

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

ШПИЛИНСЬКА ОЛЕКСАНДРА ЛЕОНІДІВНА

УДК [548.5:546.36'15'683]:621.387.4

**ВИРОЩУВАННЯ СИЛЬНОЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ CsI:TI ДЛЯ
ІДЕНТИФІКАЦІЇ ЗАРЯДЖЕНИХ ЧАСТИНОК ЗА АТОМНИМ
НОМЕРОМ ТА МАСОЮ**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Харків, 2021

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів
НАН України, м. Харків

Науковий керівник доктор технічних наук, старший
науковий співробітник
Кудін Олександр Михайлович,
Національний університет цивільного
захисту України, доцент кафедри
фізико-математичних дисциплін

Офіційні опоненти доктор технічних наук, доцент
Старіков Вадим Володимирович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
МОН України, завідувач кафедри
технічної кріофізики

доктор технічних наук, професор
Чугай Олег Миколайович,
Національний аерокосмічний університет
ім. М.С. Жуковського «Харківський авіаційний
інститут»,
професор кафедри фізики

Захист відбудеться " 28 " квітня 2021 р. о 14 годині на засіданні спеціалі-
зованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за
адресою: 61001, м. Харків, пр. Науки, 60

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокрис-
талів за адресою 61072, м. Харків, пр. Науки, 60 ьа на веб-сайті інституту за
посиланням: <http://isc.kharkov.ua>

Автореферат розісланий " " березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних наук

М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема створення діелектричних кристалів з новими функціональними властивостями є актуальними завданнями сучасного матеріалознавства. Відомо, що функціональні властивості кристалів можна модифікувати за рахунок введення легуючих домішок. Інколи, у разі активуючих домішок, мова йде про застосування дуже великих їх кількостей поза межами розчинності домішки у матриці. Яскравим прикладом цього є вимоги до сцинтилятора CsI:Tl у випадку його використання для реєстрації продуктів ядерно-фізичних реакцій, зокрема легких і важких іонів, коли оптимальна концентрація талію у декілька разів перевищує загальноприйняту, що є оптимальною для реєстрації гама-квантів.

Необхідність реєстрації заряджених частинок обумовлює вибір сцинтиляційного матеріалу з урахуванням того факту, що CsI:Tl є кращим матеріалом для ідентифікації частинок за їх зарядом і масою. Слід відзначити, що CsI:Tl на теперішній час є одним з найбільш затребуваних сцинтиляційних матеріалів. Це пояснюється його безперечними перевагами: високою конверсійною ефективністю (η) перетворення енергії частинок (E) в кванти світла ($\eta = 55000$ фотонів/MeV), високою енергетичною роздільною здатністю (R), особливо при використанні кремнієвих фотодіодів в якості приймача світла ($R \leq 5\%$ для $E_\gamma = 662$ KeV), а також відпрацьованою технологією одержання великогабаритних кристалів діаметром до 500 мм.

Ядерно-фізичні застосовування, наприклад, майбутній проєкт FAZIA (four π A and Z identification array), передбачають використання кристалів CsI:Tl з якомога високою концентрацією талію (C_{Tl}). Однак в кристалах зі збільшеною C_{Tl} спостерігається концентраційне гасіння сцинтиляцій, що спричиняється розпадом твердого розчину, і деградація сцинтиляційних характеристик, особливо R . Ситуація ускладнюється тим, що розпад твердого розчину має особливий характер, тому що у CsI:Tl не спостерігається утворення нової фази. Можна припустити, що розпад має спінодальний характер, але експериментальні докази цього факту відсутні. Проблема полягає у тому, що спінодальному розпаду до останнього часу не приділялося належної уваги у діелектричних середовищах, на відміну від напівпровідників, де це явище добре відомо для кремнію. Завдяки труднощам вирощування сильно легованих кристалів, сцинтилятори CsI:Tl з підвищеною концентрацією активатора ($C_{Tl} > 0,2$ мол. %) на теперішній час відсутні. Слід підкреслити, що у підручниках взагалі заперечується можливість того, що оптимальна концентрація активатора для альфа-частинок перевершує таку для електронів в два рази, тобто стверджується, що α/γ -відношення не залежить від C_{Tl} .

На основі літературних даних та попередніх результатів можна припустити, що додаткове легування кристалів домішками-стабілізаторами може запобігти розпаду на стадії формування парних активаторних центрів. Так, відомо, що введення іонів Br^- дозволило стабілізувати неізоморфну систему CsI:Na , а введенням O^{2-} збільшено розчинність Eu^{2+} у LiI . Такий підхід виправдав себе у випадку системи NaI:Tl та дозволив збільшити граничну концентрацію талію в три рази.

Тому пошук легуючих домішок-стабілізаторів і вирощування сильно легованих кристалів CsI:Tl є актуальним і своєчасним завданням сучасного матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Всі дослідження і розробки виконано в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України згідно особистого плану аспіранта і відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт, зокрема:– «Керування процесами розпаду твердого розчину в складно легованих сцинтиляційних кристалах для ефективної ідентифікації часток за атомним номером і масою» (2012 р., шифр "Спинодаль" № держреєстрації 0110U001614); «Роль донорно-акцепторних пар при формуванні сцинтиляцій в активованих кристалах CsI:Tl » (2009 р., номер держреєстрації 0109U005408, (№ держреєстрації 0109U007225);– Модифікація сцинтиляційних властивостей кристалів в залежності від складу сполук і типу содопування» (2018 р., шифр "Содопування" № держреєстрації 0111U001887).

Мета та задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у пошуку легуючих добавок-стабілізаторів, вирощуванні сильно легованих кристалів CsI:Tl і вивченні їх сцинтиляційних характеристик. Для досягнення цієї мети необхідно було розв'язати такі задачі:

- отримати сильно леговані кристали CsI:Tl без соактиваторів і вивчити їх люмінесцентні, спектрометричні і інерційні характеристики, а також однорідність розподілу талію за об'ємом;
- розробити засоби керування розпадом твердого розчину, вибрати легуючі домішки та їх оптимальні концентрації у складно легованих кристалах;
- виростити сильно леговані кристали CsI:Tl , що додатково містять співактиватори, визначити границю концентраційного гасіння сцинтиляцій і визначити спектрометричні характеристики зразків з підвищеною S_{Ti} ;
- вивчити можливість керування розпадом твердого розчину співактиваторів для пригнічення післясвічення різної тривалості;
- розробити методи поверхневої обробки кристалів для реєстрації заряджених частинок з малим пробігом, провести пошук матеріалів для захисного покриття.

Об'єкт досліджень: процеси вирощування сцинтиляційних монокристалів CsI:Tl (без співактиваторів, а також з додаванням катіонів та молекулярних аніонів) з підвищеною концентрацією талію, дослідження впливу домішки на сцинтиляційні характеристики кристалів.

Предмет досліджень: залежність сцинтиляційних властивостей кристалів CsI:Tl, CsI:Tl,IO₃, CsI:Tl,NO₃, CsI:Tl,Eu від типу та концентрації домішки.

Методи досліджень: Сцинтиляційні характеристики кристалів визначались спектрометричними методами, рівень післясвітіння – спектрально-кінетичними. Радіаційна стійкість визначалась за деградацією світлового виходу та погіршенню прозорості кристалів в області поглинання центрів забарвлення. Оптичні та люмінесцентні властивості кристалів досліджували методами оптичної спектроскопії. Концентрація домішок визначалась хімічним аналізом.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступних вперше встановлених положеннях:

1. Показано, що кристали CsI:Tl, характеризуються концентраційним гасінням сцинтиляцій за концентрацій активатора $C_{Tl} \geq 0,15$ мол.%, причиною цього є спиноподальний розпад твердого розчину. Запропоновано тест на виявлення ознак спиноподального розпаду по зникненню піку термостимульованої люмінесценції Tl⁰-центрів при T=120K і появи неелементарного піку ТСЛ при 175 K.
2. Встановлено, що розпад твердого розчину в кристалах CsI:Tl,IO₃ не спостерігається до концентрації активатора $C_{Tl}=0,5$ мол.%. Запропоновано пояснення стабільності твердого розчину Tl⁺ в матриці CsI при наявності домішки йодат іонів: компенсація пружних напружень внаслідок взаємодії Tl⁺ та IO₃⁻ запобігає утворенню осередків розпаду.
3. Продемонстровано, що додаткове легування кристалів CsI:Tl аніонами NO₂⁻ дозволяє отримувати прозорі кристали з концентрацією активатора $C_{Tl} \sim 0,7$ мол.%, які не мають ознак концентраційного гасіння виходу катодолюмінісценції.
4. Виявлено, що післясвітіння у мілісекундному діапазоні в кристалах CsI:Tl має неактиваторну природу і корелює з присутністю іонів барію. Запропоновано механізм пригнічення післясвітіння у мілісекундному діапазоні в кристалах CsI:Tl катіонами Eu²⁺, що навмисно введені до йодиду цезію. Цей механізм засновано на перетворенні дрібних пасток в глибокі за рахунок утворення змішаних тримерів на основі домішко-вакансійних диполей Eu²⁺-V_C⁻ та Ba²⁺-V_C⁻.
5. Розроблено гідрофобне покриття на основі фторопластового лаку, що захищає поверхню сцинтилятора від негативного впливу атмосфери та дозволяє збільшити термін служби детектора на 70 %. Також встановлено, що попередня обробка поверхні кристалу в парах гексаметилдисилазана покращує адгезію захисного покриття до поверхні кристала CsI і дозволяє, за рахунок зниження товщини покриття, збільшити світловий вихід детекторів α-випромінювання на 21 %, а енергетичну роздільну здатність знизити від 6,28 до 4,96 %.

