

УДК 544.132.2-143:543.554.6

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЙОДИДА ЦЕЗИЯ, ОЧИЩЕННЫХ ДОБАВКАМИ КАТИОННЫХ КИСЛОТ

© 2011 В. Л. Чергинец¹, Т. П. Реброва², Ю. Н. Дацько², В. Ю. Педаш², Н. Н. Косинов²

Изучено влияние Eu^{2+} , Mg^{2+} и Ni^{2+} на форму спектров радиoluminesценции и кинетику затухания сцинтилляционного импульса в монокристаллах CsI, выращенных по методу Бриджмена-Стокбаргера. На параметры радиoluminesценции влияет суммарная концентрация оксид-ионов и недиссоциированного оксида металла в расплаве. Снижение концентрации кислородсодержащих примесей приводит к смещению максимума основного пика радиoluminesценции CsI (λ_{max}) с 307 до 304 нм, что связано с изменением соотношения долей быстрых компонент (7 и 30 нс) сцинтилляционного импульса. Для катионов, образующих оксиды с температурами плавления около 2200 К зависимость λ_{max} от pO выходит на плато, обусловленное постоянством концентрации недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе при низких концентрациях O^{2-} . Для катиона Mg^{2+} , образующего оксид с температурой плавления 3100 К, достигнуть плато не удается вследствие потери прозрачности кристаллов с большим содержанием Mg^{2+} . В монокристаллах, выращенных из расплава CsI с $0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, $\lambda_{\text{max}}=304 \text{ нм}$, а доля 7-наносекундной компоненты – 88 %. Эти параметры являются предельными для монокристаллов CsI, выращенных из расплава, очищенного катионными кислотами.

Ключевые слова: йодид цезия, катионные кислоты, оксоанионы, радиoluminesценция, константа затухания сцинтилляционного импульса.

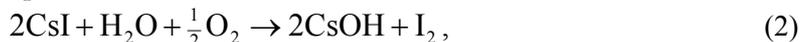
Введение

Материалы на основе йодида цезия с различными активирующими добавками находят широкое применение в сцинтилляционной технике и физике высоких энергий. Монокристаллы CsI:Na и CsI:Tl, обладающие значительным световым выходом, используются для изготовления приборов и устройств, как правило, не применяющихся в условиях интенсивного облучения вследствие относительно невысокой радиационной стойкости. Монокристаллы на основе неактивированного CsI с небольшим световым выходом, устойчивостью к воздействию ионизирующего излучения и высоким быстродействием являются востребованным материалом для детектирования интенсивных потоков частиц высоких энергий [1].

Качество монокристаллов CsI в значительной степени зависит от чистоты исходного сырья. Наличие в галогенидном сырье ряда кислородсодержащих примесей, таких, как Cs_2CO_3 или CsOH делает такой материал гигроскопичным, а продукты взаимодействия этих примесей с влагой



при действии γ -квантов высокой энергии подвергаются радиолизу. Это приводит к окрашиванию и значительному снижению эксплуатационных свойств материала. Указанные примеси образуются в галогенидном сырье при его хранении или в процессе предростовой обработки в присутствии влаги и кислорода по реакции:



а следы CO_2 приводят к карбонизации материала.

Сказанное выше свидетельствует об актуальности разработки способов очистки шихты или расплава в процессе подготовки коммерческого CsI «осч» перед выращиванием. Следует отметить, что способы, включающие обработку расплава йодом или йодоводородом, вряд ли могут найти промышленное применение вследствие высокой коррозионной активности упомянутых йодирующих материалов и низкого окислительно-восстановительного потенциала йода.

Целью настоящей работы является исследование влияния катионных добавок Eu^{2+} , Mg^{2+} и Ni^{2+} на концентрацию кислородсодержащих примесей в ростовом расплаве CsI и изучение лю-

¹ Харьковський національний університет імені В. Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022

² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, 61001

минесцентных свойств (положение эмиссионных пиков и соотношение компонент сцинтилляционного импульса) выращенных из такого расплава монокристаллов неактивированного йодида цезия. Упомянутые катионные кислоты образуют оксиды с низкими значениями произведений растворимости в расплаве CsI при 700 °C (10^{-11} - 10^{-13} моль²·кг⁻²)[2], поэтому являются наиболее подходящими для осаждения оксид-ионов из расплава CsI в процессе его предостовой обработки.

