### ИНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛЛОВ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ

На правах рукописи

УДК. 539.1.074.3 535.37:548.0

КУДИН Александр Михайлович

### РОЛЬ АКТИВАТОРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ NaI:TI

(01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель - кандидат химических

Панова А.Н.

наук

Харьков 1996

## СОДЕРЖАНИЕ

Списс	ок принятых сокращений и условных обозначений	6
Введе	ние	7
<u>Глава</u>	<u>1</u> . ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙ- СТВАХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕ- НИДОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	14
1.1	Основные сцинтилляционные и физико-химические характери- стики кристаллов на основе йодидов щелочных металлов	14
1.2	Основные представления о механизме радиолюминесценции в кристаллах NaI и NaI(Tl)	17
1.2.1	Генерационный этап	18
1.2.2	Миграционный этап	22
1.2.3	Внутрицентровой этап	25
1.2.4	Структура треков ионизирующих частиц	26
1.2.5	Схема сцинтилляционного процесса в кристаллах NaI и NaI(Tl)	27
1.3	Люминесцентные свойства примесных ЩГК	30
1.3.1	Активация люминесценции	30
1.3.2	ЩГК, активированные ртутеподобными ионами	32
1.3.3	Активаторные дефекты, ответственные за свечение кристаллов NaI(Tl)	36
1.4	Факторы, определяющие сцинтилляционные свойства кристал- лов NaI(Tl)	40
1.4.1	Влияние содержания активатора на световой выход кристаллов NaI(Tl)	40
1.4.2	Факторы, определяющие собственное энергетическое разрешение сцинтиллятора	46
1.4.3	Влияние кислородсодержащих примесей на прозрачность и световой выход кристаллов	49
Вывод	цы из главы 1	53

<u>Глава</u>	<u>2</u> . ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБ- РАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ИХ ИССЛЕДО- ВАНИЙ	55			
2.1	Выращивание кристаллов	55			
2.1.1	Выращивание кристаллов в атмосфере кислорода				
2.2	Обработка кристаллов и подготовка образцов				
2.3	Методы исследования образцов и детекторов				
2.3.1	Исследования поглощения в УФ-, видимой и ИК-области спек- тра				
2.3.2	Фото-, радиолюминесценция и спектры возбуждения	60			
2.3.3	Исследования ТСЛ и ее спектрального состава				
2.3.4	Исследование фотосцинтилляций	64			
2.3.5	Измерение сцинтилляционных характеристик детекторов	65			
2.3.6	Исследования растворимости активатора	65			
<u>Глава</u>	<u>3</u> . ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ TII в Nal	66			
3.1	Образование твердых растворов и распределение примеси в ще- лочногалоидных кристаллах (обзор)	66			
3.1.1	Типы встройки примеси в решетку основного вещества	71			
3.1.2	Основные представления о механизмах распада твердых раство-	73			
3.1.3	<ul> <li>ров</li> <li>Экспериментальные методы исследования растворимости активатора</li> </ul>				
3.2	Распределение активатора при направленной кристаллизации NaI(Tl)	79			
3.3	Расчет кривой распада твердого раствора	81			
3.4	Электронно-микроскопические исследования кристаллов NaI(Tl)	84			
3.5	Изменение параметра решетки в системе NaI-TlI	85			
Вывод	цы из главы 3	90			
<u>Глава</u>	<u>4</u> . ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ NaI(Tl)	91			
4.1	Термостимулированная люминесценция NaI(Tl)	92			
4.1.1	Знак рекомбинационной люминесценции в области 240 К	97			

4.1.2	2 Зависимости интенсивности активаторных пиков ТСЛ от содер- жания таллия					
4.1.3	Спектральный состав свечения пиков ТСЛ					
4.2	Послесвечение кристаллов NaI(Tl) при комнатной температуре					
4.2.1	<ol> <li>Компоненты миллисекундного послесвечения при комнатной температуре</li></ol>					
4.2.2	Спектральный состав длительных компонент послесвечения	116				
4.3	Связь между пиками ТСЛ и компонентами ПС					
Вывод	цы из главы 4	120				
<u>Глава</u>	5. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВАТОРА НА ИЗМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ NaI(Tl)	121				
5.1	Концентрационные зависимости светового выхода и энергетиче- ского разрешения	122				
5.2	Влияние содержания активатора на фото- и радиолюминесцен- цию кристаллов NaI(Tl)					
5.3	Роль $(Tl^+)_2$ и СЦ в сцинтилляционном процессе	132				
5.3.1	Длительность фотосцинтилляций (Tl <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> и СЦ	133				
5.3.2	Вклад (Tl <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> и СЦ в сцинтилляционный импульс	135				
5.4	Причины ухудшения спектрометрического качества кристаллов в области концентрационного тушения светового выхода					
5.5	Температурные зависимости светового выхода кристаллов с различным содержанием таллия	144				
Вывод	цы из главы 5	146				
<u>Глава</u>	<u>6</u> . ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ (КИСЛОРОДНОЙ) ВЫРАЩИВА- НИЯ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛ- ЛОВ NaI(Tl)	148				
6.1	Химические реакции взаимодействия кислорода с NaI	148				
6.2	ИК-поглощение кристаллов, выращенных в атмосфере кисло- рода					
6.3	Влияние кислорода на процесс кристаллизации	156				
6.4	Влияние кислорода на ТСЛ кристаллов NaI и NaI(Tl)					

6.4.1	1 Неактиваторные пики ТСЛ в кристаллах NaI и NaI(Tl)			
6.4.2	2 Влияние кислорода на активаторные пики ТСЛ			
6.4.3	Послесвечение кристаллов NaI(Tl), выращенных в атмосфере кислорода	163		
6.5	Влияние кислорода на световой выход и энергетическое разре- шение кристаллов NaI(Tl)	167		
6.5.1	Зависимость светового выхода кристаллов NaI(Tl) от содержания йодат-ионов	167		
6.5.2	Зависимость спектрометрических характеристик кристаллов NaI(Tl,IO <sub>3</sub> ) от содержания таллия	168		
6.6	Возможный механизм влияния примеси кислорода на выход сцинтилляций и РЛ кристаллов NaI(Tl)	172		
Выво,	ды из главы 6	176		
Заклк	очение	178		
От ав	тора	181		
Литер	ратура	182		

Список принятых сокращений и условных обозначений

- ЩГК щелочногалоидные кристаллы
- РЛ радиолюминесценция
- ЭРЛ электронно-дырочная рекомбинационная люминесценция
- ДРЛ дырочно-электронная рекомбинационная люминесценция
- ТСЛ термостимулированная люминесценция
- ПС послесвечение

L - световой выход

*dE/dx* - плотность возбуждения в треке частицы

*dL/dx* - удельный световой выход

- $\eta_{\scriptscriptstyle 9}\,$  энергетический выход сцинтилляций
- $\eta_{\kappa_{\theta}}$  квантовый выход сцинтилляций
- *R* собственное энергетическое разрешение сцинтиллятора
- $C_{\text{Tl}}$  содержание активатора в кристалле
- Со содержание примеси в расплаве
- *К*<sub>о</sub> равновесный коэффициент распределения примеси
- Т температура
- *Т*<sub>*i*</sub> температура плавления смеси

*Т<sub>кр</sub>* - температура распада твердого раствора

 $\Delta H_{\rm cm}$  - разность энтальпий смешения в твердом растворе и расплаве

 $\Delta S_{\rm cm}$  - разность энтропий смешения в твердом растворе и расплаве

- k<sub>i</sub> координационное число
- к коэффициент поглощения
- к<sub>т</sub> коэффициент поглощения в максимуме излучения
- *J* интенсивность люминесценции
- $J_{\phi}$  интенсивность фосфоресценции (послесвечения)
- $\lambda$  длина волны
- $\lambda_m$  длина волны, соответствующая максимуму полосы излучения
- τ характерное время затухания сцинтилляций
- $\tau_\varphi$  характерное время затухания сцинтилляций при фотовозбуждении
- $\Delta N$  изменение фоновой скорости счета импульсов после облучения

#### Глава 3

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ TIJ В NaJ

### 3.1 Образование твердых растворов и распределение примеси в щелочногалоидных кристаллах

Активированные сцинтилляторы представляют собой смешанные двухкомпонентные системы. Поскольку в основу получения этих кристаллов заложен процесс кристаллизации расплава, то вероятность и механизм вхождения активатора в решетку матрицы, его состояние в объеме кристалла определяется законом направленной кристаллизации.

Так, в зависимости от степени сродства примеси и основного вещества возможны различные механизмы их смешивания в твердом состоянии, а также различная степень дисперсности примеси в основном веществе. Исходя из классических представлений о твердых растворах, вероятность их образования определяется качественным правилом изоморфизма. В соответствии с [155], широкий изоморфизм компонентов проявляется, когда разность радиусов примесного и основного ионов не превышает 15 %, при тождестве их зарядов и близости поляризационных свойств. Количественная теория изоморфизма, построенная на основе регулярных растворов, несмотря на ряд приближений, позволяет не только понять основу правил изоморфизма, но и определить параметры процесса кристаллизации.

С позиций термодинамики причиной образования твердых растворов в процессе кристаллизации является выигрыш энергии при переходе смеси из жидкого состояния в твердое [156]:

$$\Delta G = \Delta H_{\rm cM} - T \,\Delta S_{\rm cM} \tag{3.1}$$

где  $\Delta H_{cm}$  и  $\Delta S_{cm}$  – разности энтальпии и энтропии смешения в твердом раст-

воре и расплаве, соответственно. Величина  $\Delta H_{cm}$  является показателем растворимости компонента в твердой фазе и определяется соотношением взаимодействующих частиц, строением электронных оболочек, и, как следствие, характером образуемой ими связи, а также особенностями кристаллической структуры (типа симметрии, координационного числа). На рис. 3.1 представлено несколько вариантов соотношения отдельных функций смешения и соответствующие им простейшее типы диаграмм состояния. Как видно, высокие значения теплоты смешения приводят к ограниченной смешиваемости компонентов и распаду твердого раствора, а энтропийный эффект способствует смешению компонентов.

