

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Факультет (навчально-науковий інститут) фізичний

Кафедра загальної фізики

До захисту допущено

кафедрою _____ протокол № _____ від _____

завідувач кафедри _____

(підпис)

Лазоренко О.В.

(ім'я, прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

здобувача _____ другого (магістерського) _____ рівня вищої освіти
(першого (бакалаврського) / другого (магістерського))

Дослідження структури поверхні та її впливу на сцинтиляційні властивості кристалів NaI(Tl) і CsI(Na)

Спеціальність (спеціалізація) _____ 104 Фізика та астрономія _____
(код та найменування спеціальності, спеціалізації спеціальності)

Освітня програма _____ фізика (освітньо-наукова програма) _____
(назва освітньої програми)

Здобувач _____ Пащенко Юрій
(підпис) (ім'я, прізвище)

Науковий керівник _____ ГРЕСЬ Валерія
(підпис) (ім'я, прізвище)

Анотація

Пащенко Ю.В. Дослідження структури поверхні та її впливу на сцинтиляційні властивості кристалів NaI(Tl) і CsI(Na). Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 - « фізика та астрономія». –Харків: ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2026.- 46 с.- рис. 14.

Робота присвячена вивченню взаємозв'язку між структурою поверхні водорозчинних кристалів NaI(Tl) та CsI(Na) та їх сцинтиляційними властивостями. Відомо, що під час механічної обробки цих кристалів поблизу їх поверхонь утворюється порушений шар. Дослідження показали, що в NaI(Tl) цей шар є «мертвим», оскільки має знижену ефективність сцинтиляції. Навпаки, порушений шар у CsI(Na) у початковий момент часу після механічної обробки має підвищену ефективність сцинтиляції, тому його можна вважати «живим». Детально розглянуті процеси перетворення «живого» шару в «мертвий». Показано, що глибина порушеного шару в цих кристалах залежить від орієнтації та способу обробки вихідної поверхні.

Ключові слова: сцинтилятор, кристали NaI(Tl) та CsI(Na), «мертвий» шар, порушений шар, гідратація, дегідратація, поверхневі та об'ємні характеристики, питома світловий вихід, сцинтиляційна ефективність.

Annotation

Pashchenko Y.V. **Research of the surface structure and its influence on the scintillation properties of NaI(Tl) and CsI(Na) crystals.** Thesis for obtaining the educational qualification level "Master" in the specialty 104 - "physics and astronomy". - Kharkiv: V.N. Karazin KhNU, 2026. - 47 p. - Fig. 14.

The work is devoted to the study of the relationship between the surface structure of water-soluble crystals NaI(Tl) and CsI(Na) and their scintillation properties. It is known that during mechanical processing of these crystals, a disturbed layer is formed near their surfaces. Studies have shown that in NaI(Tl) this layer is “dead”, since it has a reduced scintillation efficiency. In contrast, the disturbed layer in CsI(Na) at the initial time point after mechanical processing has an increased scintillation efficiency, therefore, it can be considered “alive”. The processes of transformation of a "living" layer into a "dead" one are considered in detail. It is shown that the depth of the disturbed layer in these crystals depends on the orientation and method of processing the original surface.

Keywords: scintillator, NaI(Tl) and CsI(Na) crystals, “dead” layer, disordered layer, hydration, dehydration, surface and bulk characteristics, specific light output, scintillation efficiency.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1. Загальні уявлення о сцинтиляційних властивостях матеріалів NaI(Tl) та CsI(Na).....	6
1.1. Деякі фундаментальні проблеми фізики сцинтиляторів.....	6
1.2. Основні види сцинтиляторів.....	9
1.2.1. Неорганічні сцинтилятори.....	10
1.2.2. Органічні сцинтилятори.....	12
1.2.3. Рідкі сцинтилятори.....	14
1.2.4. Пластмасові сцинтилятори.....	15
1.2.5. Комбіновані детектори.....	16
1.3. Основні сцинтиляційні і фізико-хімічні характеристики кристалів на основі йодидів лужних металів.....	16
Розділ 2. Проблема гігроскопічності водорозчинних сцинтиляторів.....	18
2.1. Поняття «мертвого шару»	18
2.2. Структура приповерхневого шару кристалів після механічної обробки... ..	22
2.3. Способи відновлення характеристик детекторів з МШ та можливі методи запобігання його утворенню.....	26
Розділ 3. Дослідження структури поверхні кристалів NaI(Tl) і CsI(Na) та кінетики їх сцинтиляційної ефективності	27
3.1. Умови експерименту.....	27
3.2. Кристали NaI(Tl).....	29
3.2.1. Погіршення сцинтиляційної ефективності в процесі утворення МШ... ..	29
3.2.2. Процеси дегідратації поверхні кристалу NaI(Tl).....	32
3.3. Кристали CsI(Na).....	35
3.3.1. Фігури травлення поверхні кристалу CsI(Na).....	35
3.3.2. Змінення сцинтиляційної ефективності в процесі утворення МШ.....	35
3.3.3. Залежність сцинтиляційної ефективності кристалів CsI(Na) від способів обробки поверхні.....	39
Висновки.....	40
Список літератури.....	41

ВСТУП

Функціональні матеріали на основі кристалів йодидів лужних металів широко застосовуються в науці і техніці як ефективні сцинтилятори. Кристали йодиду натрію, активовані талієм, а також йодиду цезію, активовані талієм чи натрієм, є одними з найбільш ефективних сцинтиляційних матеріалів. Сцинтилятори NaI(Tl) і CsI(Na) використовують у сцинтиляційних лічильниках для реєстрації гамма-випромінювання, фізиці високих енергій, гамма-камерах та комп'ютерних томографах.

Через високу чутливість до вологи ці кристали використовують тільки упакованими в герметичні контейнери. Однак в процесі експлуатації детекторів нерідко відбувається порушення герметичності контейнерів, наслідком чого є прогресуюче погіршення сцинтиляційних характеристик. Крім того, при виготовленні сцинтиляційних приладів монокристали проходять механічну обробку, головним етапом якої є шліфування поверхні. У результаті шліфування формується порушений поверхневий шар, товщина якого може бути порівнянною з глибиною проникнення низькоенергетичного іонізуючого випромінювання. Цей факт суттєво ускладнює дослідження сцинтиляційних характеристик кристалів.

Метою роботи було дослідження структури порушеного шару кристалів NaI(Tl) і CsI(Na) та її впливу на сцинтиляційні характеристики кристалів.

Об'єкт дослідження - сцинтиляційні кристали NaI(Tl) та CsI(Na).

Предмет дослідження – вплив морфології та стану поверхні на сцинтиляційні властивості кристалів.

В роботі було використано наступні **методи дослідження**: аналіз і опрацювання наукової літератури за темою дослідження; автоматизований розплавний метод вирощування монокристалів, оптична мікроскопія, електронна мікроскопія, рентген-фазовий аналіз, сцинтиляційні методи вимірювання питомого світлового виходу та сцинтиляційній ефективності.

Розділ 1. Загальні уявлення о сцинтиляційних властивостях матеріалів NaI(Tl) та CsI(Na)

1.1. Деякі фундаментальні проблеми фізики сцинтиляторів

Радіаційна фізика і радіаційне матеріалознавство, невід'ємною частиною яких є фізика сцинтиляторів і сцинтиляційна техніка, нині розвиваються особливо інтенсивно. Це пов'язано, насамперед, із сильним стимулюючим впливом фізики високих енергій та ядерної медицини. Протягом останнього десятиліття основні зусилля дослідників були спрямовані на пошук нових перспективних сцинтиляційних матеріалів [1–3]. Водночас основні теоретичні уявлення про фізику процесів формування сцинтиляції та фактори, що обмежують основні спектрометричні характеристики нових і традиційних матеріалів, сформульовані ще в 60-х роках минулого століття, залишилися практично незмінними.

В огляді [4] показано, що дві моделі сцинтиляційного процесу, відомі як моделі Біркса [5] і Меррі-Мейєра [6], адекватно описують наявні нині експериментальні факти. Для побудови цих моделей використано експериментальну залежність сцинтиляційної ефективності $\eta = \frac{dL}{dE}$, де L – світловий вихід (СВ), від лінійних втрат енергії в треці іонізуючої частинки dE/dx . Цю залежність наведено на рис. 1 за даними [6].

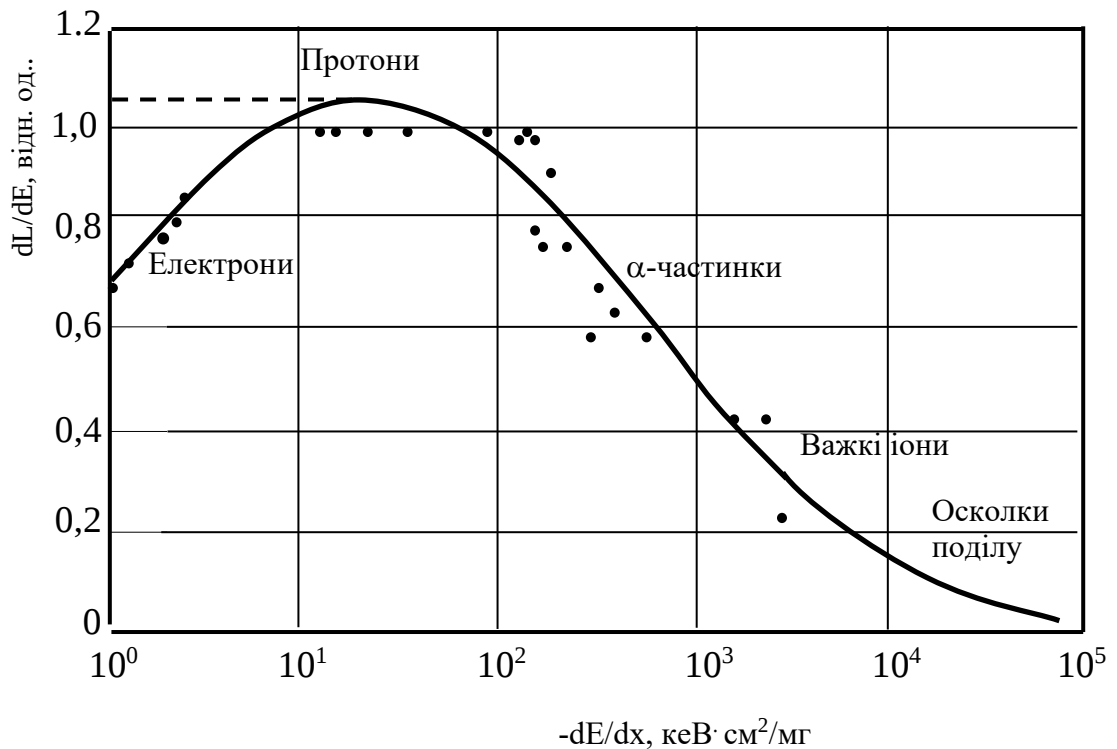


Рис. 1. Залежність сцинтиляційної ефективності dL/dE від лінійних втрат енергії dE/dx у треку іонізуючої частинки [6].