Теоретическая часть

Поведение расплава, содержащего оксид-ионы ($m_{O^{2-}}^0$ – моляльность O^{2-}), при введении в него катионной добавки (Me^{2+}) зависит от нескольких параметров, описывающих процесс растворения/осаждения оксида:



Первое равновесие описывается произведением растворимости оксида, $K_{s,MeO}$:

$$K_{s,MeO} = m_{s,Me^{2+}} \cdot m_{s,O^{2-}}, \quad (5)$$

где $m_{s,Me^{2+}}$ и $m_{s,O^{2-}}$ – моляльности ионов Me^{2+} и O^{2-} в насыщенном растворе оксида MeO. Второе равновесие описывается моляльностью недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе, s_{MeO} . В силу этого общая моляльность кислородсодержащих примесей в насыщенном растворе оксида металла может быть представлена следующей суммой:

$$\Sigma m_{s,O^{2-}} = m_{s,O^{2-}} + s_{MeO} = K_{s,MeO} / m_{s,Me^{2+}} + s_{MeO}. \quad (6)$$

Можно видеть, что в уравнении (6) при избытке катиона величина первого слагаемого зависит от моляльностей ионов Me^{2+} и является переменной, в то время, как величина s_{MeO} в насыщенном растворе оксида постоянна.

Более наглядное представление о системе равновесий и основных продуктах взаимодействия $Me^{2+}-O^{2-}$ в расплавах можно получить из диаграммы, приведенной на рис.1. Линия AB , пересекающая оси координат в точках $(-pK_{s,MeO}, 0)$ и $(0, -pK_{s,MeO})$, разграничивает эту диаграмму на две области, при этом сочетания равновесных моляльностей $m_{Me^{2+}}$ и $m_{O^{2-}}$, отвечающие точкам, находящимся выше линии AB , в расплаве невозможно. Прямая CD соответствует показателю начальной моляльности O^{2-} , $-\lg m_{O^{2-}}^0$, а прямая EF – $-\lg s_{MeO}$.

Рассмотрим поведение расплава, содержащего оксид-ионы ($m_{O^{2-}}^0$) при добавлении к нему катионной кислоты. На участке CD раствор остается гомогенным, и единственным возможным процессом в нем может быть образование недиссоциированного оксида MeO из ионов Me^{2+} и O^{2-} . Точка D соответствует образованию раствора, насыщенного относительно MeO, очевидно, что начало осаждения оксида соответствует условию: $-\lg m_{Me^{2+}} = pK_{s,MeO} + \lg m_{O^{2-}}$, или, исходя из значений начальных моляльностей:

$$-\lg(m_{Me^{2+}}^0 - s_{MeO}) = pK_{s,MeO} + \lg(m_{O^{2-}}^0 - s_{MeO}). \quad (7)$$

Это выражение налагает дополнительное условие на выбор катионной добавки для очистки расплава – $m_{O^{2-}}^0 > s_{MeO}$ (при этом считается, что увеличивая $m_{Me^{2+}}^0$, всегда можно добиться условия $m_{Me^{2+}}^0 > s_{MeO}$), что соответствует положению прямой EF ниже прямой CD на диаграмме, в противном случае осаждение оксида из расплава невозможно.