В изовалентных щелочно-галоидных системах с близким характером химической связи компонентов для теплоты их смешения справедливо выражение [157]

$$\Delta H_{CM}^{m_{\theta}} = C_0^1 C_0^2 Z_1 Z_2 A N k_i \left(\frac{\Delta R_i}{R_i}\right)^2, \qquad (3.2)$$

где  $C_0^1$ ,  $C_0^2$  – мольные доли компонентов в расплаве,  $Z_1$  и  $Z_2$  – их заряд,  $k_i$  – координационное число, N – число атомов в молекуле,  $R_i$  – межионное расстояние по Вегарду, А – эмпирический параметр, связанный с упругими свойствами кристаллической решетки (для ЩГК параметр А = 32 Ккал/моль).

Энтальпия смешения расплавленных солей щелочных галогенидов определяется из равенства

$$\Delta H_{cM}^{\mathcal{H}} = \Delta H_{cM}^{me} \left( \frac{R_a}{R_i} - 0, 4 \right), \qquad (3.3)$$

где  $R_{\rm a}$  – радиус общего аниона.



•

Рис. 3.1 – Соотношение термодинамических функций смешения и соответствующие им типы диаграмм состояния [156]

Вклад колебательной энтропии (∆*S*<sub>см</sub>) в процессе смешения описывается выражением [158]

$$\Delta S_{CM} = 0.139 C_0^2 \left(\frac{\Delta R_i}{R_i}\right)^2. \tag{3.4}$$

На практике основным параметром процесса кристаллизации, характеризующим растворимость примеси в твердой фазе, является величина коэффициента распределения. В зависимости от условий кристаллизации различают равновесный ( $K_0$ ) и эффективный ( $K_{3\phi\phi}$ ) коэффициенты распределения. В случае разбавленных растворов, когда участки линий ликвидуса и солидуса диаграмм состояния могут быть представлены в виде прямых,  $K_0 = C/C_0$ , где C и  $C_0$  – концентрации примеси в твердой и жидкой фазе, соответственно. Это соотношение справедливо для случая равновесной кристаллизации при полном перемешивании в жидкой фазе и отсутствии диффузии в твердой. Величина  $K_0$ , при условии ее постоянства в процессе кристаллизации, связана с C,  $C_0$  и относительным объемом слитка (1 –  $V/V_0$ ) следующим равенством [140]:

$$C = C_0 K_0 \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)^{K-1}.$$
 (3.5)

С термодинамическими параметрами системы величина *К*<sub>0</sub> связана выражением [159]

$$\ln K_0 = \frac{\Delta H_{nn}}{T} \left( \frac{1}{T_{np}} - \frac{1}{T_i} \right) - \frac{\Delta H_{cM}}{RT} - \frac{\Delta S_{cM}}{R}, \qquad (3.6)$$

где  $\Delta H_{nn}$  – энтальпия плавления примесного компонента,  $T_{np}$  и  $T_i$  – температура плавления примесного вещества и смеси, соответственно, R – универсальная газовая постоянная.

Первичную информацию о поведении примеси в процессе направленной кристаллизации несет кривая распределения примеси вдоль слитка. При общем подходе все кривые могут быть разделены на равновесные и неравновесные. Первый случай реализуется лишь в условиях равновесной кристаллизации (3.5). В случае отсутствия полного перемешивания расплава, оттеснившаяся примесь создает вблизи фронта кристаллизации обогащенный слой, перенос избыточной примеси в котором осуществляется преимущественно диффузионными процессами, а не конвекцией. Толщина этого слоя *и* зависит от степени перемешивания расплава и изменяется в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  см [160]. В этом случае взаимосвязь между концентрацией примеси в расплаве и в твердой фазе характеризуется эффективным коэффициентом распределения [161]

$$K_{s\phi\phi} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{K_0} - 1\right) \exp\left(-\frac{fu}{D}\right)},$$
(3.7)

где *D* – коэффициент диффузии в жидкой фазе, *f* – скорость кристаллизации, *u* – толщина обогащенного слоя.

Причиной неравновесного распределения примеси вдоль слитка является концентрационное уплотнение примеси в расплаве у фронта кристаллизации, что имеет место при  $K_0 < 1$ . Поэтому, в случае кристаллизации систем с ограниченной растворимостью, что чаще всего встречается на практике, на начальных стадиях кристаллизации распределение примеси вдоль слитка близко к равновесному, затем условия равновесности нарушаются. При этом кривая распределения приближенно может быть описана выражением:

$$C = C_0 K_0 \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)^{K_{s\phi\phi} - 1}$$
(3.8)

в случае, когда  $K_0 > 0,5$  значение  $K_{3\phi\phi}$  близко к  $K_0$  [162]. Исходя из вышеизложенного, величина  $K_0$  для случая равновесной кристаллизации может быть определена как из пересечения прямой в координатах ln *C* - ln(1–*V*/*V*<sub>0</sub>) с осью ординат (ln $C_0K_0$ ), так и по углу ее наклона. При смешанных условиях кристаллизации – только из отрезка, отсекаемого по оси ординат.

Поскольку  $K_0 = C/C_0$ , то, располагая данными о концентрационной зависимости  $K_0$ , можно определить взаимное расположение линий солидуса и ликвидуса диаграммы состояния системы, если последняя известна. Именно такой способ был использован А.Н. Киргинцевым для построения и уточнения участков диаграмм состояния ряда систем, в том числе и для системы NaI– Tll, смотри § 3.3.

#### 3.1.1 Типы встройки примеси в решетку основного вещества

В зависимости от степени сродства кристаллизующихся веществ возможны различные механизмы образования смешанных кристаллов, определяющие типы встройки примеси в решетку основы.

Примесь может образовывать с основным веществом твердые растворы замещения, вычитания и внедрения, а также входить в матрицу в виде адсорбтивной встройки, или находиться в ней в виде различного размера макровключений.

В соответствии с классическими представлениями [163] под твердыми растворами понимают твердые однофазные системы переменного состава из двух или более компонентов, сохраняющие однородность (атомно-дисперсное статистическое распределение примеси в решетке) при изменении (неограниченно, или в известных пределах) соотношения между компонентами.

Твердые растворы замещения образуются, когда изовалентная примесь располагается в узле кристаллической решетки матрицы. Число кристаллизу-

ющихся частиц в элементарной ячейке при этом остается неизменным. В случае изоморфных изовалентных примесей имеет место существование широкой области твердых растворов.

В твердых растворах замещения со значительным различием размеров ионов примеси и матрицы согласно теоретическим оценкам, выполненным в [164], энергетически выгодно образование дефектов-комплексий, в которых N примесных ионов располагаются в (N + 1) узлах (если примесь имеет больший размер) и в (N - 1) узлах, в случае, когда радиус примеси значительно меньше матричного.

В процессе роста кристаллов по причинам, указанным в 3.1, возможны нарушения атомно-дисперсного распределения примеси, приводящие к слоистым выделениям ее в объеме. Промежуточное положение между твердыми растворами и макровыделениями примеси занимает так называемая примесная адсорбтивная встройка. В этом случае происходит замещение целых участков кристаллических решетки при наличии структурной аналогии (двухмерной или трехмерной) примесного и основного вещества. При этом аналогия размеров и структуры (частичный изоморфизм) определенных плоскостей смешивающихся веществ проявляется при особом расположении ячеек.

Для систем с адсорбтивной встройкой примеси характерна неизменность рефлексов основной решетки [165]. Особенностью такого типа сокристаллизации является наличие нижнего предела смешиваемости: для образования адсорбтивной встройки необходима определенная концентрация примеси в расплаве. Коэффициент распределения примеси в этом случае, а, точнее, коэффициент сокристаллизации, имеет вид кривой с насыщением, увеличиваясь от микро концентраций до определенной величины [166]. Кроме того, в системах с ограниченной растворимостью в результате неравновесных условий кристаллизации, а также вследствие термического распада пересыщенного твердого раствора могут возникать макровключения примеси.

# 3.1.2 Основные представления о механизмах распада твердых растворов

В твердых растворах двухкомпонентных систем, охлажденных до температуры ниже точки фазового превращения, происходит процесс выделения фазы, находящейся в равновесии с матрицей при данной температуре, называемый распадом твердого раствора. Поскольку равновесному состоянию системы соответствует минимум ее свободной энергии F, термодинамической движущей силой процесса распада является уменьшение величины F. Как и при образовании твердых растворов, механизм рассматриваемого процесса определяется диаграммой состояния примеси и кривой зависимости свободной энергии от состава смеси. Согласно [167], в случае вогнутой кривой свободная энергия двухфазной смеси больше, чем энергия твердого раствора, вследствие чего распад не происходит и система остается однофазной (рис.3.2,а). Для выпуклой кривой  $\Delta F - C_0$  свободная энергия смеси всегда ниже свободной энергии твердого раствора такого же состава. В этом случае распад идет при непрерывном понижении энергии и не требует активационного образования зародышей новой фазы (спинодальный распад, рис.3.2, в). При этом составы образующихся фаз изменяются непрерывно, а распад происходит одновременно по всему объему кристалла. Кинетика такого процесса описывается в рамках флуктуационной теории выделений.



Рис. 3.2 – Кривые зависимости свободной энергии от состава смеси и соответствующие им типы диаграмм состояния [156].

