

*В.Ю. Гресь (УкрДАЗТ),  
О.М. Кудін, Ю.Т. Видай, А.О. Ананенко  
(Інститут сцинтиляційних  
матеріалів НАН України)*

## ПОВЕХНЕВІ ПРОЦЕСИ В СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛАХ NaI(Tl) І CsI(Na)

**Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій.** Відомо, що біля вільної поверхні гігроскопічних сцинтиляторів NaI(Tl), CsI(Na) і малогігроскопічного CsI(Tl) після короткочасного контакту з вологою утворюється так званий «мертвий» шар (МШ) – шар глибиною до 20 мкм зі зниженою сцинтиляційною ефективністю  $\eta$  [1]. Існуючі точки зору [1, 2] пояснюють його утворення поступовим руйнуванням активаторних центрів світіння (іноді їх «отруєнням» кисневмісними домішками). При цьому мається на увазі, що центрами світіння є іони Tl<sup>+</sup> в NaI і Na<sup>+</sup> (біляактиваторний екситон) в CsI. Існують засоби запобігання утворенню цього шару, однак механізми його утворення, відомі з літератури [1,3], суперечливі.

**Мета статті.** Метою даної роботи було вивчення процесів, що приводять до утворення МШ в кристалах NaI(Tl) і CsI(Na).

**Методика експерименту.** Досліджувалися кристали NaI(Tl) з різною концентрацією Tl:  $5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$  мас. %; кристали CsI(Na) з концентрацією Na:  $7 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-3}$  мас. % і неактивовані кристали CsI, NaI. Процес утворення МШ у кристалах NaI(Tl) вивчався в ході гідратації і дегідратації поверхні. Склад фаз, що утворювалися, визначався методом скануючої електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом на електронному мікроскопі JSM-820 з системою енергодисперсійного мікроаналізу Link AN 101853. Сцинтиляційні властивості кристалів CsI(Na) – світловий вихід  $L$  і енергетичне розділення  $R$  – досліджувалися при збудженні сцинтиляцій рентгенівським і м'яким  $\gamma$ -випромінюванням радіонуклідів Fe-55 ( $E=5.9$  кеВ), Am-241 ( $E = 17$  кеВ і  $60$  кеВ).

---

**Результати досліджень та їх обґрунтування.** Проведені дослідження показали, що в кристалах NaI(Tl) МШ утворюється тільки в результаті адсорбції води поверхнею кристалів. Слід розрізняти два типи таких шарів. Перший формується внаслідок руйнування активаторних центрів світіння [1]. Вивчення процесів гідратації і дегідратації поверхні показало, що при гідратації на поверхні кристалу утворюється розчинений водою шар, товщина якого зростає з часом. При дегідратації випаровування води приводить до пересичення розчину, що утворився на поверхні, і кристалізації розчинених речовин. Результат процесу дегідратації – утворення на поверхні кристалу пухкого полікристалічного шару NaI з вкрапленнями фази Tl діаметром до 1 мкм (рис. 1).

Енергія падаючого випромінювання, особливо м'якого рентгенівського, частково втрачається в екрануючому шарі і викликає світіння в області 310 нм, характерне для неактивованих кристалів NaI. Активаторне світіння 410 нм збуджується в монокристалі і значною мірою ослаблене пропорційно ступеню гідратації і глибині екрануючого шару, що утворився.

Другий тип МШ утворюється за наявності малих кількостей вологи на поверхні, найчастіше в результаті водної обробки поверхні (шліфування, полірування). Його пояснення може бути пов'язане з ефектами, що спостерігалися в [3] при виникненні МШ в результаті радіаційно-стимульованих процесів на поверхні кристалів KI. Поле об'ємного заряду, що утворюється при опромінюванні кристалів, сприяє виходу електронів на поверхню з глибин близько 10 мкм (що приблизно відповідає товщині МШ). Переміщення зарядів з глибини до поверхні приводить до взаємодії молекул води, адсорбованої на поверхні, з компонентами електронно-діркових пар, внаслідок чого молекули води руйнуються на радикали  $H^+$  і  $OH^-$ :  $H_2O + e^- = H^+ + OH^-$ . Групи  $OH^-$ , які утворилися, можуть виконувати роль пасток електронів, захоплення на яких перешкоджає випромінювальній рекомбінації електронів на центрах світіння, що виявляється в погіршенні сцинтиляційних властивостей кристалу.