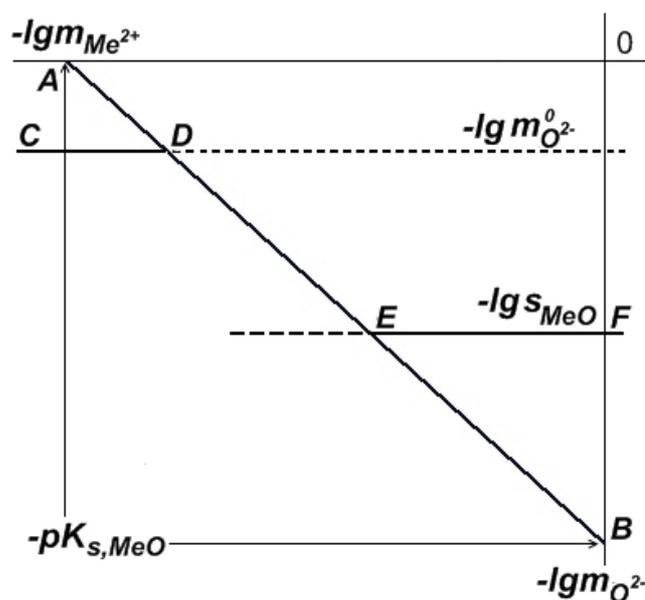


Рис. 1. Диаграмма $-\lg m_{O^{2-}} = f(-\lg m_{Me^{2+}})$ для растворов, содержащих ионы Me^{2+} и O^{2-} , в ионных расплавах.

или они обе одновременно – влияет на эти свойства.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали особо чистый йодид цезия (Aldrich, 99.999 % CsI), с общей моляльностью кислородсодержащих примесей в расплаве на уровне $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹, которая была определена методом потенциометрического титрования исходного расплава.

Безводные хлориды никеля и магния получали в соответствии с методиками, приведенными в [3], хлорид никеля после синтеза сублимировали в вакууме (10 Па) при температуре ~ 800 °С. Методика получения EuI_2 описана в работе [4].

Кристаллы йодида цезия выращивали методом Стокбаргера-Бриджмена из расплава, при этом концентрация Me^{2+} (в форме EuI_2 , $MgCl_2$, $NiCl_2$) в ростовых расплавах варьировалась от $1 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} моль·кг⁻¹ расплава. Из выращенных монокристаллов были изготовлены детекторы ($\varnothing 12 \times 20$ мм) для исследования люминесцентных характеристик.

Спектры радиoluminesценции получали с помощью источника ^{241}Am (γ , 59.6 кэВ) и монохроматора МДР-23. Кривые затухания сцинтилляционного импульса получали с использованием γ -излучения источника ^{137}Cs (662 кэВ) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ ЕМ1 9822QB и обрабатывали в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 \cdot \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (8)$$

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

Для предварительной оценки качества монокристаллов неактивированного CsI наиболее часто используются спектры радиoluminesценции. Ранее на примере очистки расплава CsI катионами Mg^{2+} нами было показано, что в выращенных из таких расплавов монокристаллах CsI соотношение компонент сцинтилляционного импульса с константами затухания 7 и 30 нс зависит от равновесной моляльности оксид-ионов в ростовом расплаве [5]. Однако изложенное выше показывает, что в расплаве, обработанном катионной кислотой, оксид-ионы могут существовать в двух формах – O^{2-} и MeO .

Что касается соотношения моляльностей ионной и недиссоциированной форм в насыщенном растворе оксида, то на участке DE соблюдается условие $m_{O^{2-}} > s_{MeO}$ (преобладает ионная форма), в точке E значение $m_{O^{2-}} = s_{MeO}$, а на участке EF значение $m_{O^{2-}} < s_{MeO}$ (преобладает недиссоциированный оксид). На линии EF $m_{Me^{2+}} > s_{MeO}$, т.е. расплав содержит катионную добавку Me^{2+} и оксид металла.

Таким образом, изучив свойства материалов, зависящие от концентрации кислородсодержащих примесей в ростовых расплавах, в широком интервале pO ($pO = -\lg m_{O^{2-}}$) можно на основании вида этой зависимости судить о том, какая из форм существования оксид-ионов в расплаве – $m_{O^{2-}}$, s_{MeO}

Данные, приведенные в работе [5], не дают возможности судить о том, влияет ли моляльность недиссоциированного MeO в насыщенном растворе этого оксида в CsI на люминесцентные характеристики выращенных из такого расплава монокристаллов по следующей причине.

