

УДК 621.35

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Eu^{2+} НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ

Чергинец В.Л.^{1,2}, Реброва Т.П.¹, Дацько Ю.Н.¹, Явецкий Р.П.³, Косинов Н.Н.¹,
Педаш В.Ю.¹

¹Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины,
Харьков, Украина

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

³Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина
E-mail: cherginets@isma.kharkov.ua

Изучено влияние добавок катионов Eu^{2+} на форму спектров радиолуминесценции и соотношение компонент сцинтилляционного импульса монокристаллов CsI. Введение 10^{-4} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} в ростовой расплав приводит к разрушению кислородсодержащих примесей (карбонат), при этом в спектре радиолуминесценции исчезает пик с максимумом при 2,7 эВ. Добавки Eu^{2+} в концентрациях 10^{-3} моль·кг⁻¹ и более вызывают появление пика с максимумом при ~2,8 эВ, который обусловлен как катионными вакансиями, так и переходом 5d-4f в катионе Eu^{2+} . Модификация йодида цезия добавками Eu^{2+} не влияет на соотношение быстрых компонент (7 и 30 нс), но подавляет медленную компоненту сцинтилляционного импульса.

Ключевые слова. сцинтиллятор, йодид цезия, спектр радиолуминесценции, затухание сцинтилляционного импульса.

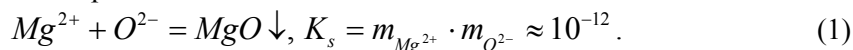
ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в области разработки новых сцинтилляционных монокристаллов с улучшенными функциональными свойствами связан, в первую очередь, с использованием сырья высокой чистоты. Так, в 2001 году был открыт сцинтиллятор $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ [1], обладающий световыходом 75000 фотонов/МэВ [2], что почти вдвое выше, чем аналогичный параметр широко используемого материала NaI:Tl . В 2007 году был «переоткрыт» сцинтиллятор $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Выращенные из сырья с чистотой 5N (99,999% основного вещества) кристаллы обладают рекордным на сегодняшний день световыходом – 115000 фотонов/МэВ [3], в то время, как для полученного в 1968 году материала (сырье 3N) этот параметр составлял около 30000 фотонов/МэВ [4], т.е., практически вчетверо меньше.

Наряду с поиском новых материалов продолжают развиваться разработки в направлении модификации известных сцинтилляторов, уже нашедших практическое применение. Одним из наиболее удобных способов очистки этих материалов от примесей является введение модифицирующих катионных добавок *in situ* для связывания кислородсодержащих примесей. Авторы [5] предложили перед выращиванием обрабатывать расплав CsI:Tl добавкой EuI_2 (Eu^{2+}), что приводит к значительному

снижению послесвечения. Недавно нами был предложен метод очистки расплава CsI от кислородсодержащих примесей с помощью добавки MgCl_2 [6, 7], которая делает этот материал более быстродействующим и радиационно стойким. Оба качества являются чрезвычайно важными для монокристаллов йодида цезия, которые широко используются в физике высоких энергий.

В работе [6] было показано, что очистка расплава CsI от кислородсодержащих примесей происходит вследствие осаждения практически нерастворимого осадка MgO из расплава CsI по реакции:



где K_s – произведение растворимости оксида магния в расплаве CsI , $m_{\text{Mg}^{2+}}$ и $m_{\text{O}^{2-}}$ – моляльности катионов Mg^{2+} и O^{2-} в насыщенном растворе MgO . Существует еще ряд катионов, способных связывать оксид-ионы столь же прочно, что и Mg^{2+} , например, Eu^{2+} , произведение растворимости которого в расплаве CsI по данным [8] равно $7,94 \cdot 10^{-14}$ моль²·кг⁻². Однако влияние катионов Eu^{2+} как очищающей добавки на функциональные параметры монокристаллов CsI ранее не изучалось.

Цель работы – изучить влияние концентрации Eu^{2+} в ростовом расплаве CsI на оптические и сцинтилляционные свойства выращенных из него монокристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использовали CsI (Sigma-Aldrich, 99,999% основного вещества) без дополнительной очистки. EuI_2 получали по методике, описанной в [9].

Монокристаллы CsI выращивали методом Стокбаргера-Бриджмена, концентрацию катионов РЗМ в ростовых расплавах изменяли от $1 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} моль·кг⁻¹ расплава. Из выращенных монокристаллов изготавливали детекторы ($\varnothing 12 \times 20$ мм) для исследования сцинтилляционных характеристик.

