl). Відомі роботи (Панова, Мустафіна), де показано, що кристали NaI(Tl), які вирощені з домішкою NaIO₃ та вміщують іони IO₃⁻, не мають тривалого (хвилини і більш) ПС, через відсутність стабільних F-центрів (313 К), які виникають з OH⁻-іонів при U→F перетворюванні, і практично не мають СЦ. Інтенсивність усіх активаторних піків ТСЛІ в них суттєво знижена. Дослідження, результати яких приведені в даному розділі, є продовженням цих робіт і присвячені вивченню впливу кисню (який виділяється при розкладанні NaIO₃) на умови кристалізації системи NaI-ТП, вивченню термостимульованих процесів в кристалах та зміни їх спектрометричної якості, а також термодинамічному розгляду хімічних реакцій кисню з NaI та продуктами його взаємодії (NaOH, Na₂CO₃) з парами води та вуглекислим газом.

З розгляду хімічних реакцій витікає, що найбільш ймовірними продуктами окислення NaI є Na₂O₂, NaO₂ і NaIO₃. Надлішок кисню та йод, який

виділяється при окисленні розплаву, переводять NaOH та Na_2CO_3 в окисли натрію або відновляють їх до NaI. Ступінь ізоморфності іонів O_2^{2-} , O_2^- та IO_3^- до ґратки досить висока для входження їх у кристал.

Візуальне порівняння процесу кристалізації у вакуумі і в атмосфері кисню показало, що в останньому випадку спостерігається надзвичайно інтенсивне виділення газових бульбашок на фронті кристалізації ("кипіння фронту"). Розподіл активатора уздовж вирощених в таких умовах кристалів, підкоряється закону направленої кристалізації, незалежно від наявності в них IO_3^- -іонів. При цьому у фото- та РЛ свічення СЦ практично відсутні. Досліджені властивості кристалів суттєво залежать від кількості уведеного у розплав кисню. Для кристалів NaI(Tl) з $C = (2-4) \cdot 10^{-2}\%$ ТП, вирощених з нестачею кисню, коли велика імовірність утворення Na_2O_2 та входження в ґратку O_2^{2-} -іонів, характерно: відсутність смуг поглинання в ІЧ-області, висока спектрометрична якість та зростання інтенсивності електронних піків ТСЛ 135 та 300 К (F), які виникають при наявності в кристалах двовалентних аніонних домішок. Оцінка кількості O_2^{2-} -іонів по інтенсивності піка 135 К зв'язала цей пік з руйнуванням центра забарвлення, утвореного комплексом $\text{O}_2^{2-} - \text{V}_a^+$. Час життя електрону в цьому комплексі (50 нс) не впливає на тривалість сцинтиляцій. Вирощування NaI(Tl) з надлишком кисню ($> 5 \cdot 10^{-2}\%$ мол.% O_2) приводить до виникнення смуг поглинання IO_3^- -іона (785 та 800 см^{-1}), інтенсивність яких зростає із збільшенням кількості кисню, та зменшенням значень $\Delta d/d$. Останнє підтверджує наявність у ґратці іона O_2^- , розмір якого (1.6 А) менше ніж Γ (2.2 А) та IO_3^- (2.4 А) -іонів. В ТСЛ кристалів інтенсивність піків 135 та 300 К пригнічена, а пік 313 К відсутній. Величина активаторних піків також знижується, але зростання числа Tl^0 та Tl^{++} не припиняється з ростом C до $3 \cdot 10^{-1}\%$ ТП. В ТСЛ кристалів ($2 \cdot 10^{-2}\%$ ТП), які вміщують більш ніж $4.5 \cdot 10^{-4}$ мол.% IO_3^- , пік 251 К (Tl_2^+) не виявляється, а інтенсивність піка 236 К (Tl^{++}) знижена в кілька разів. У відповідності з даними ТСЛ, ПС при 295 К у хвилинному діапазоні відсутнє, а в мілісекундному — знижене до 0.5%. В ТСЛ, крім того, виникає пік 171 К, обумовлений руйнуванням електронного центра забарвлення, утвореного комплексом $\text{Tl}^+ - \text{O}_2^-$. Збільшення вмісту IO_3^- -іонів приводить до гасіння виходу РЛ та L , значення яких в міру збільшення концентрації IO_3^- від $6 \cdot 10^{-4}$ до $1.8 \cdot 10^{-3}$ мол.% знижується на 17%.

Приведені результати вказують на те, що кристали NaI(Tl), вирощені з надлишком кисню в розплаві, вміщують центри гасіння збуджуючого випромінювання. Такими центрами можуть бути IO_3^- та O_2^- -іони, свічення яких в досліджуваному діапазоні температур (77-300 К) не виявляється. На основі

одержаних даних обґрунтовані та захищені авторськими свідоцтвами домішковий склад кристалів для виготовлення детекторів з мінімальним ПС при незначних втратах L .