Молярная доля недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе ($s_{MeO, N}$) при температуре T может быть рассчитана по уравнению Шредера-Ле Шателье:

$$\ln(s_{MeO, N} \cdot \gamma_{MeO}) = \frac{\Delta H_{пл, MeO}(T - T_{пл, MeO})}{RTT_{пл, MeO}}, \quad (9)$$

где γ_{MeO} - коэффициент активности недиссоциированного оксида в расплаве при температуре T , $\Delta H_{пл, MeO}$ и $T_{пл, MeO}$ - теплота и температура плавления оксида, соответственно.

Вследствие того, что для многих оксидов данных по теплотам плавления нет, для приблизительной оценки их поведения в расплавах может быть использовано соотношение, приведенное в справочном издании [6]: $\Delta H_{пл, MeO} \approx 3RT_{пл, MeO}$.

С учетом этого уравнение (9) может быть представлено в виде:

$$\ln(s_{MeO, N} \cdot \gamma_{MeO}) = \frac{3(T - T_{пл, MeO})}{T} = 3 \cdot \left(1 - \frac{T_{пл, MeO}}{T}\right), \quad (10)$$

Принимая во внимание, что используемые катионные кислоты имеют одинаковый заряд и довольно близкие ионные радиусы, можно предположить, что значения γ_{MeO} для них также

будут приблизительно одинаковыми. В таком случае $s_{MeO, N}$ будет минимально возможной для наиболее тугоплавкого оксида, а именно таким и является MgO ($T_{пл, MgO} \approx 3100$ К). Другие исследованные катионные кислоты (Eu^{2+} и Ni^{2+}) имеют температуры плавления около 2250 К и, следовательно, $s_{MeO, N}$ для них будет значительно больше. В частности, значение молярной доли EuO в его насыщенном растворе было определено экспериментально при 973 К как $1.04 \cdot 10^{-4}$ (или $4 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ расплава CsI) [4]. Это дает возможность оценить γ_{MeO} по уравнению (10) как $1.9 \cdot 10^2$. С учетом этого растворимость MgO в расплаве не должна превышать $(2 \div 3) \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹ расплава.

Вследствие столь низкой растворимости MgO в расплаве определяющее влияние на люминесцентные свойства монокристаллов CsI, очищенных добавками Mg²⁺ должна оказывать именно моляльность O²⁻.

Спектры радиолуминесценции монокристаллов неактивированного CsI, обработанного катионами Eu²⁺, приведены на рис. 2. Для этих спектров характерно наличие двух эмиссионных пиков с максимумами в интервале 300-310 нм (длина волны, соответствующая этому максимуму, далее обозначается как λ_{max}) и 400-450 нм. Первый из них характерен для неактивированного CsI и обусловлен двумя быстрыми компонентами 1 и 2 с временами затухания $\tau_1=7$ и $\tau_2=30$

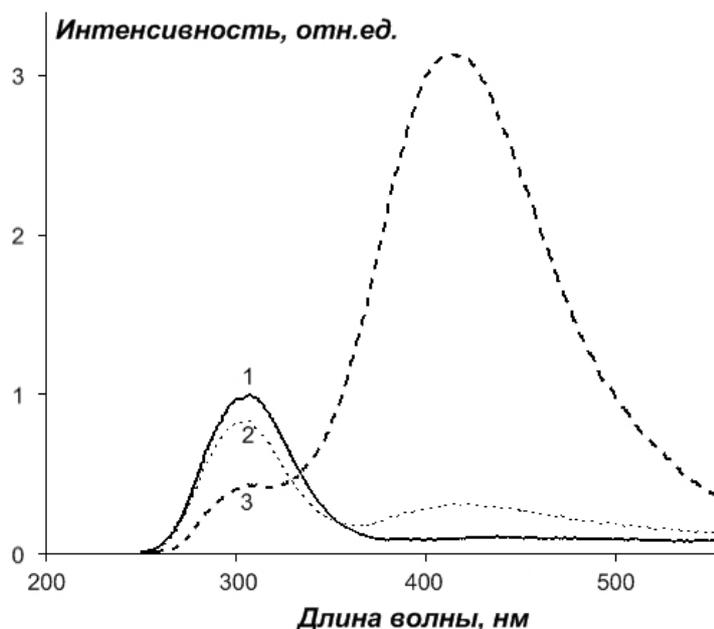
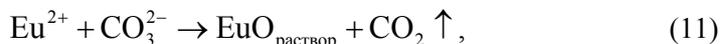


Рис. 2. Спектры радиолуминесценции монокристаллов CsI, выращенных из расплава, обработанного добавками Eu²⁺: 10⁻⁴ (1, сплошная линия), 10⁻³ (2, тонкая прерывистая линия), 10⁻² моль·кг⁻¹ (3, прерывистая линия). Источник возбуждения – γ -излучение ²⁴¹Am (59.6 кэВ).

