

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ CsI:Tl, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ NO₂⁻

© 2009 г. **Б. В. Гринев**, доктор техн. наук; **Б. Г. Заславский**, доктор техн. наук;
А. М. Кудин, доктор техн. наук; **Ю. А. Бороденко**, канд. техн. наук;
А. И. Митичкин, канд. хим. наук; **С. И. Васецкий**; **А. В. Диденко**

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, г. Харьков, Украина

E-mail: kudin@isma.kharkov.ua

Исследованы радиационная стойкость, послесвечение и инфракрасные (ИК) спектры поглощения кристаллов CsI:Tl, выращенных с добавкой соли NaNO₃. Кристаллы диаметром 250 и высотой 360 мм выращены модифицированным методом Киропулоса с подпиткой расплавом, в котором используется тигель-питатель специальной конструкции. Показано, что добавка в питатель 0,5 масс% NaNO₃ позволяет получать кристаллы, в ИК спектрах которых имеется полоса поглощения не нитрат-, а нитрит-ионов. Полученные кристаллы обладают низким послесвечением (в два раза ниже по сравнению с CsI:Tl) и сохраняют радиационную стойкость, по крайней мере, до дозы 10³ Гр, что расширяет возможности их практического применения.

Ключевые слова: CsI:Tl, легирование, радиационная стойкость, послесвечение.

Коды OCIS: 160.3220

Поступила в редакцию 14.10.2008

1. Введение

Кристаллы CsI:Tl являются одним из наиболее востребованных сцинтилляционных материалов для физики высоких энергий, мониторинга, дефектоскопии, космических исследований и др. [1]. К достоинствам материала относятся высокий световой выход, хорошее энергетическое разрешение и отработанная технология получения кристаллов диаметром до 500 мм [2].

Существенным недостатком этих кристаллов является относительно высокий уровень послесвечения (ПС), обычно 0,7–1,5% через 100 мс после окончания импульса рентгеновского излучения длительностью 1 с. В работах [3–5] для снижения ПС предлагается дополнительно легировать кристаллы ионами Eu²⁺. К сожалению, радиационная стойкость кристаллов CsI:Tl + Eu оказалась ниже, чем обычных CsI:Tl, что можно объяснить образованием относительно стабильных при комнатной температуре центров окраски [5].

Наши исследования [6] показали, что введение в расплав CsI сильного восстановителя Eu²⁺ приводит к его глубокой очистке от кислородсодержащих примесей, в том числе и от поглощаю-

щих в ИК области спектра. В работах [7, 8] нами показано, что рост таких кристаллов возможен только с замедленной скоростью вытягивания. При этом нестабильность условий роста обусловлена вогнутой формой фронта кристаллизации из-за особенностей радиационно-кондуктивного теплообмена при выращивании прозрачных в области теплового излучения сред.

Радиационная стойкость кристаллов CsI:Tl, выращиваемых, например, по способу [9], соответствует поглощенной дозе 10–10² Гр и вполне удовлетворяет современным требованиям физики высоких энергий [10]. Однако ряд применений, например космические исследования окосолнечного пространства [11, 12], предполагают использование кристаллов CsI:Tl с повышенной (на порядок и более) радиационной стойкостью.

Мы полагаем, что одним из путей снижения ПС является дополнительное легирование рассматриваемых кристаллов одновалентными молекулярными ионами [3], например нитрат- и нитрит-ионами. Известно также, что легирование кристаллов NO₃⁻ и NO₂⁻ ионами привело к повышению радиационной стойкости сцинтилляционного материала NaI:Tl [13]. В работе [7] мы отмечали, что ионы NO₃⁻ и NO₂⁻ способствуют

устойчивому росту кристаллов, даже с увеличенной скоростью вытягивания.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований влияния примесей NO_3^- и NO_2^- -ионов на послесвечение и радиационную стойкость кристаллов CsI:Tl .