Для її побудови використано експериментальні дані з робіт різних авторів. Характер кривої і метод її побудови потребують деяких пояснень. Якщо спадна ділянка кривої, тобто зміна dL/dE під час переходу від протонів до α -частинок і легких іонів, отримана в кількох роботах в одному експерименті і не викликає сумнівів, то зростаюча ділянка кривої для електронів різних енергій отримана з аналізу даних щодо так званої непропорційності виходу, а сам факт її існування було поставлено під сумнів у [7]. Порівняти dL/dE в одному експерименті можна для електронів (γ -квантів) і α -частинок для детекторів із реперним джерелом за величиною так званого α/γ -відношення [5,8]. Детальні дослідження цього параметра, виконані в Інституті монокристалів [8,9] для кристалів NaI(Tl) і CsI(Tl), показують, що його найкращі значення для кристалів із дещо підвищеною концентрацією активатора досягають величини 0,7. З урахуванням цього факту і даних [7], слід було б замінити зростаючу ділянку кривої при малих dE/dx на горизонтальну пряму з максимальним виходом, як це зображено на рис. 1.1

пунктирною лінією. Саме така залежність характерна для органічних сцинтиляторів і відповідає моделі Біркса [4,5].

Наведені міркування суперечать експериментальним дослідженням непропорційності виходу неорганічних сцинтиляторів відносно енергії електронів (або γ -квантів) [10–15]. На рис. 2 наведено залежності $L/E(E)$ для кристалів NaI(Tl) за даними [12]. Причиною непропорційності не може бути зміна кількості генерованих електронно-діркових пар на одиницю енергії, оскільки відомо, що середня енергія утворення e - h -пари практично не залежить від типу і енергії іонізуючої частинки, а є константою, що характеризує дану речовину [16–19]. Отже, причину слід шукати не на етапі генерації, а на міграційному етапі перенесення енергії.



Рис. 2. Залежність питомого виходу від енергії для рентгенівського детектора NaI(Tl) [12] при збудженні монохроматичним випромінюванням рентгенівської трубки та радіонуклідами.

Саме з цих міркувань була побудована модель [6], яка передбачає екситонний перенос енергії до центрів свічення. Нині добре відомо, що перенесення енергії здійснюється електронно-дірковим механізмом [20,21]. Критичний аналіз механізмів, які пояснюють залежності виходу від густини збудження, наведено у [22]. Як впливає з аналізу, жоден із запропонованих

механізмів не може дати несуперечливого пояснення експериментальних фактів. Автори пропонують власну дворівневу схему рекомбінаційних процесів (конкуренція мілких пасток) у сцинтиляторі [21], яка добре описує падіння виходу активаторної люмінесценції при великих dE/dx .

Зазначимо, що дослідження непропорційності СВ у вже класичних експериментах [10–12] проводилися з використанням рентгенівських і γ -квантів різних енергій. Крім того, частинки з різними dE/dx також істотно відрізняються одна від одної за глибиною проникнення в сцинтилятор, а отже, роль поверхневих ефектів для них різна, що ускладнює інтерпретацію експериментальних результатів.

Уже в перших роботах [12] зазначалося, що дослідженню світлового виходу гігроскопічних кристалів, особливо в області низьких енергій, перешкоджає утворення так званого «мертвого» шару (МШ) поблизу поверхні [22]. Спадаюча ділянка кривій на рис. 2 у області низьких енергій може бути пояснена ефектом МШ. Для виключення негативного впливу МШ на результати вимірювань більшість досліджень кристалів NaI(Tl) було проведено на сколах. Для сцинтиляторів на основі кристалів CsI, які не мають площин спайності (кристали неможливо розколоти) і тому поверхні досліджуваних зразків завжди були відполіровані, виявилось, що результати суттєво залежать від способу підготовки зразків і методу обробки поверхонь [22, 23].

1.2. Основні види сцинтиляторів

Характеристики сцинтиляторів визначаються механізмом збудження та висвічування, тому сцинтилюючі речовини за механізмом збудження можна поділити на три групи: неорганічні кристали (кристали або скла), органічні сполуки (пластики або рідини) та гази, а за агрегатним станом — на тверді, рідкі та газоподібні.

1.2.1. Неорганічні сцинтилятори

Найкращими сцинтиляційними параметрами серед неорганічних сцинтиляторів характеризуються монокристали — галогеніди лужних металів: NaI, CsI, активовані талієм, LiI і CaF_2 , активовані європієм. Також значний інтерес становить сцинтилятор ZnS , активований сріблом.

Щоб зрозуміти необхідність активування кристалів сцинтиляторів, розглянемо якісно механізм сцинтиляційного процесу на прикладі кристалів галогенідів лужних металів [2, 5]. Галогенідні кристали є ізоляторами, і їхні валентні зони повністю заповнені, тоді як зони провідності зазвичай порожні. Різниця енергій між обома зонами становить від 5 до 10 еВ. Процес активування полягає в тому, що домішки, що виконують роль активаційних центрів, спеціально вводять у кристалічну ґратку. Ці домішки енергетично локалізуються між валентною зоною і зоною провідності, створюючи тим самим додаткові енергетичні рівні.

Електрони переходять із валентної зони в зону провідності за рахунок енергії, переданої налітаючою зарядженою частинкою. Перебуваючи в зоні провідності, вони можуть вільно переміщатися через кристалічну ґратку. При цьому у валентній зоні кристала з'являються «дірки». Утворені таким чином електрон-діркові пари створюють у кристалі електричну провідність. Під час рекомбінації електрона з «діркою» енергія вивільняється у вигляді фотона.

Однак може статися так, що електрон, поглинувши частину енергії частинки, що налітає, не досягне зони провідності. У цьому випадку він електрично зв'язується з діркою. Такий електрон-дірковий зв'язаний стан (екситон) переміщується по кристалу подібно до вільного електрона або дірки доти, доки не зіткнеться з активаційним центром (активатором), якому і передається енергія зв'язку екситона. Енергія збудження активаційного центру передається потім кристалічній ґратці у вигляді її коливань (фононів) або ж висвічується. Таким чином, деяка частина енергії кристала вивільняється у вигляді люмінесцентного випромінювання, яке згодом і реєструється. Час висвічування сцинтилятора залежить від часу життя рівнів збудження.

Сцинтилятор NaI(Tl). СВ монокристалів NaI(Tl) досягає 8–8,5 %, а час висвічування становить $0,25 \cdot 10^{-6}$ с. Висока прозорість кристалів йодиду натрію для власного випромінювання та технологія виготовлення дозволяють виготовляти кристали великого об'єму. Енергетична роздільна здатність сцинтиляційних лічильників становить приблизно 6 % для енергії 662 кеВ і 8,5 % для енергії 1,33 МеВ для кристалів середніх розмірів. Для низькофонових вимірювань випускаються детектори великих об'ємів: діаметром 500–750 мм і висотою 200–250 мм. Суттєвим недоліком кристалів NaI(Tl) є їх гігроскопічність [1, 2, 4], унаслідок якої кристали навіть за нормальної вологості повітря протягом кількох годин покриваються жовтою плівкою і втрачають прозорість. Тому кристали обробляють в умовах осушеного повітря і використовують у герметичних контейнерах. Для кращого збирання світла поверхню кристала, крім сторони, приклеєної до скла, роблять матовою і покривають шаром дифузійного відбивача. Сцинтиляційні лічильники з кристалами NaI(Tl) найчастіше застосовують для реєстрації γ - або рентгенівського випромінювання.

Сцинтилятор CsI(Tl). Монокристали CsI(Tl) мають меншу конверсійну ефективність, ніж кристали NaI(Tl) [9, 13]. Спектр люмінесценції кристалів CsI(Tl) широкий і має максимум приблизно 565 нм, а час висвічування становить близько 10^{-6} с. Кристали вологостійкі і можуть використовуватися без контейнера у вигляді циліндричних блоків. На відміну від NaI(Tl), кристали CsI(Tl) можуть застосовуватися для реєстрації не лише фотонного випромінювання, а також α - та β - випромінювань [23].

Серед інших неорганічних кристалічних сцинтиляторів, що застосовуються у сцинтиляційних лічильниках, слід відзначити сульфід цинку ZnS(Ag), ZnS(Cu), сульфід кадмію, активований сріблом CdS(Ag), а також кристали йодиду літію та фториду кальцію [24]. Через складність виготовлення великих кристалів сульфід цинку і кадмію найчастіше застосовують для виготовлення сцинтиляційних екранів невеликої товщини — до 15 мг/см². Разом з тим детектори на основі ZnS(Ag) мають найвищий

світловий вихід при збудженні α -випромінюванням і низький — при збудженні β - і γ -випромінюванням, що зумовлено малою товщиною використовуваного сцинтилятора і великим часом висвічування. Тому кристали $\text{ZnS}(\text{Ag})$ застосовують при виготовленні промислових блоків детектування α -випромінювання площею до $300\text{--}400\text{ см}^2$, що дозволяють проводити вимірювання за наявності супутніх β - і γ -випромінювань.

Кристали йодиду літію становлять значний інтерес, оскільки вони є вискоєфективними детекторами повільних нейтронів (в основу реєстрації покладено реакцію ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$).

Кристали CaF_2 [24], незважаючи на значно менший світловий вихід порівняно з $\text{NaI}(\text{Tl})$ і невеликий атомний номер, становлять інтерес для реєстрації γ -квантів, що супроводжуються нейтронами. Це пов'язано з тим, що перерізи радіаційного захоплення нейтронів ядрами кальцію і фтору малі порівняно з перерізом взаємодії γ -квантів з електронами цих атомів.

1.2.2. Органічні сцинтилятори

Органічні сцинтилятори виготовляють у вигляді монокристалів, а також рідких і твердих розчинів ароматичних сполук у розчинниках. На відміну від неорганічних речовин, сцинтиляційними властивостями володіє велика кількість органічних сполук [25]. Структурним елементом в органічних сцинтиляційних кристалах (терфеніл, стильбен, толан та ін.) зазвичай є бензольне кільце. Органічні сцинтилятори за характером сцинтиляційного процесу істотно відрізняються від неорганічних. Зокрема, випромінювання фотонів в органічних сцинтиляторах пов'язане з електронними переходами у збуджених молекулах. Для органічних сцинтиляторів характерний малий час висвічування ($10^{-8}\text{--}10^{-9}\text{ с}$), співмірний із часом життя молекули у збудженому стані. Конверсійна ефективність органічних сцинтиляторів значною мірою залежить від властивостей частинок, що реєструються. Найбільший світловий вихід спостерігається під час реєстрації частинок із мінімальною іонізаційною здатністю. Так, наприклад, під час реєстрації альфа-частинок і електронів

однакової енергії кристалом антрацену світловий вихід у випадку альфа-частинок приблизно на порядок менший.

На відміну від рідких і неорганічних кристалічних сцинтиляторів, органічні кристалічні детектори, як правило, не містять активатора і є монокристалами, до складу яких входять бензольні кільця або їх комбінації з іншими сполуками.

До основних переваг цих детекторів належать:

- короткий час висвічування — менше 10 нс, що дає змогу створювати блоки детектування, які працюють при великих імпульсних навантаженнях, а також ефективно виділяти випадки одночасного впливу на детектор двох частинок або квантів;
- відносно висока густина речовини в чутливому об'ємі детектора;
- високий світловий вихід;
- мала залежність коефіцієнта перетворення поглинутої енергії від зовнішніх умов;
- можливість створення детекторів великого об'єму — площею понад 1 м² і товщиною понад 10 см.