нс (компоненты 1 и 2), наличие второго обусловлено вакансиями (медленная компонента 3 с $\tau_3 \sim 2-3$ мкс). Монокристаллы, выращенные из коммерческого йодида цезия без дополнительной очистки, обычно содержат небольшой широкий пик с максимумом вблизи 440-450 нм, обусловленный, скорее всего, примесью карбонат-иона [7]. Добавление 10^{-4} моль·кг⁻¹ Eu²⁺ (рис.2, кривая 1) приводит к практически полному исчезновению указанного пика вследствие разрушения карбонат-ионов по реакции:



при этом обрабатываемый расплав остается гомогенным в нем вместо CO_3^{2-} образуется эквивалентное количество EuO.

Добавление Eu²⁺ до концентрации 10^{-3} моль·кг⁻¹ приводит к разрушению более слабых оснований (например, SO_4^{2-}). При этом в расплаве появляется значительное количество растворенного EuO, который при кристаллизации может входить в растущий кристалл, деформируя кристаллическую решетку CsI (образование вакансий). В спектре люминесценции снова возникает второй пик с максимумом при 440 нм, интенсивность которого увеличивается по мере увеличения концентрации Eu²⁺ в ростовом расплаве.

Для расплавов, обработанных добавками катиона Ni²⁺, спектры радиолюминесценции и состав компонентов сцинтилляционного импульса совершенно аналогичны таковым в случае использования Eu²⁺.

Остановимся на влиянии моляльности кислородсодержащих примесей на кинетику затухания сцинтилляционного импульса в кристаллах, обработанных катионными добавками.

В табл.1 приведены значения долей компонент с константами затухания 7 нс (A_1), 30 нс (A_2) и 2 мкс (A_3) от концентрации катионной кислоты в ростовом расплаве.

Зависимость λ_{max} от pO в ростовом расплаве приведена на рис.3, погрешность определения координаты максимума составляет ± 1 нм. Сравнение рис.1 и рис.3 показывает, что ход зависимости $\lambda_{max} - pO$ полностью повторяет линию DEF на рис.1. Это означает, что положение λ_{max} зависит от суммарной моляльности всех форм, в которых существует оксид-ион в расплаве $m_{O^{2-}} + s_{EuO}$ и $m_{O^{2-}} + s_{NiO}$, для Eu²⁺ и Ni²⁺, соответственно.

Таблица 1. Значения λ_{max} и долей компонент сцинтилляционного импульса при различных концентрациях катионов металлов и оксид-ионов в ростовом расплаве CsI.

| Me ²⁺ | $m_{Me^{2+}}^0$, МОЛЬ·КГ ⁻¹ | $-\lg m_{Me^{2+}}^0$ | $pO = -\lg m_{O^{2-}}$ | λ_{max} , НМ | A_1 (7 нс) | A_2 (30 нс) | A_3 (2 мкс) |
|------------------|--|----------------------|------------------------|----------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Mg ²⁺ | 0 | — | 3.3 | 307 | 0.63 | 0.35 | 0.02 |
| | $5 \cdot 10^{-4}$ | 3.3 | 6.0 | 306 | 0.74 | 0.25 | 0.01 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 3.0 | 9.0 | 305 | 0.75 | 0.24 | 0.007 |
| | $5 \cdot 10^{-3}$ | 2.3 | 9.7 | 304 | 0.86 | 0.10 | 0.04 |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 10.0 | 303 | 0.88 | 0.07 | 0.05 |
| Eu ²⁺ | $1 \cdot 10^{-4}$ | 4.0 | 3.4 | 307 | 0.57 | 0.42 | 0.01 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 3.0 | 10.0 | 306 | 0.59 | 0.40 | 0.01 |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2.0 | 11.0 | ~306 | 0.59 | 0.40 | 0.01 |
| Ni ²⁺ | $1 \cdot 10^{-3}$ | 3.0 | 8.7 | 306 | 0.61 | 0.38 | 0.01 |