В большинстве случаев кривые распада реальных систем состоят из вогнутых и выпуклых участков (рис.3.2,6). В результате распада таких систем образуются две фазы, составы которых определяются положением минимумов кривой  $\Delta F - C_0$ , при этом механизм распада в соответствии с нуклеационной теорией выделений состоит из двух стадий [168]. На первой стадии, когда твердый раствор путем переохлаждения ниже критической температуры приведен в состояние пресыщения, происходит зарождение и рост выделений новой фазы непосредственно из пересыщенного раствора. Эта стадия называется стадией выделения. На второй стадии процесса распада пересыщение мало и поддерживается лапласовским давлением из-за наличия замкнутых межфазных поверхностей. Такому пресыщению соответствуют зародыши критического размера  $N_{\kappa}$  [169], при этом зародыши с числом атомов N находятся в неустойчивом равновесии с матрицей: при  $N < N_0$  они растворяются, при  $N > N_0$  растут. Энергия образования критического зародыша связана с его размером следующим соотношением:

$$F = \frac{1}{3}g f N_{\kappa}^{2/3}, \qquad (3.9)$$

где *f* – удельная межфазная энергия, *g* – геометрический фактор, зависящий от формы поверхности зародыша.

Согласно [167], с увеличением степени пресыщения размер критического зародыша уменьшается, следовательно, в соответствии с (3.9) уменьшается и его энергия образования. В соответствии с нуклеационной теорией стабильный зародыш может образоваться только в результате серии благоприятных ситуаций. Поэтому процессу быстрого выделения должен предшествовать инкубационный период, в течение которого происходит перегруппировка атомов и реализация квазистационарного распределения их по размерам. Скорость образования зародышей определяется величиной коэффициента диффузии примеси. При низких температурах скорость зарождения понижается в связи с уменьшением диффузионной подвижности атомов. С повышением температуры последняя возрастает, но падает пресыщение и увеличивается энергия образования скоплений, что приводит к уменьшению скорости образования зародышей.

Предотвратить выделение зародышей новой фазы можно путем закалки – быстрого перевода высоко температурного состояния системы в область низких температур.

К настоящему времени накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал относительно кинетики распада твердых растворов в двухкомпонентных системах. Особый интерес в этом плане переставляют ЩГК, активированные двух- и одновалентными катионами, ввиду их широкого практического применения. Установлено, что механизм процесса агрегации примеси существенно зависит от температуры. В области высоких температур процесс агрегации, в основном, обусловлен образованием частиц новой фазы из пересыщенного твердого раствора. Процесс распада при этом носит гетерогенный характер, значительную роль в этом процессе играют дислокации, границы зерен, микропоры (см., например, [170,171]).

В области низких температур агрегация примеси происходит обычно через промежуточные стадии. В ЩГК с примесями двухвалентных катионов вследствие электростатического взаимодействия между примесь-вакансионными диполями на начальных стадиях распада происходит с образованием димеров и тримеров, состоящих из комплексов  $Me^{2+}-V_{C}^{-}$  [172, 173]. Процесс дальнейшего укрупнения специфичен для каждой системы. В кристаллах NaCl:Me<sup>2+</sup>, где Me – Cd, Fe, Mn [174], рентгенографическими методами установлено наличие метастабильной фазы MeCl-6NaCl. В системах с отношением радиуса примесного к матричному катиону, не превышающему 1.2, возможно образование фазы Сузуки [175].

В ЩГК с изовалентными примесями, определяющими в процессах агрегации являются упругие взаимодействия. Согласно [176], устойчивые пары одновалентных примесей могут образоваться лишь близлежащими ионами, причем энергия связи такого димера мала и составляет ~ 0,02-0,04 эВ.

В примесных ЩГК в силу их структурных особенностей энергетически выгодно образование, в конечном счете, выделений прямоугольной формы с произвольным отношением сторон (пластины, стержни).

# 3.1.3 Экспериментальные методы исследования растворимости активатора

Одним из основных методов достижения необходимых характеристик новых материалов является легирование исходного соединения. Описание полученных твердых растворов обычно включает анализ выполнения правила Вегарда [177]. В наиболее общей формулировке правило Вегарда гласит, что объемы элементарных ячеек линейно зависят от концентрации [178, 179] (правило Ретгерса):

$$d^{3}(C) = (1 - C) d_{1}^{3} + C d_{2}^{3}, \qquad (3.7)$$

где  $d_1$ ,  $d_2$  – параметры элементарных ячеек первого и второго компонентов. Действительно, объем, приходящийся на структурно-химическую единицу ("молекулу"), сохраняется с хорошей точностью при образовании не только твердых растворов, но даже тройных соединений из двойных [180].

Чаще всего правило Вегарда используют в его простейшей формулировке [181], согласно которой *d* линейно зависит от состава твердого раствора:

$$d(C) = (1 - C) d_1 + C d_2.$$
(3.8)

Если  $d_1$  и  $d_2$  различаются не более чем на 10 %, формулировка (3.8) вполне приемлема [180].

Нам известна лишь одна работа [114], посвященная анализу выполнения правила Вегарда в системе NaI–TII. Из данных этой работы, учитывая комментарий [153], можно заключить, что растворимость TII не превышает 0,7 %. Начиная с 2,62 % TII, параметр решетки уже не зависит от концентрации активатора. При C > 6 % TII на рентгенограммах появляются линии, соответствующие решетке TII. Цитируемая работа выполнена не на монокристаллах, поэтому нельзя с уверенностью утверждать, что появление второй фазы связано с распадом твердого раствора, а не с захватами примеси в процессе кристаллизации (см.2.1).

Высокой чувствительностью к наличию выделений второй фазы обладает метод электронной микроскопии. Декорируя поверхность скола можно не только выявить выделения, но и получить информацию об их геометрии [182]. Именно таким методом была получена информация о распаде твердого раствора в неизоморфной системе CsI-NaI [115]. Другим часто применяющимся методом для исследования макронеоднородностей в кристаллах является метод светорассеяния. Достоинством этого метода является то, что с его помощью наблюдается не одна случайная частица, а их ансамбль, что позволяет получить усредненную информацию о размере, форме и ориентации неоднородностей. Кроме того, с помощью данного метода, в принципе, возможно наблюдение за неоднородностями непосредственно в процессе нагрева, в ходе которого меняются их характеристики. Монокристаллы NaI:Tl, в том числе и с содержанием активатора, соответствующим области концентрационного тушения выхода сцинтилляций, методом рассеяния света исследовались в [183]. Несмотря на наличие в таких кристаллах заметного рассеяния света, связать его с выделениями фазы TII не удалось.

# 3.2 Распределение активатора при направленной кристаллизации кристаллов NaI:Tl

Кривые распределения ТІІ по высоте кристаллов NaI:ТІ представлены на рис. 3.3. При относительно небольших (и обычно используемых) содержаниях ТІІ в шихте ~ 0,2-0,4 вес % распределение активатора вдоль слитка практически подчиняется пфановскому. Небольшие отклонения от равновесного распределения в начале цилиндрической части були отражают хорошо известный факт нестационарных условий роста при разращивании монокристалла по диаметру и могут быть сведены к минимуму уменьшением скорости опускания ампулы на начальной стадии роста [184]. Во всяком случае, распределение активатора описывается гладкой кривой, и коэффициент распределения после установления стационарных условий роста оказывается равным 0,25, как и в [149].

С увеличением концентрации ТІІ в расплаве больше чем 0,6 вес % отклонения от равновесного распределения становятся существенными.

Содержание ТІІ, 10<sup>-2</sup> мол %



Рис. 3.3 – Распределение активатора по высоте кристаллов NaI:Tl.  $C_0 = 0.36$  % TlI (a),  $C_0 = 0.09$  % TlI (б).

1 – кристаллизация в вакууме; 2 – в атмосфере кислорода;

3 — распределение согласно закону направленной кристаллизации Для значения  $K_0 = 0,25$ . Распределение активатора уже не описывается гладкой кривой и, поэтому, определить  $K_0$  не представляется возможным даже по содержанию активатора в начальной части слитка, так как радиальный разброс данных достигает 30 % в соседних образцах, вырезанных из одного слоя. Вырастить качественные кристаллы с еще большей концентрацией (больше 1,2 вес % ТІІ в шихте) в вакуумированных кварцевых ампулах не удалось, даже если скорость кристаллизации снижалась до значения 1 мм/час, см. § 2.1.

Таким образом, увеличение содержания активатора в расплаве приводит к нарушению условий роста и неравновесному распределению таллия по объему кристалла. Указанные явления наблюдаются при выращивании кристаллов с содержанием активатора, соответствующим области концентрационного тушения выхода сцинтилляций.

### 3.3 Расчет кривой распада твердого раствора

Система NaI-TII по данным термического анализа характеризуется как эвтектическая, твердых растворов в которой не обнаружено [148]. Положение эвтектической точки значительно смещено в сторону TII и составляет 87,5 мол % TII.

Диаграмма состояния в области твердых растворов на основе NaI построена А.Н. Киргинцевым [149] по данным исследования направленной кристаллизации. Авторами [149] установлено, что поведение TII при направленной кристаллизации NaI характеризуется постоянством равновесного коэффициента распределения в широком интервале изменения концентрации TII. В пределах ошибки измерения  $K_0 = 0.25 \pm 0.03$  при изменении концентрации примеси от микрообласти до 55 мол % TII. Используя данные термического анализа [148], определяющие положение линии ликвидуса, и данные направленной кристаллизации, авторы [149] построили участок линии солидуса в области кристаллизации твердых растворов на основе NaI (рис. 3.4). На рисунке штриховой линией показан участок солидуса, построенный в предположении, что величина  $K_0$  остается постоянной до эвтектической концентрации.

Для построения кривой распада твердого раствора мы использовали номограмму для определения пределов растворимости компонента с большими размерами в зависимости от *T* и  $\Delta R/R$  из монографии Урусова [159]. Согласно диаграмме состояния на рис. 3.5, максимальная растворимость активатора достигается при температуре эвтектики 427°C и составляет 21,8% ТШ. Используя эти данные, была определена максимальная температура кривой распада  $T_{\text{max}}$  (для  $\Delta R/R = 0,1$ ), которая оказалась равной 833 К.