Органічні монокристали використовують переважно для спектрометрії та вибіркової радіометрії β - та нейтронного випромінювання [25]. Основна перевага органічних сцинтиляторів у радіометрії та спектрометрії β -випромінювання полягає в тому, що зворотне розсіювання від поверхні детектора є незначним. Серед органічних кристалічних сцинтиляторів, що випускаються промисловістю, найкращими параметрами характеризуються монокристали антрацену, стильбену, нафталіну та толану. Під час збудження β -частинками на утворення одного світлового фотона в антрацені витрачається енергія приблизно 65 еВ, що відповідає 4 % світлового виходу. Спектр люмінесценції антрацену складається з трьох ліній у діапазоні довжин хвиль 420–470 нм, а час висвічування становить $2,7 \cdot 10^{-8}$ с. Монокристали стильбену при збудженні β -частинками мають сцинтиляційну ефективність близько 2,5 %. Спектр люмінесценції лежить у діапазоні довжин хвиль 370–

470 нм з максимумом приблизно 410 нм, а час висвічування становить $3,0 \cdot 10^{-9}$ с.

Органічні монокристалічні сцинтилятори застосовують переважно для реєстрації β -випромінювання, і рідше — γ -випромінювання.

1.2.3. Рідкі сцинтилятори

У рідких сцинтиляційних лічильниках застосовують розчини сцинтиляційних речовин в органічних розчинниках [5]. Розрізняють два основні типи рідких сцинтиляторів — двокомпонентні, що складаються з розчинника та активатора, і багатокомпонентні, які складаються з розчинника, активатора та вторинних добавок, таких як, наприклад, зміщувачі спектра. Останні вводять у рідкий сцинтилятор переважно для підвищення його прозорості та узгодження спектра випромінювання зі спектральною характеристикою фотоелектронного помножувача (ФЕП). Активатор рідкого сцинтилятора повинен мати добрі сцинтиляційні властивості, тоді як розчинник не повинен ними володіти.

Механізм люмінесценції в рідких сцинтиляторах досить складний, однак у найпростішому випадку двокомпонентної системи можна виділити три основні послідовні етапи утворення світлового спалаху. Спочатку іонізуюча частинка витрачає енергію на збудження атомів і молекул розчинника, далі частина цієї енергії в процесі зіткнень передається у вигляді енергії збудження атомам і молекулам активатора. Потім молекули активатора, переходячи в основний стан, перетворюють цю енергію на світлові кванти, які й реєструються ФЕП. У разі додавання зміщувача спектра з'являються ще два етапи перенесення енергії — поглинання зміщувачем світла люмінесценції активатора та його повторне випромінювання в довгохвильовій області спектра.

У рідких сцинтиляційних лічильниках як розчинники найчастіше використовують толуол, ксилол, фенілциклогексан, бензол та інші органічні

сполуки. Найкращими активаторами є *p*-терфеніл, фенілоксазоли (РРО, РОРОР, α НРО), фенілоксадіазоли та інші речовини. Як зміщувачі спектра застосовують різні ароматичні сполуки. Концентрацію активатора і зміщувача спектра підбирають, виходячи з умови отримання максимального світлового виходу [5, 25].

Світловий вихід найкращих рідких сцинтиляторів у 3–4 рази менший, ніж у твердих неорганічних сцинтиляторів, проте час висвічування на 2–3 порядки менший і становить кілька наносекунд. Світловий вихід рідких сцинтиляторів на основі толуолу та ксилолу дорівнює 50–80 % світлового виходу антрацену.

1.2.4. Пластмасові сцинтилятори

Пластмасові сцинтилятори являють собою тверді розчини або суспензії активатора в певному полімері. Механізм сцинтиляції подібний до механізму в рідких сцинтиляторах, однак різке зменшення ймовірності зіткнень молекул змінює механізм передавання енергії.

Найкращими сцинтиляційними властивостями серед відомих на сьогодні пластмасових сцинтиляторів характеризуються детектори, у яких як основу використовують полістирол або полівінілтолуол, а як активатори та зміщувачі спектрів — ті самі органічні сполуки, що й у рідких сцинтиляторах: *p*-терфеніл, РОРОР, тетрафенілбутадиєн [25].

Сцинтиляційна ефективність приблизно така сама, як і у рідких сцинтиляторів. Спектр випромінювання, так само як і в рідких сцинтиляторах, відповідає спектру активатора або зміщувача спектра. Час висвічування не перевищує кількох наносекунд. Світловихід полімерних сцинтиляторів становить 50–60 % від світловиходу антрацену.

Пластмасові сцинтилятори відзначаються високою швидкістю, високою прозорістю, а також можливістю виготовлення детекторів великого об'єму.

1.2.5. Комбіновані детектори

До цього класу сцинтиляторів належить велика кількість різноманітних сцинтиляційних детекторів, до складу яких у різних комбінаціях можуть входити органічні та неорганічні сцинтилятори, а також інші несцинтиляційні матеріали, що виконують роль сповільнювачів, радіаторів, поглиначів і світловодів [5].

Найбільш цікавими сцинтиляційними детекторами такого типу є «фосвіч»-детектори, які застосовуються для одночасної реєстрації α -, β -, γ -випромінювання. Вони являють собою шаруваті детектори, у яких на поверхню пластмасового сцинтилятора нанесено тонкий шар $\text{ZnS}(\text{Ag})$ [25].

1.3. Основні сцинтиляційні характеристики кристалів на основі йодидів лужних металів

Для спектрометрії іонізуючих випромінювань основними характеристиками сцинтилятора є: енергетична роздільна здатність R і світловий вихід L . Також важливою технічною характеристикою сцинтиляторів являється сцинтиляційна ефективність η реєстрації α -частинок і γ -квантів. В експериментах зазвичай визначається технічний світловий вихід L : $L = \eta\beta$, де η – сцинтиляційна ефективність; β – коефіцієнт світлозбирання детектора. При детектуванні слабо проникаючих випромінювань в приповерхневих шарах кристала зручніше оперувати поняттям «питомий світловий вихід L/E », причому $\eta \approx L/E$.

Найважливішим фактором, що характеризує спектрометричну якість детектора, є енергетична роздільна здатність R — здатність блоку детектування розрізняти частинки або кванти випромінювання, близькі за енергією.

Енергетична роздільна здатність визначається зі спектра розподілу імпульсів частинок за амплітудами, який у загальному випадку має вигляд гаусової кривої. Під час побудови амплітудного спектра шкалу амплітуд часто замінюють пропорційною їй шкалою енергій.

Оскільки реальні спектри можуть мати досить складну форму, умовилися оцінювати енергетичну роздільну здатність за величиною ширини лінії на половині її висоти (рис. 3). Ширину лінії зазвичай відносять до енергії, що відповідає її центру тяжіння, і енергетичну роздільну здатність виражають у відсотках.

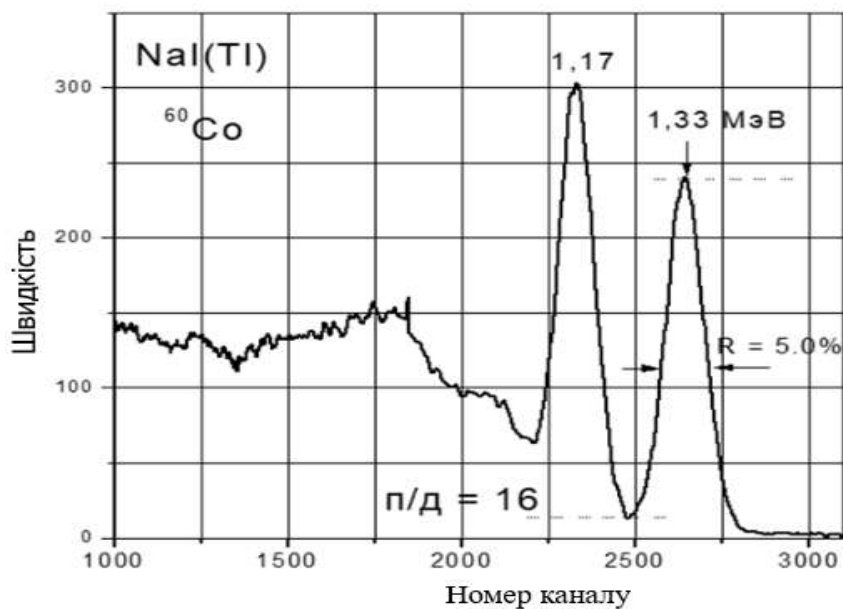


Рис. 3. Амплітудний спектр імпульсів від кристала NaI(Tl) при збудженні ізотопом ^{60}Co .

Повна роздільна здатність спектрометра визначається статистичною сумою внесків кількох складових, які наближено можна вважати статистично незалежними:

$$R^2 = R_a^2 + R_t^2 + R_{\text{ФЕП}}^2 + A/L,$$

де R_τ характеризує неоднорідність τ для спалахів, що виникають у різних місцях кристала; R_a — розкид значень R за рахунок інших процесів у сцинтиляторі; $R_{\text{ФЭП}}$ — роздільна здатність фотокатода; A — спектрометрична стала ФЕП.

Перші два доданки у правій частині формули визначають так звану власну енергетичну роздільну здатність (R_c) детектора [26]. З фізичної точки зору, R_c характеризує однорідність розподілу η по об'єму кристала.

Розділ 2. Проблема гігроскопічності водорозчинних сцинтиляторів

2.1. Поняття «мертвого шару»

В [27] зазначалося, що вивченню питомого світлового виходу гігроскопічних кристалів, особливо в області низьких енергій, перешкоджає утворення так званого «мертвого» шару (МШ) поблизу поверхні шару зі зниженою сцинтиляційною ефективністю. Для виключення негативного впливу МШ на результати вимірювань більшість досліджень кристалів NaI(Tl) проводиться на відколах. Для сцинтиляторів на основі кристалів CsI, у яких немає площин спайності (кристали не можна розколоти) і тому поверхні досліджуваних зразків завжди були відполіровані, виявилось, що результати сильно залежать від способу приготування зразків і методів обробки поверхонь [23, 24]. Основні фізико-хімічні та сцинтиляційні характеристики перерахованих вище кристалів наведені в таблиці 1.1 з використанням даних [1, 27].

Як видно з таблиці, монокристали NaI(Tl) залишаються кращим сцинтиляційним матеріалом за значенням СВ, енергетичного розділення, за погодженням спектра радіюлюмінесценції (РЛ) з областю максимальної чутливості ФЕП, застосовуваних у сцинтиляційній техніці (415 ± 5 нм) і по швидкодії (серед активованих йодидів лужних металів). Головним недоліком

кристалів NaI(Tl) є їх гігроскопічність. Іншим недоліком кристалів NaI(Tl) є їх крихкість і здатність легко розколюватися по площині спайності (100). Пластичним деформуванням при високій температурі вдається підвищити експлуатаційні можливості матеріалу. Для жорстких умов експлуатації (вібрація, різкі впливи механічних навантажень, термоудари) вони використовуються у вигляді так полісинтетичних сцинтиляторів - полісцинів, отриманих з монокристалів шляхом пресування і екструзії [28].

На відміну від монокристалів NaI(Tl), монокристали на основі CsI (з активуючими добавками Na або Tl, або без них) мають високу термічну і механічну міцність, що пов'язано, в першу чергу, з відсутністю площин спайності. Монокристали CsI більш пластичні, ніж NaI, а тому легше механічно обробляються.