---

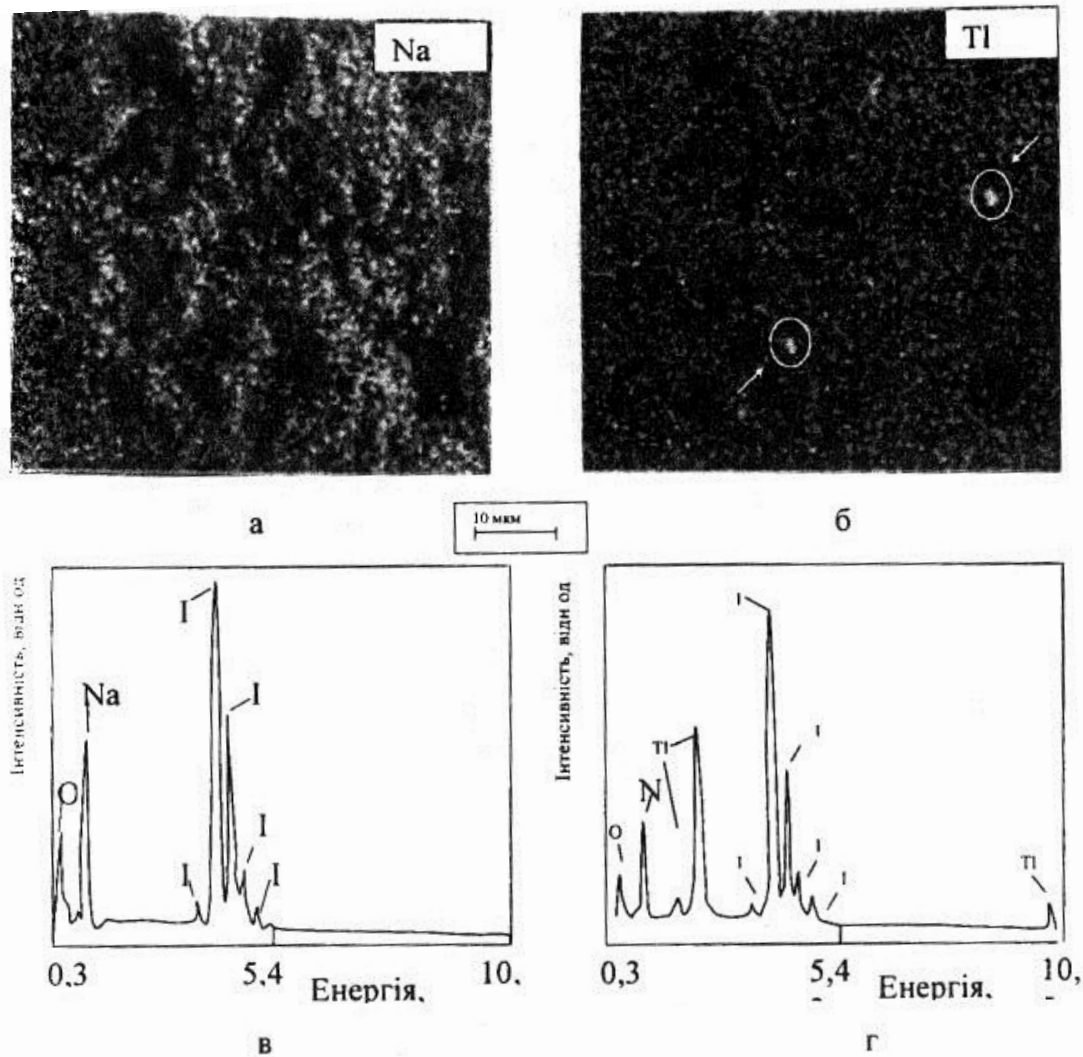


Рис. 1. Структура дегідратованої поверхні (а, б). Зображення отримано на електронному мікроскопі в режимі характеристичного рентгенівського випромінювання від атомів Na (а) і Tl (б). Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання (в, г): для основної речовини (в) і другої фази (г)

У кристалах CsI(Na) утворення МШ не пов'язане безпосередньо з адсорбцією води поверхнею. На рис. 2 показана залежність питомого світловиходу  $L/E$  від енергії падаючого випромінювання (від глибини досліджуваного шару) на різних стадіях контакту з вологою. Видно, що процес формування МШ розбивається на два етапи.