Практичне значення роботи:

– Продемонстровано, що застосування низки технологічних прийомів, які запобігають процесу фотолізу у вихідних партіях солі на стадіях їх декантації та сушки, дозволяє відтворено отримувати сцинтиляційний матеріал CsI:Tl, а також підви-

щує радіаційну стійкість у порівнянні з аналогічним матеріалом, що отримано за стандартною технологією.

– Показано, що додаткове легування кристалів CsI:Tl аніонами IO_3^- дозволяє отримувати прозорі кристали зі збільшеною концентрацією талію (до $C_{\text{Tl}} \sim 0,5$ мол.%), що не мають ознак концентраційного гасіння виходу радіолюмінесценції. Спосіб можна рекомендувати для відтвореного отримання детекторів α -випромінювання.

– Розроблений спосіб захисту поверхні сцинтилятора від негативного впливу атмосфери гідрофобним покриттям можна рекомендувати для виготовлення детекторів α -випромінювання зі стабільними характеристиками в процесі експлуатації (Патент України на винахід). Аналогічні технічні рішення можна рекомендувати для виготовлення сцинтиляторів, призначених для ідентифікації частинок по A і Z.

– Дано рекомендації по додатковому легуванню нітрат-іонами кристалів CsI:Tl для промислового вирощування методом витягування на затравку великогабаритних кристалів зі збільшеною концентрацією активатора.

Особистий внесок здобувача.

Тему дисертаційної роботи, постановку задач і основні напрямки досліджень було визначено дисертанткою спільно з науковим керівником доктором технічних наук О. М. Кудіним. Авторкою разом з В. Гончаренко було вирощено всі досліджені кристали. Вибір співактиваторів проводився спільно з науковим керівником. Експериментальні зразки для проведення досліджень виготовлені самостійно. Дисертанткою виконані вимірювання абсорбційних характеристик, фотоліумінесценції. Спектри радіолюмінесценції та термостимульованої люмінесценції отримано спільно з М.М. Косіновим та к.ф.-м.н. Л.М. Трефіловою, спектри катодоліумінесценції – спільно з проф. В. Ю. Яковлевим. Вимірювання ІЧ-спектрів та їх обробка проводилася спільно з к.х.н. А.І. Мітічкіним. За участю здобувача було розроблено методику визначення концентрації йодат- та нітрит-іонів за коефіцієнтом поглинання в ІЧ-області [9]. Узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо авторкою або за її участю: визначення рівня післясвічення кристалів з різним домішковим складом [1-3,8,11,14], аналіз амплітудних спектрів при збудженні гамма-квантами та α -частинками проводився разом з пров. інженером О. В. Зеленською, к.т.н. Д.І. Зосімом [2-5,10,14,15], дослідження структурних та оптично-сцинтиляційних властивостей експериментальних зразків, обробка та узагальнення результатів досліджень [1-3,6-14]. В патенті «Спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття» авторці належить визначення оптимального складу покриття [5]. Всі статті обговорювалися, були написані і оформлені за безпосередньою участю авторки, патент разом з к.т.н. Л.А. Андрющенко. Обговорення результатів досліджень, підготовка публікацій наукових статей і доповідей для наукових конференцій проводилося спільно з д.т.н. О. М. Кудіним та к.ф.-м.н. Л.М. Трефіловою. Доповіді [8-15] представлено на профільних конференціях особисто дисертанткою.

Апробація результатів роботи. Результати дисертації доповідалися й обговорювалися на міжнародних профільних конференціях: 5th European Conference "Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation" (LUMDETR-03), September 1-5, 2003, Prague (Czech Republic); 10th International conference on inorganic

scintillators and their industrial application (SCINT-2009), Jeju Island, Republic of Korea, 2009; XIV Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2010, 6-10 декабря 2010 г., Москва, Россия; Международная молодежная научно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» (Люмкос-2011), 14-18 ноября 2011 г. Харьков, Украина; 3-я Международная конференция по инженерии сцинтилляционных материалов и радиационным технологиям «ИС-МАРТ-2012», Дубна, Россия, 2012; школа-семинар «Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання» Харків, Україна, 2010р. і 2017 р.

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 15 наукових працях. Серед них 4 статті у фахових наукових журналах (з них 3, що входять до міжнародної бази даних SCOPUS), 1 патент України, 2 статті за матеріалами міжнародних конференцій та 8 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, списку використаних джерел і 2 додатків. Вона викладена на 130 сторінках тексту, містить 36 рисунків, 16 таблиць та список цитованої літератури з 152 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, вказано зв'язок роботи з науковими програмами та темами, сформульовано мету досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації результатів роботи та публікацій, у яких висвітлено основні результати роботи.

Перший розділ містить огляд існуючих уявлень про сцинтиляційні матеріали. Показано переваги матеріалу CsI:Tl для реєстрації та ідентифікації заряджених частинок за атомним номером та масою. Розглянуто властивості складнолегованого сцинтиляційного матеріалу CsI:Tl,Na,CO₃ та як співактиватори впливають на сцинтиляційні характеристики кристала, а саме – аніони карбонату знижують післясвічення, а іони натрію підвищують радіаційну стійкість. Відзначено взаємозв'язок між сцинтиляційними параметрами та домішковим складом кристала.

Надано інформацію про проект FAZIA у ядерній фізиці. Метою проекту є будівництво зборки для реєстрації заряджених частинок у 4л геометрії. Детектор повинен мати здатність ідентифікувати продукти реакцій по A та Z у широкому діапазоні енергій. Розглянуто вимоги до кристалів CsI:Tl, головним з яких є забезпечення високої концентрації активатора (0,5 мол.% та більше).

Розглянуто вплив концентрації активатора на вихід сцинтиляцій. Надано залежності світлового виходу (L) та енергетичної роздільної здатності (R) від концентрації талію. Показано, що починаючи з $C_{Tl} > 0,2$ мол.% в кристалах CsI:Tl спостерігається погіршення L та R при гамма опроміненні, і досягання максимального світлового виходу для α -частинок. Розглянуто підходи до підвищення концентрації активатору на прикладі інших кристалів.

Аналіз літературних даних дозволив встановити актуальність розробки наукових основ та технологічних параметрів вирощування монокристалів CsI:Tl з підвищеним вмістом активатору. Сформульовано основні напрямки досліджень.

Другий розділ є методичним. Наведено короткий опис методів вирощування кристалів методом Стокбаргера. Із кристалів було виготовлено зразки розмірами $\varnothing 30 \times 5$, $\varnothing 12 \times 5$, $\varnothing 30 \times 60$, $\varnothing 12 \times 55$ мм для оптичних, і $\varnothing 25 \times 20$, $\varnothing 12 \times 12$ для сцинтиляційних досліджень. Вимірювання спектрів поглинання проводилося на спектрофотометрах СФ-26, UR-20 та IRAffinity-1 Shimadzu. Люмінесценція, що збуджувалася в стаціонарному режимі випромінюванням дейтерієвої лампи ДДС-400 через монохроматор МДР-2 і γ -випромінюванням (^{241}Am , 60 кеВ), аналізувалася монохроматором МДР-23 і реєструвалася фотоелектронним помножувачем ФЕП-100. Люмінесценція з часовим розділенням збуджувалася імпульсами прискорених електронів ($E_e=0,25$ МеВ, $J=8$ А/см², $t_{1/2}=15$ нс) і реєструвалася за допомогою оптичного спектрометра, до складу якого входять монохроматор МДР-3, фотоелектронний помножувач ФЕП-106 і цифровий осцилограф GDS-2204.

Світловий вихід і енергетична роздільна здатність сцинтиляторів вимірялися на стандартизованій установці з амплітудним аналізатором імпульсів АМА-03Ф і спектрометричним фотопомножувачем R-1307 фірми «Hamamatsu». Сцинтиляції збуджувалися випромінюванням ^{137}Cs з енергією γ -квантів 662 кеВ. Крім цього використовувалися радіонукліди з енергією квантів 59,5 кеВ (^{241}Am), а також джерело α -частинок ^{239}Pu (5,15 МеВ). Світловий вихід визначався для часу формування сигналу $\tau_{RC}=5$ мкс та $\tau_{RC}=12$ мкс. Світловий вихід визначався методом порівняння з еталоном. Для одержання кращих значень світлового виходу і значень роздільної здатності застосовувався тефлоновий коліматор α -частинок з отворами діаметром 0,5 мм.

У третьому розділі викладено результати щодо вирощування кристалів CsI:Tl без співактиваторів та визначення граничної концентрації талію. Показано, що низка технологічних прийомів, а саме використання червоного світла при роботі у вихідних партіях солі на стадії декантації та сушки, запобігають процесу фотолізу, що сприяє підвищенню радіаційної стійкості сцинтиляторів у порівнянні з аналогічними кристалами, що отримано за стандартною технологією.