Дослідження зміни L та R кристалів $\text{NaI}(\text{Tl}, \text{IO}_3)$ ($\sim 7 \cdot 10^{-4}$ мол.% IO_3) від C (мал.1) показало, що L досягає максимуму при більшому C ($4 \cdot 10^{-2}$ % Tl), порівняно з таким $\text{NaI}(\text{Tl})$ (див.розд.5). Концентраційне гасіння L не спостерігається до $C = 3 \cdot 10^{-1}$ % Tl . До цих же C знижується й R .

Таким чином, експериментально доведено поліпшення спектрометричної якості кристалів шляхом підвищення C за рахунок зменшення внеску в R тієї його частини, яка викликана несталістю dL/dx . Цей факт має принципове значення для розуміння причин, які обмежують спектрометричну якість активованих кристалів.

В заключній частині подано основні результати та висновки роботи.

1. Система NaI-Tl являє собою твердий розчин заміщення, у крайньому випадку, до концентрації 0.79 % Tl , в якому з можливих видів розпаду реалізується спінодальний.
2. Діркові Tl^{++} -центри (основні центри рекомбінації) руйнуються при температурі 236 К. Термічна стабільність цих центрів збільшується із зростанням вмісту активатора.
3. Післязв'ячення кристалів $\text{NaI}(\text{Tl})$ обумовлено наявністю активаторних центрів забарвлення Tl^+ , Tl_2^+ , Tl_2^{3+} , які руйнуються при температурах 236-241; 251 та 335 К, відповідно. Мілісекундне післязв'ячення пов'язане з руйнуванням Tl^{++} та Tl_2^+ .
4. Для Tl^+ -центрів в кристалах $\text{NaI}(\text{Tl})$ характерні дві смуги світіння: 330 та 415 нм. Перша з них відповідає внутрішньоцентровим переходам в іоні активатора, друга — люмінесценції навколоактиваторних екситонів. Відношення інтенсивностей цих смуг при кімнатній температурі не залежить від концентрації талію в широкому діапазоні.
5. Незалежно від густини збудження, температури та вмісту активатора, головна роль в сцинтиляційному процесі належить Tl^+ -центрам, число яких збільшується з ростом вмісту Tl до 0.13 мол.%. Спостережуваний внесок СЦ в сцинтиляційний процес не є безпосереднім: збудження короткочасного світіння СЦ (450 нм) відбувається на внутрішньоцентровому етапі внаслідок реабсорбції короткохвильової смуги люмінесценції (330 нм) Tl^+ -центрів.
6. Концентраційне гасіння світлового виходу та погіршення енергетичного розділення кристалів $\text{NaI}(\text{Tl})$ пояснюються зростанням кількості активатор-

них неоднорідностей, збагачених $(Tl^+)_{n-}$ центрами, розмір яких складає кілька мікрон. Для короткопробіжних частинок (наприклад, електрони з енергією 5.9 KeV) ці неоднорідності виявляються макроскопічними, що приводить до зниження ефективності реєстрації випромінювання та погіршенню параметра пік/долина.

7. Причиною утворення мікронеоднорідностей є спінодальний розпад твердо-го розчину, а умовою, що сприяє розпаду, — нерівноважні умови кристалізації.

8. Кристали, вирощені в атмосфері кисню, на відміну від $NaI(Tl)$, одержаних у вакуумі, характеризуються рівноважним розподілом активатора по об'єму внаслідок більш ефективного перемішування розплаву в процесі кристалізації. У таких кристалах гасіння виходу сцинтиляцій (662 KeV) не спостерігається із зростанням вмісту ТІІ до 0.3 мол.%, енергетичне розділення при цьому неухильно покращується.

9. Експериментально доведено поліпшення спектрометричної якості кристалів шляхом підвищення вмісту активатора за рахунок зменшення внеску у власне розділення, тієї його частини, яка викликана несталістю питомого виходу dL/dx .

10. Обґрунтовані, захищені авторськими свідоцтвами та впроваджені в промислове виробництво домішкові склади кристалів для виготовлення детекторів з мінімальним післясвіченням при незначних втратах світлового виходу.

Основні результати опубліковані у таких роботах.

1. Панова А.Н., Кудин А.М., Долгополова А.В. Термическая стабильность электронных и дырочных активаторных центров окраски в кристаллах $NaI(Tl)$ // Опт. и Спект.- 1987.- Т.63, Вып.2.- С.444-445.
2. Кудин А.М., Панова А.Н., Удовиченко Л.В. Влияние содержания активатора на изменение радиолуминесценции и сцинтилляционных параметров кристаллов $NaI(Tl)$ // Сцинтилляционные материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов.- 1987. - N 20. - С.30-35.
3. Долгополова А.В., Ковалева Е.Н., Кудин А.М., Панова А.Н. Природа низкотемпературных пиков ТСЛ в кристаллах $NaI(Tl)$ // Монокристаллические материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов.- 1983.- N 11.- С.125-127.
4. Пшисуха А.М., Долгополова А.В., Кудин А.М. Природа примесных центров в кристаллах иодистого натрия // Рост и свойства кристаллов. Харьков, ВНИИ монокристаллов.- 1980.- N 6.- С.28-31.

