

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

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 березня 1996 року о 16-00 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 Інституту монокристалів НАН України

Автореферат розісланий 14 лютого 1996 року

Вчений секретар спеціалізованої

ради, кандидат технічних наук



Л.В. Атрощенко

## 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 у якості ефективних сцинтиляторів. Кристали йодиду натрію, активованого талієм, є найбільш ефективним сцинтиляційним матеріалом. Однак, незважаючи на успішне використання кристалів NaI(Tl) протягом багатьох років для детектування різних видів іонізуючого випромінювання, їх реальна структура, яка визначає сцинтиляційні параметри цих кристалів, вивчена недостатньо.

Активатор може бути представлений у ґратці реальних кристалів іонами  $Tl^+$ , їх агрегатами –  $(Tl^+)_2$  та  $(Tl^+)_n$ , а також комплексами з іншими домішковими дефектами і у вигляді скупчень. Суперечність літературних даних відносно природи активаторних дефектів, відповідальних за сцинтиляції, 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 сцинтиляції. Відомо, що власне енергетичне розділення ( $R$ ) детекторів при однаковому  $L$  може змінюватися у широких межах. Таке погіршення  $R$  в літературі пояснюється наявністю у кристалі несцинтилюючих 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 TlI 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 сцинтилятора по вказаним параметрам досягається шляхом вирощування кристалів з додатком кисневмісних 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 TlI 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 мікро неоднорідного розподілу активатора.

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

На захист виносяться:

- результати по розчинності TlI в NaI розпаду твердого розчину та виконання правила Вегарда для системи NaI-TlI.
- головна роль  $Tl^+$ -центрів в рекомбінаційних процесах сцинтиляцій кристалів NaI(Tl), незалежно від вмісту активатора, густини збудження та температури;
- природа активаторних центрів забарвлення, відповідальних за післясвічення різної тривалості та результати по зниженню рівня мілісекундного післясвічення 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 використані при розробці експрес-методів визначення придатності кристалів для виготовлення детекторів різного призначення.

Апробація роботи. Результати роботи доповідалися на V (Таллінн, 1985 р.) та VI (Львів, 1989 р.) Всесоюзних симпозіумах «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 вчених 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 гасіння 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. Розглянуто 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  $L(C)$  (для енергії 662 кеВ) 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 ( $\ell$ ), приводить до погіршення значень  $L$  та  $R$ . В цьому випадку

$$L = pL_{max}; \quad R^2 = 5.56 \frac{1-p}{mp} \quad (1)$$

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  $q = \ell/m$  [3]. Природа цих неоднорідностей не розглянута. Дані відносно розчинності ТІ в NaI недостатні, з цієї причини не можна відкидати ймовірність виділення активатора в фазу ТІ. Зроблено висновок про ненадійність літературних даних щодо вкладу в сцинтиляційних процес основних та додаткових – парних  $(\text{TI}^+)_2$  і більш складних активаторних центрів  $(\text{TI}^+)_n$  (СЦ) свічення. Це пов'язано з відсутністю даних про зміну їх кількості з ростом загального вмісту ТІ в кристалі.

Вплив кисневмісних 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 NaI(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 використовувалась сіль NaI та активатор ТІ кваліфікації «ОСЧ». Кисень вводився у вигляді домішки  $\text{NaIO}_3$ , 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 оптимальною концентрацією активатора та різною кількістю кисню; кристали з постійною кількістю кисню, але із змінним вмістом активатора. Засипка ТІІ варіювалася від  $10^{-3}$  до 2,5 ваг. %, кількість домішки NaIO<sub>3</sub>, 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 пластинчатої форми – вимірюванню виходу та спектрального складу РЛ (монохроматор МДР-23, ФЕП-100, контейнер з кварцовим вікном, відбивач – тефлон, Am-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 % ТІІ.

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 – 470К (0,04 К/с) після збудження гамма-випромінюванням ізотопу <sup>137</sup>Cs (662 кеВ; 5 Ки) або <sup>241</sup>Am (60 кеВ). Спектральний склад ТСЛ реєструвався за допомогою світлосильного монохроматора МДР-2 та ФЕП-100. У спектри внесені необхідні поправки на чутливість обладнання.

Для визначення розчинності ТІІ 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 свічення в сцинтиляційний процес вимірювалася тривалість згасання фотосцинтиляцій при збудженні в смугах поглинання відповідних центрів (Al-іскра, 50 нс, монохроматор МДР-23).