Плато (рис.3, прерывистая линия 2) соответствует области, в которой в растворе преобладает форма MeO. Из этого можно сделать вывод, что очистка расплавов катионными кислотами, образующими оксиды с $T_{пл}$ около 2250 К позволяют достичь такой минимальной концентрации кислородсодержащих примесей, при которой $\lambda_{max} = 306$ нм, и доля 7-наносекундной компоненты приблизительно равна 60%.

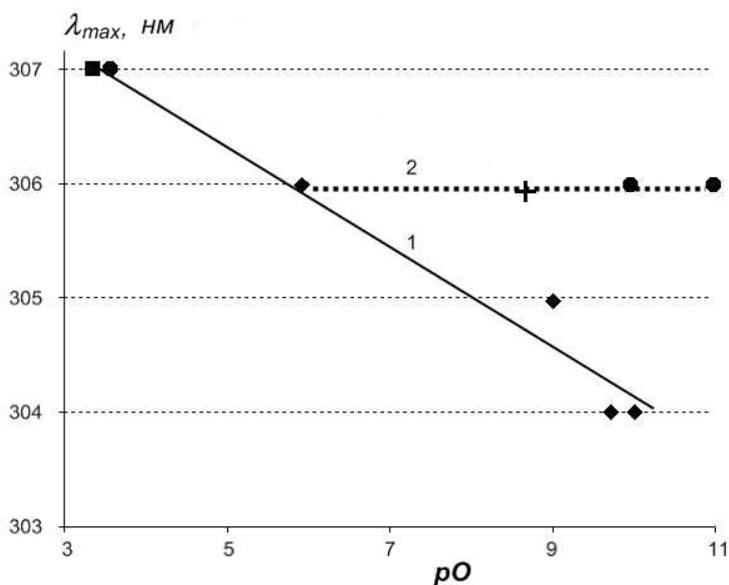


Рис. 3. Зависимость λ_{max} от pO , в расплаве CsI, очищенном катионными кислотами: Eu^{2+} (кружки), Mg^{2+} (ромбы), Ni^{2+} (крестик). Для сравнения приведен неочищенный расплав (квадрат).

эксперимента плато на зависимости $\lambda_{max} - pO$ не достигается (две нижние точки на рис.3 находятся рядом, скорее всего, из-за точности измерения λ_{max} , т.к. доля компоненты A_1 в них различается). Дальнейшее повышение концентрации Mg^{2+} выше $1 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ приводит к помутнению кристалла, что делает невозможным исследование его люминесцентных свойств.

Поскольку MgO обладает наивысшей температурой плавления среди оксидов, то очевидно, что его растворимость в расплавах в недиссоциированной форме будет минимальной. Таким образом, степень очистки расплавов катионными кислотами будет максимальной при использовании Mg^{2+} и, очевидно, что такая очистка расплава дает возможность выращивать кристаллы неактивированного CsI с предельным значением доли компоненты A_1 около 85-90% и $\lambda_{max} = 303-304$ нм.

Выводы

Изучено влияние катионных кислот, образующих оксиды с низкими значениями растворимости в расплаве CsI (Eu^{2+} , Mg^{2+} и Ni^{2+}), на форму спектров радиoluminesценции и кинетику затухания сцинтилляционного импульса в монокристаллах CsI, выращенных из обработанных этими катионами расплавов.

Установлено, что на параметры спектров радиoluminesценции монокристаллов CsI влияет суммарная концентрация оксид-ионов и недиссоциированного оксида металла в расплаве. Снижение концентрации кислородсодержащих примесей приводит к смещению максимума основного пика радиoluminesценции CsI (λ_{max}) от 307 до 304 нм, что связано с изменением соотношения долей быстрых компонент (7 и 30 нс) сцинтилляционного импульса.