2. Экспериментальная часть

Для выращивания кристаллов мы использовали модифицированный метод Киропулоса с подпиткой расплавленным сырьем [14]. Особенностью метода является применение подпитки расплавом из питателя в виде тора, расположенного под коническим тиглем. В настоящей работе выращивались кристаллы двух типов.

Тип I. В этом случае кристаллы CsI:Tl выращивались по известному способу [9]. Опыт выращивания таких кристаллов на нашем ростовом оборудовании показал, что оптимальная скорость вытягивания составляет 4–5 мм/ч. Благоприятные условия роста обеспечиваются наличием в расплаве и растущем кристалле примесей CO_3^{2-} и OH^- , поглощающих тепловое излучение. Для повышения радиационной стойкости в расплав вводятся ионы Na^+ , которые блокируют образование F-центров [15].

Тип II. Выращивались кристаллы диаметром 250 и высотой 360 мм. Легирующей добавкой был выбран NaNO_3 из соображений, указанных в разделе 1, в том числе для сохранения высокой скорости роста и введения в кристалл ионов Na^+ . Нитрат натрия вводился в питатель тигля вместе с активатором TII в виде соли NaNO_3 . Полученные слитки, выращенные со скоростью 5 мм/ч в атмосфере аргона, визуально были прозрачны и имели ровную боковую поверхность и выпуклый фронт кристаллизации, как это видно из фотографии на рис. 1, что свидетельствует о стабильности условий кристаллизации в автоматическом режиме.

Из верхней и нижней частей слитка были вырезаны образцы-свидетели размером $\varnothing 25 \times 25$ мм для измерений светового выхода (L) и энергетического разрешения (R). Спектры поглощения в УФ, видимой и ИК областях спектра измерены на образцах размером $20 \times 20 \times 60$ мм с помощью спектрофотометров СФ-26 и UR-20.

Для оценки радиационной стойкости кристаллов проводились последовательные облучения образцов-свидетелей гамма-источником ^{60}Co дозами 1, 10, 10^2 , 10^3 и 10^4 Гр. Мощность дозы составляла 1,25 Гр/мин. Критерий радиационной стойкости был выбран аналогично ранее

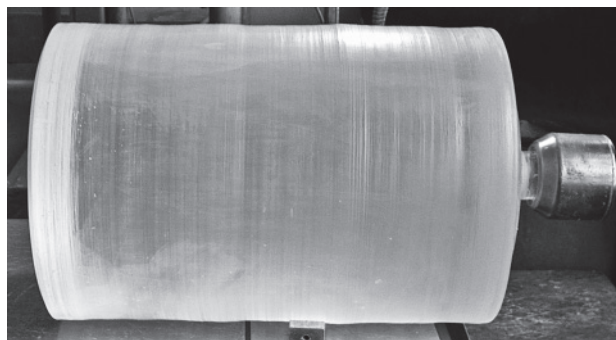


Рис. 1. Фотография выращенного кристалла CsI:Tl типа II диаметром 250 мм и высотой цилиндрической части 360 мм. Справа видна заправка с крепежной гайкой, слева – фронт кристаллизации.

проведенным исследованиям кристаллов CsI:Tl [10] для физики высоких энергий: деградация светового выхода сцинтиллятора после облучения не должна превышать 20%.

Измерения ПС были проведены на установке NPG3 фирмы “Heimann”. Анодный ток рентгеновской трубки составлял 0,6 мА при напряжении 140 кВ. Величина ПС определялась через 100 мс после окончания импульса рентгеновского возбуждения длительностью 1 с. Измерения проведены на образцах в виде пластинок размером $20 \times 30 \times 10$ мм, которые были вырезаны по всей высоте слитка с шагом 40 мм.

3. Результаты и обсуждение

Данные по радиационной стойкости выращенных кристаллов приведены на рис. 2. Кривые 1 и 2 соответствуют кристаллам типа I. Видно, что критерий радиационной стойкости соответствует поглощенной дозе 10^2 Гр. При большей дозе (10^3 Гр) световой выход уменьшается на 23–27% по сравнению с его значениями до облучения, т. е. выходит за рамки выбранного критерия радиационной стойкости (на рис. 2 выделен тенью).