Спектры радиoluminesценции получали, используя источник γ -излучения ^{241}Am (59,6 кэВ) и монохроматор МДР-23. Кинетику затухания сцинтилляционного импульса измеряли на фоновом радиоактивном излучении с использованием ФЭУ ЕМІ 9822QB и обрабатывали в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 \cdot \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2)$$

где I – интенсивность в момент времени t , I_0 – начальная интенсивность импульса, A_i – доля компоненты i , τ_i – константа затухания компоненты i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры радиoluminesценции монокристаллов CsI , модифицированных добавками Eu^{2+} приведены на Рис. 1.

Спектр радиoluminesценции чистого материала CsI (рис.1а, кривая 1) содержит основную полосу 4,5-3,5 эВ с максимумом в интервале 3,9-4 эВ ($\lambda_{\text{max}}=300-310$ нм), которая обусловлена наличием двух быстрых компонент

сцинтилляционного импульса с константами затухания 7 нс и 30 нс, соответственно. Однако вследствие наличия в ростовом расплаве примесей в спектре обычно присутствует широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 2,7-3 эВ, отвечающая медленной компоненте с константой затухания 2-3 мкс.

Для немодифицированного материала полоса имеет такой пик с максимумом при 2,7 эВ, он обусловлен примесью карбонат-ионов, создающих в решетке *CsI* анионные вакансии. Добавление в расплав Eu^{2+} приводит к разрушению этих примесей, при этом интенсивность второго пика значительно уменьшается (рис. 1а, кривая 2).

При введении добавки Eu^{2+} в количестве 10^{-3} моль·кг⁻¹, практически эквивалентном концентрации кислородсодержащих примесей в расплаве *CsI* ($7 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹), эти примеси полностью разрушаются и образующийся *EuO* частично осаждается из расплава. Однако оставшегося в растворе оксида в диссоциированной и недиссоциированной формах достаточно для того, чтобы интенсивность пика с максимумом при 2,8 эВ снова значительно возросла (рис. 1а, кривая 3).

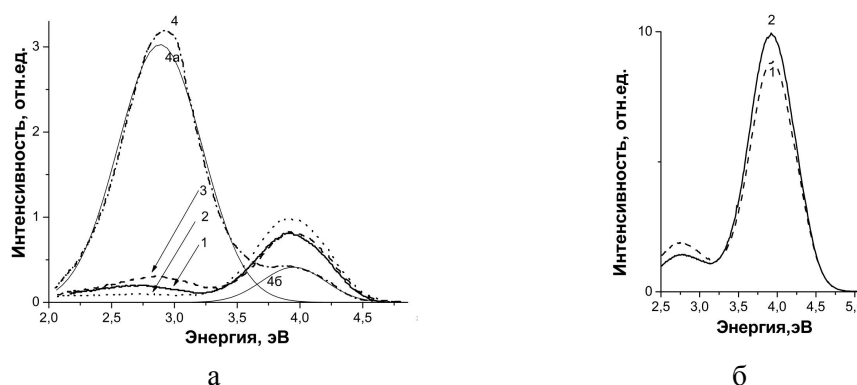


Рис.1. Спектры радиолюминесценции монокристаллов *CsI*, модифицированных добавками Eu^{2+} :

а) 1 – чистый *CsI* (сплошная), 2 – 10^{-4} моль·кг⁻¹ (1, сплошная), 3 – 10^{-3} моль·кг⁻¹ (пунктирная), 4 – 10^{-2} моль·кг⁻¹ (штриховая), тонкие линии 4а и 4б показывают интенсивность полос люминесценции, составляющих кривую 4;

б) спектры монокристалла *CsI*, с добавкой 10^{-3} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} , снятые в 2010 и 2011 гг. с интервалом в 1 год

Дальнейшее прибавление к расплаву катионов Eu^{2+} приводит к тому, что интенсивность основного пика значительно снижается, а интенсивность второго пика растет. Можно сделать вывод о том, что избыток многозарядного катиона в расплаве приводит к возрастанию доли медленной компоненты.

