

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 544.132.2-143:543.554.6

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЙОДИДА ЦЕЗИЯ, ОЧИЩЕННЫХ ДОБАВКАМИ  $Y^{3+}$ В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, Ю. Н. Дацько, В. Ю. Педаш,  
Р. П. Явецкий, С. В. Пархоменко

Изучено влияние добавок  $Y^{3+}$  на форму спектров рентгенолюминесценции и кинетику затухания сцинтилляционного импульса в монокристаллах CsI, выращенных по методу Бриджмена-Стокбаргера. Возрастание концентрации катионной добавки практически не влияет на положение максимума основного пика рентгенолюминесценции CsI ( $\lambda_{max}=307$  нм при молярности  $Y^{3+} 6.7 \cdot 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup> и  $\lambda_{max}=306$  нм при молярности  $Y^{3+} 6.7 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup>). Максимальная доля 7-нс компоненты сцинтилляционного импульса 0.65 достигается при молярности  $Y^{3+}$ , равной  $6.7 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup>, а доля медленной (2 мкс) компоненты не превышает 0.02.

**Ключевые слова:** йодид цезия, хлорид иттрия, рентгенолюминесценция, константа затухания сцинтилляционного импульса.

## Введение

Монокристаллы неактивированного йодида цезия, обладающие чрезвычайно высокой радиационной стойкостью и достаточно высоким быстродействием, находят широкое применение в физике для детектирования интенсивных потоков частиц высоких энергий. Эксплуатационные параметры этих монокристаллов в значительной степени зависят от концентрации в шихте и ростовом расплаве кислородсодержащих примесей, оказывающих негативное влияние на качество материала. Исследования процессов очистки ростового расплава с помощью катионных кислот показали, что эффективность последних определяется двумя факторами: температурой плавления и произведением растворимости ( $K_s$ ) оксида металла, образующегося вследствие взаимодействия:



Повышение температуры плавления ведет к снижению растворимости в расплаве недиссоциированного оксида в соответствии с уравнением Шредера. Уменьшение произведения растворимости приводит к снижению концентрации ионов  $O^{2-}$  в насыщенном растворе оксида. Практически показано, что для высокой эффективности температура плавления оксида должна превышать 2300 К, а  $K_s$  должно быть менее  $10^{-10}$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup> (в общем случае  $\sqrt[n]{K_s} \leq 10^{-5}$ , где  $n$  – число ионов, образующихся при растворении оксида). Так, катионы  $Mg^{2+}$  являются наилучшей очищающей добавкой, поскольку температура плавления MgO равна 3100 К, а  $K_{s,MgO}=10^{-12}$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>. При добавлении избытка катионов  $Mg^{2+}$  был получен материал с эффективным временем высвечивания быстрых компонент сцинтилляционного импульса около 9 нс [1]. Катионы  $Eu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , образующие оксиды с температурами плавления около 2200 К и произведениями растворимости в пределах  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>, оказались менее эффективными – вследствие относительно высокой концентрации недиссоциированного оксида в ростовом расплаве на зависимостях компонент сцинтилляционного импульса от начальной молярности очищающего катиона наблюдалось плато, а предельное значение эффективного времени высвечивания составляло 16 нс [2].

Таким образом, практически имеются данные по катионам, отвечающие температурам плавления соответствующих оксидов 2200 и 3100 К. Представлялось целесообразным произвести более полную проверку сделанного обобщения с использованием катионной кислоты, образующей оксид с промежуточной между 2200 и 3100 К температурой плавления и достаточно низким произведением растворимости. В качестве такой кислоты нами был выбран катион  $Y^{3+}$ , поскольку его оксид обладает температурой плавления около 2700 К. Определить произведение

растворимости  $Y_2O_3$  в расплаве CsI практически чрезвычайно сложно, однако для расплава NaCl при 1100 К оно равно  $1.4 \cdot 10^{-36}$  моль<sup>5</sup>·кг<sup>-5</sup> [3], т.е.  $\sqrt[5]{K_s} \ll 10^{-5}$ .

Целью работы является исследование влияния моляльности  $Y^{3+}$  в ростовом расплаве CsI на люминесцентные свойства (положение эмиссионных пиков и соотношение компонент сцинтилляционного импульса) выращенных из такого расплава монокристаллов неактивированного йодида цезия.