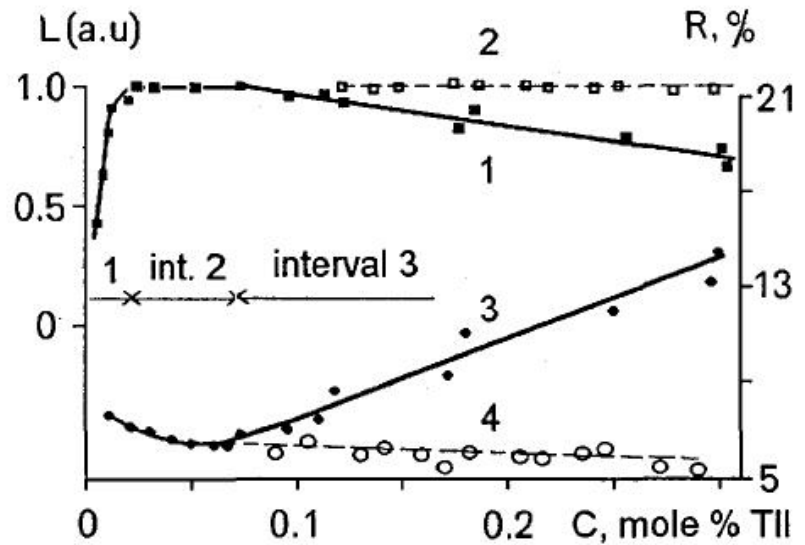
Третій розділ присвячений дослідженню розчинності йодиду талію у системі NaI-Tl. Коротко викладені термодинамічні основи змішування двокомпонентних систем, розглянуто механізми розпаду твердих розчинів та експериментальні методи вивчення розчинності домішки. Вивчено розподіл активатора уздовж злитку, показано, що із збільшенням вмісту Tl 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 % Tl. Дослідження залежності зміни параметра ґратки  $\Delta d/d$  від  $C$  показало, що для системи NaI – Tl виконується правило Вегарда до 0,79% Tl, тобто експериментально визначена розчинність навіть

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

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

Таким чином, кристали  $\text{NaI}(\text{Tl})$  у дослідженому діапазоні  $C$  є твердий розчин заміщення. Із збільшенням вмісту активатора в кристалах, вирощених у

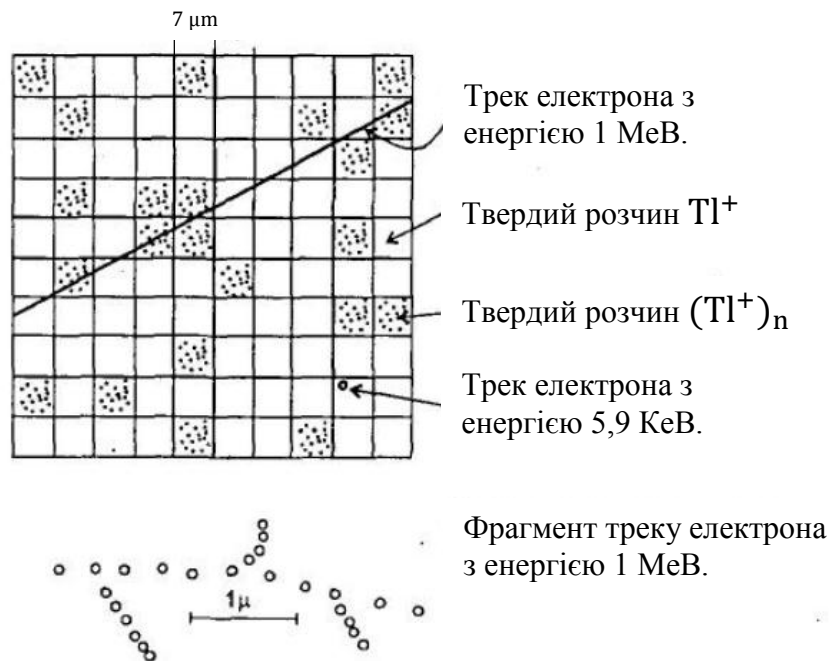


Мал. 1. Концентраційні залежності світлового виходу (1, 2) та енергетичного розділення (3, 4) кристалів NaI(Tl), вирощених у вакуумній (1, 3) та кисневій (2, 4) атмосферах.