Следует отметить, что второй пик может возникать не только вследствие деформаций решетки *CsI* за счет вхождения в нее многозарядных ионов, но и $5d-4f$ переходом в ионе Eu^{2+} . Исследования сцинтиллятора *CsI:Eu* показали, что в спектре люминесценции этого материала наблюдается полоса с максимумом при 2,68 эВ [9]. В то же время известно, что интенсивность пика, вызванного деформациями и образованием вакансий, со временем значительно ослабевает. Поэтому спектры

радиолюминесценции, снятые через достаточно большой промежуток времени, дают возможность судить о природе пика с максимумом вблизи 2,8 эВ. Нами были получены такие спектры радиолюминесценции для монокристалла CsI , с добавкой 10^{-3} моль·кг $^{-1}$ Eu^{2+} (рис.1б). Из рисунка можно видеть, что интенсивность упомянутого пика со временем ослабевает, но пик не исчезает совсем, а его максимум смещается от 2,80 до 2,76 эВ, в область, где наблюдается пик для сцинтиллятора CsI:Eu . Очевидно, что пик с максимумом при 2,8 эВ является составным и обусловлен обеими вышеупомянутыми причинами.

Для изучения влияния концентрации Eu^{2+} на быстроедействие материала были получены кривые затухания сцинтилляционного импульса, которые описываются уравнением (2): значения констант затухания: $\tau_1=7$ нс, $\tau_2=30$ нс и 2 мкс (рис.2).

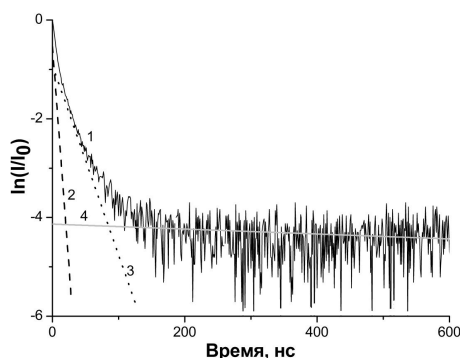


Рис.2. Кривая затухания сцинтилляционного импульса для монокристалла CsI с добавкой $1 \cdot 10^{-3}$ моль·кг $^{-1}$ Eu^{2+} (1, сплошная черная) и компонент: 2 – 7 нс (прерывистая), 3 – 30 нс (пунктирная), 4 – 2 мкс (сплошная серая).

Значения долей компонент сцинтилляционного импульса для образцов с различной концентрацией европия сведены в Табл.1.

Таблица 1.

Значения λ_{max} и долей компонент сцинтилляционного импульса при различных концентрациях катионов Eu^{2+} в ростовом расплаве CsI .

Концентрация Eu^{2+} , моль·кг $^{-1}$	λ_{max} , нм	A_1 (7 нс)	A_2 (30 нс)	A_3 (2 мкс)
0	307	0,63	0,35	0,02
$1 \cdot 10^{-4}$	307	0,57	0,42	0,01
$1 \cdot 10^{-3}$	306	0,59	0,40	0,01
$1 \cdot 10^{-2}$	306	0,59	0,40	0,01

Таким образом, в отличие от Mg^{2+} добавки катионов европия не оказывают существенного влияния на соотношение компонент сцинтилляционного импульса, и, следовательно, на быстроедействие модифицированного материала, эффективное время высвечивания которого составляет 16 нс. В то же время следует отметить,

что при всех концентрациях европия доля медленной компоненты ниже, чем для чистого расплава CsI и находится на уровне 1%, в то время, как при избытке катионов магния она увеличивается до 4-5%.

ВЫВОД

Добавление катионов Eu^{2+} в ростовой расплав CsI в концентрации 10^{-4} моль·кг⁻¹ приводит к разрушению кислородсодержащих примесей, при этом в спектре радиолоуминесценции пик с максимумом при 2,7 эВ исчезает. Добавки Eu^{2+} в концентрациях 10^{-3} моль·кг⁻¹ и более вызывают появление пика с максимумом при ~2,8 эВ, который обусловлен как катионными вакансиями, так и переходом $5d-4f$ в катионе Eu^{2+} .

Введение модифицирующей добавки Eu^{2+} в расплав CsI не влияет на соотношение быстрых наносекундных компонент, но подавляет медленную компоненту сцинтилляционного импульса.