Зная  $T_{max}$ , легко определить предельную растворимость для любой приведенной температуры  $T/T_{max}$ . Например, при комнатной температуре ( $T/T_{max} = 0,358$ ), согласно вышеуказанной номограмме, растворимость активатора составляет 0,51% ТШ. Кривая распада твердого раствора ТШ в NaI приведена на рис.3.4, кривая 3.

Проведенные расчеты, конечно же, носят оценочный характер. Во-первых, линия солидуса на диаграмме состояния построена в предположении о постоянстве  $K_0$  вплоть до эвтектической концентрации. Во-вторых, сам факт постоянства экспериментальных значений  $K_0$  вызывает удивление. Расчеты, проведенные по уравнению (3.6), показывают, что с увеличением  $C_0$  значения  $K_0$  должны увеличиваться от величины 0,301 (бесконечное разбавление) до 0,320 (5 мол % TII) и до 0,485 (50 мол % TII в шихте).



Рис. 3.4 – Диаграмма состояния системы NaI – TlI в области кристаллизации твердых растворов на основе NaI.

- 1 линия ликвидуса [148]; 2 линия солидуса [149];
- 3 кривая распада твердого раствора.

Полученное нами экспериментальное значение  $K_0$  совпадает с результатами [149],  $K_0 = 0,25$  при  $C_0$  порядка 0,2-0,4% ТШ. Если тенденция к его увеличению, как это следует из расчетов, действительно имеет место, то проведенная оценка растворимости активатора является нижним пределом.

#### 3.4. Электронно-микроскопические исследования кристаллов

Методические подробности техники электронно-микроскопических исследований детально описаны в работах [182, 185]. Остановимся лишь на некоторых существенных подробностях. Для исследований выкалывались образцы кристаллов NaI и NaI:Tl размером 4×4×15 мм<sup>3</sup>, а свежий скол перед напылением пленки золота и угольной реплики производился непосредственно в вакуумной установке (ВУП-4), при этом образец раскалывался поперек на две приблизительно равные части. Особенно подробно исследовались образцы с наибольшей концентрацией активатора.

Подобранный режим декорирования позволял проявить на поверхности скола не только точечные дефекты, но и моноатомные ступени, тем более границы раздела фаз (именно таким способом [115] были обнаружены выделения второй фазы в неизоморфной системе CsI-NaI). Каких либо указаний на наличие в кристаллах выделений фазы TlI получено не было, даже при  $C_{TI} \sim 0,75$  мол %.

Вместо этого был обнаружен эффект резко неоднородного характера декорирования поверхности в разных участках скола, причем размер участков был больше поля зрения электронного микроскопа (2 мкм) и колебался в пределах ~3-10 мкм. В пределах участков первого типа декорировались более мелкие дефекты, островки золота на участках второго типа были более крупными, а их плотность ниже. Границ раздела между участками не наблюдалось. Количество участков второго типа было максимальным в образцах с самым высоким содержанием активатора. Если содержание TII в образце соответствовало области плато зависимости  $L(C_{TI})$ , то по всей поверхности скола декорировались однотипные мелкие дефекты. К сожалению, пропорциональная зависимость числа мелких дефектов от  $C_{TI}$  наблюдается лишь в ограниченном интервале концентраций (в пределах порядка  $10^{-3}$  мол %). Если  $C_{TI} < 1.10^{-3}$ % TII, то характер декорирования соответствует фоновому, т.е. таковому для неактивированных кристаллов NaI, поэтому связать наблюдаемые дефекты с активаторными дефектами типа TI<sup>+</sup> не удалось.

К обсуждению наблюдаемого неоднородного характера декорирования разных участков скола мы еще вернемся в 3.5 и 5.4.

### 3.5 Изменение параметра решетки в системе NaI-TII

Измерения параметра решетки и монокристаллов NaI:Tl проведены с помощью метода [186] на трехкристальном рентгеновском дифрактометре. Преимущество такого метода состоит в том, что измеряется не сам параметр решетки, а его изменение в исследуемом образце относительно эталона. Проведенное сравнение параметров решетки номинально чистых образцов NaI показало заметный разброс значений *d* в зависимости от качества исходной шихты и способа выращивания. В качестве образца сравнения был выбран довольно крупный ( $15 \times 15 \times 20$  мм<sup>3</sup>) монокристалл NaI с зеркальными сколами и минимальным количеством малоугловых границ, выращенный методом Киропулоса в инертной атмосфере, который оказался наиболее удобным в работе. Однако его параметр решетки соответствовал *d* кристалла с содержанием активатора  $3 \cdot 10^{-2}$  % TII, поэтому значения  $\Delta d/d$ , приведенные в Таблице 3.1 и на рис.3.5 даны относительно эталона NaI, который выращен по той же технологии и из той же партии сырья (см. § 2.1), что и исследуемые кристаллы NaI:Tl. Из-за небольших размеров этот эталон был неудобен для использования в качестве образца сравнения. По причинам, указанным выше, достоверными могут считаться данные только для кристаллов с  $C_{\text{Tl}} > 0,1$  % TII и при условии, что они выращены по одной технологии.

Значительной трудностью настоящих исследований было то, что выбор образцов (обычный размер  $10 \times 10 \times 10$  мм<sup>3</sup>) лимитировался структурным совершенством кристаллов, поэтому подбирались образцы с наиболее совершенными сколами. Ввиду значительного разброса данных химического анализа на таллий, характерного для кристаллов с высоким содержанием активатора (см. 3.2), определение концентрации проводилось как в тонкой пластинке (~1 мм), сколотой с поверхности исследованного образца, так и в ее зеркальном близнеце. Усы экспериментальных точек на рис. 3.5 соответствуют данным, как минимум, двух таких определений.

Результаты исследований, представленные в Табл. 3.1 и на рис.3.5, показывают, что в системе NaI–TII выполняется правило Вегарда, по крайней мере, до  $C_{\text{TI}} = 0,79$  % TII, и подтверждают (и дополняют), в принципе, данные [114]. Разница состоит в том, что нами исследован именно тот интервал концентраций, где указанное правило выполняется. При больших содержаниях активатора, как следует из [114], зависимость отклоняется от линейной и при  $C_{\text{TI}} > 2,6$  % TII параметр решетки не зависит от  $C_{\text{TI}}$ . Вырастить монокристаллические образцы с  $C_{\text{TI}} > 0,79$  % TII в вакуумированных ампулах нам не удалось (см.2.1). Результаты работы [114] получены для измельченных слоев слитка, разрезанного на части поперек оси роста. Не исключено, что слитки с очень высоким содержанием таллия, как и в нашем случае, представляли



Рис. 3.5 – Изменение параметра решетки ∠d/d в системе NaJ – TlJ. Прямая – изменение ∠d/d в соответствие с правилом Вегарда, точки – экспериментальные данные для кристаллов, выращенных в вакууме (1), и в атмосфере кислорода (2).

Параметр решетки NaI и его изменение в системе NaI-TlI  $(T = 20^{\circ}C)$ 

Образцы	Содержание TlI, мол %	<i>d</i> , Á {800}	$\frac{\Delta d}{d}, 10^{-4}$	<i>d</i> , Á {100}
NaI, эталон	$< 1.10^{-5}$	0.809048	_	6.47238
NaI:Tl	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0.809076	0,35	6.47261
- " -	1,0.10-1	0.809133	1,05	6.47306
- " -	3,1.10-1	0.809309	3,22	6.47447
_ '' _	$4, 4 \cdot 10^{-1}$	0.809401	4,36	6.47521
_ '' _	4,5.10-1	0.809452	4,99	6.47561
- " -	5,5.10-1	0.809504	5,64	6.47603
_ '' _	6,7.10-1	0.809623	7,10	6.47698
_ '' _	7,3.10-1	0.809648	7,42	6.47718
- " -	7,9.10-1	0.809739	8,51	6.47792
NaI:Tl,IO <sub>3</sub>	3,7.10-1	0.809139	1,12	6.47311
_ '' _	$4,2\cdot 10^{-1}$	0.809143	1,18	6.47314

Погрешность: в определении параметра решетки ± 2·10<sup>-5</sup> Å;

в определении  $\Delta d/d \pm 2.10^{-6}$ .

собой поликристаллическую смесь отдельных фаз. Результаты, полученные для кристаллов, выращенных в атмосфере кислорода, обсуждаются в 5.7.

Таким образом, сцинтилляционные кристаллы NaI:Tl в исследованном диапазоне содержаний активатора представляют собой твердый раствор замещения. Содержание активатора в обычно используемых детекторах соответствует области плато на зависимости  $L(C_{Tl})$  и на порядок меньше, чем экспериментально определенный предел растворимости при комнатной температуре. Если  $C_{Tl} > 0,1$  % Tll, в кристаллах наблюдается концентрационное тушение выхода сцинтилляций и резкое увеличение количества активаторных дефектов типа (Tl<sup>+</sup>)<sub>n</sub> (см. 1.4.1). Поскольку распад системы на отдельные компоненты не происходит, то, из рассмотренных в 3.1.2 возможностей, остается вероятность спинодального распада твердого раствора, т.е. обогащение одних участков кристалла примесью за счет обеднения других без четкой границы между участками. Возможно, этот процесс объясняет наблюдаемый при электронно-микроскопических исследованиях резко неоднородный характер декорирования поверхности скола (см. 3.4).

### ВЫВОДЫ

Смешанные кристаллы NaI-TII представляют собой систему с ограниченной растворимостью. Оценка предельной растворимости активатора при комнатной температуре по диаграмме состояния дает величину 0,51 % TII. Экспериментально определенная по выполнению правила Вегарда растворимость TII в NaI составляет не менее 0,79 %.

