

PACS: 78.55.-m

УДК 547.722.3:[539.1.074.3:546.33'15'683+546.36'15'33]

Процессы гидратации в приповерхностных слоях сцинтилляторов NaI(Tl) и CsI(Na)

В.Ю. Гресь¹, А.М. Кудин²

1 – УкрДАЗТ, 2 - Институт монокристаллов НАН Украины

Досліджено процеси гідратації і дегідратації поверхні сцинтиляторів NaI(Tl) і CsI(Na), які призводять до утворення так званого «мертвого» шару (МШ). Показано, що динаміка формування і структура МШ в кристалах NaI(Tl) і CsI(Na) різна. У NaI(Tl) формування МШ є результатом виключно адсорбції води поверхнею кристалів. Для NaI(Tl) можливе існування двох типів МШ: перший пов'язаний з руйнуванням активаторних центрів світіння, другий - з дифузійним виходом носіїв заряду на поверхню. В CsI(Na) процес утворення МШ - двостадійний. На першій стадії відбувається розпад пересиченого твердого розчину вакансій, на другий - розпад твердого розчину активатора.

Ключові слова: сцинтилятори, кристали NaI(Tl) і CsI(Na), мертвий шар, твердий розчин вакансій, твердий розчин активатора.

Исследованы процессы гидратации и дегидратации поверхности сцинтилляторов NaI(Tl) и CsI(Na), которые приводят к образованию так называемого «мертвого» слоя (МС). Показано, что динамика формирования и структура МС в кристаллах NaI(Tl) и CsI(Na) различна. В NaI(Tl) образование МС является результатом исключительно адсорбции воды поверхностью кристаллов. Для NaI(Tl) возможно существование двух типов МС: первый связан с разрушением активаторных центров свечения, второй - с диффузионным выходом носителей заряда на поверхность. В CsI(Na) процесс образования МС - двухстадийный. На первой стадии происходит распад пересыщенного твердого раствора вакансий, на второй - распад твердого раствора активатора.

Ключевые слова: сцинтилляторы, кристаллы NaI(Tl) и CsI(Na), «мертвый» слой, твердый раствор вакансий, твердый раствор активатора.

The surface processes of hydration and dehydration of the surface of the scintillators NaI(Tl) and CsI(Na), which lead to the formation of so-called «dead» layer (DL) were investigated. It is shown that the dynamics of formation and structure of DL in NaI(Tl) and CsI(Na) crystals is different. The formation of DL in NaI(Tl) is the result of water adsorption by the crystals surface.

For NaI(Tl) there may be two types of DL: the first is associated with the destruction of an activator luminescence centers, second - diffusion output of the charge carriers to the surface. The process of DL formation in CsI(Na) is prolonged and consists of two stages. The decomposition of supersaturation solid solution of vacancies proceeds at the first stage and the decomposition of activator solid solution – at the second.

Keywords: scintillators, NaI(Tl) and CsI(Na) crystals, «dead» layer, solid solution of vacancies, activator solid solution.

Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій

Известно, что возле свободной поверхности гигроскопичных сцинтилляторов NaI(Tl), CsI(Na) и малогигроскопичного CsI(Tl), после кратковременного контакта с влагой образуется так называемый «мертвый» слой (МС) – слой глубиной до 20 мкм с пониженной сцинтилляционной эффективностью η [1]. Существующие точки зрения [1, 2] объясняют его образование постепенным разрушением активаторных центров свечения (иногда их «отравлением» кислородсодержащими примесями). При этом подразумевается, что центрами свечения являются ионы Tl^+ в NaI и Na^+ (околоактиваторный экситон) в

CsI. Известны способы предотвращения образования этого слоя, однако рассматривавшиеся механизмы его образования противоречивы [1,3].

Цель статьи

Целью данной работы было изучение процессов, приводящих к образованию МС в кристаллах NaI(Tl) и CsI(Na).