Спектри коливального пропускання отриманих кристалів (НТ) не мають полос поглинання в ІЧ-області спектра (Рис.1, крива 2), що обумовлені наявністю CO_3^{2-} -

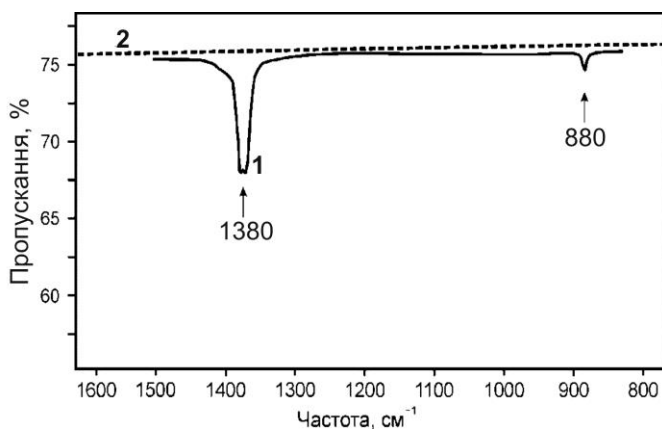


Рис.1. Спектри коливального поглинання кристалів CsI:Tl, що вирощено за стандартною ТТ (1) та зміненою НТ (2) технологією. $T=300\text{K}$

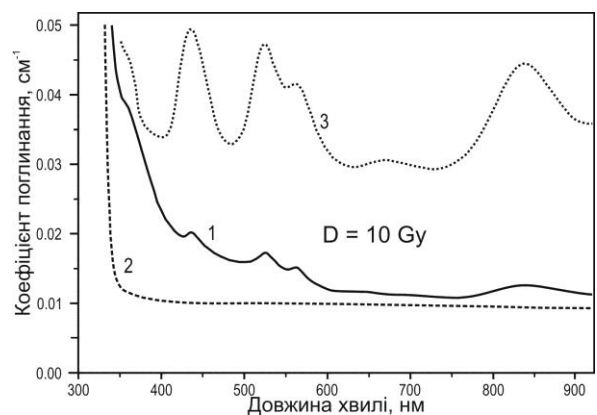


Рис.2. Спектри поглинання опроміненних кристалів ТТ (1) та НТ (2). Поглинання центрів забарвлення F_A – типу в кристалах CsI:Tl, CO_3 (3) [1*]

іонів, на відміну від кристалів, що було отримано традиційним методом (ТТ). Наявність карбонат-іонів сприяє утворенню центрів забарвлення [1*], що мають характерні смуги поглинання в області 400-900 нм. На Рис.2. приведено спектр наведеного поглинання цих центрів (3), для зручності спектр зсунено догори. Із порівняння кривих 1 та 3 видно, що максимуми полос поглинання кристала ТТ (1) по положенням максимумів співпадають з полосами центрів забарвлення в кристалах CsI:Tl,CO_3 (3). В спектрах поглинання кристала НТ (2) полоси поглинання відсутні.

Таблиця 1. Характеристики кристалів CsI:Tl , у порівнянні з еталоном

№	Характеристика	Тип кристалу CsI:Tl		
		Еталон $C_{\text{Tl}}=0.09$ мол%	ТТ $C_{\text{Tl}}=0.1$ мол%	НТ $C_{\text{Tl}}=0.1$ мол%
1	Взаємодія злитка з кварцевою ампулою		ϵ	немає
2	Полоси ІЧ-поглинання, см^{-1}	немає	880, 1390	немає
3	Світловий вихід, фот./МеВ	48 000	48 700	48 200
4	Енергетична роздільна здатність, % ^{137}Cs (10×10×10 мм) ^{241}Am (4×4×4 мм)	4,90	4,82 19,8	4,87 19,2
5	Порог реєстрації, кеВ	17	17	17
6	Рівень післясвічення, % через 100мс через 10 хв	0,8	0,55 0,07	0,56 < 0,005
7	Центри забарвлення кристала опроміненого дозою 10 Гр	немає	F_A	немає

В Таблиці 1 наведено спектрометричні характеристики кристалів ТТ та НТ, у порівнянні з еталонним зразком. Наведені в таблиці дані світлового виходу, енергетичної роздільної здатності, порогу реєстрації в рентгенівському діапазоні вирощених кристалів не відрізняються від найкращих значень сцинтиляторів CsI:Tl . Радіаційна стійкість кристалів НТ не поступається еталонним значенням, а рівень післясвічення в хвилинному діапазоні на порядок менше ніж у кристала ТТ.

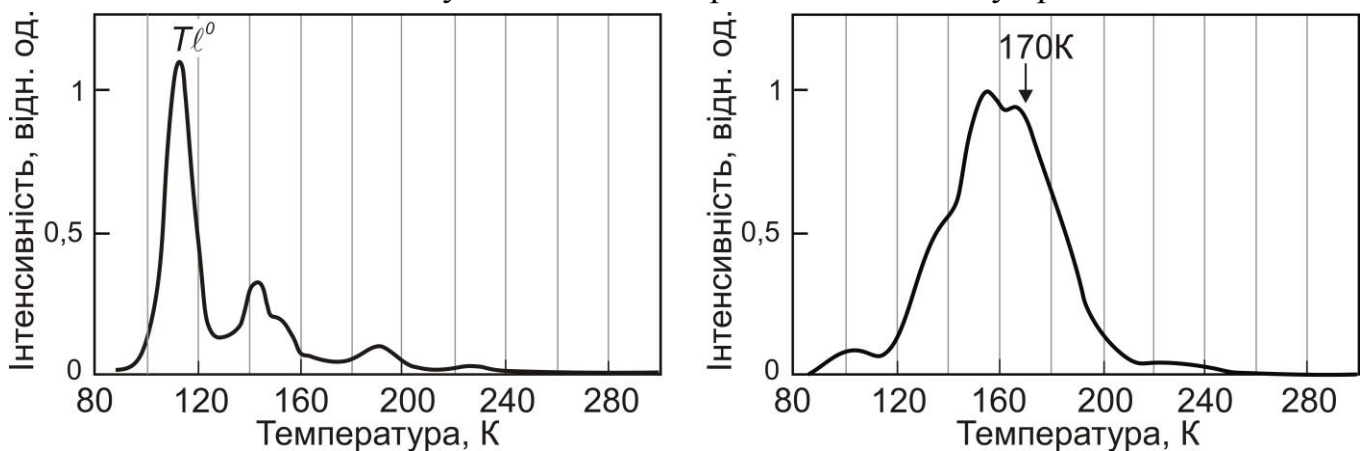


Рис.3. Спектри термостимульованої люмінесценції кристалів CsI:Tl з концентрацією активатора 0,09 мол.% (а) та 0,4 мол.% (б)

При збільшенні концентрації активатора $C_{Tl} \geq 0,15$ мол.%, сцинтиляційні характеристики погіршуються, спостерігається концентраційне гасіння світлового виходу, значення енергетичної роздільної здатності значно погіршується. В кристалах відбувається спинодальний розпад твердого розчину. В спектрах термолюмінесценції зменшується за інтенсивністю пік Tl^0 -центрів при 120 К, а потім зовсім зникає, замість нього з'являється широкий і неелементарний пік в області 160-170 К.

Четвертий розділ містить результати досліджень щодо впливу технологічних факторів на рівень післясвічення у кристалах CsI:Tl. Проведено аналіз впливу катіонних домішок на рівень в мілісекундній області (мс ПС), таких як Sr^{2+} ; Cd^{2+} ; Ba^{2+} ; Mn^{2+} ; Eu^{2+} ; Fe^{3+} ; Bi^{3+} , що підтвердило припущення про те, що найбільш ймовірними причинами появи мс-ПС є забруднення вихідної сировини катіонами Ba^{2+} . Іони Ba^{2+} є технологічною домішкою, під час синтезу йодидів за їх допомогою осаджують сульфати. Крім того, Ba^{2+} ізоморфний Cs^+ , іонні радіуси відрізняються тільки на 10%. З цієї причини іони Ba^{2+} легко входять в ґратку CsI на відміну від інших домішок. Помітно підвищують рівень мс-ПС також тривалентні катіони Sb^{3+} ; Bi^{3+} і, особливо сильно, катіони Fe^{3+} і Cr^{3+} , з яких зроблений корпус печі та нагрівальні елементи. З іншого боку відомо, що введення домішок Eu^{2+} дозволяє суттєво знизити рівень мс-ПС кристалів CsI:Tl.

На Рис.4 приведена кінетика загасання мс ПС на прикладі кристала CsI:Tl з низьким рівнем післясвічення. З рисунка видно, що в післясвіченні виявляються два компонента з характерними часами загасання $\tau_1 \sim 6$ мс і $\tau_2 \sim 60$ мс. Можна припустити, що ПС пов'язано з запасанням енергії на двох типах пасток різної природи. У повній відповідності з Рис.4, на кривих ТСЛ цього ж кристала, опроміненого при 77К, спостерігаються два піки: перший при 195К, другий при 215К (Рис.5 крива 3).