Активатор может быть представлен в решетке NaI ионами Tl<sup>+</sup>, их агрегатами –  $(Tl^+)_2$ ,  $(Tl^+)_n$  и в виде скоплений указанных дефектов. Выделений второй фазы в рассматриваемом диапазоне концентраций не обнаружено. Наблюдаемые в NaI:Тl неоднородности размером ~ 3-10 мкм имеют активаторную природу и характерны для кристаллов с содержанием таллия, соответствующим области концентрационного тушения выхода сцинтилляций.

Из возможных видов распада для системы NaI - Tll при используемых концентрациях активатора вероятен только спинодальный распад твердого раствора.

Отметим также важный для дальнейшего рассмотрения вывод о том, что концентрационное тушение выхода сцинтилляций не связано с выпадением части активатора в фазу TII.

- 1. Панова А.Н. Неорганические сцинтилляторы // Изв. АН СССР сер. физ.-1985. - Т.49, № 10. - С.1994-1998.
- 2. Гринев Б.В., Семиноженко В.П. Сцинтилляционные детекторы ионизрующих излучений для жестких условий эксплуатации // Харьков: Издательство "Основа" 1993. 155 с.
- Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов // Рига: Зинатне. - 1979. -251 с.
- 4. Ковалева Л.В., Гуревич Н.Ю., Виноград Э.Л., Козлов С.Н., Власова И.Д., Цирлин Ю.А. Сцинтилляционные детекторы на основе кристаллов CsI(Tl) для компьютерной томографии // ПТЭ. 1990. № 3. С.198-201.
- Birks I.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting // New York: Perqamon Press. - 1964. - 510 p.
- 6. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах // Рига: Зинатне. 1987. 183 с.
- 7. Лущик А.Ч., Лущик Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах // М.: Наука. 1989. 264 с.
- Лущик Ч.Б., Лийдья Г.Г., Соовик Т.А., Яэк И.В. О механизме люминесценции щелочногалоидных кристаллов при возбуждении ультрафиолетовой радиацией и жестким излучением // Труды ИФА АН ЭССР. - 1961. - № 15. - С. 103-126.
- 9. Лущик Ч.Б., Соовик Т.А. Некоторые проблемы физики неорганических сцинтилляторов // Труды ИФА АН ЭССР. 1966. № 34. С.68-88.
- 10. Экспериментальная ядерная физика. Под ред. Серге Э. // М.: Иностранная литература. 1955. Т.1. 662 с.
- 11. Иванов В.И. Курс дозиметрии. 3-е изд. // М.: Атомиздат. 1978. 392 с.
- 12. Ободовский И.М. Преобразование энергии ионизирующего излучения в веществе // М.: Изд. МИФИ. 1981. 108 с.
- Ляпидевский В.К. Сцинтилляционный метод детектирования излучений // М.: Изд. МФТИ. - 1981. - 88 с.
- 14. Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н., Таванов Э.Г. и др. Высокоэнергетическая электроника твердого тела // Новосибирск: Наука. 1982. 227 с.
- 15. Богданкевич О.В., Дарзнек С.А., Елисеев П.Г. Полупроводниковые лазеры // М.: Наука. - 1976. - 415 с.
- Ильманс Э.Р., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. и др. Фотонное умножение в кристаллах и явление радиолюминесценции // Радиационная физика. Рига: Зинатне. - 1966. - вып.4. - С.71-83.
- Vaisburd D.I., Balichev I.N., Gering G.I., Shkatov V.T. Luminescence and Fracture of Ionic Crystals as Result of Their Electron Subsystem Superdonse Excitation // Int. Conf. Lumines. Abstracts. Leningrad. - 1972. - rep.42. - P.34.
- 18. Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Лущик Ч.Б. Краевая люминесценция экситонов в ионных кристаллах // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т.21. С.161-163.

- Куусманн И.Л, Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах // Труды ИФА АН ЭССР.
   1976. № 46. С.5-80.
- 20. Murray R.B., Keller F.G. Recombination Luminescence from V<sub>k</sub>- centers in Potassium Iodide // Phys. Rev. - 1965. - V. 137A, № 3. - P.942-948.
- 21. Marrone M.J., Patten F.W. EPR in Triplet States of the Self-trapped Exiton // Phys. Rev. Lett. 1973. V.311, № 7.- P.467-471.
- 22. Захарко Я.М., Чепелев В.В. Некоторые эффекты взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллами NaI(Tl) и их связь со спектрометрией детекторов // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1965. - Т.29. - № 1. - С.78-81.
- 23. Свэнк Р.К. Характеристики сцинтилляторов // УФН. 1956. Т.58, Вып. 3. С. 519-553.
- 24. Broser J., Kallman H., Martins V. Die absolute energie ausbente von Leuchtstoffen bei Anregung mit -Teilchen, -Quanten und weichen Rontgenstrahlen // Z. Naturforsch. 1949. Bd. 4a. S.204-217.
- 25. Михальченко Г.А. Радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов // Дис... докт. хим. наук. Л.: 1970. 430 с.
- 26. Алукер Э.Д., Чернов С.А. Миграция энергии и энергетический выход сцинтилляций в щелочногалоидных сцинтилляторах // Препринт Ин-та физики АН Латв. ССР, Саласпилс. - 1982. - ЛАФИ-049. - 36 с.
- 27. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г. Об электронно-дырочной компоненте радиолю-минесценции щелочногалоидных сцинтилляторов // Труды ИФА АН ЭССР. -1966. - № 31. - С.142-158.
- 28. Van Sciver W., Hofstadter R. NaI(Tl) Crystals // Phys. Rev. 1955. V.97. P. 1181-1196.
- 29. Виноград Э.Л., Проценко В.Г., Удовиченко Л.В. О природе УФ люминесценции кристаллов NaI(Tl) при комнатной температуре // ЖПС. - 1992. -Т.57, № 5-6. - С.520-522.
- 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.
- 31. Алукер Н.Л., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., и др. Передача энергии центрам свечения в NaI(Tl) // Изв. АН Латв. ССР, сер.физ. и техн. наук. 1985. № 3. С.37-42.
- 32. Яэк И.В. О возбуждении примесных центров в щелочногалоидных кристаллах при рекомбинации электронов и дырок // Труды ИФА АН ЭССР. 1963. № 23. С.170-174.
- 33. Плявинь И.К. О кинетике фото- и гамма-люминесценции в некоторых щелочногалоидных кристаллах, активированных Т1 // Опт. и Спектр. - 1959. -Т.7. - Вып.1. - С.71-77.
- 34. Шамовский Л.М. Кристаллофосфоры и сцинтилляторы в геологии // М.: Недра. 1985. 239 с.
- 35. Сцинтилляционные детекторы // Каталог фирмы "Harshaw". 1989. 20 с.
- 36. Шварц К.К. Эффективность люминесценции щелочногалоидных кристаллов // Дис... докт. физ.-мат. наук. М. - 1970. - 267 с.

- Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. Часть 1: Методы исследования треков // М.: Энергоиздат.-1981.- 152с.
- 38. Fisher B.E., Spohr R. Production and Use of Nuclear tracks: Imprinting Structure on Solids // Rev. Mod. Phys.- 1983. V.55. N 4. P. 907-948.
- 39. Ляпидевский В.К. Процессы в треке быстрой заряженной частицы // Москва: Изд. МИФИ. 1982. 44 с.
- 40. Oxford Chemistry Series. Radiation Chemistry // Qordon Huqhes. Clarendon Press, Oxford. 1973. 89 p.
- Bertsche V., Iliakis G. Radiation Quality and Vapour of Potentially lethal damage // In: Radiation Protection. Microdosimetry. Proceedings of Eighth Symposium, Julich, Federal Republic of Germany (27 sept. - 1 oct. 1982). Rep. EVR 8395 EN, 1983. - P. 383-395.
- 42. Kroger F.A. Some Aspect of the Luminescence of Solids // New York-Amsterdam-London-Brussels. - 1948. - 419 p.
- 43. Ohaka R., Fuita I, Fukuda A. V<sub>k</sub>-center in alkali halides // J. Phys. Soc. Japan. 1963. V.19. Suppl. 2. P.263-268.
- 44. Lamansch H., Rossel J., Saurer E. Localized and self-trapped excitions in CsI // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 41. P. 98-107.
- 45. Lamantsch H., Rossel J., Saurer E. Kinetics of localized exciton recombination in CsI // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V.46. No 2. P.687-695.
- 46. Wakita S. Luminescence of KBr-KI solid solution // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V.31. No 5. P.1505-1512.
- 47. Валбис Я.А. Люминесценция связанных экситонов в щелочно-галоидных кристаллах с примесями катионов первой группы // Оптика и Спектр. 1966. Т.21, № 2. С.181-187.
- 48. Seitz F. Speculation on the properties of silver halide crystals // Rev. Mod. Phys. 1951. V.23. No 4. P.328-352.
- 49. Klick C.C., Patterson D.A. Low Temperature Coloration in KCl and KBr Near the Fundamental Edge // Phys. Rev. 1962. V.130. No 6. P.2169-2176.
- 50. Rosenstok H. Alpha and Gamma Bands in Alkali Halides // Phys. Rev. 1963. V.131. No 3. P.1111-1113.
- 51. Tomusk T. Optical Absorption and Luminescence of the  $\alpha$ -center in KBr // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V.26. No 5. P. 236-241.
- 52. Церцвадзе А. Энергия экситонного поглощения в области γ-полосы в щелочно-галоидных кристаллах // ФТТ. - 1961. - Т. 3, № 2. - С.336-341.
- 53. Розман Г.А., Колбасовская Н.Г., Плевина Г.А. Новая полоса поглощения экситона, локализованного вблизи диполона // Оптика и Спектр. 1982. Т.53. № 5. С. 782-784.
- 54. Измайлов С.В., Розман Г.А. Оптические процессы в кристаллах щелочных галогенидов, вызванные диполонами (нейтральными вакансионными парами) // Тез. докл. Всес. конф. "Физика диэлектриков и перспективы ее развития": М.- 1973. - С.81-83.
- 55. Donahue J., Teeqarden K. Luminescence from Perturbed Exciton States // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V.29. No 12. P.2141-2151.