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали особо чистый йодид цезия (Aldrich, 99.999 % CsI), с общей моляльностью кислородсодержащих примесей в расплаве на уровне  $5-7 \cdot 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup>, которая была определена методом потенциометрического титрования исходного расплава [1].

Для получения хлорида иттрия оксид иттрия «ч» растворяли в хлористоводородной кислоте «ос.ч», раствор выпаривали до появления корки кристаллов, после чего в полученную кашу добавляли хлорид аммония «х.ч» из расчета 6 моль на 1 моль соли иттрия и упаривали досуха.

Затем полученную смесь сушили при перемешивании в течении 4 часов в сушильном шкафу при температуре около 160°C. В результате такой обработки получали порошок, представляющий собой смесь галогенидов иттрия и аммония с небольшой примесью воды.

Полученный порошок высушивали в вакууме. Сначала производили повышение температуры до 200°C на протяжении 8 часов с остановкой при 100°C, при этом из порошка удалялась основная масса воды (до 100 °C), но хлорид аммония оставался в смеси. Затем температуру повышали от 200 до 400°C на протяжении 8 часов, до прекращения сублимации  $NH_4Cl$ . Безводный хлорид иттрия плавил в вакууме при 720 °C, после чего кристаллизовали и охлаждали до комнатной температуры.

Кристаллы йодида цезия выращивали методом Стокбаргера-Бриджмена из расплава, при этом концентрация катионов иттрия в расчете на  $\frac{2}{3} Y^{3+}$  варьировалась от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-2}$  моль·кг<sup>-1</sup>, т.е., были выбраны 3 состава:  $6.7 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.3 \cdot 10^{-3}$  и  $6.7 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup>. Из выращенных монокристаллов были изготовлены детекторы ( $\varnothing 12 \times 20$  мм) для исследования люминесцентных характеристик.

Спектры рентгенлюминесценции регистрировались с помощью автоматизированного комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Ленинград). Люминесценция возбуждалась рентгеновским источником РЕИС-Е (Cu-анод,  $E \sim 30$  кэВ,  $I = 50$  мкА).

Кривые затухания сцинтилляционного импульса получали с использованием фонового радиоактивного излучения без использования дополнительных источников  $\gamma$ -квантов и фотоэлектронного умножителя ФЭУ ЕМ1 9822QB, и обрабатывали в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 \cdot \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2)$$

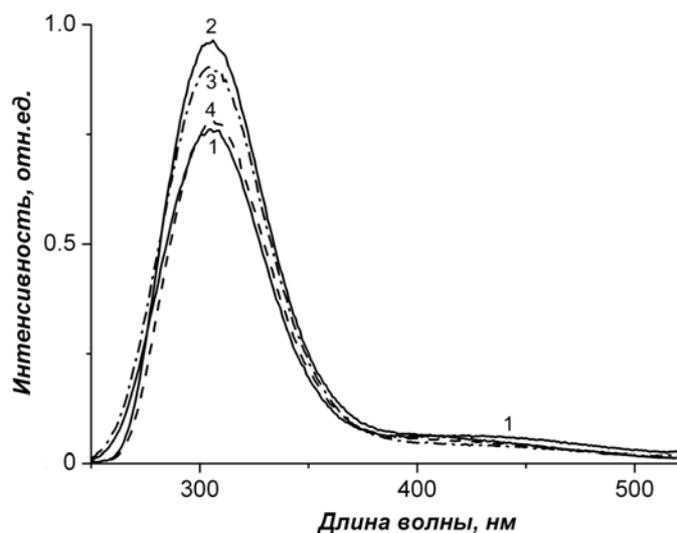
где  $I$  – интенсивность в момент времени  $t$ ,  $I_0$  – начальная интенсивность импульса,  $A_i$  – доля компоненты  $i$ ,  $\tau_i$  – константа затухания компоненты  $i$ .