Методика эксперимента

Исследовались кристаллы NaI(Tl) с различной концентрацией Tl: 5×10^{-2} , 1×10^{-1} масс.%; кристаллы CsI(Na) с концентрацией Na: 7×10^{-4} , 2.5×10^{-3} масс.% и неактивированные кристаллы CsI, NaI. Процесс

образования МС в кристаллах NaI(Tl) изучался в ходе гидратации и дегидратации поверхности. Состав образующихся фаз анализировался методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом на электронном микроскопе JSM-820 с системой энергодисперсионного микроанализа Link AN 101853. Сцинтилляционные свойства кристаллов CsI(Na) – световой выход L и энергетическое разрешение R – исследовались при возбуждении сцинтилляций рентгеновским и мягким γ -излучением радионуклидов Fe-55 ($E=5.9$ кэВ), Am-241 ($E = 17$ кэВ и 60 кэВ).

Результаты досліджень та їх обґрунтування

Исследования показали, что в кристаллах NaI(Tl) МС образуется только в результате адсорбции воды поверхностью кристаллов. Следует различать два типа таких слоёв. Первый формируется вследствие разрушения активаторных центров

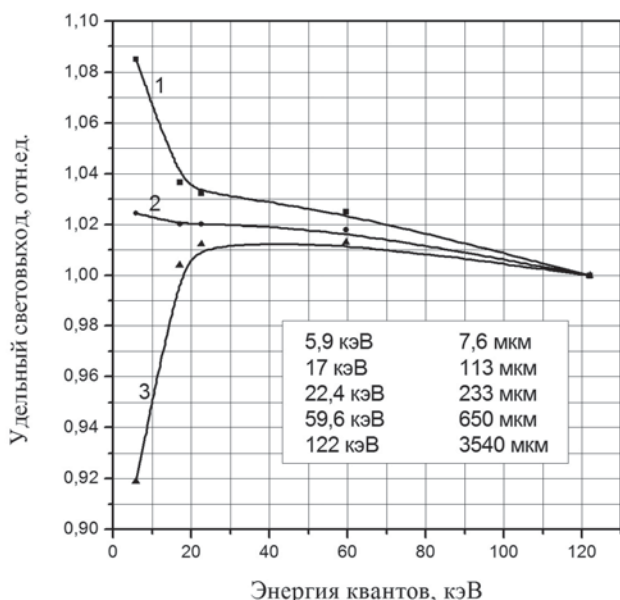


Рис.1. Структура дегидратированной поверхности (а, б). Изображение получено на электронном микроскопе в режиме характеристического рентгеновского излучения от атомов Na (а) и Tl (б). Спектры характеристического рентгеновского излучения (в, г): для основного вещества (в) и второй фазы (г).

свечения [1]. В результате изучения процессов гидратации и дегидратации поверхности нами было установлено следующее. В процессе гидратации на поверхности кристалла образуется растворённый водой слой, толщина которого растёт со временем. При дегидратации испарение воды приводит к пересыщению раствора, образовавшегося на поверхности, и кристаллизации растворённых веществ. Результат процесса дегидратации – образование на поверхности кристалла рыхлого поликристаллического слоя NaI с вкраплениями фазы TlII диаметром до

1 мкм (рис. 1).

Энергия падающего излучения, особенно мягкого рентгеновского, частично теряется в экранирующем слое и вызывает свечение в области 310 нм, характерное для неактивированных кристаллов NaI. Активаторное свечение 410 нм возбуждается в монокристалле и в значительной мере ослаблено пропорционально степени гидратации и глубине образовавшегося экранирующего слоя.

Второй тип МС образуется при наличии малых количеств влаги на поверхности, чаще всего в результате водной обработки поверхности (шлифовки, полировки). Его объяснение может быть связано с эффектами, наблюдавшимися в [3] при возникновении МС в результате радиационно-стимулированных процессов на поверхности кристаллов KI. При облучении кристаллов образующееся поле объёмного заряда способствует выходу электронов на поверхность с глубин порядка 10 мкм (что приблизительно соответствует толщине МС). Отток зарядов из глубины к поверхности приводит к взаимодействию молекул воды, адсорбированной на поверхности, с компонентами электронно-дырочных пар, в результате чего молекулы воды разрушаются на радикалы H^+ и OH^- : $H_2O + e^- = H^+ + OH^-$. Образовавшиеся OH^- группы могут играть роль ловушек электронов, захват на которых препятствует излучательной рекомбинации электронов на центрах свечения, что проявляется в ухудшении сцинтилляционных свойств кристалла.