Полученные результаты вполне согласуются с данными работ [10, 12], где изучалась радиационная стойкость кристаллов CsI:Tl (типа I), если принять во внимание тот факт, что мы отбирали лучшие образцы из кристаллов именно этого типа.

Кривая 3 на рис. 2 соответствует образцу типа II. Видно, что критическая доза в этом слу-

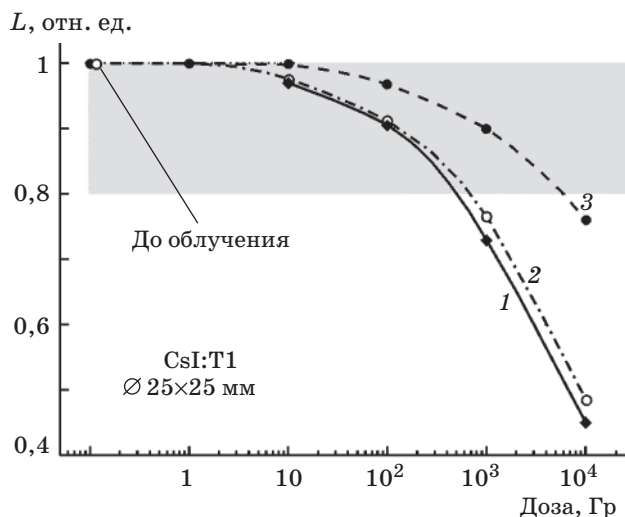


Рис. 2. Уменьшение светового выхода L в зависимости от дозы облучения кристаллов типа I (1, 2) и типа II (3).

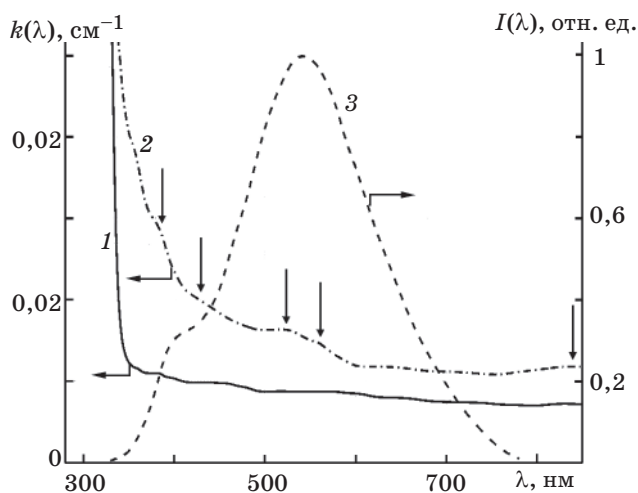


Рис. 3. Спектры $k(\lambda)$ поглощения кристаллов CsI:Tl после облучения дозой 10^3 Гр. Кривая 1 соответствует кристаллам типа II, кривая 2 – типа I. Для сравнения приведен спектр радиолуминесценции $I(\lambda)$ кристалла типа II (3).

чае на порядок выше. Следует отметить, что все образцы типа II, облученные дозой 10^3 Гр, показали уменьшение L меньше чем на 20%.

Спектры поглощения кристаллов, облученных дозой 10^3 Гр, приведены на рис. 3. Хорошо видно различие между кристаллами двух типов. Если в кристаллах типа I возникли хорошо известные полосы наведенного поглощения при 430, 520, 560 и 840 нм (отмечены вертикальными

стрелками), которые в работах [16, 17] приписаны центрам $Tl^{0}-V_A^+$, то в спектре поглощения облученного кристалла типа II указанные полосы не наблюдаются. Для удобства сравнения на рис. 3 кривая 3 представляет спектр радиолуминесценции кристалла CsI:Tl типа II.