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

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



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

Розклад неелементарного піка в області 240К, методом часткового прогріву показав, що він складається з двох максимумів ТСЛ 236 та 251К, які перекриваються. Пересадження електронів F-підсвічуванням (гамма-збудження при 273К, охолодження до 77К, опромінювання світлом 633 нм) показало, що пік 251К, як і 103К, електронний, а пік 236К – дірковий, причому його максимум зміщується з ростом  $C$  до 241К. Характер концентраційних залежностей інтенсивності ТСЛ в активаторних піках різний: лінійний для піків 103 і 236К та квадратичний для піків 251 і 335К. Спектральний склад ТСЛ піка  $Tl^0$  відповідає свіченню  $Tl^+$ -центрів, а в піках 251 та 300К (F-центри) - свіченню  $(Tl^+)_2$ -центрів. У спектральному складі ТСЛ піка 236К у випадку

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

У мілісекундному ПС кристалів ( $C \sim 4 \cdot 10^{-3} \% Tl$ ) при кімнатній температурі реєструється лише один компонент загасання з  $\tau_1 \sim 43$  мс. Збільшення  $C$  до  $4 \cdot 10^{-2} \% Tl$  приводить до появи ще одного компонента з часом  $\tau_2 \sim 900$  мс. Інтенсивність компонента  $\tau_1$  лінійно залежить від  $C$ , а інтенсивність  $\tau_2$  – надлінійно. У відповідності з даними ТСЛ про зростання термічної стабільності діркових центрів  $Tl^{++}$  значення  $\tau_1$  зростають до 250 мс з ростом  $C$  до  $7 \cdot 10^{-2} \% Tl$ . 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 призводить 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 зі складними дірковими центрами можлива лише в спеціально створених умовах (після пересадження F-електронів).

Особливої уваги заслуговує той факт, що інтенсивність піка  $Tl^0$ -центрів лінійно зростає з ростом  $C$  до  $7,1 \cdot 10^{-2} \% Tl$ . Це вказує, що до таких же значень  $C$  зростає 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 662кеВ, максимальне значення  $L$  досягається при  $C = 2,2 \cdot 10^{-2} \% Tl$  (мал.1, інтервал 1) і залишається постійним до  $C = 7,1 \cdot 10^{-2} \% Tl$  (інтервал 2). Вище цього значення  $C$  спостерігається концентраційне гасіння  $L$  (інтервал 3). Залежність  $R(C)$  (мал. 1) вказує зниження  $R$  із збільшенням  $C$  – мінімальні значення розділення досягаються вт кінці інтервалу 2 – та різке його зростання в інтервалі 3.

Значення  $L$  детекторів м'якого (5,9 кеВ) рентгенівського випромінювання (коли густина іонізації вища) максимальне при  $C = 7,3 \cdot 10^{-2} \% Tl$  [2] та, за

нашими 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 кеВ). З подальшим зростанням густини іонізації (альфа-частинки) 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  $\text{Tl}^+$ -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  $\text{Tl}^+$ -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 кеВ) знаходяться у протиріччі як з розрахованою кривою [5] (утворення  $(\text{Tl}^+)_2$  при статистично однорідному розподілі  $\text{Tl}^+$ ), так і при збільшенні числа  $\text{Tl}^+$ -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 за даними [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. розділ 3).

Час згасання свічення  $\text{Tl}^+$  (415 нм),  $(\text{Tl}^+)_2$  (425 нм) і  $(\text{Tl}^+)_n$  (450 нм) центрів при 295К рівні відповідно 200, 153 та 254 нс і не перевищують тривалість сцинтиляційного імпульсу. Спектр РЛ та свічення при збудженні в А-смугі  $\text{Tl}^+$ -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 кеВ). Це вказує на зв'язок обох смуг з  $\text{Tl}^+$ -центрами (смуги 330 і 415 нм віднесені, відповідно, до свічення іонів  $\text{Tl}^+$  та локалізованих біля них екситонів) і підтверджує головну роль цих центрів в сцинтиляційному процесі. Показано, що внесок  $(\text{Tl}^+)_2$ -центрів в сцинтиляції мінімальний (їх кількість, у крайньому випадку, на два порядки менша  $\text{Tl}^+$ -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  $(\text{Tl}^+)_2$ -центрами (315 нм) свічення 330 нм (7 нс)  $\text{Tl}^+$ -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  $Tl^0$ -піка (див. розділ 4), свідчить про те, що СЦ розміщені в локальних ділянках об'єму кристала, 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  $C \sim 7 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$ .