В кристаллах CsI (Na) образование МС не связано непосредственно с адсорбцией воды поверхностью. На рис. 2 показана зависимость удельного световыхода L/E от энергии падающего излучения (от глубины исследуемого слоя) на разных стадиях контакта с влагой. Видно, что процесс формирования МС разбивается на два этапа.

На первом происходит релаксация точечных структурных дефектов (бывакансий), возникших в структурно нарушенном после механической обработки приповерхностном слое. Бывакансии являются дополнительными центрами свечения [4], которые обуславливают повышенное по сравнению с объёмом значение L/E приповерхностного слоя (рис. 2, кривая 1). В ходе первого этапа они коагулируют в вакансионные кластеры или выходят на свободную поверхность. Скоростью этих процессов определяется длительность первого этапа - 12-14 дней. Отметим, что при возбуждении радионуклидом Am-241 ($E = 17$ кэВ и 60 кэВ, глубины 90% ослабления излучения которого равны 113 мкм и 650 мкм, соответственно) значение L/E остаётся практически неизменным.

Второй этап образования МС связан с гетерогенным распадом твердого раствора активатора и является результатом первого. В роли очагов распада

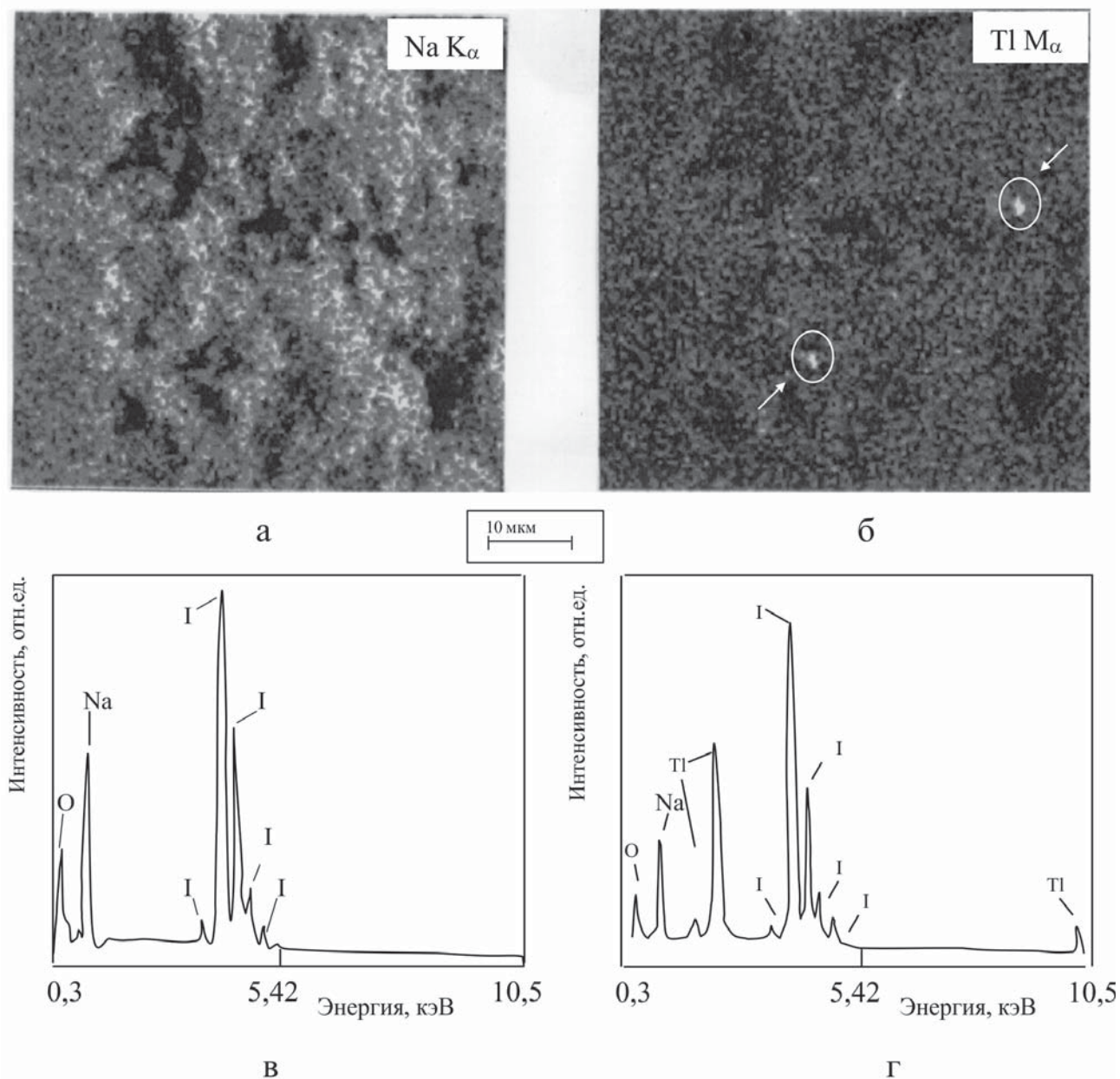


Рис. 2. Изменение удельного световыхода кристалла CsI(Na) при возбуждении γ -квантами в зависимости от времени старения на воздухе после полировки: 1 – свежеполированная поверхность; 2 – через 19; 3 – через 22 суток. На вставке указана толщина слоя 90-% ослабления γ -излучения в веществе для соответствующих энергий.