Можно констатировать, что в кристаллах типа II, которые (на длине волны $\lambda = 520$ нм) первоначально обладали коэффициентом поглощения $k_{520} = 0,009$ см $^{-1}$, наведенные радиацией изменения k в области люминесценции сцинтиллятора незначительны. Тем не менее в облученных кристаллах второго типа радиационные дефекты возникают. После дозы 10^3 Гр в спектре поглощения наблюдается слабая полоса в области 1150 нм (не показана на рис. 3), которая приписывается X-центрам [18]. X-центры представляют собой скопления точечных дефектов, в которых насчитывается 10^2 – 10^3 F-центров, и являются начальной стадией коллоидообразования. Предполагается, что очагами распада служат вакансионные кластеры [18]. Из данных рис. 3 можно сделать вывод, что в кристаллах типа I облегченный механизм образования F-центров [15, 19] хорошо проявляется, начиная с дозы только 10^3 Гр, несмотря на блокирующее действие ионов Na^+ . Образовавшиеся F-центры стабилизируются около Tl^+ и формируют относительно небольшое количество активационных центров $Tl^{0}-V_A^+$. В отличие от этого, в кристаллах типа II (которые не содержат карбонат-ионов) облегченный механизм радиационного дефектообразования, описанный в работах [15, 19], не реализуется. F-центры образуются и накапливаются только в ослабленных местах кристаллической решетки вблизи вакансионных кластеров, а спектр поглощения образующихся X-центров не перекрывает люминесценцию активатора.

В табл. 1 приведены результаты измерений ПС для типичного кристалла типа I и худшего из трех выращенных кристаллов типа II. Следует отметить, что уровень ПС кристаллов типа I варьируется в широких пределах (от 0,5 до 2,0%) как для разных слитков, так и по высоте каждого конкретного кристалла. Статистический анализ результатов по 20 слиткам типа I показал, что среднее значение ПС равно 0,95%, а доля кристаллов этого типа с ПС $\leq 0,7\%$ составляет меньше 20%. Поэтому в табл. 1 приведены данные для типичного кристалла типа I с разбросом значений ПС от 0,87 до 1,14%.

Из данных табл. 1 видно, что хотя уровень ПС кристаллов типа II снижается только в два раза по сравнению с типом I, новые кристаллы

Таблица 1. Уровень ПС для кристаллов типа I и II

Положение образца в слитке, мм	ПС через 100 мс, %		
	Требование [20]	Тип I	Тип II
20	0,7	0,93	0,42
60		0,91	0,43
100		0,87	0,44
140		0,98	0,57
180		1,12	0,55
220		1,02	0,56
260		1,11	0,56
300		1,14	0,56
340		1,07	0,57

полностью удовлетворяют принятому требованию $ПС \leq 0,7\%$ [20] по всему объему выращенного кристалла высотой 360 мм. Разброс значений по высоте конкретного кристалла незначительный и колеблется в пределах 0,42–0,57%, а по результатам для трех выращенных слитков заключен в пределах от 0,15 до 0,75%.

Измерения ИК спектров поглощения трех кристаллов типа II показали, что хотя в шихту вводилась примесь NaNO_3 , выращенные кристаллы, как правило, не имели полосы поглощения $\nu_3 = 1360 \text{ см}^{-1}$ (самая интенсивная полоса колебательного поглощения NO_3^-). Вместо этого в образцах наблюдалась полоса $\nu_3 = 1230 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует поглощению NO_2^- -ионов [21, 22]. Для конкретного кристалла типа II (смотри табл. 1) k в максимуме полосы 1230 см^{-1} составляет $0,09 \text{ см}^{-1}$. Как правило, уровень ПС тем меньше, чем выше k_{1230} .