- 56. Illingworth R. Luminescence decay of KI(Tl), KBr(Tl) and KCl(Tl) // Phys. Rev. 1964. V.13. N 2A. P.508-517.
- 57. Валбис Я.А. Люминесценция щелочногалоидных кристаллов, обусловленная излучательной аннигиляцией локализованных экситоноподобных возбуждений // Автореферат дисс... канд. физ.-мат. наук: Рига. - 1966. - 17 с.
- 58. Панова А.Н., Ширан Н.В. Центры свечения в CsI(Na) // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. 1972. № 2. С. 118-122.
- 59. Панова А.Н., Ширан Н.В. Исследование фото- и радиолюминесценции кристаллов CsI(Na) // Тез. докл. Ш межд. конф. по люминесценции. Л.: 1972.- С. 35-36.
- 60. Иванова Н.И., Тарасова Л.И. Спектры люминесценции щелочно-галоидных фосфоров со смешанными основаниями // В сб. "Люминесценция" М.: Изд-во АН СССР. - 1963.- № 1. - С.167-174.
- 61. Жуковский А.Н. О возможности сосуществования в щелочногалоидных кристаллах центров люминесценции типа комплексов // Автореферат дисс... канд. хим. наук. Л. 1966. 17 с.
- 62. Абдусадыков Т.А. // Труды ИФА АН ЭССР. 1959. № 10. С. 97-137.
- 63. Yuster P.H., Delbecq C.J. Thallium Dimers in KI-Tl Crystal // J. Chem. Phys. 1953. V.21. No 4. P. 892-900.
- 64. Tsuboi T., Kato R. Thallium cluster in KI(Tl) crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V.24.- No 2. P.427.
- 65. Гарбер П.Р. Люминесценция ЩГК с повышенным содержанием примеси // Автореферат дисс... канд. физ. -мат. наук. Новосибирск. 1968. 23 с.
- 66. Маароос А.А. О физико-химической структуре центров в ЩГК, активированных таллием // Дисс... канд. хим. наук., Тарту. - 1972. - 150 с.
- 67. Гиндина Р.И, Эланго А.А, Хаав А.А, Маароос А.А, Цирк А.А. О физикохимической природе центров люминесценции в щелочногалоидных кристаллах // Оптика и Спектр. - 1973. - Т. 34, Вып.1. - С.117-123.
- 68. Van Sciver W.I. Role of the Thallium Dimer in the NaI(Tl) Scintillation Process // Phys. Lett. 1964. V.9, No 2. P. 97-98.
- 69. Мустафина Р.Х., Панова А.Н. Взаимодействие кислородсодержащих примесей с активатором в кристаллах NaI-TII и NaI-InI // В сб.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов. - 1969. - Вып. 5, ч.1. - С.270-276.
- 70. Forro M. // Z. Physik. 1929. Bd.58. No 5. S. 613-620.
- 71. Вайданич В.И. Фотолюминесценция кристаллов NaI(Tl) и CsI(Tl) при низких температурах // Автор. дис... канд. физ.-мат. наук., Львов. - 1966. - 10 с.
- 72. Вишневский В.Н., Лыскович А.Б., Пидзырайло Н.С. Люминесцентные свойства кристаллофосфоров NaI(Tl) // Физика щелочногалоидных кристаллов // Рига: 1962. С. 342-345.
- 73. Fontana M.P., Van Sciver W.I., Blume H. Influence of Tl Concentration on the Luminescence of the Single Thallous Center in NaI(Tl) // Abstracts Intern. Symp. on Colour Center in Solids. Rome. - 1968. - No 63. - P. 99-100.
- 74. Uchida Y., Kato R. // J. Phys. Soc. Japan. 1959. V.14. No 6. P.1408-1410.

- 75. Панова А.Н., Мустафина Р.Х. Люминесцентные свойства монокристаллов NaI-Tl с кислородсодержащими примесями // ЖПС. - 1967. - Т.6. - № 3. - С. 370-375.
- 76. Панова А.Н, Мустафина Р.Х, Быкова Е.М. Электронные центры окраски в кристаллах NaI(Tl) // Монокристаллы и техника, Харьков, ВНИИ моно-кристаллов. 1973. Вып. 1(8). С. 33-42.
- 77. Панова А.Н., Мустафина Р.Х. Исследование влияния концентрации активатора на оптические и сцинтилляционные свойства кристаллов NaI(Tl) // В сб.: Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1970.
   Вып.1. С. 81-87.
- 78. Панова А.Н., Мустафина Р.Х. О природе центров захвата в кристаллах NaI(Tl) с кислородсодержащими примесями // Монокристаллы и сцинтилляторы. Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1969. - Вып.5, ч.1. - С.239-245. Мустафина Р.Х, Панова А.Н. Образование F-центров различной устойчивости в NaI(Tl) // Там же. - С.245-251.
- 79. Виноград Э.Л., Гуревич Н.Ю, Цирлин Ю.А. Исследование миллисекундных компонент послесвечения кристаллов NaI(Tl) // ЖПС. - 1979. - Т.30. - № 4. - С. 752.
- 80. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров // М.: Наука. - 1966. - 324 с.
- 81. Kaufman R.G., Hadley W.B. // Trans. IEEE Nuc. Sci.- 1968. NS-15. P.158.
- Kaufman R.G., Hadley W.B., Hers H.N. The Scintillation Mechanism in Thallium Doped Alkali Halides // IEEE Trans. Nucl. Science. - 1970. - NS-17, No 3. - P. 82-87.
- 83. Чорний З.П. // Исследование рекомбинационной люминесценции кристаллов щелочных йодидов при возбуждении рентгеновской радиацией // Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук, Иркутск. - 1966. - 10 с.
- 84. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г. Об электронно-дырочной компоненте радиолюминесценции щелочногалоидных сцинтилляторов // Тр. ИФА АН ЭССР. -1966. - № 31. - С. 142-159.
- 85. Кинк Р.А. Роль активаторных дырочных центров в рекомбинационной люминесценции щелочных йодидов // Тр. ИФА АН ЭССР. - 1972. - № 39. -С.162.
- 86. Батуричева З.Б., Гуревич Н.Ю. Исследование влияния центров захвата носителей заряда на инерционность фона спектрометров с кристаллами NaI(Tl) // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1969. - Вып.5. - Ч.1. - С. 257-261.
- 87. Долгополова А.В., Ковалева Е.Н., Кудин А.М., Панова А.Н. Природа низкотемпературных пиков термовысвечивания в кристаллах NaI(Tl) // Монокристаллические материалы. Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1983. - № 11. - С.125-127.
- 88. Смольская Л.П., Панова С.П. и др. ТСЛ и длительное послесвечение кристаллов NaI(Tl) // ЖПС. 1991. Т.56. № 2. С. 259-263.

- 89. Глосковская Н.К., Харамбура С.Б. Влияние примеси кислорода на люминесцентные свойства кристаллов NaI(Tl) // УФЖ. - 1975. - Т.20. - № 8. - С. 1354-1358.
- 90. Батуричева З.Б. Исследование влияния центров захвата носителей заряда на радиолюминесценцию кристаллов NaI-Tl // Автореф. дисс... канд. физ.мат. наук. Харьков. - 1967. - 16 с.
- 91. Мустафина Р.Х., Панова А.Н. Рекомбинационная люминесценция кристаллов NaI(Tl) // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1974. - Т.38. - № 6. - С. 1254-1255.
- 92. Андрющенко А.В. Накопление радиационных дефектов при облучении кристаллов NaI(Tl) // Тез. докл. Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков. 1975. С.108.
- 93. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах // М.: Наука. 1974. 336 с.
- 94. Гуревич Н.Ю., Загарий Л.Б., Виноград Э.Л., Цирлин Ю.А. Влияние соотношения одинарных и сложных активаторных центров свечения на рентгенолюминесценцию преобразователей рентгеновского излучения на основе кристаллов NaI(Tl) // Тез. докл. V Всес. симп. по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизир. излучения. Таллин. 1985. С. 194.
- 95. Fontana M.P, Van Sciver W.I. Energy Transfer and Optical Properties of Tl<sup>+</sup> Centers in NaI(Tl) Crystals // Phys. Rev. - 1968. - V. 168. - No 3. - P. 960-964.
- 96. Herb G.K., Fontana M.P., Van Sciver W.J. Characteristics of the Thallous Dimer Centers in Sodium Iodide // Phys. Rev.- V. 168. No 3. P. 1000-1007.
- 97. Matsui E. Optical Properties of the Thallous Ion Centers in Sodium Iodide Thallium Crystals // J. Phys. Soc. Jap. 1967. V. 22, No 3. P. 819-830.
- 98. Нагли Л. Свечение NaI(Tl) // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. 1966. № 2. С. 50-56.
- 99. Виноград Э.Л., Гуревич Н.Ю, Цирлин Ю.А., Лифиц А.Л. Влияние концентрации активатора на устойчивость собственного разрешения кристаллов NaI(Tl) // Атомная энергия. 1982. Т.52. Вып.4. С. 269-270.
- 100. Шамовский Л.М, Рогожин А.А. Особенности люминесценции неорганических сцинтилляторов // Изв. АН СССР. сер. физ. - 1979. - Т.43. - № 6. - С. 1155-1161.
- 101. Вишневский В.Н., Пидзирайло Н.С. Влияние кислородсодержащих примесей и рентгеновской радиации на величину абсолютного квантового выхода и структуру спектров возбуждения фотолюминесценции кристаллов NaI(Tl) // УФЖ. - 1967. - Т.12. - № 9. - С. 1466-1473.
- 102. Гарбер П.Р., Панова А.Н., Хаам А.А., Ширан Н.В. О центрах свечения монокристаллов КІ и RbI, активированных таллием // Физика щелочногалоидных кристаллов. Труды II Всес. совещания. Рига. - 1962. - С.156-159.
- 103. Harshow I.A., Kremers U.C., Steward E.C., Warburton E.K., Hay I.O. // American Atomic Energy Commission Report. 1952. NGO. 1577.
- 104. Беляев Л.М., Галанин М.Д, Моргенштерн З.Л., Чижикова З.А. Зависимость выхода гамма- и фото- люминесценции кристаллов NaI(Tl) от концентрации таллия // Доклады АН СССР. - 1955. - Т. 105. - № 1. - С. 57-60.