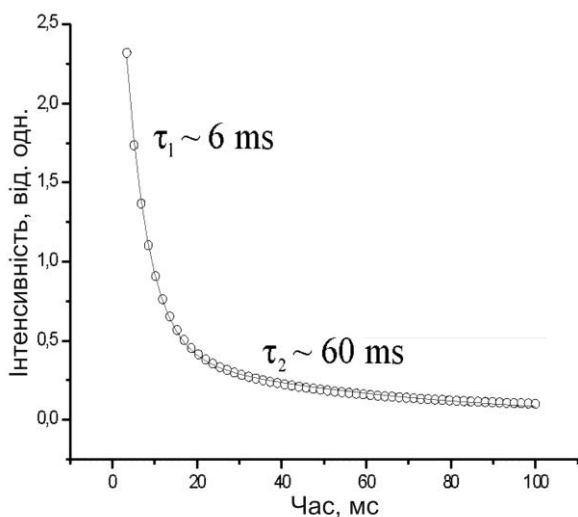


Рис.4. Кінетика загасання мілісекундного ПС в кристалі CsI:Tl

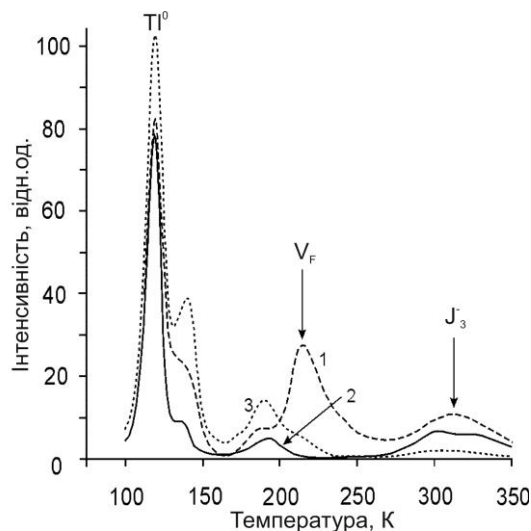


Рис.5. Вплив домішкових катіонів на ТСЛ кристалів CsI:Tl. 1-CsI:Tl, Ba; 2-CsI:Tl, Eu, 3-ТСЛ звичайного кристала CsI:Tl

Можна зробити висновок про те, що за післясвічення в мілісекундному діапазоні відповідальні пастки двох сортів, компонент τ_1 логічно зв'язати з руйнуванням піку 190К, а τ_2 - з руйнуванням піку 215К. Компонент τ_2 і більш високотемпературний пік проявляються практично завжди, але їх інтенсивність різна. Додавання катіонів барію в кристал призводить до збільшення інтенсивності піку 215К (Рис.5 крива 1), відповідального за мс-ПС. Це пов'язано з руйнуванням діркового центра забарвлення типу V_F , тобто катіонної вакансії, що захопила дірку, що руйнується саме в області 215К. Навпаки, введення Eu^{2+} приводить до зменшення піку 190К і зникненню піка 215К (Крива 2). Аналіз кривих ТСЛ, показав, що іони Me^{2+} в одному випадку стимулюють утворення інтенсивного піку 215К, в іншому випадку (Eu^{2+}) цей пік відсутній, проте спостерігається досить інтенсивний пік в області 295К. Така відмінність у поведінці домішок Me^{2+} можна пояснити на основі результатів і висновків роботи [2*], присвяченій агрегації центрів $Eu^{2+}-V_C^-$ в лужногалоїдних кристалах, в тому числі і в CsI. У цитованій роботі показано, що іони Eu^{2+} схильні до агрегації, особливо в ґратці CsI. Агрегація протікає дуже ефективно навіть при температурі нижче кімнатної, в результаті утворюються так звані тримери: $3(Eu^{2+}-V_C^-)$ (Рис.6 (a)).

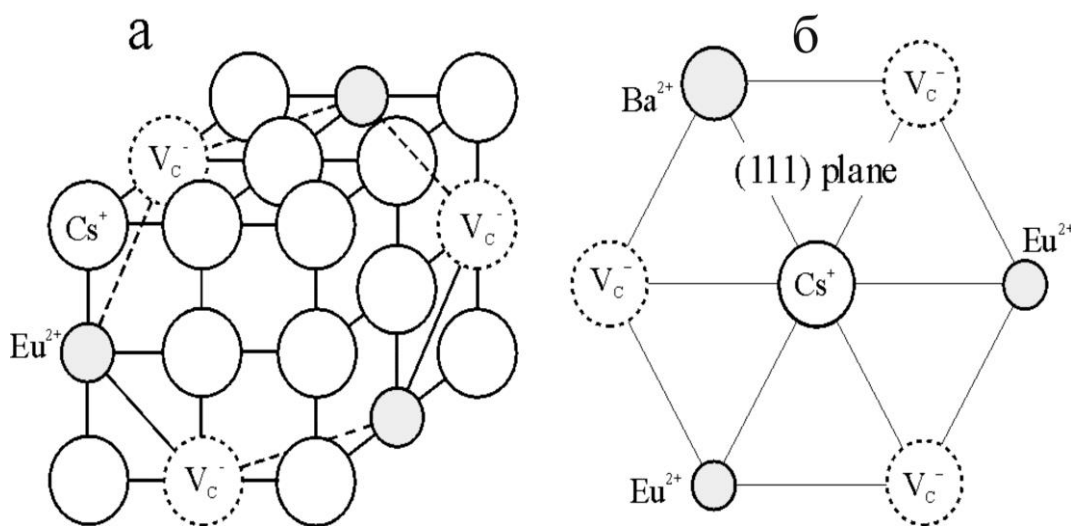


Рис.6. Модель тримера (а) в ґратці CsI згідно [2*]. Схематичне зображення змішаного тримера (b) з двох катіонів Eu^{2+} і одного Ba^{2+} .

За даними ЕПР при кімнатній температурі число одиночних диполів нехтовно мало, практично всі іони Eu^{2+} зосереджені в комплексах. Для перевірки було проведено загартування кристала CsI:Tl, Eu від температури 800К. Результати вимірювання ПС до і після загартування представлені на Рис.7. До загартування мс-ПС становило величину 0,3%, а відразу після загартування збільшилося до 2,6%. Примітно, що релаксація загартованого зразка проходила дуже швидко, вихідний рівень ПС відновився за 9 хвилин. Цей результат добре збігається з висновками роботи [2*] про те, що агрегація димерів європію відбувається навіть за кімнатної температури.

На відміну від Eu^{2+} , катіони Ca^{2+} і Ba^{2+} більшою мірою ізоморфні гратці CsI і не схильні до агрегації при кімнатній температурі. У той же час, як це впливає з Рис.7 розпад диполів $\text{Eu}^{2+}-\text{V}_\text{C}^-$ відбувається протягом декількох хвилин. Продуктом розпаду є тримери, схематично зображені на Рис.6 (а). Можна висловити досить очевидне припущення про те, що до складу тримерів можуть входити не тільки іони Eu^{2+} , а й інші катіони Me^{2+} , наприклад іони барію. На Рис.6 (б) схематично показаний змішаний тример, що складається з двох іонів Європію і одного барію. Саме такий процес - міграція рухливих диполів $\text{Eu}^{2+}-\text{V}_\text{C}^-$ до стійкого комплексу $\text{Ba}^{2+}-\text{V}_\text{C}^-$ і приводить до зникнення запасання енергії в області піка 215К і зниження мс-ПС.

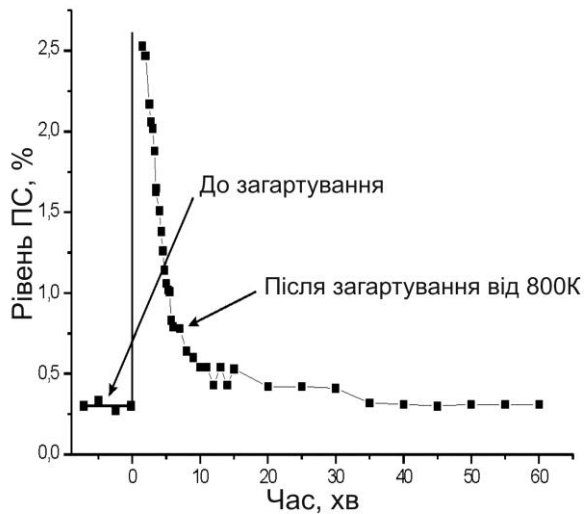


Рис.7. Рівень післясвічення кристала CsI:Tl, Eu до і після загартування від 800К

Me^{2+} . При визначенні необхідної концентрації Європію необхідно також враховувати ту обставину, що частина іонів Eu^{2+} взаємодіє з кисневмісними домішками в розплаві з утворенням окису Європію.

П'ятий розділ містить результати досліджень щодо вирощування складнолегованих кристалів CsI:Tl з підвищеною концентрацією активатора, вимірювання оптичних, люмінесцентних і сцинтиляційних параметрів детекторів на основі сильнолегованих кристалів CsI:Tl .

Розпад твердого розчину на стадії утворення парних і більш складних центрів можна істотно загальмувати шляхом введення домішок-стабілізаторів. Стабільність твердого розчину обумовлюється компенсацією пружних напруг внаслідок взаємодії іонів Tl^+ і домішки, що запобігає утворенню осередків розпаду. Було проведено пошук таких домішок. Встановлено, що додаткове легування йодат-іонами дозволило збільшити концентрацію талію в кристалах CsI:Tl до значень $C_{\text{Tl}}=0,5$ мол. %.

В спектрі коливального пропускання кристала CsI:Tl, IO_3 спостерігаються дві смуги, з мінімумами при 804 і 799 cm^{-1} , що перекриваються та обумовлені симетричними і несиметричними коливаннями IO_3^- -іона (Рис. 8). Запропоновано метод визначення концентрації домішки йодату в кристалі за коефіцієнтом поглинання в смузі з максимумом 804 cm^{-1} . Отриманий коефіцієнт пропорційності $\xi=1,47 \cdot 10^{-3}$ близький до відомого перехідного коефіцієнта в кристалах NaI ($\xi=1,51 \cdot 10^{-3}$). Схематичне зображення комплексу $\text{IO}_3^--\text{Tl}^+$ приведено на Рис. 9. Талій може займати позицію вздовж осі C_3 (два положення без порушення симетрії) або в інших сусідніх вузлах, що приводить до зняття виродження через порушення симетрії.