5. Долгополова А.В., Кудин А.М., Панова А.Н. Способ определения годности сцинтилляционного материала // Авт. свид. СССР, N 1402108 (1988).- Опубликовано в официальном бюллетене РФ «Изобретения».- 1993.- N 10.
6. Кудин А.М., Панова А.Н., Моргацкий Е.К., Углова В.В. Способ получения сцинтилляционного материала // Авторское свид. СССР, N 1429601 (1988).- Там же. - 1993.- N 9.
7. Кудин А.М., Долгополова А.В., Углова В.В. Роль активаторных центров окраски в изменении сцинтилляционных параметров детекторов на основе кристаллов NaI(Tl) // Тез. докл. конф. по сцинт., Харьков, 1986.-С.7.
8. Долгополова А.В., Кудин А.М., Панова А.Н. Низкотемпературные активаторные центры захвата в кристаллах NaI(Tl) // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Тез.докл.: Таллин.-1985.- С.193.
9. Панова А.Н., Кудин А.М., Эйдельман Л.Г., Виноград Э.Л. Перспективы применения монокристаллов NaI(Tl) в томографии //Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Тез.докл. VI Всесоюз.симп.: Львов.- 1989. - С.141.
10. Заславский Б.Г., Кудин А.М., Панова А.Н., Проценко В.Г. Однородность распределения активаторных центров в крупногабаритных кристаллах NaI(Tl) // Тез.докл. VIII Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высококачественных веществ: Горький.- 1988.- С.170-171.
11. Kudin A.M., Panova A.N. Stimulation and Suppression of Colour Centers Formation in NaI(Tl) Crystals// Materials Research Society Symposium, San Francisco.-1994.- P.96.
12. Panova A.N., Kudin A.M. Effect of Activator Concentration and Growth Conditions on Spectrometric Parameters of NaI(Tl) // Abstracts of Intern.Conf. SCINT-95, Delft, Netherlands.- 1995.- P.196.

Цитована література

- [1] Панова А.Н. Неорганические сцинтилляторы // Изв.АН СССР сер.физ.- 1985. -Т.49, N 10. -С.1994-1998.
- [2] Цирлин Ю.А. Спектрометрические сцинтилляционные блоки детектирования // Физика и химия органических и неорганических материалов, Харьков: ВНИИ монокристаллов.- 1986.- N 16.- С.8-20.
- [3] Цирлин Ю.А., Мохир Е.П. Влияние микро- и макронеоднородностей сцинтиллятора на разрешение спектрометра // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Харьков: ВНИИ монокристаллов.- 1967.- Вып.1.- С.67-71.
- [4] Eby F.S., Jentschke W.K. Fluorescent Response of NaI(Tl) to Nuclear Radiations // Phys.Rev.- 1954.- V.96, N 4.- P.911-920.
- [5] Birks I.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting // New York: Pergamon Press.- 1964.- 510 p.

[6] Смольская Л.П., Барышников В.И., Колесникова Т.А. Об участии сложных центров в сцинтилляционном процессе кристаллов NaI(Tl) // Опт.и Спектр.- 1991.- Т.71, вып.5.- С.764-767.

Кудин А.М. Роль активаторных дефектов в изменении структуры и сцинтилляционных свойств кристаллов NaI(Tl).

Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Институт Монокристаллов НАН Украины, Харьков, 1996. Защищается 4 научные работы, 2 авторских свидетельства и тезисы 6 докладов на конференциях и совещаниях, которые содержат результаты исследований растворимости активатора, природы послесвечения, механизм концентрационного тушения выхода сцинтилляций. Выращивание кристаллов NaI(Tl) в атмосфере кислорода позволяет реализовать равновесные условия кристаллизации и улучшить спектрометрические характеристики сцинтилляторов.

Kudin A.M. Role of the activator defects in changing of the structure and scintillation properties of NaI(Tl) crystal.

Thesis for the degree of Candidate of physico-mathematical sciences on speciality 01.04.10 - physics of semiconductors and dielectrics, Institute for Single Crystals of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 1996.

4 scientific publications, 2 autorship certificate and theses of 6 reports at Conferences and Meetings are being defended which contain the reseach results of activator solubility, afterglow nature, the mechanism of light output concentration quenching. The crystal growth at oxygen atmosphere permits to realize the equilibrium crystallization conditions and to enhance the spectrometrical properties of a scintillator.

Ключові слова: активаторні дефекти, твердий розчин, спінодальний розпад, перемішування розплаву, світловий вихід, енергетичне розділення, радіолюмінесценція, післясвічення

ІНБ ім. В. Стефани
АН України

Подписано к печати 6.02.96 г. формат 60x84 1/16.

Уч.-изд.л. 1. Тираж 100. Зак. 16, Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов АН Украины
Харьков, пр. Ленина, 60. 30-70-97.

442669

AB 34.068