могут выступать кластеры вакансий [5]. Условием, способствующим распаду, является большая степень неизоморфности ионов Na^+ в решётке CsI. Если содержание натрия велико, происходит выпадение фазы NaI в решетке CsI [5]. В результате распада средняя концентрация Na^+ заметно уменьшается, что приводит к дальнейшему снижению L/E (рис. 2, кривые 2, 3). Вблизи свободной поверхности, на глубине меньшей, чем среднее расстояние между кластерами, доминирующим процессом на втором этапе будет выход активатора за пределы кристалла. После образования фазы NaI на поверхности CsI(Na) наблюдаются эффекты, аналогичные рассмотренным в

NaI(Tl).

Висновки

Итак, исследования показали, что природа мёртвого слоя в гигроскопичных кристаллах NaI(Tl) и CsI(Na) различна. В NaI(Tl) образование МС является результатом исключительно адсорбции воды поверхностью кристаллов. Для NaI(Tl) возможно существование двух типов МС: первый связан с разрушением активаторных центров свечения, второй - с диффузионным выходом носителей заряда на поверхность. В CsI(Na) процесс образования МС - двухстадийный. На первой стадии происходит распад

пересыщенного твердого раствора вакансий, на второй
- распад твердого раствора активатора.

1. Аверкиев В.В., Ляпидевский В.К., Прорвич В.А. Особенности применения неорганических сцинтилляционных детекторов для рентгеновской диагностики плазмы. ПТЭ. - 1982. - №3. - с. 152-154.
2. Сотников В.Т., Старжинский Н.Г. Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия гидратированных кристаллов иодида натрия. УФЖ.-1984. - т.29. - №2. - с. 235-240.
3. Александров А.Б., Алукер Э.Д., Васильев И.А. Введение в радиационную физикохимию поверхности ЩГК. Рига «Зинатне», 1989.-241 с.
4. С.W.Bates, J.Schneider et.al. Strain-induced Room Temperature Photoluminescence in CsI and CsI(Na). - Sol. St. Comm., 1976, v. 18, p. 101-103.
5. Розенберг Г.Х. Исследование низкотемпературного распада твердых растворов на основе ЩГК методом вакуумного декорирования. Автореферат дисс. канд. физ.-мат.наук, ВНИИМ. - Харьков, 1980. - 21 с.