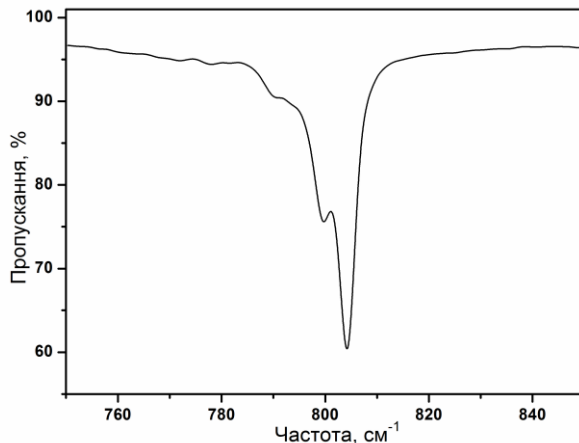


Рис.8. ІЧ спектр пропускання кристала CsI:Tl,IO₃.

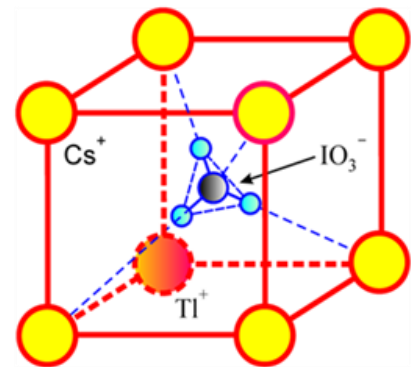


Рис.9. Схематичне зображення взаємодіючих іонів Tl⁺ - IO₃⁻ в елементарній комірці кристалічної ґратки CsI.

Сцинтиляційні параметри кристалів CsI:Tl,IO₃ з різним вмістом активатора наведено в Таблиці 2. Додаткове легування йодат-іонами призводить до зниження світлового виходу кристалів на 8%, це значення відповідає зниженню виходу фотота радіолюмінісценції. Однак, незважаючи на помітне зниження світлового виходу, значення R не погіршується, що свідчить про однорідність складнолегованих кристалів. Сумарний вихід $\eta_{\text{рл}}$ для кристалів CsI:Tl,IO₃ ($C_{\text{Tl}} \sim 0,49$ мол.%, $C_{\text{IO}_3} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ мол.%) залишається незмінним до значень $C_{\text{Tl}} \sim 0,7$ мол.%

Таблиця 2. Сцинтиляційні та люмінесцентні характеристики кристалів різного складу

Параметр	CsI:Tl	CsI:Tl,CO ₂	CsI:Tl,IO ₃	Примітка.
$C_{\text{Tl}} = 0,09$ мол %				
$\eta_{\text{рл}}$, %	100	100	91	
$\eta_{\text{фл}}$, %	100	100	92	
L , %	100	100	92	ФЕП
	100	100	90	ФД
R , %	5,8	5,8	5,8	ФЕП
	4,87	4,82	4,84	ФД
$C_{\text{Tl}} = 0,49$ мол %				
$\eta_{\text{рл}}$, %	100	100	90	ФЕП
L , %	< 80	< 80	92	ФЕП
R , %	> 7,1	> 7,1	6,3	ФЕП
α/γ (1,6 мкс)			0,74	ФЕП

Матеріал		$\Delta L/L_0$, %		
тип	C_{Tl} , мол%	до опр.	10 Гр	100 Гр
Кристали 25×40 мм				
CsI:Tl	0,09	0	7	12
CsI:Tl,CO ₂	0,11	0	8	15
CsI:Tl,IO ₃	0,09	0	6	12
CsI:Tl,CO ₂	0,35	0	14	34
CsI:Tl,IO ₃	0,49	0	10	18

Амплітудний спектр кристала з концентрацією талію 0,49 мол.% приведено на Рис.10 (крива 2). Крива 1 відповідає еталону аналогічного розміру з $C_{\text{Tl}}=0,11$ мол.%. З даних рисунка видно, що положення піка повного поглинання для кристала CsI:Tl,IO₃ знаходиться при менших каналах. Незважаючи на менший світловий ви-

хід, енергетична роздільна здатність не погіршується і становить 6,3 %, як і для еталонного зразка при $\tau_{RC}=12$ мкс. В Таблиці 2 наведено дані о деградації світлового виходу кристалів CsI:Tl після γ -опромінення дозами 10 та 100 Гр. З даних таблиці видно, що кристали CsI:Tl,IO₃ не поступаються по радіаційній стійкості еталонному зразку.

Якість сцинтиляційного матеріалу по відношенню до реєстрації заряджених частинок характеризують за допомогою α/γ - відношення. Для кристалів CsI:Tl,IO₃ з $C_{Tl}=0,49$ мол.% (Таблиця 2) $\alpha/\gamma=0,74$ при $\tau_{RC}=1,6$ мкс, що перевершує кращі значення для CsI:Tl ($\alpha/\gamma=0,72$ для $C_{Tl}\sim 0,3$ мол.%). Відмінною рисою кристалів CsI:Tl,IO₃ є добра роздільна здатність як при реєстрації γ -квантів, так і α -частинок.

На Рис.11 приведено концентраційні залежності світлового виходу та роздільної здатності від концентрації талію в кристалах CsI:Tl,IO₃ при збудженні α -частинками з енергією 5,15 МеВ. Погіршення параметрів L та R не спостерігається до значень концентрацій $C_{Tl} \sim 0,5$ мол.%. Додаткове легування йодат-іонами кристалів CsI:Tl дозволило розширити плато залежності L(C) та R(C) вбік більших концентрацій C_{Tl} , що простирається в діапазоні $7 \cdot 10^{-2} \leq C_{Tl} \leq 5,3 \cdot 10^{-1}$ мол.%.

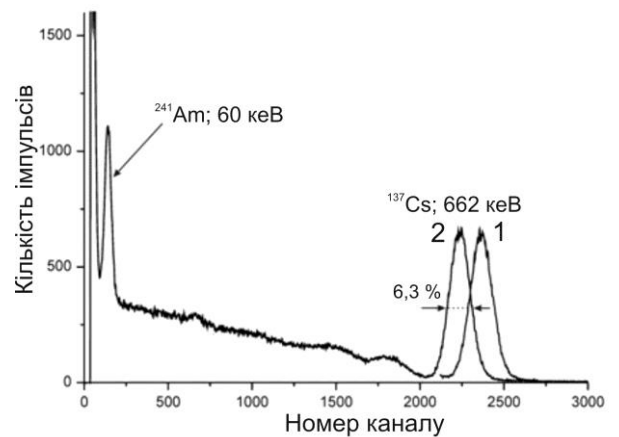


Рис.10. Амплітудний спектр кристала CsI:Tl,IO₃ (2) з $C_{Tl}=0,49$ мол%. Фотоприймач Hamamatsu R669. 1- спектр еталонного зразка.

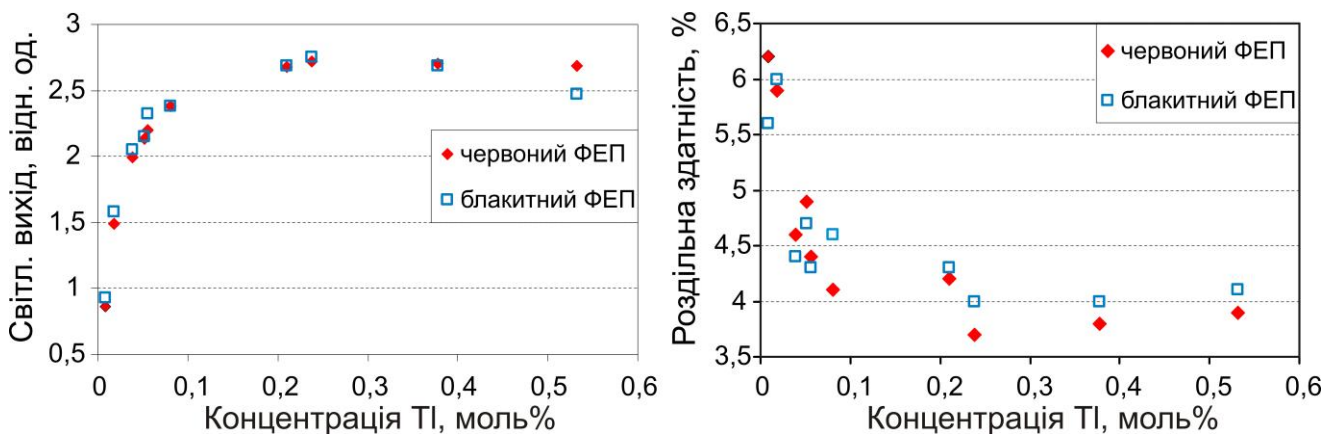


Рис.11. Залежності L та R від концентрації активатора в кристалах CsI:Tl,IO₃ при збудженні α -частинками ²³⁹Pu (5,15 МеВ)

Необхідність реєструвати заряджені частинки обумовлює суворі вимоги до стану поверхні кристала сцинтилятора та її незмінності протягом часу. Одним із шляхів забезпечення стабільності спектрометричних характеристик є застосування захисних покриттів. Однак товщина таких покриттів на основі лаку КО-08 приблизно дорівнює 15 мкм, що становить майже половину пробігу альфа-частинок в CsI:Tl (32 мкм). Використовування акрилової плівки дозволило зменшити товщину покриття до 5 мкм. В даній роботі було розроблено склад та спосіб нанесення гідрофоб-

ного захисного покриття на вхідну для випромінювання поверхню кристала. Покриття являє собою композицію з полімеру (фторопластовий лак) та розчинника (етилацетат). Спосіб нанесення передбачає попередню витримку зразка в парах гексаметилдисилазана для збільшення адгезії покриття до поверхні кристала.