Таблиця 1

Основні фізико хімічні та сцинтиляційні властивості кристалів
на основі йодидів лужних металів

Характеристики	NaI	CsI	NaI(Tl)	CsI(Tl)	CsI(Na)
Щільність, г/см ³	3,67	4,51	3,67	4,51	4,51
Z ефф	50	54	50	54	54
Енергетичний вихід, %			15	6,0	13,5
Відносний вихід, %	5	5	100	45	62-93
Квантовий вихід, фотон/МеВ		2x10 ³	5x10 ⁴	5x10 ⁴	4x10 ⁴
R _{емп} , %			7-10	12-15	8,8-11
τ _γ , нс	7	10	250	900	630
Λ _м , нм	310	310	410	550	420
X _м , см ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,017
Максимальний розмір, мм	812	812	812	812	812

Механічні властивості	Крихк.	Пласт.	Крихк.	Пласт.	Пласт.
$\Delta L/L_{295}(\%)$ в межах 213-333 К			25-30		
Гігроскопічність	Так	Ні	Так	Ні	Слабка

Поняття МШ широко використовується в науковій літературі, але трактовки авторів декілька відрізняються. Стосовно до найбільш важливого розділу сцинтиляційної техніки - спектрометрії, особливо для слабо проникаючих випромінювань, під терміном МШ слід розуміти ділянку з різким зниження ефективності реєстрації у максимумі повного поглинання.

У літературі розглядається кілька причин появи МШ. По-перше, ефективність реєстрації ε різко знижується в тому випадку, коли на поверхні утворюється екрануюча плівка (або шар), яка перешкоджає проникненню збуджуючого випромінювання в сцинтилятор. Товщина такої плівки досить велика: наприклад, при реєстрації α - частинок це товщини порядку 10-30 мкм. По-друге, МШ може бути обумовлений різким зниженням сцинтиляційної ефективності кристалів поблизу поверхні. Більшість існуючих уявлень про причини зниження η і ε засновано на зміні концентрації або структури (локального оточення) активуючих центрів свічення і беруть до уваги гігроскопічність матеріалів.

Особливо гостро проблема гігроскопічності стоїть для кристалів NaI(Tl). На практиці використовують кристали тільки в герметичній водонепроникній упаковці. Гігроскопічність матеріалів визначається в літературі як «властивості матеріалів поглинати вологу з повітря». Згідно [29], гігроскопічність мають змочувані водою матеріали капілярно-пористої структури, в тонких капілярах яких відбувається конденсація, а також добре розчинні у воді речовини, особливо хімічні сполуки, які утворюють з водою кристалогідрати. З наведеного визначення випливає, що маємо справу з другим випадком. Розчинність в NaI у воді велика и складає 1770 г/л [29].

Кристали NaI вологій атмосфері з плином часу «розпливаються» повністю. Якщо утворений розчин висушити без нагріву, то залишок являє собою кристалогідрат $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для нелегованих кристалів CsI проблема гігроскопічності не так істотна – в реальних умовах вони практично не поглинають воду з повітря. Однак для CsI(Na) ця проблема актуальна – вважається, що матеріал слабо гігроскопічний [29]. Реально гігроскопічність цих кристалів можна виявити тільки за зміни стану поверхні (під мікроскопом) – з часом на ній виявляються білі матові плями, число яких залежить від концентрації натрію. Розчинність у воді для CsI становить 770 г/л і для цього матеріалу невідомі кристалогідрати [29]. Розчинність CsI(Na) набагато вище – 1660 г/л [29], тобто близька до такої для NaI, але стійкість CsI до впливу атмосферної вологи суттєво відрізняється від NaI. Відомості про те, що матеріал слабо гігроскопічний, наведені в усіх довідкових виданнях, але під цим терміном в сцинтиляційній техніці розуміється факт зміни спектрометричних властивостей приповерхневих шарів сцинтилятора. На практиці матеріал CsI(Na) використовують або упакованим в герметичні контейнери [27], або його поверхні захищають тонкоплівковими покриттями [27,28].

Пояснення цієї властивості для CsI(Na) дано на основі електронно-мікроскопічних досліджень [30] та з урахуванням аналогічних даних. Відомо, що система CsI-NaI не ізоморфна, компоненти сильно відрізняються не тільки за іонним радіусом, але і по кристалічній структурі. Для великих концентрацій активатора надлишкова домішка при охолодженні кристалу виділяється у вигляді другої фази [30].

Дослідження, проведені в [30], показують, що на поверхні кристалів, які «постаріли» на повітрі, навіть при відносно невеликих концентраціях активатора (5×10^{-2} мол.%) відбувається розпад твердого розчину натрію. Зростання виділень на поверхні відбувається за рахунок дифузії активатора з приповерхневого шару. Локальні виділення домішок у формі включень NaI на поверхні CsI надають матеріалу гігроскопічність [30], так як саме вони

інтенсивно збирають вологу. Рентгенографічними дослідженнями поверхні таких кристалів, «старіючих» протягом декількох місяців, був виявлений кристалогідрат $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і продукт гідролізу NaOH [29].

Слід зазначити, що в літературі щодо методів обробки поверхні розглядається ще один аспект проблеми гігроскопічності – стабільність структури поверхні [30]. Вода, адсорбована поверхнею ЩГК, може по-різному впливати на оптичні властивості кристалів, наприклад, призводити до ефекту «просвітлення», або, навпаки, до деградації оптичних характеристик. Наочно це проявляється при зберіганні готових виробів в умовах коливань температури і атмосферної вологості [30]. Зовнішній вид полірованих поверхонь кристалів CsI з часом погіршується – вони втрачають блиск і набувають матовість. Тому для сцинтиляторів на основі CsI актуальною є проблема захисту поверхонь від негативного впливу атмосферної вологості [30]. Для цієї мети можуть добре підійти захисні покриття на основі кремнійорганічних сполук [31].

2.2. Структура приповерхневого шару кристалів після механічної обробки

Існуюча технологія виготовлення з монокристалів виробів в більшості випадків заснована на механічній обробці, в якій основним процесом є шліфування. Механічна обробка поверхні призводить до виникнення порушення приповерхневого шару (ПШ), товщина якого може виявитися сумірною з глибиною проникнення випромінювань низьких енергій. ПШ можна представити як поєднання трьох шарів [32] (рис. 4):

- Рельєфного, утвореного виколюванням і відривом частинок;
- Тріщинуватого, розташованого під рельєфним шаром;
- Пружно-напруженого (без механічних пошкоджень), розташованого під тріщинуватим шаром. Цей шар характеризується наявністю дислокацій, щільність яких монотонно зменшується в глибину.

Шорсткість поверхні зазвичай становить лише 10-15% від загальної товщини ПШ, тому полірування, метою якого є лише усунення шорсткості, не усуває весь порушений шар. Для отримання якісної поверхні необхідно прибрати, принаймні, два шари (рельєфний і тріщинуватий). Для цього застосовується «глибоке» полірування і хіміко-механічна обробка, що поєднує механічну обробку з хімічним травленням. При обробці по стадіям основні порушення внутрішньої частини поверхневого шару (в тому числі пружні напруги) виникають на стадіях шліфування грубозернистими абразивами, а подальша обробка – стадія полірування – лише загладжує рельєф, зберігаючи пружні напруги, і «замуровує» зерна попереднього абразиву, якщо не передбачені заходи для їх повного вилучення. При цьому вирівнювання рельєфу відбувається внаслідок утворення пластифікованого шару, що «пригнічує» радіолоюмінесценцію [33]. Для очищення поверхонь на фінішній стадії використовується, крім хімічної, також іонно-плазмова обробка [34].

Для вивчення структури і глибини ПШ використовувалися методи вибіркового травлення і рентгенівської спектроскопії. У літературі практично немає даних про структуру ПШ для NaI, кристали NaCl вивчені досить детально. На фото рис.5. наводяться картини травлення монокристала NaCl після шліфування поверхні [32]. Передбачається, що для NaI досліджені закономірності носять той же характер.

Отже, автори [32] приходять до поділу зони ПШ на три частини. На певній досить великій глибині l , зберігається майже незмінною вихідна структура монокристала. Всередині шару товщиною l щільність ρ дислокацій зростає по мірі просування до межі розділу (з глибини до поверхні). У межах підшару товщиною l_1 ρ дислокацій не перевищує значень $(1 \div 5) \times 10^7 \text{ см}^{-2}$. Поблизу самої поверхні є другий підшар товщиною l_2 ($l_1 + l_2 = l$), де $\rho > 10^8 \text{ см}^{-2}$. Світла смуга на фотографії відповідає пластифікованому підшару, де окремі дислокації нерозділені і видно залишки загладженого рельєфу.

Отримані результати автори пояснювали на підставі уявлень про те, що при шліфуванні абразивне зерно діє на поверхню кристала як зосереджене

навантаження. Виникаюча при цьому локальна пластична деформація ініціює виникнення дислокаційних розеток. Багаторазова дія великого числа абразивних частинок на поверхню кристала в процесі шліфування призводить до суперпозиції дислокаційних розеток. Взаємодія дислокацій, розташованих у сусідніх розетках, призводить до того, що малокутові границі поступово перетворюються в границі з великими кутами розорієнтації.

В протилежність шліфуванню, полірування кристалів NaCl на м'якому сукуні, змоченому водою, не призводить до таких наслідків. У [35] показано, що після полірування водою полікристалічний шар біля поверхні кристалів NaCl майже не утворюється - його товщина не перевищує 1 мкм. По суті така обробка еквівалентна хімічній поліровці.

Для кристалів CsI досліджувану поверхню можна приготувати тільки механічною обробкою. Глибина ПШ залежить від ряду факторів, з яких для CsI велике значення набуває кристалографічна орієнтація [36]. Відмінною рисою матеріалу CsI є низька межа плинності і гранично низьке значення напруг «старту» для ковзання окремих дислокацій, яке становить 1-3 г/мм² [36]. Наслідком цього є досить швидке зняття залишкових напруг і сильна полігонізація рельєфного і порушеного підшару. Згідно з [36], при шліфуванні площини (100) глибина розорієнтованого шару складає ~ 3 мкм для CsI і 3-5 мкм для кристалів CsI, легуваних бромом (4% Br). При цьому межа між ПШ та монокристалом в CsI-CsBr виражена різкіше, ніж у «чистому» CsI. Можна зробити висновок, що хімічним поліруванням, наприклад, на воді – для CsI або суміші спиртів – для NaI, можна майже повністю прибрати ПШ.

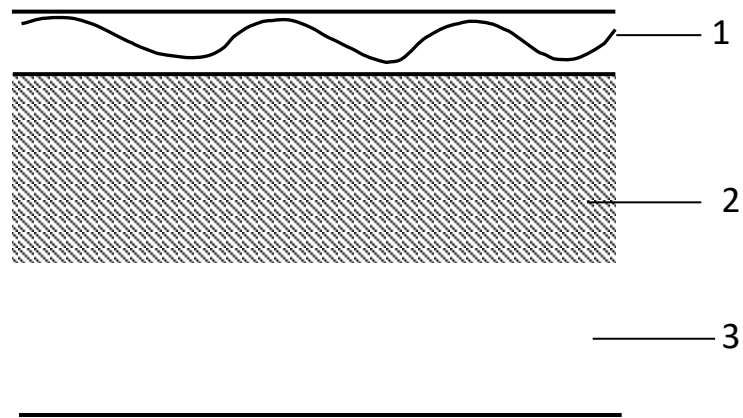


Рис. 4. Схема порушеного поверхневого шару в кристалі [32]:

1 – шорсткий або рельєфний ($\rho_{\text{дисл}} > 10^8 \text{ см}^{-2}$), відповідає шару l_2 ;

2 – тріщинуватий ($\rho_{\text{дисл}} \approx 1-5 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$), відповідає шару l_1 ;

3 – пружно-напружений (вихідна структура кристала зберігається).