Для катионов, образующих в результате реакций с кислородсодержащими примесями оксиды с относительно невысокими температурами плавления (2200 К), зависимость λ_{max} от pO выходит на плато ($\lambda_{max} = 306$ нм, доля 7-наносекундной компоненты – 60%), что обусловлено постоянством концентрации недиссоциированного оксида в его насыщенном растворе при низких равновесных концентрациях O^{2-} .

Для катионов Mg^{2+} , образующих оксид с наивысшей температурой плавления (3100 К), достигнуть плато не удастся вследствие потери прозрачности кристаллов, выращенных из расплавов с большим содержанием Mg^{2+} . В монокристаллах, выращенных из расплава CsI, содержащего 0.01 моль·кг⁻¹ Mg^{2+} , значение λ_{max} равно 304 нм, а доля быстрой компоненты (7нс) – 88 %. Эти параметры, очевидно, являются предельными для монокристаллов CsI, выращенных из расплава, очищенного катионными кислотами.

В работе [8] показано, что растворимость NiO в расплаве CsI может быть оценена в пределах $(1 \div 2) \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹, что гораздо ниже, чем растворимость EuO ($4 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹). Поэтому и доля компоненты A_1 в кристаллах, выращенных из расплавов, очищенных добавками Ni^{2+} , хотя и на грани погрешности, но несколько выше (61 против 59%).

Остановимся на зависимости $\lambda_{max} - pO$ для кристаллов, очищенных катионами Mg^{2+} (рис.3, зависимость 1). В процессе очистки образуется оксид, обладающий температурой плавления около 3100 К, и концентрация MgO в насыщенном растворе значительно меньше таковой для EuO и NiO. Поэтому в условиях экспе-

Литература

1. Гринев Б.В., Глобус М.Е. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы.- Харьков:Акта, 2000.-408 с.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Shtitelman V.A., Bryleva E.Yu. On some regularities of metal oxide solubility in molten CsI at T=973K // J.Chem.Thermodynam.-2011.-V.43, N8.-P.1252-1255.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества.-М.:Химия, 1974.- 408 с.
4. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Deineka T.G., Kisil E.N., Kosinov N.N., Voronkina E.E. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides//J. Chem.Eng.Data.-2010.-V.55, №12.-P.5696-5700.
5. Чергинец В.Л., Дацько Ю.Н., Реброва Т.П., Гончаренко В.Ф., Педаш В.Ю. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI // Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2010.- Вип.18(41).-С.203-208.
6. Краткий справочник физико-химических величин.Изд-8, перераб/Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой.-Л.:Химия, 1983.-232 с.
7. Balamurugan N., Arulchakkaravarthi A., Selvakumar S., Lenin M., Rakesh Kumar, Muralithar S., Sivaji K., Ramasamy P. Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals//J.Cryst.Growth.-2006.-V.286, №2.-P. 294–299.
8. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Беликов К.Н., Брылева Е.Ю. Определенные растворимости оксидов никеля и цинка в расплаве CsI при 700 °С//Укр.хим.журн.-2010.-Т.76, №12.-С.105-108.

References

1. Grinyov B.V., Globus M.E. Inorganic scintillators. New and traditional materials.- Kharkov: Akta, 2000.-408 p. [In Russian]
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Shtitelman V.A., Bryleva E.Yu. On some regularities of metal oxide solubility in molten CsI at T=973K // J.Chem.Thermodynam.-2011.-V.43, N8.-P.1252-1255.
3. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure chemical substances.-Moscow: Khimiya, 1974.- 408 p. [In Russian]
4. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Deineka T.G., Kisil E.N., Kosinov N.N., Voronkina E.E. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides//J. Chem.Eng.Data.-2010.-V.55, №12.-P.5696-5700.
5. Cherginets V.L., Datsko Yu.N., Rebrova T.P., Goncharenko V.F., Pedash V.Yu. // Visn. Hark. nac. univ., 2010, Ser. Him., issue 18(41), P. 203-208. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010/26.pdf>] [in Russian]
6. Short handbook on physico-chemical magnitudes. 8th ed./Ed. A.A.Ravdel and A.M.Ponomaryova.-Leningrad: Khimiya, 1983.-232 p. [In Russian]
7. Balamurugan N., Arulchakkaravarthi A., Selvakumar S., Lenin M., Rakesh Kumar, Muralithar S., Sivaji K., Ramasamy P. Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals//J.Cryst.Growth.-2006.-V.286, №2.-P. 294–299.
8. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Belikov K.N., Bryleva E.Yu. // Ukr.khim.zhurn.-2010.-V.76, №12.-P.105-108. [In Russian]