На Рис.12 приведені амплітудні спектри одного і того ж α -детектора на основі кристала CsI:Tl,IO₃ з різним покриттям. В стандартному α -детекторі використовується кристал діаметром 63 мм і товщиною 0,35 мм, приклеєний до скла. У якості покриття використовується акриловий лак. Товщина акрилової плівки на вхідній поверхні зразка становила 5 мкм за результатами інтерференційних вимірів. Амплітудний спектр цього α -детектора представлений кривою 1. Після вимірювань захисне покриття з поверхні зразка віддалялося шляхом розчинення в етилацетаті (крива 2). Після видалення плівки світловий вихід збільшився на 480 каналів, а енергетична роздільна здатність покращилася від 6,27% до 4,72%, що пов'язано зі зменшенням іонізаційних втрат у захисній плівці. Після нанесення захисного фторопластового покриття товщиною 2 мкм світловий вихід склав $L = 1491$ канал, а $R = 5,03\%$ (крива 3). З зіставлення кривих 1 і 3 на Рис.12 видно, що спектрометричні характеристики детектора з розробленим захисним покриттям помітно перевершують такі для прототипу.

В Таблиці 3 приведені спектрометричні характеристики α -детекторів з різним типовим розміром. Для зразків діаметром 20 мм і висотою 4 мм дані по світловому виходу і енергетичній роздільній здатності кращі, ніж для зразків першого типорозміру. Пов'язано це з меншими втратами світла через відсутність вихідного скляного вікна у зразків другого типу.

Таблиця 3. Спектрометричні характеристики α -детекторів з гідрофобним покриттям на основі фторопластового ($d = 2$ мкм) та акрилового лаку ($d = 5$ мкм)

Розмір, мм	Характеристика	Товщина покриття, мкм		
		5	0	2
Ø60×0,35	L , канали	1172	1652	1500
	R , %	6,27	4,72	5,03
Ø20×4	L , канали	2231	2712	2541
	R , %	6,28	4,61	4,96

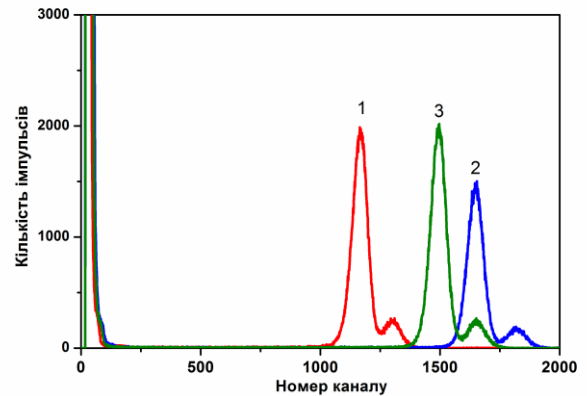


Рис.12. Амплітудний спектр детектора α -випромінювання з захисним акриловим покриттям (1), без покриття (2) та з покриттям на основі лаку ФЛ-32 (3).

З даних Таблиці 3 і Рис.12 видно, що заміна захисної плівки на основі акрилового лаку на гидрофобную захисну плівку на основі лаку Ф-32Л приводить до істотного поліпшення спектрометричних характеристик α -детекторів незалежно від їх типорозміру.

Недоліком запропонованого матеріалу CsI:Tl,IO_3 є те, що вирощування кристалів передбачає введення в розплав домішки CsIO_3 , що розкладається. При вирощуванні таких кристалів автоматизованим методом витягування на затравку, газовиділення на фронті кристалізації призводить до утворення міхурів і захоплення зростаючим кристалом цих бульбашок, що призводить до браку. З цієї причини був продовжений пошук домішок-стабілізаторів, які не призводили б до інтенсивного газовиділення.

У якості домішки-стабілізатора була обрана CsNO_3 . Кристали з підвищеною концентрацією талія було вирощено методом Стокбаргера. Вперше вдалося отримати прозорі кристали з концентрацією активатора 0,7 мол.% (Рис.13). Раніше отримати фотостійкі кристали з концентрацією активатора вище 0,5 мол.% ніде в світі не вдавалося.

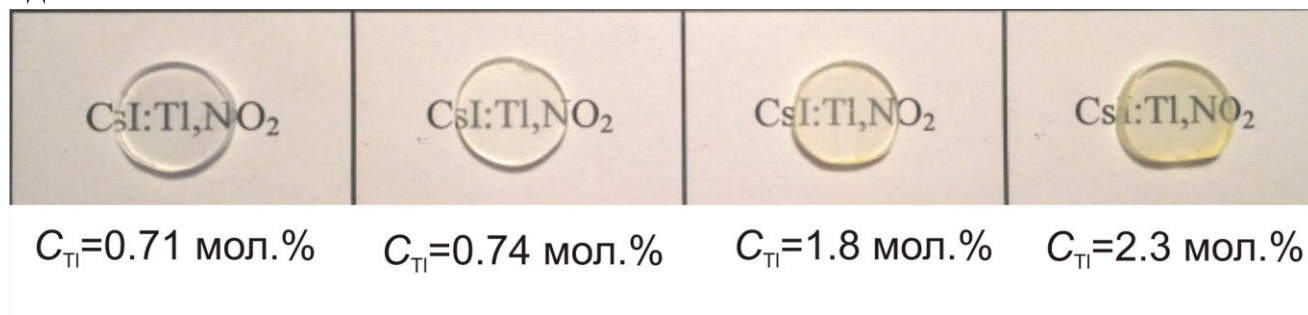


Рис.13. Фотографії кристалів CsI:Tl,NO_2 з різною концентрацією активатора.

Концентрація активатора в кристалі визначалася хімічним методом. Концентрація домішки NO_2 визначалася за коефіцієнтом поглинання в смузї валентних коливань з максимумом при 1231 cm^{-1} .

Положення максимуму свічення в спектрі радіолюмінісценції кристала CsI:Tl при 295К залежить від концентрації активатора. Це добре видно на Рис.14 (а), де приве-

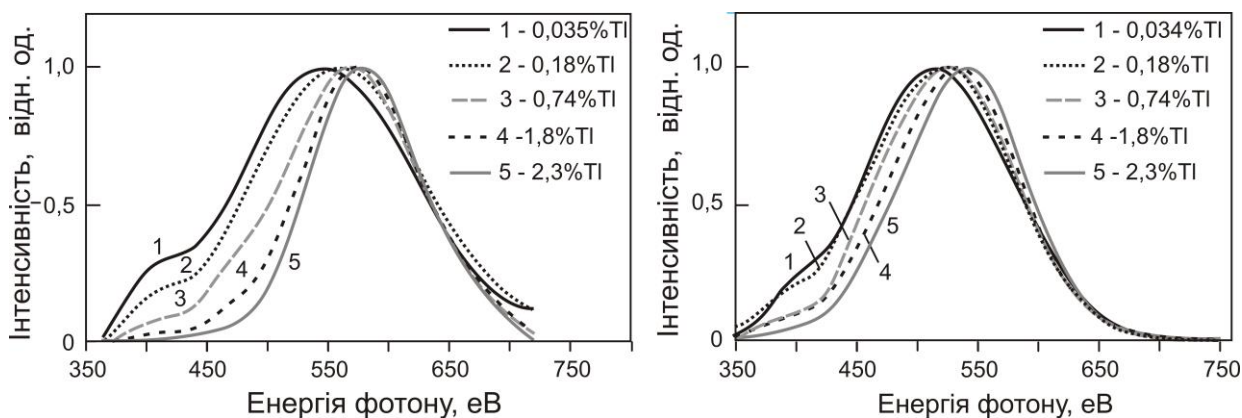


Рис.14. Спектри люмінесценції кристалів CsI:Tl,NO_2 . Збудження γ -випромінюванням (^{241}Am) (а) та випромінюванням дейтерієвої лампи $\lambda_{\text{взб}}=300 \text{ nm}$ (б). $T=300\text{K}$

дено спектри радіюлюмінесценції кристалів CsI:Tl,NO₂, у яких концентрація талію варіювалася від $3,5 \cdot 10^{-2}$ до 2,3 мол.%. Зі збільшенням концентрації Tl інтенсивність люмінесценції зростає, а максимум її спектра зміщується в довгохвильову область від 540 до 580 нм. Зміщення спектра неможливо пояснити збільшенням внеску довгохвильової полоси Tl⁺-центрів з максимумом 550 нм, оскільки його положення не залежить від температури. Довгохвильове зміщення люмінесценції при температурах, що актуальні для роботи сцинтилятора CsI:Tl, може бути обумовлено внеском в інтегральний спектр смуг центрів люмінесценції на основі домішко-вакансійних диполів Tl²⁺v_c⁻ [3*], що утворюються під дією іонізуючого випромінювання. Спектр люмінесценції Tl²⁺v_c⁻ центрів забарвлення при T=295K являє собою широку смугу з максимумом 635 нм і її поява при збудженні ґратки обумовлена безвипромінювальним переносом енергії від Tl⁺- до Tl²⁺v_c⁻-центрів.