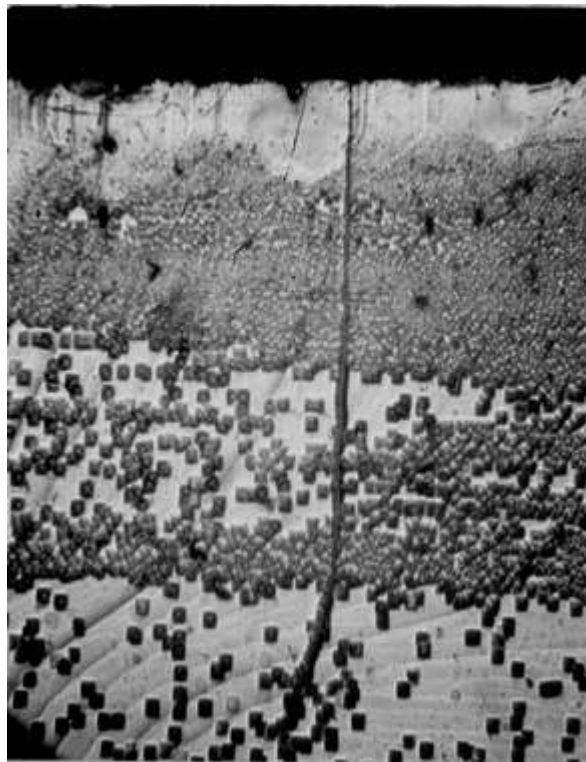


Рис. 5. Фотографія ПШ [36], отримана травленням відколу монокристала NaCl ($\times 400$).

2.3. Способи відновлення характеристик детекторів з МШ та можливі методи запобігання його утворенню

Усі існуючі точки зору щодо природи МС пов'язують його походження з гігроскопічністю кристалів. Отже кардинальним розв'язанням проблеми є використання свіжих сколів як вхідної для випромінювання поверхні. Проте така технологія свідомо непридатна для детекторів великої площі, для сцинтиляторів NaI(Tl) невеликої площі (діаметром 20 мм) вона теж приводить до низької якості придатних виробів. Для сцинтиляторів на основі CsI вона взагалі не застосовується.

Спектрометричні властивості детекторів NaI(Tl) з полірованою поверхнею можна частково або повністю відновити. Було помічено, що в процесі експлуатації рентгенівських детекторів енергетична роздільна здатність, як правило, поступово поліпшується [37]. Імовірно, на основі цього спостереження для прискорення процесів відновлення спектрометричних характеристик було запропоновано спосіб виготовлення рентгенівських детекторів [37]. Сутність способу полягає в прогріванні готових виробів (кристал розміщено у замкнутому об'ємі) при невисокій температурі 80–90 °C протягом 4–5 годин — конструкція контейнера цілком допускає такий режим. Спосіб забезпечує покращення R на 20–35 %. Автори пояснюють позитивний ефект дифузією Tl^+ із глибини кристала, внаслідок чого компенсується його нестача у приповерхневому шарі та забезпечується рівномірний розподіл по глибині. Але вище ми показали, що відомий коефіцієнт дифузії талію не може забезпечити процес дифузії навіть за температури $T = 250$ °C.

Альтернативним розв'язанням проблеми може бути відмова від полірування із застосуванням суміші спиртів. У [38] показано, що безводна обробка поверхні сцинтиляторів кремнійорганічними матеріалами підвищує якість поверхні та надійність оптичного з'єднання кристала з вихідним вікном детектора. Такий спосіб дозволяє запобігти утворенню МШ, зменшити глибину порушеного під час обробки шару та вміст дефектів у ньому. Автори

роблять висновок, що якість обробленої поверхні є порівнянною з якістю дзеркального сколу. Для виготовлення рентгенівських детекторів (^{55}Fe ; $E = 5,9$ кеВ) така технологія поки що не розроблена.

Таким чином, існування МШ більшість авторів пов'язують з погіршенням спектрометричних характеристик. З'ясування причини цього зв'язку, дослідження впливу поверхневих дефектів на кінетику сцинтиляції - окремо в кристалах NaI(Tl) і CsI(Na) – і було метою нашої роботи.

Розділ 3. Дослідження структури поверхні кристалів NaI(Tl) і CsI(Na) та кінетики їх сцинтиляційної ефективності

3.1. Умови експерименту

Проводились дослідження структури поверхні сцинтиляційних монокристалів NaI(Tl) і CsI(Na) , які були вирощені автоматизованим розплавним методом витягування монокристалу на затравку [39]. В силу гігроскопічності, вихідна сировина NaI і CsI перед вирощуванням кристалів проходила обов'язкову операцію дегідратації.

Вирощені кристали розрізались на заготовки методом спрямованого розчинення на нитяній пилі, конструкція якої описана у [40]. Далі проводили полірування на воді заготовок з кристалів NaI(Tl) , після чого їх висушували при відносній вологості $\leq 5\%$ і повторно полірували на суміші етилового та ізобутилового спиртів. Після обробки кристали упаковували в герметичні контейнери з відбивачем MgO і вихідним віконцем з кварцу [34].

Для виготовлення рентгенівських детекторів використовувалися орієнтовані в певних кристалографічних площинах кристали NaI(Tl) , вміст талія в них становило $\sim 1,1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. З циліндричних заготовок діаметром 20 мм та висотою ~ 60 мм виколювались детектори товщиною 1,8-2 мм, які далі були упаковані в контейнери з вхідним вікном із берилія.

Зразки CsI(Na) також вирізалися з кристалічних буль на нитяній пилі. Додатково визначалася кристалографічна орієнтація і перевірялася структурна досконалість заготовок. Всі зразки піддавались водної поліровці. Експерименти проводилися з кристалами в умовах різної ступені вологості (5%, 20, 30%), а також з кристалами, упакованими в герметичні контейнери [34]. У спеціально обумовлених випадках застосовувалася груба механічна обробка поверхонь: токарна, фрезерна та шліфувальна на абразивних порошках з різним ступенем дисперсності.

В силу гігроскопічності кристалів NaI(Tl) дослідження їх дислокаційної структури проводилися в умовах 5% вологості. Дислокаційна структура поверхні виявлялася методом травлення на дислокації. Для кристалів NaI(Tl) використовувався травник наступного складу: крижана оцтова кислота, осушена оцтовим ангідридом з добавкою насиченого розчину оксиду цинку при співвідношенні компонентів 4:2:1 [30]. Після травлення кристали промивали в розчині гексану або гептану. Травник дозволяє виявити основні кристалографічні площини: (100), (110) та (111), яким відповідають різні фігури травлення і придатний для вивчення дислокаційної структури як сколів, так і полірованої поверхні. Для кристалів CsI використовувався травник, описаний в [41]: слабкий розчин FeCl_3 (CuCl_2 , CuSO_4) в метиловому спирті. Кристалографічна орієнтація поверхні визначалася за променями розетки уколу [41]. Фігури травлення вивчалися під оптичним мікроскопом MIM-7.

Світловий вихід і енергетичне розділення упакованих детекторів вимірювалися на стандартизованій упаковці з амплітудним аналізатором імпульсів АМА-03Ф і спектрометричним фото-множником R-1307. Сцинтиляції порушувалися радіонуклідами з енергією квантів 5,9 кеВ (^{55}Fe); 17 і 59,5 кеВ (^{241}Am); 22,6 кеВ (^{109}Cd); 122 кеВ (^{57}Co) і 662 кеВ (^{137}Cs), а також джерелом α - частин ^{239}Pu (5,15 МеВ). Світловий вихід L визначався в одиницях УЕСВ [27] і наведено найчастіше у вигляді питомого виходу L/W у відносних одиницях.

3.2. Кристали NaI(Tl)

3.2.1. Погіршення сцинтиляційної ефективності в процесі утворення МШ

Сцинтилятори на основі кристалів NaI(Tl) через високу гігроскопічність матеріалу для практичних застосувань використовуються тільки упакованими в герметичні контейнери. Зазвичай детектори зберігають працездатність протягом кількох років, а найчастішою причиною порушення роботи є порушення герметичності контейнера, що призводить до взаємодії води з поверхнею кристала [27]. Тому метою даного розділу було вивчення впливу вологи на сцинтиляційні властивості детекторів – у їх приповерхневому шарі та в об'ємі. Якщо не вжити спеціальних заходів захисту кристала від вологи, ПШ на поверхні виколотого по площині спайності кристала з часом трансформується в МШ. Це означає значне погіршення його сцинтиляційних характеристик, зокрема сцинтиляційної ефективності L/W .

Для детального вивчення деградації сцинтиляційних властивостей кристалів NaI(Tl) вивчалися процеси гідратації та дегідратації їхньої поверхні. У процесі гідратації, що відповідає формуванню МШ на поверхні кристалів, досліджувалась зміна товщини водної плівки з часом. Скол кристала знаходився на повітрі протягом двох годин. Товщина плівки визначалася методом рентген-фазового аналізу. На рис. 6 представлена кінетика утворення плівки з часом. Видно, що товщина d збільшується з часом. Можна відзначити тенденцію цього процесу до насичення.

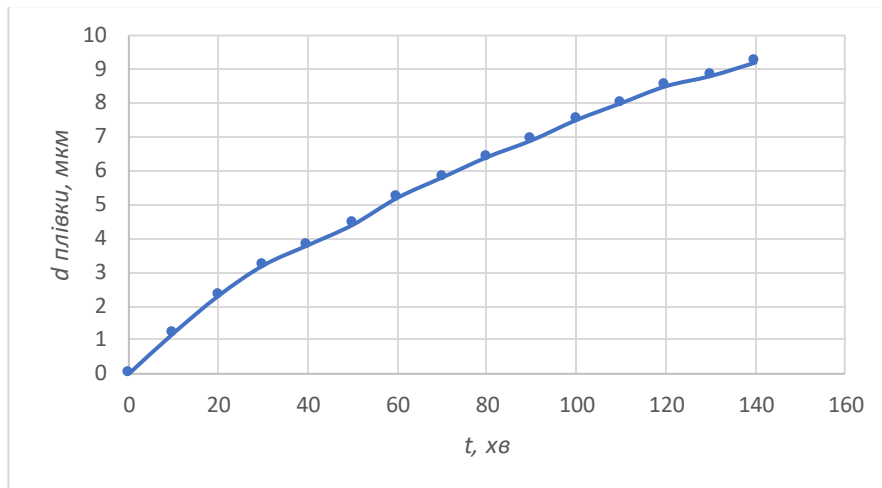


Рис. 6. Кінетика збільшення товщини d водної плівки.

На рис. 7 представлена залежність товщини плівки від часу в координатах $d(\sqrt{t})$. Видно, що процес гідратації описується практично лінійною залежністю, за винятком початкової стадії, тривалість якої становить близько 20 хвилин, що дозволяє зробити висновок про двохстадійність цього процесу. Ймовірно, перша стадія залежить від властивостей самого кристала, а друга, основна, визначається властивостями самого розчину, а саме – ступенем його пересиченості. При $T=20^{\circ}\text{C}$ та вологості 80% перша стадія не спостерігається, хоча загальний характер залежності $d(t)$ зберігається.