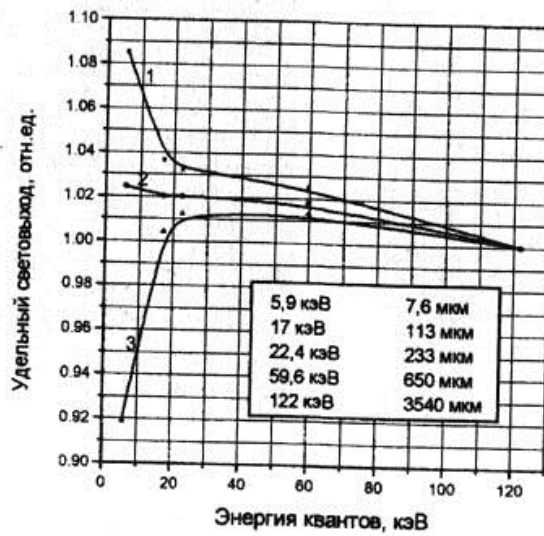


Рис. 2. Зміна питомого світловиходу кристалу CsI(Na) при збудженні  $\gamma$ -квантами залежно від часу старіння на повітрі після полірування: 1 - свіжополірована поверхня; 2 - через 19; 3 - через 22 доби. На вставці вказана товщина шару 90% - послаблення  $\gamma$ -випромінювання в речовині для відповідних енергій

На першому відбувається релаксація точкових структурних дефектів (бівакансій), що виникли в структурно порушеному після механічної обробки приповерхневому шарі. Бівакансії є додатковими центрами світіння [4], які обумовлюють підвищене в порівнянні з об'ємом значення  $L/E$  приповерхневого шару (рис. 2, крива 1). У ході першого етапу вони коагулюють у вакансійні кластери або виходять на вільну поверхню. Швидкістю цих процесів визначається тривалість першого етапу - 12-14 днів. Відзначимо, що при збудженні радіонуклідом Am-241 ( $E = 17$  кеВ і  $E = 60$  кеВ, глибина 90 % - послаблення випромінювання якого дорівнюють 113 і 650 мкм відповідно) значення  $L/E$  залишається практично незмінним.

Другий етап утворення МШ пов'язаний з гетерогенним розпадом твердого розчину активатора та є результатом першого. Місцями розпаду можуть виступати кластери вакансій [5]. Умовою, що сприяє розпаду, є великий ступінь неізоморфності іонів  $Na^+$  у решітці CsI. Якщо вміст натрію великий, відбувається



---

випадання фази NaI в решітці CsI [5]. У результаті розпаду середня концентрація  $\text{Na}^+$  помітно зменшується, що призводить до подальшого зниження  $L/E$ , а також сцинтиляційної ефективності  $\eta$  (рис. 2, криві 2, 3). Поблизу вільної поверхні, на глибині меншій, ніж середня відстань між кластерами, домінуючим процесом на другому етапі буде вихід активатора за межі кристалу. Після утворення фази NaI на поверхні CsI(Na) спостерігаються ефекти, аналогічні розглянутим у NaI(Tl).

**Висновки.** В результаті проведених досліджень встановлено, що «мертві» шари в гігроскопічних кристалах NaI(Tl) і CsI(Na) мають різну природу. Для NaI(Tl) існують два типи МШ: перший пов'язаний з руйнуванням активаторних центрів світіння, другий – з дифузійним виходом носіїв заряду на поверхню. Обидва типи МШ у NaI(Tl) є результатом виключно адсорбції води поверхнею кристалів на відміну від МШ у CsI(Na). У CsI(Na) процес утворення МШ – двостадійний. На першій стадії відбувається розпад пересиченого твердого розчину вакансій, на другій – розпад твердого розчину активатора.

#### *Список літератури*

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