Аналогічна поведінка спектра люмінесценції спостерігається і при збудженні в смугі поглинання Tl⁺-центрів $\lambda=300$ нм (Рис.14 (б)). Це підтверджує той факт, що «червоне» зміщення спектра люмінесценції пов'язано зі збільшенням концентрації активатора, а не наявністю в кристалі нітрит-іонів.

Залежність максимальної інтенсивності імпульсу катодолюмінесценції від концентрації активатора в кристалах CsI:Tl та CsI:Tl,NO₂, вирощених з однієї партії солі, представлено на Рис.15. Гасіння люмінесценції кристалів CsI:Tl,NO₂ не спостерігається до значень $C_{Tl} \sim 1$ мол.%.

На відміну від кристалів CsI:Tl,IO₃, кристали CsI:Tl,NO₂ з концентрацією $C_{Tl} > 0,5$ мол.% можна вирощувати автоматизованим методом витягування на затравку, що дозволяє отримувати великогабаритні кристали.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено задачу отримання кристалів CsI:Tl з підвищеною концентрацією активатора ($C_{Tl} \geq 0,5$ мол.%).

Отримано такі наукові і практичні результати:

1. Запропоновано низку технологічних прийомів, які запобігають процесу фотолізу у вихідних партіях солі на стадіях їх декантації та сушки, що дозволяє отримувати без додавання допоміжних домішок кристали CsI:Tl з концентрацією активатора 0,15 мол.%, з відтворюваними сцинтиляційними характеристиками та зна-

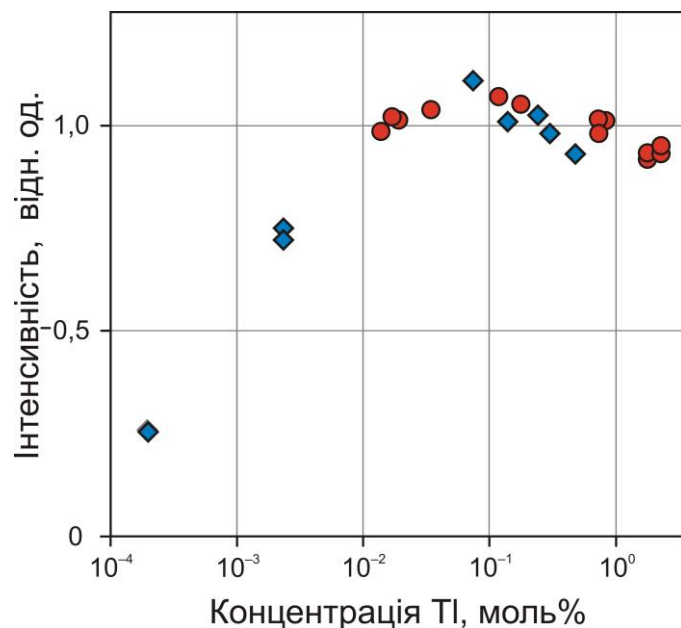


Рис.15. Залежність максимальної інтенсивності катодолюмінесценції кристалів CsI:Tl,NO₂ (кружки) та CsI:Tl (ромби) від C_{Tl}

ченням радіаційної стійкості, що перевищує аналогічний параметр у кристалах CsI:Tl, що отримано за стандартною технологією.

2. Встановлено, що концентраційне гасіння сцинтиляції в кристалах CsI:Tl відбувається при $C_{Tl} \geq 0,15$ мол.%, внаслідок спинодального розпаду твердого розчину. Спинодальний розпад твердого розчину спричиняє зміну в спектрах термостимульованої люмінесценції, а саме, зникнення піка Tl^0 – центрів при температурі 120K, та появу неелементарного піка при температурі 175K. Така зміна спектрального складу ТСЛ була покладена в основу тесту, який виявляє наявність спинодального розпаду в даному матеріалі.
3. Виявлено, що післясвічення у мілісекундному діапазоні в кристалах CsI:Tl має неактиваторну природу і корелює з присутністю іонів барію. Запропоновано механізм пригнічення післясвічення у мілісекундному діапазоні в кристалах CsI:Tl катіонами Eu^{2+} , що навмисно введені до йодиду цезію. Цей механізм засновано на перетворенні дрібних пасток в глибокі за рахунок утворення змішаних тримерів на основі домішко-вакансійних диполей $Eu^{2+}-V_C^-$ та $Ba^{2+}-V_C^-$.
4. Показано, що додаткове легування кристалів CsI:Tl йодат-іонами дозволяє збільшити концентрацію активатора до 0,5 мол.% без ознак спинодального розпаду твердого розчину. Енергетична роздільна здатність зразків $R = 6.3\%$ (при збудженні γ -квантами) та $R = 3.8\%$ (при збудженні α -частинками) свідчить про рівномірний розподіл іонів талію в об'ємі кристалів. Запропоновано пояснення впливу йодат-іонів на стабільність твердого розчину, що полягає в компенсації пружних напружень внаслідок взаємодії Tl^+ та IO_3^- .
5. Уперше одержано кристали CsI:Tl з концентрацією активатора $C_{Tl} \sim 0,7$ мол.%. Продемонстровано, що додаткове легування кристалів CsI:Tl аніонами NO_2^- дозволяє отримувати прозорі кристали, які не мають ознак концентраційного гасіння люмінесценції до $C_{Tl} \sim 1$ мол.%. Запропоновано метод визначення концентрації нітрит іонів в кристалі CsI:Tl за коефіцієнтом поглинання у полосі валентних коливань NO_2^- - іонів (1231cm^{-1}) в спектрах ІЧ – поглинання.
6. Розроблено в даній роботі захисне покриття на основі фторопластового лаку дозволяє збільшити термін служби детектора на 70 %. Запропонована в роботі попередня обробка поверхні кристалу покращує адгезію захисного покриття до поверхні кристалу CsI:Tl та дозволяє збільшити світловий вихід детекторів α -випромінювання на 21%, а енергетичну роздільну здатність знизити від 6,28 до 4,96 % за рахунок зниження товщини покриття.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Suppression mechanism of millisecond afterglow in CsI:Tl crystal codoped by Eu^{2+} / A.M. Kudin, A.V. Shkoropatenko, N.V. Ovcharenko, V.D. Alekseev, L.N. Trefilova, **A.L. Shpilinskaya** // Functional materials. – 2009. - V. 16, N.3 - P. 275-278.
2. Technique for growth of CsI:Tl crystals with internal radioisotope for nuclear physics / **A.L. Shpilinskaya**, A.M. Kudin, A.V. Kolesnikov, A.V. Didenko, K.A. Kudin // Problems of Atomic Science and Technology. – 2018. –V.3, N.115 - P. 118-122.

3. Scintillation characteristics of heavily doped CsI:Tl,IO₃ crystals / **A.L. Shpilinskaya**, A.M. Kudin, L.N. Trefilova, D.I. Zosim // Problems of Atomic Science and Technology.- 2019. –V.4, N.122 – P. 191-197.
4. A Protective Hydrophobic Coating for CsI(Tl) Crystals / **A.L. Shpilinskaya**, A.M. Kudin, L.A. Andryushchenko, A.V. Didenko, O.V. Zelenskaya // Instruments and Experimental Techniques. – 2020. – V.63, N.1 P. 30-33.
5. Патент України № 118246С2, МПК, С09D127/12, С09К3/18, G01Т1/202. Спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття / **О.Л. Шпилинська**, Г.В. Діденко, О.В. Зеленська, Л.А. Андрущенко, О.М. Кудін, В.К. Мунтян (Укр.); заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України.– №а201801042, заявл. 05.02.2018; опубл.10.12.2018, Бюл. №23.
6. Transformation of defects arising in CsI(Tl) crystals under daylight / L. Trefilova, B. Grinyov, L. Kovaleva, N. Kosinov and **O. Shpylynska** // Physica status solidi edited by WILEY – VCH, Germany – 2005. № 1. P. 101-105.
7. Люминесцентные свойства активатор-вакансионных диполей и активаторных димеров в сцинтилляционных кристаллах CsI(Tl) / Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев, В.Д. Алексеев, А. Корныло, Н.В. Овчаренко, **А.Л. Шпилинская**, В.А. Штительман // Известия вузов. Физика. – 2011. – N.1/2. – С. 12-19.
8. The reasons of afterglow elongation in CsI(Tl) crystals / L. Trefilova, O. Kudin, N. Kosinov, **O. Shpylynska** // Book of Abstracts of 5 Int. Conf. on luminescent detectors and transformers of ionizing radiation LUMDETR – 2003, Prague, - 2003, P. 115.
9. Выращивание кристаллов CsI:Tl,NO₂ и определение их примесного состава / **А. Л. Шпилинская** // Школа –семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Тезисы докладов, Харьков, Украина, - 2010, С. 26.
10. Выращивание сильно легированных кристаллов CsI:Tl и их сцинтилляционные свойства / **А. Л. Шпилинская**, А. М. Кудин, Д. И. Зосим, В. Ю. Педаш // XIV Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2010. Тезисы докладов, Москва, Россия, - 2010, II том, С. 34.
11. Причины и возможные пути снижения миллисекундного послесвечения в кристаллах CsI:Tl / Н. В. Овчаренко, А. М. Кудин, Н.Г. Старжинский, **А. Л. Шпилинская** // XIV Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2010. Тезисы докладов, Москва, Россия, - 2010, II том, С. 17.
12. Люминесцентные свойства таллиевых димеров в кристаллах CsI:Tl / **А. Шпилинская**, Е. Кисиль, А. Корнило // Международная молодежная научно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» (Люмкос-2011). Тезисы докладов. Харьков, Украина, - 2011. - С. 17.
13. Стабильность и нестабильность оптических характеристик отражающих матированных граней кристаллов CsI / Л. А. Андрущенко, Л. Волошина, **А. Л. Шпилинская**, Д. И. Зосим, А. М. Кудин // Третья международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии». Тезисы докладов., Дубна, Россия, - 2012, С.10-11.
14. Сцинтилляционные параметры кристаллов CsI:Tl без соактиваторов / **А.Л. Шпилинская**, А. В. Диденко, А.М. Кудин // Международная школа-семинар

«Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Тезисы докладов, Харьков, - 2017, С.13.