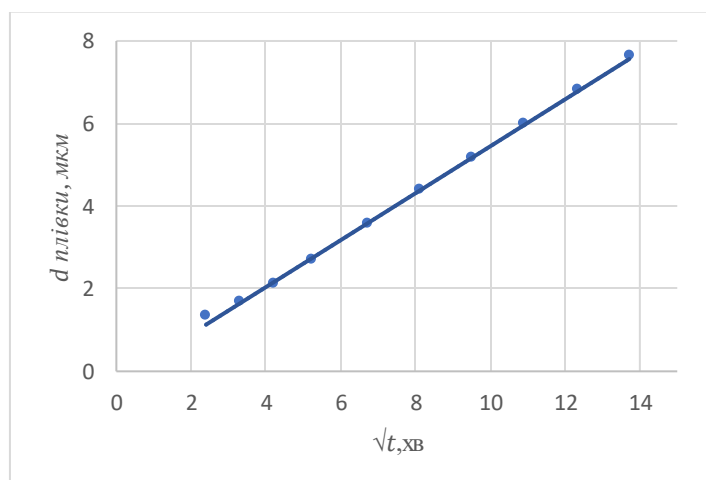


Рис. 7. Залежність $d(\sqrt{t})$

Наявність МШ сама по собі не впливає на об'ємні характеристики детекторів. До зміни загальних сцинтиляційних характеристик детектора, а не лише приповерхневих, призводить не залишкова вода на поверхні, а процес глибокої гідратації, коли йдеться про воду на поверхні у вигляді агрегатного стану, а не про її моноатомні шари. При цьому видозмінюється спектр люмінесценції та погіршується енергетична роздільна здатність сцинтилятора. [42].

Склад фаз, що утворювалися в процесі гідратації на поверхні кристалів NaI(Tl), аналізувався методом електронної скануючої мікроскопії, до якої додавався рентгенівський мікроаналіз. На рис. 8 наведено спектри характеристичного рентгенівського випромінювання, отримані від основної речовини (а) та від включень іншої фази (б). Аналіз спектрів встановив наявність основної речовини у вигляді фази NaI та включень – у вигляді другої фази Tl. За даними хімічного аналізу, у речовині, крім основних елементів Na і I, виявлено кисень.

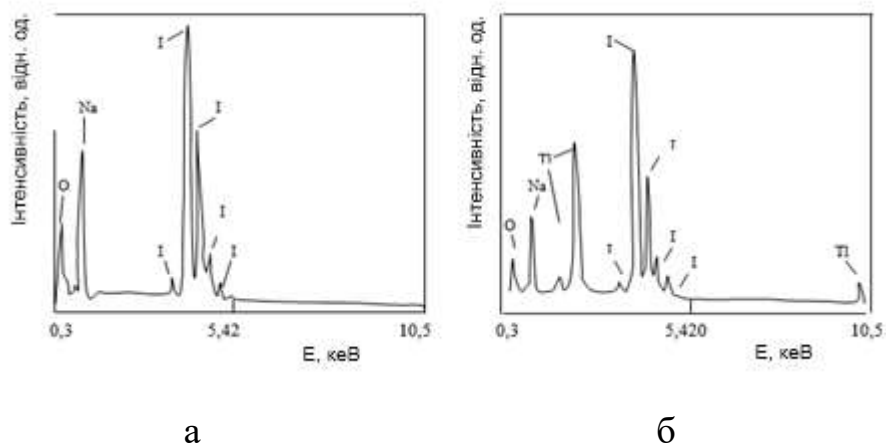


Рис. 8. Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання дегідратованої поверхні: для основної речовини (а) та виділень другої фази (б).

На рис. 9 показана залежність сцинтиляційної ефективності L/W від енергії для детекторів рентгенівського випромінювання NaI(Tl) для різних способів обробки поверхні. Максимальні значення питомого світлового

виходу L/W мала поверхня у вигляді сколу. Після застосування додаткової обробки – шліфування та полірування – значення L/W зменшувались. Тобто кількість адсорбованої води, яка безпосередньо залежить від часу контакту кристала з вологою при обробці, призводить до погіршення приповерхневого L/W . Таким чином, негативний вплив на сцинтиляційні характеристики надає не сам ПШ, а так званий «мертвий» шар, який утворюється в результаті адсорбції води поверхнею NaI(Tl) . Можна зробити висновок, що сцинтиляційна ефективність ПШ була зниженою порівняно з об'ємом кристала.

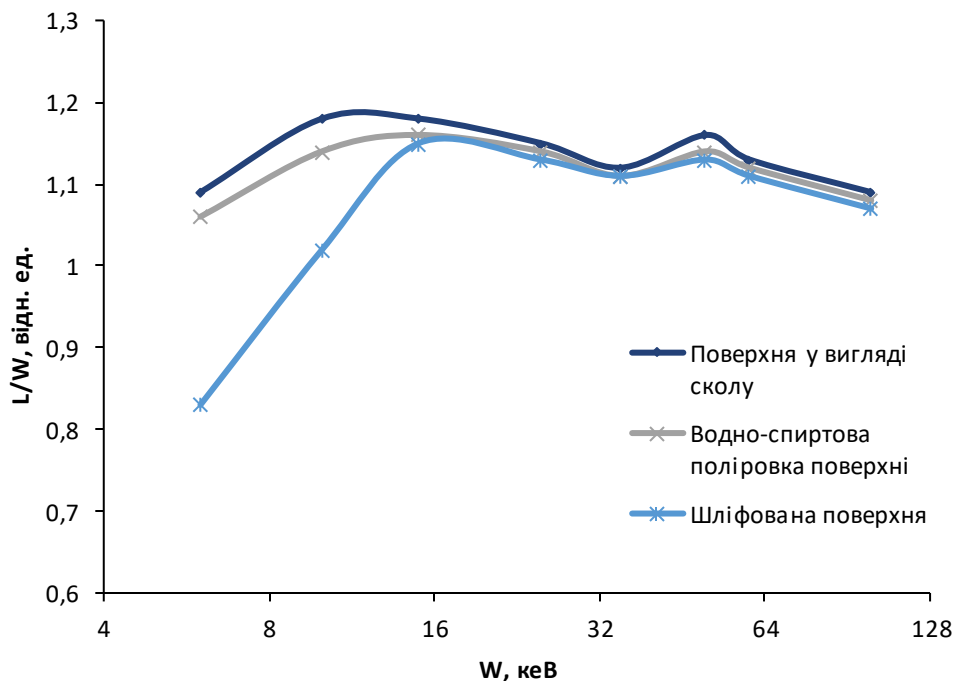


Рис. 9. Залежність питомого світлового виходу від енергії рентгенівського випромінювання для детектора NaI(Tl) - для різних способів обробки поверхні.

3.2.2. Процеси дегідратації поверхні кристалу NaI(Tl)

Зразки для досліджень виколювали по площині спайності (100) без подальшої шліфовки та поліровки, в результаті чого утворювався ПШ досить

малої товщини, який мав дислокаційну структуру. На рис. 10 наданий фрагмент дислокаційної структури відколу монокристала NaI(Tl) по кристалографічній площині (100) [43].

Видно, що фігури травлення мають вигляд ямок квадратної пірамідальної форми. За допомогою оптичного мікроскопу біла виміряна щільність дислокацій: $\rho_d \approx 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$. Таке значення величини ρ_d характерно для пружно-напруженого шару ПШ, який далі можна видалити майже повністю в результаті обробки поверхні кристалів.



Рис. 10. Фігури травлення кристалів NaI(Tl) - скол по площині (100) ($\times 482$) [43];

Для вивчення можливості формування ПШ поблизу відполірованої поверхні кристала NaI(Tl) скол кристала полірували, після чого дегідрували в закритому контейнері. У результаті дегідратованої поверхні утворювалася пухка «кірка» (зображення, отримане методом електронної мікроскопії, наведено на рис. 11).

Методом рентген-фазового аналізу було встановлено, що кірка являє собою текстурований полікристалічний шар NaI, в якому є невелика кількість кристалогідрату $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відсотковий вміст якого не більше одного вагового

відсотка. Крім зазначених речовин, у складі кірки виявлено домішки NaOH та NaIO_3 у слідових кількостях. На фотографії поперечного сколу полірованої поверхні (рис. 11) чітко видно межу розділу монокристал - "кірка". Темні смуги з боку кристала, перпендикулярні межі розділу - сходинок сколу, що містять адсорбовану воду (темні смуги відповідають елементам з меншим атомним номером). Факт декорування водою сходинок сколу – ламелей – зазначено раніше у [44]. На фотографії добре видно, що товщина полікристалічного ПШ (за умови його існування) не перевищує кількох мікрометрів. На поверхнях межі розділу та поперечного сколу цього та інших кристалів, аналогічно підготовлених, була визначена щільність дислокацій ρ . Виявилося, що ρ однакова для полірованої поверхні та поперечного сколу і не залежить від відстані до вільної поверхні. Виявилось, що отримане значення густини дислокацій: $\rho \approx 1,8 \text{ г/см}^3$ є у 2 рази менше густини кристала NaI (табл.1)

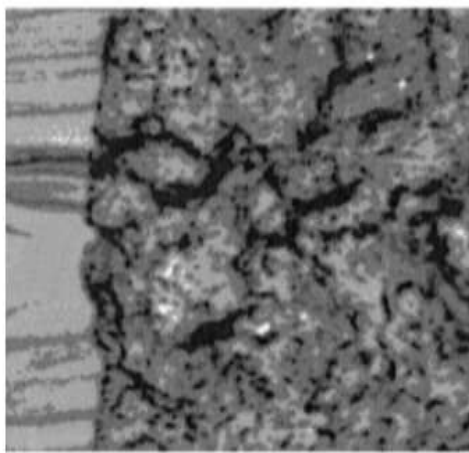


Рис. 11. Структура "кірки" на поперечному сколі дегідратованої поверхні монокристалу NaI(Tl). Вертикальна лінія - межа розділу "кристал - кірка".

Таким чином, наші результати свідчать про те, що після хімічного полірування поверхонь кристала NaI(Tl), на противагу механічній обробці, ПШ поблизу поверхні не формується. Роль мертвого шару може виконувати екрануюча кірка, що утворюється на поверхні як результат перекристалізації поверхневих шарів, що відбувається при їх гідратації та дегідратації.

3.3. Кристали CsI(Na)

3.3.1. Фігури травлення поверхні кристалу CsI(Na)

Зразки для досліджень виготовлялись механічною обробкою, оскільки при кімнатній температурі по площинам спайності ці кристали виколоти неможливо. Тому в результаті грубої механічної обробки завжди утворювався ПШ.

Фото дислокаційної структури кристалічного зрізу зразка CsI(Na) зображено на рис. 12. Зріз був зроблений на нитяній пилі уздовж площини (100). Щільність дислокації становила $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$, що вказує на наявність шорсткого ПШ. Як було встановлено далі, цей ПШ, на відміну від МШ у NaI(Tl), має підвищену сцинтиляційну ефективність η . Тому його можна вважати «живим». При зберіганні кристала на повітрі величина приповерхневої η поступово зменшується, в результаті на поверхні зразка утворюється «мертвий» шар.