Поступила в редакцию 27 июля 2011 г.

В. Л. Чергинец, Ю. М. Дацько, Т. П. Реброва, В. Ю. Педаш, М. М. Косинов. Вплив концентрації кисневмісних домішок на люмінесцентні властивості монокристалів йодиду цезію, очищених добавками катіонних кислот.

Досліджено вплив Eu^{2+} , Mg^{2+} та Ni^{2+} на форму спектрів радіолюмінесценції і кінетику загасання сцинтиляційного імпульсу в монокристалах CsI, вирощених за методом Бріджмена-Стокбаргера. На параметри радіолюмінесценції впливає сумарна концентрація оксид-іонів і недисоційованого оксиду металу у розплаві. Зниження концентрації кисеньвмісних домішок веде до зміщення максимуму основного піку радіолюмінесценції CsI (λ_{max}) від 307 до 304 нм, що пов'язано із зміною співвідношення часток швидких компонент (7 і 30 нс) сцинтиляційного імпульсу. Для катіонів, що утворюють оксиди з температурами топлення близько 2200 К залежність λ_{max} від $p\text{O}$ виходить на плато, обумовлене незмінністю концентрації недисоційованого оксиду у його в насиченому розчині при низьких концентраціях O^{2-} . Для катіону Mg^{2+} , який утворює оксид з температурою топлення 3100 К, досягнути плато не вдається внаслідок втрати прозорості кристалів з великим вмістом Mg^{2+} . У монокристалах, вирощених з розплаву CsI з $0.01 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ Mg^{2+} , $\lambda_{\text{max}}=304 \text{ нм}$, а частка 7-наносекундної компоненти – 88 %. Ці параметри є граничними для монокристалів CsI, вирощених з розплаву, очищеного катіонними кислотами.

Ключові слова: йодид цезію, катіонні кислоти, оксоаніони, радіолюмінесценція, константа загасання сцинтиляційного імпульсу.

V. L. Cherginets, Yu. N. Datsko, T. P. Rebrova, V. Yu. Pedash, N. N. Kosinov. The effect of oxide-containing admixtures concentration on the luminescent properties of CsI single crystals purified by additions of cation acids.

The effect of Eu^{2+} , Mg^{2+} and Ni^{2+} on the form of radioluminescence spectrum and the kinetics of scintillation pulse decay in CsI single crystals grown by Bridgman-Stockbarger method is studied. The luminescence parameters are affected by the sum of oxide ions and non-dissociated metal oxide in the melt. The decrease of the oxygen-containing admixture concentration results in the shift of maximum position of the basis luminescence band of CsI from 307 to 304 nm that is caused by changing ratio of parts of scintillation pulse fast components (7 and 30 ns). The $\lambda_{\text{max}} - p\text{O}$ dependence for cations forming oxides with melting points near 2200 K achieves a plateau at low concentrations of O^{2-} because of the stability of non-dissociated oxide concentration in its saturated solution. In the case of Mg^{2+} forming oxide with the melting point near 3100 K such a plateau could not be achieved owing to the loss of transparency of the crystals with relatively high concentration of Mg^{2+} . Single crystals grown from CsI melt containing $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Mg^{2+} are characterized by $\lambda_{\text{max}}=304 \text{ nm}$ and a part of 7 ns component equal to 0.88. These parameters are limiting for CsI single crystals grown from the melt purified by cation acids.

Key words: cesium iodide, acids, cation acids, oxoanions, radioluminescence, the decay of scintillation pulse.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).