15. Сцинтилляционные детекторы альфа-частиц на основе кристаллов CsI:Tl / **А. Шпилинская**, А. Диденко, О. Зеленская, Л. Андрищенко, А. Кудин // Международная школа-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения». Тезисы докладов, Харьков, - 2017, С.14.

Список цитованої літератури

1* Photo- and radiation-stimulated processes in CsI:Tl crystals / L. Trefilova, B. Grinyov, V. Alekseev, et al. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2008. - V. 55. - P.1263-1269.

2* Агрегация центров Eu^{2+} - V_{Cs}^- в щелочно-галогидных кристаллах, активированных европием / В.П.Савельев и др. // ФТТ. - 1974. - Т. 16 (4). - С. 1090-1093.

3* Influence of color centers on the luminescent response of radiation-damaged CsI:Tl crystal / V. Yakovlev, **L. Trefilova**, V Alekseev, A. Karnaukhova et all // *Functional materials.* – 2018. – Vol. 25, №1.- P. 13-20

АНОТАЦІЯ

Шпилинська О.Л. Вирощування сильнолегованих кристалів CsI:Tl для ідентифікації заряджених частинок за атомним номером та масою - рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство». - Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2021.

В роботі запропоновано шляхи отримання сильнолегованих кристалів CsI:Tl ($C_{\text{Tl}} > 0,15$ мол. %) за допомоги содопування аніонами (IO_3^- та NO_2^-). Досліджено сцинтиляційні характеристики вирощених кристалів. Встановлено вплив IO_3^- та NO_2^- іонів на функціональні параметри сцинтилятора CsI:Tl. На основі результатів дослідження запропоновано неруйнуючий метод контролю IO_3^- і NO_2^- домішок.

Встановлено, що наявність неконтрольованої технологічної домішки Ba^{2+} призводить до збільшення рівня післясвічення в мілісекундному діапазоні у кристалах CsI:Tl. Показано, що негативний вплив іонів барію може бути зменшено завдяки додатковому легуванню матеріалу Eu^{2+} -іонами. Запропоновано механізм, що пояснює позитивну роль іонів Eu^{2+} у зниженні рівня післясвічення матеріалу.

Запропоновано гідрофобне захисне покриття на основі фторопластового лаку, що захищає поверхню сцинтилятора від негативного впливу атмосфери. Запропонована в роботі попередня обробка поверхні кристала гексаметилдисилазаном підвищує адгезію плівки до кристалу CsI:Tl і дозволяє, за рахунок зниження товщини плівки, збільшити світловий вихід α -детекторів на 21%, а енергетичну роздільну здатність знизити від 6,28 до 4, 96%.

Ключові слова: монокристал, йодат цезію, метод Стокбаргера, твердий розчин, сцинтилятор, активатор, домішка, світловий вихід, енергетична роздільна здатність, люмінесценція

АННОТАЦИЯ

Шпилинская А.Л. Выращивание сильнолегированных кристаллов CsI:Tl для идентификации заряженных частиц по атомному номеру и массе – рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2021.

В диссертационной работе изложены результаты комплексных исследований по получению сильнолегированных кристаллов CsI:Tl, дополнительно легированных катионными и анионными примесями-стабилизаторами, и изучено их влияние на оптические и сцинтилляционные свойства выращенных кристаллов.

Показано, что использование ряда технологических приёмов, предотвращающих процесс фотолиза в исходных партиях солях на стадии их декантации и сушки, позволяет получать без добавления дополнительных примесей кристаллы CsI:Tl ($C_{Tl}=0,15$ мол. %) с воспроизводимыми сцинтилляционными характеристиками. Радиационная стойкость таких кристаллов выше по сравнению с кристаллами, выращенными по стандартной технологии. Дальнейшее увеличение концентрации активатора в выращенных кристаллах CsI:Tl, приводит к снижению светового выхода вследствие концентрационного тушения и деградации энергетического разрешения (R), соответственно. Снижение сцинтилляционных параметров выращенных кристаллов обусловлено наблюдаемым спинодальным распадом твердого раствора, который сопровождается изменениями в спектрах термовысвечивания кристаллов, а именно, исчезновение пика Tl^0 -центров при $T=120K$ и появление широкой неэлементарной полосы при $T=175K$. Обнаруженное изменение спектрального состава термостимулированной люминесценции положено в основу теста для выявления наличия спинодального распада в данном материале.

Установлено, что наличие неконтролируемой технологической примеси Ba^{2+} приводит к увеличению уровня послесвечения в миллисекундном диапазоне в кристаллах CsI:Tl. Показано, что негативное влияние ионов бария может быть уменьшено благодаря дополнительному легированию материала Eu^{2+} ионами. Предложен механизм, объясняющий положительную роль Eu^{2+} в снижении уровня послесвечения, основанный на преобразовании мелких ловушек в глубокие за счет образования смешанных тримеров на основе примесь-вакансионных диполей $Eu^{2+}-V_C^-$ и $Ba^{2+}-V_C^-$.

Показано, что дополнительное легирование кристаллов CsI:Tl анионами IO_3^- позволяет получать прозрачные слитки с увеличенной концентрацией таллия. Энергетическая разрешающая способность кристаллов CsI:Tl, IO_3 $R=6,3$ % при возбуждении γ -квантами и $R=3,8$ % при возбуждении α -частицами свидетельствует об однородном распределении ионов таллия по объему кристалла. Распад твердого раствора в кристаллах CsI:Tl, IO_3 не наблюдается, по крайней мере, до $C_{Tl} \sim 0,5$ мол. %, о чем свидетельствует значения R кристаллов с указанной концентрацией, отсутствие пика 175K в ТСЛ и большой коэффициент распределения таллия в кристаллах CsI:Tl, IO_3 ($k = 0.24$) против 0,19 в CsI:Tl.

Впервые получены прозрачные фотостойкие кристаллы CsI:Tl с $C_{Tl}=0,7$ мол.%. Продемонстрировано, что дополнительное легирование NO_2^- анионами позволяет получать кристаллы, которые не имеют признаков концентрационного тушения люминесценции до $C_{Tl} \sim 1$ мол. %. Предложен неразрушающий метод контроля IO_3 и NO_2 примесей.

Предложено гидрофобное защитное покрытие на основе фторопластового лака, защищающее поверхность сцинтиллятора от негативного влияния атмосферы. Предложенная в работе предварительная обработка поверхности кристалла гексаметилдисилазаном повышает адгезию пленки к кристаллу CsI:Tl и позволяет, за счет снижения толщины пленки, увеличить световой выход детекторов в α -излучения на 21 %, а энергетическую разрешающую способность снизить от 6,28 до 4,96 %.

Ключевые слова: монокристалл, йодат цезия, метод Стокбаргера, твердый раствор, сцинтиллятор, активатор, примесь, световой выход, энергетическая разрешающая способность, люминесценция.

Summary

Shpilinskaya A. L. Growing heavy-doped CsI:Tl crystals to identify charged particles by atomic number and mass - manuscript.

Thesis for a candidate degree of technical science, specialty 05.02.01 - materials science. - Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The paper proposes ways to produce heavy-doped CsI:Tl crystals ($C_{Tl} > 0,15$ mol.%) by anion ion (IO_3^- and NO_2^-) codopation. The scintillation characteristics of the grown crystals were studied. The influence of IO_3 and NO_2 ions on the functional parameters of the CsI:Tl scintillator was established. Based on the results of the study, a non-destructive method of control of IO_3 and NO_2 impurities was proposed.

It is established that the presence of an uncontrolled technological impurity Ba^{2+} leads to an increase in the level of afterglow in the millisecond range in CsI:Tl crystals. It is shown that the negative effect of barium ions can be reduced due to additional doping of the material with Eu^{2+} - ions. A mechanism has been proposed to explain the positive role of Eu^{2+} ions in reducing the level of afterglow of the material.

A hydrophobic protective coating based on fluoroplastic varnish, which protects the surface of the scintillator from the negative effects of the atmosphere, is proposed. The pre-treatment of the crystal surface with hexamethyldisilazane increases the adhesion of the film to the CsI:Tl crystal and allows to increase the light output of detectors in α -radiation by 21% and reduce the energy resolution from 6,28 to 4,96% by reducing the film thickness.

Keywords: single crystal, cesium iodate, Stockbarger method, solid solution, scintillator, activator, impurity, light output, energy resolution, luminescence.