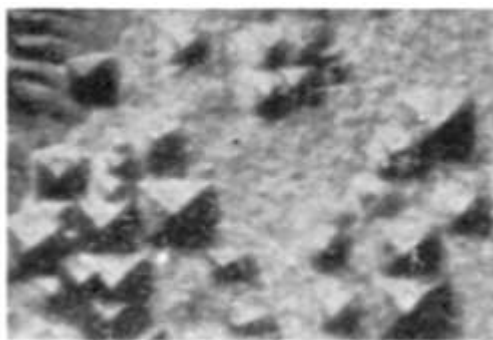


Рис. 12. Фігури травлення кристалів CsI(Na) – зріз по площині (100)

3.3.2. Змінення сцинтиляційної ефективності в процесі утворення МШ

Нами вивчалася кінетика сцинтиляційної ефективності в різних шарах кристала – приповерхневих та об'ємних. Для цього сцинтиляції збуджувалися

α - та γ - випромінюванням. Взаємозв'язок глибини проникнення квантів у товщину кристала та енергії випромінювання наведено у табл. 3.1.

Таблиця 2

Величина глибини проникнення α -частинок та γ - квантів у речовині в залежності від енергії випромінювання

Тип випромінювання	Енергія випромінювання: у Мев – для α -частинок; у кеВ – для γ - квантів	Глибина проникнення, мкм
Альфа-	1,35	7
	2,01	10
	3,03	16
	3,58	20
	5,15	32
Гамма-	5,9	7,6
	17	113
	22,4	233
	59,6	650
	122	3540

Дослідження кінетики деградації сцинтиляційної ефективності детекторів з певною кристалографічною орієнтацією торцевої поверхні кристала показали наступне. У початковий момент часу після обробки поверхні (шліфування та полірування) питомий світловий вихід L/W у приповерхневих шарах CsI(Na) був збільшений в порівнянні з таким в об'ємі кристала. Далі, при зберіганні кристала на повітрі, його величина поступово зменшувалась: спочатку до значень, характерних для об'єму, а потім – нижче. В результаті утворюється «мертвий» шар, але кінетика його утворення відрізняється від такої для NaI(Tl).

На рис. 13 наведено залежності виходу L/W кристала від енергії α -частинок. Для відполірованого кристала (крива 1) величина L/W максимальна поблизу поверхні, але змінюється за його висотою. Залежності (2), (3) та (4) свідчать про формування МШ у кристалі CsI(Na). У порівнянні, крива (1), виміряна в першу годину старіння, свідчить про наявність не «мертвого», а, навпаки, шару з помітно збільшеним світловиходом глибиною ~ 10 мкм. З часом питомий світловий вихід падає. Можна зробити висновок, що МШ формується в першу чергу поблизу поверхні кристалів CsI(Na), тобто в тій ділянці, де спостерігаються підвищені значення L/W .

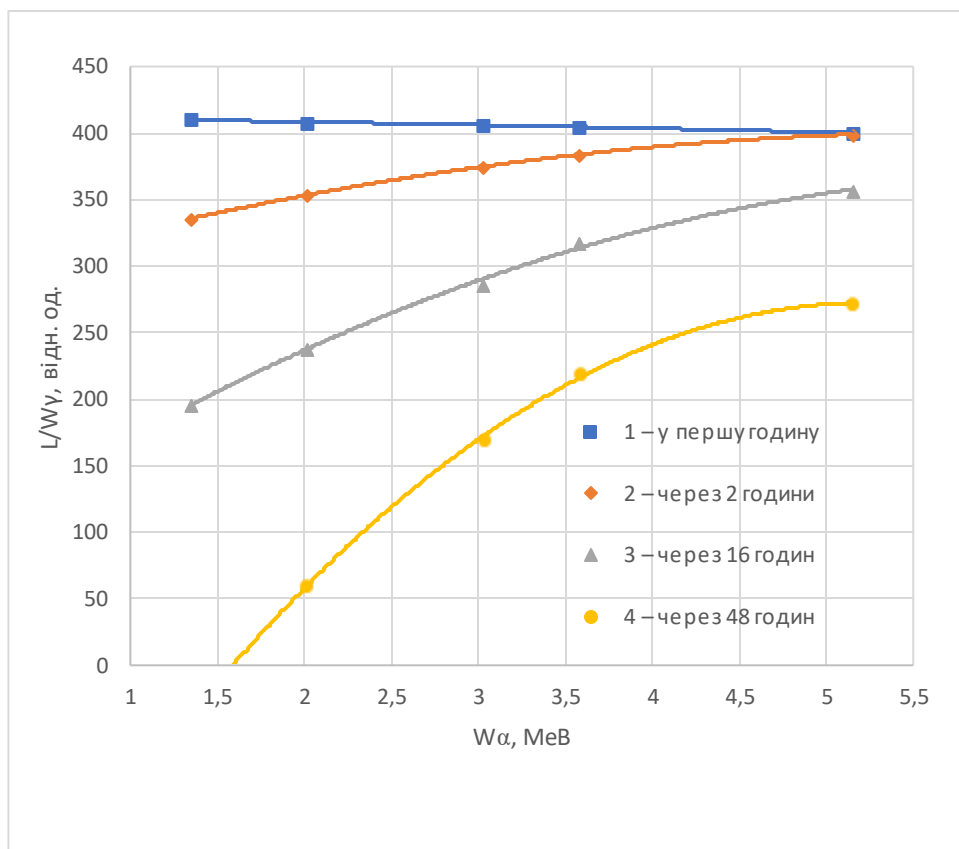


Рис. 13. Змінення питомого світловиходу кристала CsI(Na) при збудженні α -частками в залежності від часу зберігання на повітрі після поліровки: 1 – через 1 год; 2 – через 2 год; 3 – через 16 год; 4 – через 64 годин.

На рис. 14 надана залежність L/W від енергії падаючого γ -випромінювання (тобто товщини досліджуваного шару) з плином часу. Крива (1) відповідає щойно виготовленому зразку, крива (2) показує зміну L/W через 15 діб, крива

(3) – через 25 діб, коли приповерхнева і об’ємна сцинтиляційні ефективності вирівнюються (відповідає моменту закінчення формування МШ).

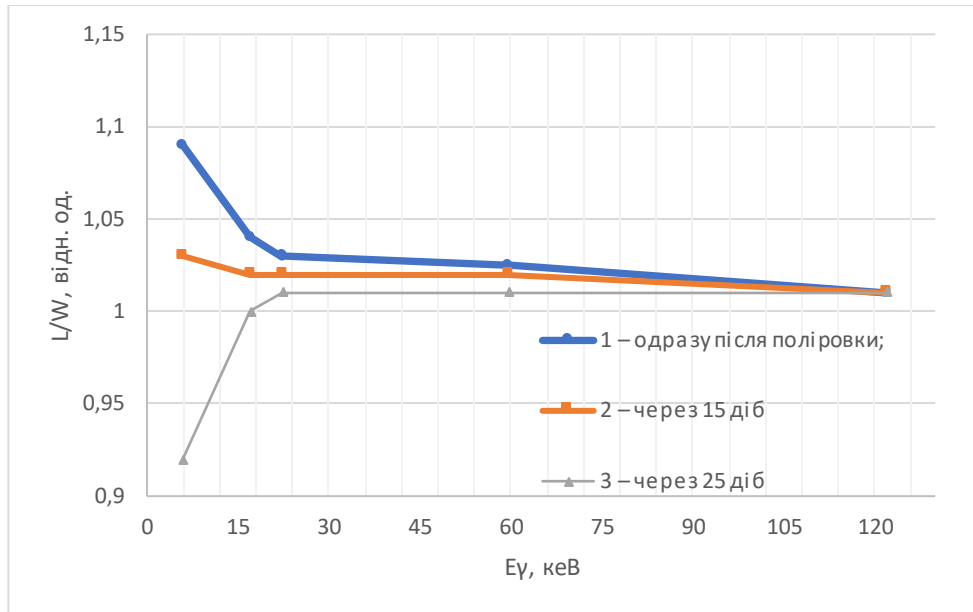


Рис. 14. Зміна питомого світловиходу CsI(Na) при збудженні γ -квантами залежно від часу старіння на повітрі після полірування:

1 – одразу після поліровки; 2 – через 15 діб; 3 – через 25 діб.

Отже, як для α -частинок, так і для квантів рентгенівського діапазону ми спочатку спостерігаємо замість очікуваного МШ шар глибиною ~ 10 мкм зі збільшеним L/W поблизу поверхні. Це свідчить про те, що спочатку після обробки у поверхні CsI(Na) формується «живий» шар, який з часом релаксує та становиться «мертвим». Кількість води на поверхні в CsI(Na) визначає лише рівень, до якого відбувається зниження світлового виходу, але не відіграє визначальної ролі в процесі утворення МШ. Таким чином, для кристалів CsI(Na) ми стикаємося з позитивним впливом ПШ на приповерхневу сцинтиляційну ефективність η . Це пояснюється тим фактом, що в силу високої пластичності кристалів CsI поблизу їх поверхні утворюється надмірна кількість власних точкових дефектів – бівакансій [45]. Бівакансії є центрами свічення, їх кількість становить $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [29], в результаті чого η деформованих зразків збільшується.

3.3.3. Залежність сцинтиляційної ефективності кристалів CsI(Na) від способів обробки поверхні

Нами досліджувався вплив типу обробки поверхні кристалів CsI(Na) на їх сцинтиляційні властивості. У таблиці 2 наведені значення приповерхневої η (позначена $\eta_{5,9}$ – це η для шару, відповідного глибині проникнення квантів з енергією 5,9 кеВ) в початковий період часу для різних засобів обробки поверхні. У всіх випадках оброблювана поверхня була орієнтована в площині (110). Використовувалися стандартні способи отримання плоско паралельних поверхонь – фрезерна і токарна обробка, а також шліфування. Після обробки всі кристали були відполіровані для видалення ПШ.

З даних таблиці 2 видно, що в залежності від способу обробки відношення $\Delta\eta/\eta_{60}$ змінюється від 7,5% (лагідне полірування) до 33% (найгрубіший спосіб). Аналогічні результати отримані і для всіх інших орієнтацій оброблюваної поверхні, крім (100). Незважаючи на те, що найбільш спотворений шар кожен раз віддалявся з подальшою поліровкою, проведені експерименти дозволяють зробити висновок про те, що «живий» шар проявляється при порушенні тільки квантами з енергією 5,9 кеВ, тобто зосереджений на глибині ~ 8 мкм., а до найбільшого збільшення $\eta_{5,9}$, в порівнянні з η_{60} або η_{122} , призводить найгрубіша обробка поверхні.

Таблиця 3

Вплив способу обробки на зміну питомого виходу кристалів

Тип обробки площини (110)	$\Delta\eta/\eta_{60}, \%$	Е = 5,9 кеВ		Е = 60 кеВ	
		$d_{90}, \text{мкм}$	$\eta_{5,9},$ відн.од.	$d_{90}, \text{мкм}$	$\eta_{60},$ відн.од.

Токарна обробка + полірування	33	7,6	1,36	650	1
Фрезерна обробка + полірування	30	7,6	1,34	650	1
Шліфування + полірування	14	7,6	1,14	650	1
Поліровка на воді (обертний диск)	7,5	7,6	1,075	650	1
М'яке (хімічне) полірування	2,5	7,6	1,025	650	1

Можна зробити висновок, що стандартне полірування призводить до утворення нестабільних у часі центрів свічення, зосереджених переважно у приповерхневому шарі. Згідно з [46], у міру релаксації бівакансій сцинтиляційна ефективність приповерхневого шару зменшується до значень об'ємної. Цей відрізок часу відповідає першому етапу формування МШ. Власне утворення МШ відбувається на другому етапі і пов'язано з розпадом твердого розчину активатора. В результаті середня концентрація центрів свічення помітно зменшується, що і призводить до значного зниження η .