Різке збільшення  $R$  в області гасіння  $L$  пов'язане не тільки із зниженням  $L$ . Замість збільшення на 8 % при  $C = 3 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$  (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), за даними  $L$  і  $R$ , можна оцінити загальне число та розмір неоднорідностей у треку електрона з енергією 662 кеВ, пробіг якого  $\ell = 0,67 \text{ мм}$  в NaI. Показано, що при  $C = 3 \cdot 10^{-1} \% \text{ ТП}$  число мікронеоднорідностей  $m \sim 85$ , а середній розмір  $q \sim 7 \text{ мкм}$  корелює з розміром неоднорідностей на декорованих поверхнях відколу (див. розділ 3). Для електрону з енергією 5,9 кеВ ( $\ell < 0,1 \text{ мкм}$ ) такі неоднорідності є макроскопічними, наявність яких у кристалі призводить до зниження ефективності реєстрації (пікової) частинок та погіршення параметра пік/долина. Зроблено висновок, що причиною виникнення активаторних неоднорідностей може бути спінодальний розпад твердого розчину, 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  $NaIO_3$  та вміщують іони  $IO_3^-$ , не мають тривалого (хвилини і більш) ПС через відсутність стабільних F-центрів (313K), які виникають з  $OH^-$  іонів при U-F перетворенні, і практично не мають СЦ. Інтенсивність усіх активаторних піків ТСЛ в них суттєво знижена. Дослідження, результати яких приведено в даному розділі, є продовженням цих робіт і присвячені вивченню впливу кисню (який виділяється при розкладанні  $NaIO_3$ ) 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 ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ) з парами води та вуглекислим газом.

З розгляду хімічних реакцій витікає, що найбільш ймовірними продуктами окислення NaI є  $Na_2O_2$ ,  $NaO_2$  і  $NaIO_3$ . Надлишок кисню та йод, який

виділяється при окисленні розплаву, переводить NaOH та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в окисли натрію або відновлює їх до NaI. Ступінь ізоморфності іонів  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  та  $\text{IO}_3^-$  до ґратки досить висока для входження їх в 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  $\text{IO}_3^-$ -іонів. При цьому у фото- та РЛ свічення СЦ практично відсутнє.

Досліджені властивості кристали суттєво залежать від кількості уведеного у розплав кисню. Для кристалів NaI(Tl) з  $C = (2 - 4) \cdot 10^{-2} \% \text{ Tl}$ , вирощених з нестачею кисню, коли велика ймовірність утворення  $\text{Na}_2\text{O}_2$  та входження в ґратку  $\text{O}_2^{2-}$ -іонів, характерно: відсутність смуг поглинання в ІЧ-області, висока спектрометрична якість та зростання інтенсивності електронних піків ТСЛ 135 та 300К (F), які виникають при наявності в кристалах двовалентних аніонних домішок. Оцінка кількості  $\text{O}_2^{2-}$ -іонів за інтенсивністю піка 135К 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 кристалів NaI(Tl) з надлишком кисню ( $> 5 \cdot 10^{-2} \% \text{ мол } \text{O}_2$ ) приводить до виникнення смуг поглинання  $\text{IO}_3^-$ -іонів (785 та 800  $\text{cm}^{-1}$ ), інтенсивність яких зростає із збільшенням кількості кисню, та зменшенням значень  $\Delta d/d$ . Останнє підтверджує наявність у ґратці іона  $\text{O}_2^-$ , розмір якого (1,6 Å) менше ніж  $\text{I}^-$  (2,2 Å) та  $\text{IO}_3^-$  (2,4 Å)-іонів. В ТСЛ кристалів інтенсивність піків 135 та 300 К пригнічена, а пік 313К відсутній. Величина активаторних піків також знижується, але зростання числа  $\text{Tl}^0$  та  $\text{Tl}^{++}$  не припиняється з ростом з  $C$  до  $3 \cdot 10^{-1} \% \text{ Tl}$ . В ТСЛ кристалів з концентрацією  $C = 2 \cdot 10^{-2} \% \text{ Tl}$ , які крім талію вміщують також більш ніж  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ мол } \% \text{ IO}_3$ , пік 251К ( $\text{Tl}_2^+$ ) не виявляється, а інтенсивність 236К ( $\text{Tl}^{++}$ ) знижена в кілька разів. У відповідності з даними ТСЛ, ПС при 295К у хвилинному діапазоні відсутнє, а в мілісекундному – знижене до рівня 0,5 %. В ТСЛ, крім того, виникає пік 171К, обумовлений руйнуванням електронного центра забарвлення, утвореного комплексом  $\text{Tl}^+ - \text{O}_2^-$ . Збільшення вмісту  $\text{IO}_3^-$ -іонів приводить до гасіння виходу РЛ та  $L$ , значення яких в міру збільшення концентрації  $\text{IO}_3$  від  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ мол. } \%$  знижуються 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  $\text{IO}_3^-$  та  $\text{O}_2^-$ -іони, свічення яких в досліджуваному діапазоні температур (77-300К) не виявляється. На основі

одержаних даних обґрунтовано та захищено 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. %  $\text{IO}_3$ ) від  $C$  (мал. 1) показало, що  $L$  досягає максимуму при більшому  $C$  ( $4 \cdot 10^{-2}$  % ТІ), порівняно з таким  $\text{NaI}(\text{Tl})$  (див. розд. 5). Концентраційне гасіння  $L$  не спостерігається до  $C \sim 3 \cdot 10^{-1}$  % ТІ. 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.