Известно, что введение примесей NO_2^- и NO_3^- в кристалл NaI:Tl может приводить к некоторому снижению светового выхода [13] без заметного ухудшения энергетического разрешения сцинтилляторов. Поэтому для сравнения в табл. 2 приведены результаты измерений L и R для кристаллов I и II типов. Измерения проведены как для образцов размером $\varnothing 25 \times 25$ мм с фотоумно-

жителем (ФЭУ) Hamamatsu R1307, так и для образцов $5 \times 5 \times 5$ мм с кремниевым фотодиодом (ФД). Чувствительная площадка ФД составляла $5 \times 5 \text{ мм}^2$ [23].

Из данных табл. 2 можно заключить, что кристаллы типа II обладают высокими спектротрическими характеристиками и не уступают кристаллам типа I по этим параметрам. Приведенные в этой таблице данные о разрешении кристаллов CsI:Tl , сочлененных с ФД, даже лучше известных (см., например, работу [24]).

4. Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Автоматизированным методом вытягивания на затравку с подпиткой расплавленным сырьем выращены полноразмерные кристаллы $\text{CsI:Tl } \varnothing 250 \times 360 \text{ мм}^3$, легированные NO_2^- -ионами. Изучены их спектротрические характеристики, послесвечение и радиационная стойкость. Показано, что кристаллы, в которых коэффициент поглощения в максимуме ν_3 полосы поглощения NO_2^- -иона составляет порядка $0,09 \text{ см}^{-1}$, обладают такими же световым выходом и энергетическим разрешением, как и обычные кристаллы CsI:Tl . Послесвечение полученных кристаллов снижено в среднем на 50%, а радиационная стойкость увеличена более чем на порядок. Для выяснения причин позитивного влияния указанных ионов на сцинтилляционные характеристики кристаллов требуются дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lecoq P., Annenkov A., Gektin A., Korzhik M., Pedrini C. Inorganic Scintillators for Detector Systems // Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2006.
2. Горилецкий В.И., Гринев В.В., Заславский Б.Г., Смирнов Н.Н., Суздаль В.С. // Рост кристаллов. Харьков: Акта, 2002. 536 с.
3. Dolgoplova A., Grinyov B., Smirnov N. Effective scintillator for computed tomography // Abstracts of Europ. Conf. LUMDETR'94, Tallinn, Estonia, 1994. P. 35.
4. Brecher C., Lempicki A., Miller S.R., Glodo J., Ovechkina E.E., Gaysinskiy V., Nagarkar V.V., Bartam R.H. Suppression of afterglow in CsI:Tl by codoping with Eu^{2+} // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2006. V. A558. P. 45–457.
5. Kappers L.A., Bartram R.H., Hamilton D.S., Brecher C., Lempicki A., Gaysinskiy V., Ovechkina E.E., Nagarkar V.V. Effect of Eu^{2+} concentration on afterglow suppression in CsI:Tl , Eu //

Таблица 2. Спектротрические параметры кристаллов CsI:Tl

Размер образца, мм	Тип пр-ка	Параметр			
		L , отн. ед.		R , %	
		Тип кристалла		Тип кристалла	
		I	II	I	II
$\varnothing 25 \times 25$	ФЭУ	100	99	6,2	6,4
$5 \times 5 \times 5$	Si-ФД			4,7	4,5