- 105. Беляев Л.М., Панова В.П., Перльштейн В.А. и др. О выращивании методом Киропулоса спектрометрических кристаллов // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1958. - Т. 22. - № 1. - С. 21-22.
- 106. Oura M. Scintillation Response of NaI-Tl // Rev. Phys. Chem. Jap. 1960. -V. 30, No 2. - P. 92-99.
- 107. А.с. 415916 СССР. Способ получения радиационно-прочных сцинтилляторов / Панова А.Н., Мустафина Р.Х., Гуревич Н.Ю. и др. - 1973. - / - Бюл. "Изобретения". - 1993. - № 7.
- Johnson P.D., Williams F.E. The Interpretation of the Dependence of Luminescent Efficiency on Activator Concentration // J. Chem. Phys. - 1950. - V.18, No 11. - P. 1477-1483.
- Murray R.B., Mayer A. Scintillation Response of Activated Inorganic Crystals to Various Charged Particles // Phys. Rev. 1961. V. 122. No 3. P. 815-826.
- 110. Перцев А.К., Писаревский А.Н., Сошин А.Д. Применение ФЭУ в одноэлектронном режиме для измерения абсолютного выхода сцинтиллятора // ЖПС. - 1964. - Т. 1, Вып.2. - С. 175-177.
- Holl I., Lorenz E., Mageras G. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1988.- V. 35.- No 1. - P. 105-109.
- 112. Eby F.S., Jentschke W.K. Fluorescent Response of NaI(Tl) to Nuclear Radiations // Phys. Rev. 1954. V. 96, No 4. P. 911-920.
- 113. Вишневский В.Н., Пидзырайло Н.С. Рекомбинационная люминесценция кристаллов NaI(Tl), возбуждаемая в А- полосе активаторного поглощения // Изв. вузов. Физика. - 1972. - № 7. - С. 158-160.
- 114. Буравлева М.Г., Захарин Я.А., Старцев В.И. О вхождении атомов таллия в решетку йодистого натрия // Кристаллография. 1959. Т. 4, Вып.5. С. 773-774.
- 115. Розенберг Г.Х, Птицын Г.В., Ковалева Л.В. и др. Распад твердого раствора Tl в кристаллах CsI // ФТТ. - 1979. - Т.21. - № 10. - С. 2970-2975.
- 116. Цирлин Ю.А., Мохир Е.П. Влияние микро- и макро- неоднородностей сцинтиллятора на разрешение спектрометра // В сб.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1967. - Вып. 1. - С. 67-71.
- 117. Лыскович А.Б., Гусева Н.К. К вопросу о сложных центрах свечения в кристаллах NaI(Tl) // УФЖ. 1966. Т. 11. № 4. С. 445-446.
- 118. Шамовский Л.М. Кристаллофосфоры на основе аномальных твердых растворов внедрения // Изв. АН СССР, сер. физ. 1974. Т.38. № 6. С. 1250-1253.
- 119. Панова А.Н., Кудин А.М., Эйдельман Л.Г., Виноград Э.Л. Перспективы применения монокристаллов NaI(Tl) в томографии // Материалы VI Всесоюзного симпозиума "Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения", Львов. 1988. С. 141.
- 120. Панова А.Н., Шпилинская Л.Н., Косинов Н.Н. и др. Причины миллисекундного послесвечения сцинтилляционных кристаллов на основе йодидов цезия // Там же. - С. 145.

- 121. Вишневский В.Н., Лыскович А.Б. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1974. Т. 38. № 6. С. 1266-1269.
- 122. Загарий Л.Б., Выдай Ю.Т., Цирлин Ю.А. Исследование концентрационной зависимости светового выхода детекторов на основе NaI(Tl) в области рентгеновского и мягкого гамма-излучения // В сб.: Оптические и сцинтилляционные материалы, Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1982. - № 9. - С. 89-90.
- 123. Загарий Л.Б., Выдай Ю.Т. Исследование нелинейности светового выхода детекторов рентгеновского излучения // Там же. - С. 154-155.
- 124. Цирлин Ю.А. Спектрометрические сцинтилляционные блоки детектирования // В сб.: Физика и химия органических и неорганических материалов, Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1986. - № 16. - С. 8-20.
- 125. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций // М.: Химия. 1970. С. 72.
- 126. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ // М.: Химия. - 1968. -С. 470.
- 127. Термические константы веществ. Под редакцией Глушко В.П. // М.: ВИ-НИТИ. - 1965. - Вып. 1. - С. 145.
- 128. Термические константы веществ. Под редакцией Глушко В.П. // М.: ВИ-НИТИ. - 1981. - Вып. 10. - С. 299.
- 129. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии // Киев: Наукова думка. 1974. С. 46, 388.
- 130. Klee W.E. The IR-spectrum of the iodate ion in the potassium iodide lattice // Spectrochimica Acta. - 1970. - V. 26A, No 5. - P. 1165-1169.
- 131. Кондиленко И.И., Цященко Ю.П., Пасечный В.А. Инфракрасные спектры и локальная симметрия примесного иона IO<sub>3</sub><sup>-</sup> в щелочно-галоидных кристаллах // УФЖ. 1974. Т. 19. № 7. С. 1169-1173.
- Ibers I.A. Structure of NaIO<sub>3</sub> Crystal // Acta Crystallograph. 1956. V. 9. -P. 225.
- 133. Бойко В.В., Кушнеренко И.Я., Ковалева Л.В., Нагорная Л.Л. Структура ИК спектров поглощения кристаллов CsI с примесью кислородсодержащих анионов IO<sub>3</sub><sup>−</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> // ФТТ. - 1987. - Т. 29. - Вып. 1. - С. 104-109.
- 134. Gwin R., Murray R.B. Scintillation process in CsI(Tl). Comparison with activator saturation model. Emission Spectra and the possible role of self-trapped holes // Phys. Rev. - 1963. - V. 131, No 2. - P. 501-507, 508-512.
- 135. Лыскович А.Б., Чорний З.П., Гусева Н.К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1965. Т. 29, № 3. С. 423-424.
- 136. Ребане Л.А. Люминесценция примесной молекулы О<sub>2</sub><sup>-</sup> в щелочно-галоидных кристаллах // Труды ИФА АН ЭССР. - 1968. - № 37. - С. 14-45.
- 137. Смирнов Н.Н., Крайнюков Н.И. Термодинамика процессов термического разложения иодистого натрия кислородсодержащими компонентами воздуха // В сб.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов. - 1969. - Вып. 5, ч.1. - С. 59-68.

- 138. Смирнов М.В., Ткачева О.Ю. Термодинамика реакций кислорода с расплавленными хлоридами натрия, калия и цезия // Расплавы. - 1991. - №3. -С. 66-73.
- 139. Чайковский Э.Ф., Давыденко Н.И, Сухостат В.А, Смирнов Н.Н. и др. Исследование газового состава полостей в кристаллах NaI(Tl) // Методы получения и исследования монокристаллов и сцинтилляторов. Харьков, ВНИИ монокристаллов. - 1980. - № 5. - С. 44-48.
- 140. Пфанн В.Г. Зонная плавка // М.: Мир. 1970. 368 с.
- 141. Добровинская Е.Р., Мохир Е.П., Эйдельман Л.Г. Исследование факторов, влияющих на энергетическое разрешение сцинтилляционных счетчиков с кристаллом NaI(Tl) // УФЖ. - 1961. - Т. 6, № 5. - С. 608-613.
- 142. Алукер Н.Л., Эцин С.С. Сопоставление энергетических выходов собственной и активаторной радиолюминесценции сцинтилляционных кристаллов // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Материалы VI Всесоюз. симпозиума. Львов. – 1989. - С. 112.
- 143. Абдрахманов М.С. Быстрая люминесценция ионных кристаллов при возбуждении импульсом электронов // Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Саласпилс. 1991. 16 с.
- 144. Лахоцкий Т.В., Кушнир О.Б. Исследование процесса запасания светосуммы в кристаллах NaI(Tl) при оптическом возбуждении в области активаторных полос поглощения // УФЖ. - 1971. - Т. 16, № 7. - С. 1209-1211.
- 145. Бобкова И.Б. Запасание энергии в KI(Tl) при возбуждении в А- полосе // Опт. и Спектр. 1987. Т. 62. Вып.2. С. 79-84.
- 146. Чернов А.А., Темкин Д.Е., Мельникова А.М. Теория захвата включений при росте кристаллов из расплава // Кристаллография. - 1976. - Т. 21. - Вып. 4. - С. 652-660.
- 147. Дзюба А.С., Солунский И.В. Коагуляция газовых пузырьков на фронте кристаллизации расплава // Проблемы получения и исследования монокристаллов. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1988. № 21. С. 43-48.
- 148. Ильясов Н.Н., Щемелева Г.Г., Бергман А.Г. Термический анализ системы NaI-Tll // Ж. неорг. хим. 1961. Т. 4. С. 669.
- 149. Исаенко В.А., Киргинцев А.Н., Смирнов Н.Н. Равновесные коэффициенты распределения ТІІ при направленной кристаллизации NaI // Изв. сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук. - 1977. - № 4. - Вып. 2. - С. 146-147.
- 150. Виноград Э.Л., Цирлин Ю.А., Гуревич Н.Ю. Влияние температуры на собственное энергетическое разрешение кристаллов NaI(Tl) // ПТЭ. 1980. № 3. С. 67-70.
- 151. Sabharval S.C., Ghash B. High Temperature Performance Characteristics of NaI(Tl) Detectors // Nucl. Inst. Meth. 1982. V. 195, No 3. C. 613-616.
- 152. Бельский А.Н, Васильев А.Н., Гектин А.В. и др. О природе быстрой ультрафиолетовой люминесценции кристаллов CsI // Препринт Института монокристаллов АН Украины, Харьков. - 1990. - ИМК-90-26. - 16 с.
- 153. Хейнман Г.Д. К вопросу о распределении активатора в NaI(Tl)-фосфоре // Кристаллография. - 1960. - Т. 5. - Вып. 6. - С. 960-961.