Висновки

1. При механічній обробці кристалів NaI(Tl) та CsI(Na) формується приповерхневий порушений шар, який при контакті з повітрям трансформується в «мертвий» протягом часу.

2. Для кристалів NaI(Tl) при контакті з вологою повітря відбуваються процеси гідратації, а після необхідного пакування у герметичні контейнери - дегідратації. На стадії гідратації утворюється водна плівка, товщина якої лінійно залежить від часу експозиції. Внаслідок подальшої дегідратації на поверхні формується «мертвий» шар у вигляді кірки та відбувається погіршення сцинтиляційних властивостей кристалу як на поверхні, так і в об'ємі.

3. Для кристалів CsI(Na) у початковий момент після обробки формується навпаки - «живий» приповерхневий шар із підвищеною сцинтиляційною ефективністю. Глибина цього шару залежить від кристалографічної орієнтації поверхні. Для поверхні, орієнтованої (110), найбільш важливою для практичного застосування, вона становить ~10 мкм. З часом відбувається деградація сцинтиляційних характеристик і «живий» шар трансформується у «мертвий»

4. Досліджено залежність сцинтиляційної ефективності від способу обробки поверхні. В кристалах NaI(Tl) найвищим її значенням відповідає скол, у CsI(Na) – поверхня, що піддавалася шліфуванню з попередньою грубою обробкою.

Список літератури

1. Глобус М.Є., Гриньов Б.В. Неорганічні сцинтилятори: нові та традиційні матеріали. - Харків: Акта, 2001. - 408 с.
2. Grinyov B.V., Ryzhikov V.D., Seminozhenko V.P. Scintillation detectors and systems of radiation monitoring on their base. – Kyiv: PH “Akademperiodyka”. – 2010. - 342 p. <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.160.342>.
3. Gavryluk V., Gektin A., Zosim D., Yankelevich V. Long Length Scintillators for the Position Sensitive Radiation Detectors // Abstracts Nuclear Science

- Symposium and Medical Imaging Conference. — Lyon (France). — 2000. — P. 263.
4. Kubota S., Shiraishi F., Takami Y. Scintillation Process in NaI(Tl): Comparison with Scintillation Models // J.Phys.Sos. Jap.- 2000. -V. 69, №10.- P. 3435-3440.
 5. Birks I.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting // New York: Pergamon Press, 1964. - 510 p.
 6. Murray R.B. and Meyer A. Scintillation Response of Activated Inorganic Crystals to Various Charged Particles // Phys.Rev. -1961. - V. 122, №3. - P. 815-826.
 7. Leutz H., D'Ambrosio C. On the Scintillation Response of NaI(Tl) Crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci. — Kovaleva L.V., Kudin A.M., Sysoeva E.P. et al. Concentration dependency of α/γ -ratio for CsI(Tl) // Book of Abstracts: 4-th Euroconference “Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation” (LUMDETR' 2000). - Riga. - 2000. — P. 60997. -V. 44, №2. -P. 190-193.
 8. Kisil' I.I., Krainov N.I., Stroilova D.L. On cellular structure of single crystals NaI(Tl) // In: Monokristally i tehnika. — Kharkov: VNIIM, 1970. — No. 2. — P. 25-29
 9. Kovaleva L.V., Kudin A.M., Sysoeva E.P. et al. Concentration dependency of α/γ -ratio for CsI(Tl) // Book of Abstracts: 4-th Euroconference “Luminescent detectors and transformers of ionizing radiation” (LUMDETR' 2000). - Riga. - 2000. — P. 60.
 10. Engelkmeir D. Nonlinear response of NaI(Tl) to photons // Rev. Sci. Instr. - 1956. —V. 27, №8, - P. 589-591.
 11. Managan W.W. Recent Developments in Alkali Halide Scintillation Crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci. —1962. -V. 9, № 3. -P. 1-15.
 12. W.C.Kaizer, S.I.Baiker, A.J.MacKay and I.S.Sherman. Response of NaI(Tl) to X-rays and Low Energy Gamma Rays // IEEE Trans.Nucl.Sci. - 1962. - V. NS-9, №3.-P. 22-27.

13. Aitken D.W., Beron B.L., Yenicay G., Zulliger H.R. The Fluorescent Response of NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na) and CaF₂(Eu) to X-rays and Low Energy Gamma Rays // IEEE Trans. Nucl. Sci. - V. NS-14, №1. - 1967. - P. 468-477.
14. Dorenbos P., De Haas J.T.M., van Eijk C.W.E. Nonproportionality in the Scintillation Response and the Energy Resolution Obtainable with Scintillation Crystals // IEEE Trans. Nucl. Sci. - 1995. - V.42. - P. 2190.
15. Moszynsky M., Kapusta M., Wolsky et al. Energy Resolution of Scintillation Detectors Readout with Large Area Avalanche Photodiodes and Photomultipliers // IEEE Trans. Nucl. Sci. - 1998. - V. 45. - P. 472-477.
16. Segrè E. (Ed.). Experimental Nuclear Physics. Vol. 1. New York: John Wiley & Sons, 1953. 808 p.
17. Poenaru D., Greiner W. (Eds.). Handbook of Nuclear Properties. Oxford : Clarendon Press, 1996. 336 p.
18. Довбня О. М., Мороз В. І. Взаємодія іонізуючого випромінювання з речовиною. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2012. 124 с.
19. Gusev E.A., Lukyanenko E.A., Chelnokov V.P. Home-made combined and semiconductor detectors for X-ray tomography // Defektoskopiya. – 1992. – No. 2. – P. 21-32.
20. Aluker E.D., Lysis Yu.Yu., Chernov S.A. Electron excitations and radioluminescence of alkali halide crystals. – Riga: Zinatne, 1979. – 251 p.
21. Aluker E.D., Gavrilov V.V., Deych F.G., Chernov S.A. Fast processes in alkali halide crystals. – Riga: Zinatne, 1987. – 183 p.
22. Vyda Yu.T., Zagariy L.B., Sysoeva E.P., Tarasov V.A. Detectors of X-ray and long-wave gamma- radiation for determination of alpha-emitters // Abstr. Inter-State Conf. “Scintillatoty- 93”. – Kharkov: Inst. Single Cryst., 1993. – Part 2. – P. 53.
23. Kubota S., Muracami H., Ruan J. et al. A new scintillation material: CsI and its application to positron sensitive detectors // NIM. – 1988. – A273, No. 2-3. – P. 645-649. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(88\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0168-9002(88)90071-X)

24. P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. A. Korzhik, C. Pedrini. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering // B. : Springer. - 2006. — 251 p.
25. Knoll G. F. Radiation Detection and Measurement. — 4th ed. — Hoboken : John Wiley & Sons. - 2010. — 830 p.
26. Zagariy L.B., Vyday Yu.T., Tsirlin Yu.A. Study of the concentration dependence of the light output of detectors based on NaI(Tl) scintillators in the region of X-ray and soft gamma-radiation // Opticheskie i scintillatsionnye materialy. Kharkov: VNIIM. – 1982. – N. 9. – P. 89- 91.
27. Grinev B.V., Seminozhenko V.P. Scintillation detectors of ionizing radiation for severe operation conditions. – Kharkov: Osnova, 1993. – 155 p.
28. Rom M.A., Tkachenko V.F., Protsenko A.N. Restoration of structural perfection parameters of crystalline materials surface layers // Surface. - 1989. - №1. - С. 113-118.
29. Menefee J., Cho Y., Swinehart C. Sodium activated cesium iodide as a gamma ray and charged particle detector // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1967. - V. NS-14, № 1. – P. 464-467.
30. Розенберг Г.Х. Дослідження низькотемпературного розпаду твердих розчинів на основі лужногалоїдних монокристалів методом вакуумного декорування: Автореф. дис ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.10 / ВНДІ Монокристалів. - Харків, 1980. – 21 с.
31. Catalog of the Crismatec. Scintillation Detectors // France: Saint-Gobain Ceramiques Industrielles. -1992. – 111 p.
32. Буравльова М.Г., Смушков І.В. Дослідження спотворень, що виникають у процесі подрібнення монокристалів NaCl і KCl // Монокристали та технологія: Зб. наук. праць. - Харків: ВНДІ монокристалів. – 1972. - № 7. - С. 71-76.
33. Pontikis V. Surface reconstruction. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, 2001, pp. 9052–9057.
34. Catalog of the Institute for Single Crystals. Scintillation Materials & Detectors.

/ Kharkiv, 1995.- 40 с.

35. Ткаченко В.Ф. Рентгенографічне визначення товщини полікристалічного шару, що виникає в процесі механічної обробки лужно-галогідних кристалів // Монокристали та технологія: Зб. наук. праць. - Харків: ВНДІ монокристалів. – 1975. -№ 12. - С. 115-119.
36. Urusovskaya A. A., Thyagarajan R. Plastic deformation of CsI single crystals // Phys. Status Solidi. – 1965. - V. 10, p. 349–360.
37. Karas' V.R., Sysoyeva E.P. Scintillation materials and detectors on their base. – Cherkassy: ONIITEKhIM, 1989. – 25 p.
38. Andryuschenko L.A., Kudin A.M., Goriletsky V.I. et. al. Functional Possibilities of Organosilicon Coatings on the Surface of CsI Based Scintillators. // Nucl Inst Meth. – 2002. – V. A 486. – P. 40-47.
39. Eidelman L.G., Goryletsy V.I., Protsenko V.G., et al. Automated pulling from the melt – an effective method for growing large alkali halide single crystals for optical and scintillation applications // J.Cryst. Growth. - 1993. - V. 128. - P. 1059-1064.
40. Goryletsy V.I. Machining of Large Alkali Halide Crystals Using Directional Dissolution// Functional Materials. - 1999. - V. 6, No 4. - P. 1-5.
41. Gwin R. and Murray R. Scintillation Process in CsI(Tl). I. Comparison with Activator Saturation Model// Phys. Rev. - 1963 – V. 131. – P. 501-512.
42. Vasetsky S.I., Gershun A.S., Gres V.Yu., Kudin A.M., Charkina T.A. Yakhnis G.I. Characteristics changes of unsealed NaI(Tl) detector under atmospheric moisture effect // Funct. Mat. – 1998. – V.5, №4. – P. 495-498.
43. Gres V.Yu., Grinyov B.V. Revealing of dislocation structure of NaI(Tl) polycrystals// Funct. Mat. - 1998. – V.5, №1. - P. 124-126.
44. Генетична мінералогія: Посібник з лабораторного практикуму / Квасниця І.В. – Інтернет-ресурс Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2024.- 95 с.
45. Lynch D.W. Diffusion and Ionic Conductivity in Cesium Bromide and Cesium Iodide// Phys. Rev. - 1960. - V.118, No 2. - P.468-473.

46. Ананенко А.О, Видай Ю.Т, Гресь В.Ю. Вплив стану поверхні кристалофосфорів на реєстрування малопроникаючих випромінювань // Int. Students and Young Scientists Conf. in Theoretical and Experimental Physics EURICA-2001. -Lviv, Ukraine. – 2001. - P. 119.