- Radiation Measurements. 2007. V. 42. № 4–5. P. 537–540.
6. Кудин А.М., Митичкин А.И., Чаркина Т.А., Заславский Б.Г., Загоруйко Ю.А., Васецкий С.И., Матейченко П.В., Реброва Т.П. Кристаллы CsI для среднего инфракрасного диапазона // Оптический журнал. 2007. V. 74. № 9. С. 70–72.
 7. Kudin A.M., Zaslavsky B.G., Vasetsky S.I., Kolesnikov A.V. Influence of Polyatomic Impurity Ions on the Growth Process of Alkali Metal Iodide Crystals // Proc. 4th Int. Conf. Cryst. Growth and Heat & Mass Transfer. Obninsk, Russia, 2001. P. 176–182.
 8. Заславский Б.Г., Гринев Б.В., Колесников А.В., Кудин А.М., Васецкий С.И. Вытягивание щелочно-галогидных сцинтилляционных кристаллов из расплава с изменяющейся геометрией свободной поверхности // Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение / Под ред. Гринев Б.В. Харьков: Институт монокристаллов, 2007. С. 233–279.
 9. Виноград Э.Л., Горилецкий В.И., Ковалева Л.В., Корсунова С.П., Кудин А.М., Митичкин А.И., Панова А.Н., Проценко В.Г., Шахова К.В., Шпилинская Л.Н. Сцинтилляционный материал на основе иодида цезия и способ его получения // Патент России № 2138585. 1999.
 10. Beylin D.M., Korchagin A.I., Kuzmin A.S., Kurdadze L.M., Oreshkin S.B., Petrov S.E., Schwartz B.A. Study of the radiation hardness of CsI(Tl) scintillation crystals // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2005. V. A541. P. 501–515.
 11. Dudnik O.V., Kudin A.M., Kurbatov E.V., Valtonen E., Peltonen J., Eronen T., Lehti J., Andersson H., Nemonen S., Kettunen H., Virtanen A., Huovelin J., Vainio R. Performance and radiation tolerance tests of small-sized inorganic scintillation detectors // Научная сессия МИФИ. 2007. Т. 7. С. 39–40.
 12. Bergenius Gavler S., Carius S., Carlson P., Johansson G., Klamra W., Pearce M. Radiation tests of CsI(Tl) crystals for the GLAST satellite mission // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2005. V. A545. P. 842–851.
 13. Панова А.Н., Мустафина Р.Х., Лифиц А.Л., Бугай Е.А. Кристаллический материал для детекторов ионизирующих излучений и способ его получения // А. с. № 703937. 1979.
 14. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali-halide scintillation single crystals from the melt // J. Cryst. Growth. 1999. V. 200. P. 476–482.
 15. Trefilova L.N., Kudin A.M., Kovaleva L.V., Charkina T.A., Mitichkin A.I., Belenko L.E. Role of Sodium in Radiation Defect Formation in CsI Crystals // Rad. Measurements. 2001. V. 33. P. 687–692.
 16. Trefilova L.N., Charkina T.A., Kudin A.M., Kosinov N.N., Kovaleva L.V., Mitichkin A.I. Radiation defects creation in CsI:Tl crystals and their luminescence properties // J. Lumines. 2003. V. 102/103. P. 543–550.
 17. Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V., Golub I., Yakovlev V., Meleshko A. The reason for the scintillation efficiency decrease of CsI:Tl crystals exposed by the high-dosed radiation // Rad. Measurements. 2007. V. 42. P. 839–842.
 18. Гектин А.В., Ширан Н.В., Серебряный В., Кудин А.М., Чаркина Т.А. Роль вакансионных дефектов в люминесценции CsI // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. С. 1061–1063.
 19. Гринев Б.В., Шпилинская Л.Н., Ковалева Л.В., Кудин А.М., Митичкин А.И., Чаркина Т.А. Фото- и радиационно-химические превращения карбонат-ионов в кристаллах CsI и CsI:Tl // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. С. 57–62.
 20. <http://www.smithsdetection.com>
 21. Пидзираило Н.С., Халимонова И.Н. Инфракрасное поглощение молекулярными ионами, введенными в решетку щелочно-галогидных кристаллов // Укр. физ. журнал. 1967. Т. 12. С. 1063–1067.
 22. Гнатовская В.Н., Круликовский Б.К., Халимонова И.Н. Колебательный спектр ионов NO_2^- и NO_3^- в решетках типа CsCl // Укр. физ. журнал. 1972. Т. 17. С. 1452–1456.
 23. <http://www.imd.com.ua>
 24. Seminozhenko V.P., Grinyov B.V., Nekrasov V.N., Borodenko Yu.A. Recent progress in the development of “CsI(Tl) crystal – Si-photodiode” spectrometric detection assemblies // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2005. V. A537. P. 383–388.