- 154. Реми Г. Курс неорганической химии. В 2-х частях // М.: Мир. 1974. Т.1. - С. 511.
- 155. Goldshmidt V.M. Uber die Gottinger Isimorphic // Besprechund Chemie. 1944. Bd. 57. № 1. S. 59-61.
- 156. Урусов В.С. Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах // М.: Наука. 1971. С. 62.
- 157. Урусов В.С., Кравчук И.Ф. Расчет коэффициентов распределения изовалентных примесей при кристаллизации ионных расплавов // В сб.: Массовая кристаллизация. М: Наука. - 1975. - № 1. - С. 71-81.
- 158. Kravchuk I.F., Urusov V.S. Theoretical calculation of partition coefficient of isovalent impurities // Kristall und Technic. 1978. V. 13. № 10. P. 1195-1202.
- 159. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия // М: Наука. 1979. 298 с.
- 160. Ziet M., Wilcox, Dexter M. Fractional solidification // Inc. 1967. № 4. 714 p.
- Burton J.A., Prim R.C., Slicher W.P. The distribution of solute in crystal growth from the melt. I. Theoretical // J. Chem. Phys. - 1953. - V. 21. - No 11. -P. 1987-1991.
- 162. Киргинцев А.Н., Аввакумов Е.Г. О концентрационной зависимости коэффициента распределения // ФТТ. - 1964. - Т. 6. - № 5. - С. 1547-1548.
- 163. Сиверстен Д.М., Никольсон М.Е. Структура и свойства твердых растворов // М: Наука. - 1964. – 239 с.
- 164. Кривоглаз М.А. Дефекты в твердых растворах, стабилизирующиеся при понижении температуры // ФТТ. 1970. Т. 12, № 8. С. 2445-2451.
- 165. Hartmann H. Uber Enststehung und Eigenschaften von Absorbtionsmischkristallen // Zeits. Chem. - 1964. - Bd. 4, No 6. - S. 216-226.
- 166. Шведова В.П. Радиохимия и химия ядерных процессов // Л.: Изд. хим. Литературы. 1960. С. 73.
- 167. Харди Ф.К., Хилл Т. Дж. Процесс выделения // Успехи физики металлов, М: Наука. - 1958. - Ч.П. - С. 285-329.
- 168. Кан Р. Физическое металловедение // М: Мир. 1968. Вып. 2. 219 с.
- 169. Хачатурян А.Г. Теория пространственно периодических распределений фаз при распаде твердых растворов // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 1. С. 175-190.
- 170. Hartmanova M., Vlasek G. Role of dislocations in the Ageing of NaCl:SrCl // J. Physique. 1976. V. 37, No 7. P. 601-603.
- 171. Андреев Г.А., Климов В.А. Зародышеобразование в деформированных кристаллах KCl с примесью // ФТТ. 1975. Т. 17. № 11. С. 2783-2785.
- 172. Under B., Perlman M. Activation energies of impurity-vacancy dipoles in alkali halides // Phys. Rev. B. Solid State. - 1974. - V. 10, No 7. - P. 3692-3696.
- 173. Symmons M.F., Basset G.A. The early stages of aggregation of Mn<sup>2+</sup> in NaCl // Brit. J. Appl. Phys. 1966. V. 17, No 2. P. 607-613.
- 174. Jacaman H.J, Basset G.A. Gold decoration of precipitates in doped alkali halide surface // J. Appl. Phys. - 1976. - V. 47, No 6. - P. 2313-2315.

- 175. Бураго В.А., Звинчук Р.А. Сосуществование метастабильных фаз при низкотемпературном распаде твердых растворов NaCl:CaCl<sub>2</sub> // Кристалло-графия. 1970. Т. 15, № 5. С. 979-984.
- 176. Murti Y.V., Usha V. Theoretical study of monovalent impurities and impurity pairs in alkali crystals // Cryst. Lat. Def. 1977. V. 7, No 1. P. 31-37.
- 177. Vegard L., Dale H. Untersuchungen uber Mischkristalle und Legierungen // Kristallogr. - 1928. - B.67. - S. 148-162.
- 178. Zen E-an. Validity of "Vegard's Law" // Am. Mineral. 1956. V. 41. P. 523-524.
- 179. Урусов В.С. Геометрическая модель отклонений от правила Вегарда // Ж. структ. хим. 1992. Т. 33. С. 80-92.
- Костикова Г.П., Костиков Ю.П. Применение правила Вегарда при описании твердых растворов // Неорганические материалы. - 1993. - Т. 29.- № 8. - С. 1136-1138.
- 181. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах // Л.: Изд-во ЛГУ. 1964. 238 с.
- 182. Basset G.A. New technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic crystal surface // Phyl. Mag. 1958. V. 3, No 5. P. 1042-1054.
- 183. Кононенко В.Г. Механизмы и кинетика релаксации локализованных напряжений в кристаллах // Дисс... докт. физ.-мат. наук. Харьков. 1982.
- 184. Иванов Н.П., Кисиль И.И, Любинский В.Р., Смирнов Н.Н. Исследование тепловых полей при выращивании кристаллов NaI(Tl) // Тез. докл. 7-й Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1975. С. 77.
- 185. Розенберг Г.Х., Чайковский Э.Ф. О зависимости выхода люминесценции кристаллов CsI(Tl) и CsI(Na) от концентрации активатора // В сб.: Монокристаллы и сцинтилляторы, их получение и свойства. Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1979. - Вып. 3. - С. 151-154.
- 186. Ткаченко В.Ф., Ром М.А., Бабиченко А.А, Кузнецов В.П. Трех кристальный рентгеновский дифрактометр для исследования монокристаллических материалов // ПТЭ. – 1992, № 2. - С. 277-278.
- 187. Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в ЩГК // Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. -1992. - 159 с.
- 188. Старжинский Н.Г. Термостимулированные процессы в кристаллах йодидов щелочных металлов // Авт. дис... канд. физ.-мат. наук, Черновцы. - 1986. - 17 с.
- 189. Выдай Ю.Т., Загарий Л.Б., Цирлин Ю.А. Стабильность спектрометрических характеристик детекторов слабопроникающих ионизирующих излучений // ПТЭ. - 1990. - № 2. - С. 74-76.
- 190. Панова А.Н, Кудин А.М., Долгополова А.В. Термическая стабильность электронных и дырочных активаторных центров окраски в кристаллах NaI(Tl) // Оптика и Спектроскопия 1987. Т. 63, Вып. 2. С. 444 445.

- 191. Кудин А.М., Панова А.Н., Удовиченко Л.В. Влияние содержания активатора на изменение радиолюминесценции и сцинтилляционных параметров кристаллов NaI(Tl) // В сб.: Сцинтилляционные материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1987. № 20. С. 30-35.
- 192. Пшисуха А.М., Долгополова А.В., Кудин А.М. Природа примесных центров в кристаллах йодистого натрия, активированных марганцем // В сб.: Рост и свойства кристаллов. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1980. №6. С. 28-31.
- 193. А. с. 1402108 СССР. Способ определения годности сцинтилляционного материала / Долгополова А.В., Кудин А.М., Панова А.Н. / Заявл. 1988, Опубл. 1993. Бюл. «Изобретения». № 10.
- 194. А. с. 1429601 СССР. Способ получения сцинтилляционного материала / Кудин А.М., Панова А.Н., Моргацкий Е.К., Угланова В.В. / Заявл. 1988, Опубл. 1993. Бюл. «Изобретения». № 9.
- 195. Кудин А.М., Долгополова А.В., Угланова В.В. Роль активаторных центров окраски в изменении сцинтилляционных параметров детекторов на основе кристаллов NaI(Tl) // Тез. докладов Всесоюзн. конференции по сцинтилляторам, Харьков. 1986. С. 7.
- 196. Заславский Б.Г., Кудин А.М., Панова А.Н., Проценко В.Г. Однородность распределения активаторных центров в крупногабаритных кристаллах NaI(Tl) // Тез. докл. VIII Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ: Горький. - 1988. - С. 170-171.
- 197. Кудин А.М. Активаторные центры захвата носителей заряда в кристаллах NaI(Tl) // Монокристаллические материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов. - 1986. - № 17. - С. 153.
- 198. 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.
- 199. 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. докладов VI Всесоюзн. симпозиума: Львов. 1989. С.141.
- 200. Кудин А.М., Сулыга В.А., Панова А.Н., Угланова В.В. Особенности кристаллов NaI(Tl), выращенных в атмосфере кислорода // Тез. докл. Всесоюзн. конф. по сцинтилляторам. Харьков. 1986. С. 39.
- 201. Kudin A.M., Panova A.N. Stimulation and Suppression of Colour Centers Formation in NaI(Tl) Crystal // Materials Research Society Symposium, San Francisco. - 1994. - P. 96.
- 202. 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.