У заключній частині подано основні результати та висновки роботи:

1. Система  $\text{NaI}$ –ТІ являє собою твердий розчин заміщення, у крайньому випадку, до концентрації 0,79 % ТІ, в якому з можливих видів розпаду реалізується спінодальний.
2. Діркові  $\text{Tl}^{++}$ -центри (основні центри рекомбінації) руйнуються при температурі 236К. Термічна стабільність цих центрів збільшується із зростанням вмісту активатора.
3. Післясвічення кристалів  $\text{NaI}(\text{Tl})$  обумовлено наявністю активаторних центрів забарвлення  $\text{Tl}^{++}$ ,  $\text{Tl}_2^+$  і  $\text{Tl}_2^{3+}$ , які руйнуються при температурах 236-241; 251 та 335, відповідно. Мілісекундне післясвічення пов'язане з руйнуванням  $\text{Tl}^{++}$  та  $\text{Tl}_2^+$ .
4. Для  $\text{Tl}^+$ -центрів в кристалах  $\text{NaI}(\text{Tl})$  характерні дві смуги свічення: 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  $\text{Tl}^+$ -центрам, число яких збільшується з ростом вмісту ТІ до 0,13%. Спостережуваний внесок СЦ в сцинтиляційний процес не є безпосереднім: збудження короткочасного свічення СЦ (450 нм) відбувається на внутрішньоцентровому етапі внаслідок реабсорбції короткохвильової смуги люмінесценції (330 нм)  $\text{Tl}^+$ -центрів.
6. Концентраційне гасіння світлового виходу та погіршення енергетичного розділення кристалів  $\text{NaI}(\text{Tl})$  пояснюється зростанням кількості активаторних неоднорідностей, збагачених  $(\text{Tl}^+)_n$ -центрами, розмір яких складає

кілька мікрометрів. Для короткопробіжних частинок (наприклад, електрони з енергією 5,9 кеВ) ці неоднорідності виявляються макроскопічними, що призводить до зниження ефективності реєстрації випромінювання та погіршенню параметра пік/долина.

7. Причиною утворення мікронеоднорідностей є спінодальний розпад твердого 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 кеВ) не спостерігається із зростанням вмісту ТlI 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 упроваджені 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) // Оптика и Спектроскопия - 1987. - Т. 63, Вып. 2. - С. 444 - 445.
2. Кудин А.М., Панова А.Н., Удовиченко Л.В. Влияние содержания активатора на изменение радиолюминесценции и сцинтилляционных параметров кристаллов NaI(Tl) // Сцинтилляционные материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов. - 1987. - № 20. - С. 30-35.
3. 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.
4. Пшисуха А.М., Долгополова А.В., Кудин А.М. Природа примесных центров в кристаллах йодистого натрия, активированных марганцем // Рост и свойства кристаллов. Харьков, ВНИИ монокристаллов. - 1980. - №6. - С. 28-31.

5. Долгополова А.В., Кудин А.М., Панова А.Н. Способ определения годности сцинтилляционного материала // Авт. свид. СССР № 1402108 (1988). Опубликовано в официальном бюллетене РФ «Изобретения». – 1993. – № 10.
6. Кудин А.М., Панова А.Н., Моргацкий Е.К., Угланова В.В. Способ получения сцинтилляционного материала // Авт. свид. СССР № 1429601 (1988). Опубликовано в официальном бюллетене РФ «Изобретения». – 1993. – № 9.
7. Кудин А.М., Долгополова А.В., Угланова В.В. Роль активаторных центров окраски в изменении сцинтилляционных параметров детекторов на основе кристаллов NaI(Tl) // Тез. докл. 15<sup>-</sup> сесоюзн. конференции по сцинтилляторам, 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. докладов VI Всесоюзн. симпозиума: 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 Всес. 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) Crystal // 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, № 10. – С. 1994-1998.
- [2] Цирлин Ю.А. Спектрометрические сцинтилляционные блоки детектирования // Физика и химия органических и неорганических материалов, Харьков: ВНИИ монокристаллов. - 1986. - № 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, No 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 specialty 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 research 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, радіюлюмінесценція, післясвічення.

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

Уч.-изд.л. I. Тираж 100. Зак. 16. Бесплатно.

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