Список литературы

1. Van Loef E.V.D. Scintillation properties of $LaBr_3:Ce^{3+}$ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators / E.V.D. Van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk et al. // Nuclear Instruments and Methods. – 2002. – V. 486, No. 2. – P. 254–258.
2. De Haas J. T. M. Advances in yield calibration of scintillators / J. T. M. de Haas, and P. Dorenbos // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – V. 55, No. 3, Part 2. – P. 1086-1092.
3. Cherepy N.J. strontium and barium iodide high light yield scintillators / N.J. Cherepy, G. Hull, A.D. Droshoff et al. // Appl.Phys.Lett. – 2008. – V. 92. – No. 83508.
4. Hofstadter R. US Patent No. 3373279. Europium activated strontium iodide scintillators / R. Hofstadter / assignor Kewance Oil Company. – № 429141 ; filed 29.01.1965 ; published 12.03.1968.
5. Kappers L.A. Effect of Eu^{2+} concentration on afterglow suppression in $CsI:Tl, Eu$ / L.A. Kappers, R.H. Bartram, D.S. Hamilton et al. // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42, No. 4–5. – P. 537–540.
6. Cherginets V.L. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko et al. // Mater.Lett. – 2011. – V. 65, No. 15–16. – P. 2416–2418.
7. Реброва Т.П. Патент 60165 України на корисну модель, МПК С30В 15/00, С30В 13/08. Спосіб одержання монокристалів йодиду цезію / Т.П. Реброва, В.Л. Чергинець, Ю.М. Дацько, В.Ф. Гончаренко, В.Ю. Педаш, заявник і власник патенту Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків. – № u201014420 ; заявл. 2.12.10 ; опубл. 10.06.11 бюл. № 11/2011.
8. Cherginets V.L. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – V. 55, No. 12. – P. 5696–5700.
9. Seo H.J. Luminescence properties of a CsI crystal doped with Eu^{2+} ions / H.J. Seo, W.S. Zhang, T. Tsuboi et al. // J. All. Comp. – 2002. – V. 344, No. 1–2. – P. 268–271.

Чергинец В.Л. Вплив добавок Eu^{2+} на сцинтиляційні властивості монокристалів йодиду цезію / В.Л. Чергинець, Т.П. Реброва, Ю.М. Дацько, Р.П. Явечкий, М.М. Косинов, В.Ю. Педаш // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 202-207.

Вивчено вплив добавок катіонів Eu^{2+} на форму спектрів радіолоуминесценції і співвідношення компонент сцинтиляційного імпульсу монокристалів CsI . Додавання 10^{-4} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} в ростовий розплав веде до руйнування кисеньвмісних домішок (карбонат), при цьому в спектрі радіолоуминесценції зникає пік з максимумом при 2,7 еВ. Добавки Eu^{2+} у концентраціях 10^{-3} моль·кг⁻¹ і

більше спричиняють появу піку з максимумом при $\sim 2,8$ eV, який обумовлений як катіонними вакансіями, так і переходом $5d-4f$ у катіоні Eu^{2+} . Модифікація йодиду цезію добавками Eu^{2+} не впливає на співвідношення швидких компонент (7 і 30 нс), але знижує інтенсивність повільної компоненти сцинтиляційного імпульсу.

Ключові слова. сцинтилятор, йодид цезію, спектр радіюлюмінесценції, загасання сцинтиляційного імпульсу.

Cherginets V.L. The effect of Eu^{2+} on scintillation properties of CsI single crystals / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko, R.P. Yavetsky, N.N.Kosinov, V.Yu. Pedash // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 202-207.

The effect of Eu^{2+} doping on the shape of radioluminescence spectra and relation of scintillation pulse components of CsI single crystals is studied. The addition of 10^{-4} mol·kg $^{-1}$ of Eu^{2+} in the growth melt causes the destruction of oxide-containing admixtures (carbonate) and the band with the maximum at 2.7 eV disappears from the radioluminescence spectrum. At concentrations of Eu^{2+} of 10^{-5} mol·kg $^{-1}$ and more results in arising the band with the maximum at 2,8 eV caused both cation vacancies and $5d-4f$ transition in Eu^{2+} . The modification of CsI by Eu^{2+} does not affect relation of the scintillation pulse components (7 і 30 ns); however it decreases the intensity of the slow component.

Keywords. scintillator, cesium iodide, radioluminescence spectrum, scintillation pulse decay.

Поступила в редакцію 12.09.2011 г.