### Результаты и обсуждение

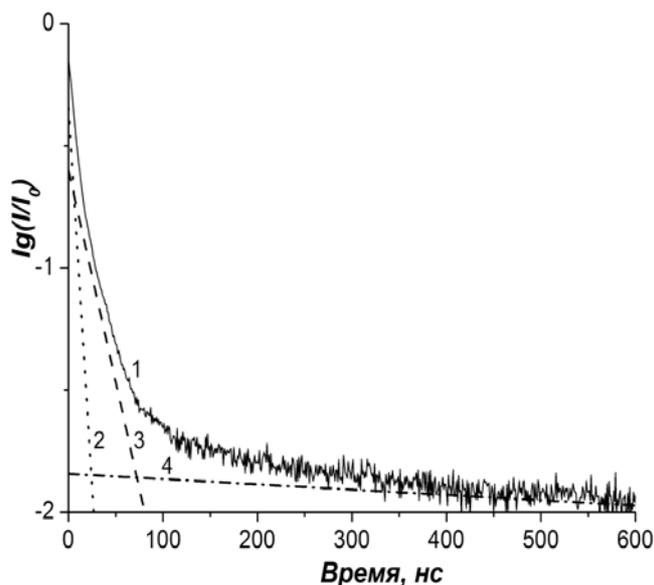
Экспресс-оценку качества монокристаллов неактивированного CsI можно провести на основании спектров рентгено- или радиолуминесценции (рис. 2). В этих спектрах выделяются 2 эмиссионных пика с максимумами в интервале  $\lambda_{max} = 300-310$  нм и 400-450 нм. Первый из них характерен для неактивированного CsI и обусловлен двумя быстрыми компонентами I и II с временами затухания  $\tau_1 = 7$  и  $\tau_2 = 30$  нс, соответственно, наличие второго обусловлено вакансиями (медленная компонента III с  $\tau_3 \sim 2-3$  мкс).

Монокристаллы, выращенные из коммерческого йодида цезия без дополнительной очистки, обычно содержат небольшой широкий пик с максимумом вблизи 430-450 нм, обусловленный, скорее всего, примесью  $CO_3^{2-}$  (рис.1, кривая 1). Добавление катионов иттрия приводит к за-

метному снижению интенсивности этого пика и некоторому смещению максимума в коротковолновую область вследствие разрушения кислородсодержащих примесей (рис.1, кривые 2-4).



**Рис. 1.** Спектры рентгенолюминесценции монокристаллов CsI, выращенных из расплава без очистки (1), и после обработки добавками  $Y^{3+}$ :  $6.7 \cdot 10^{-4}$  (2, сплошная линия),  $3.3 \cdot 10^{-3}$  (3, штрих-пунктирная линия),  $6.7 \cdot 10^{-3}$  моль·кг $^{-1}$  (4, прерывистая линия).

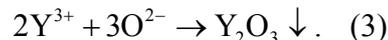


**Рис. 2.** Кривая затухания сцинтилляционного импульса для монокристаллов CsI с добавкой  $3.3 \cdot 10^{-3}$  моль·кг $^{-1}$   $Y^{3+}$  (1) и ее компоненты: 2 – 7 нс, 3 – 30 нс, 4 – 2 мкс.

**Таблица 1.** Значения  $\lambda_{max}$  и предэкспоненциальных коэффициентов для компонент сцинтилляционного импульса при различных концентрациях  $Y^{3+}$  в ростовом расплаве CsI.

$m_{Y^{3+}}^0$ , моль·кг $^{-1}$	$-\lg m_{Y^{3+}}^0$	$\lambda_{max}$ , нм	$A_1$ (7 нс)	$A_2$ (30 нс)	$A_3$ (2 мкс)
0	–	307	0.58	0.40	0.02
$6.7 \cdot 10^{-4}$	3.17	307	0.59	0.40	0.01
$3.3 \cdot 10^{-3}$	2.51	306	0.63	0.35	0.02
$6.7 \cdot 10^{-3}$	2.17	306	0.65	0.33	0.02

Процесс может быть описан уравнением:



Очевидно, что добавление избытка  $Y^{3+}$  приводит к полному связыванию оксид-ионов, и остаточная концентрация кислородсодержащих примесей определяется только растворимостью недиссоциированного оксида иттрия. Как было показано ранее, эта остаточная концентрация влияет на соотношение долей компонент сцинтилляционного импульса [4]. Пример кривой затухания сцинтилляционного импульса для CsI с добавкой катиона  $Y^{3+}$  ( $3.3 \cdot 10^{-3}$  моль·кг $^{-1}$ ) приведен на рис.2. Можно видеть, что она удовлетворительно описывается с помощью трех компонент с временами затухания 7 нс, 30 нс и 2 мкс.

В табл.1 приведены значения предэкспоненциальных коэффициентов для компонент с константами затухания 7 нс ( $A_1$ ), 30 нс ( $A_2$ ) и 2 мкс ( $A_3$ ) для кристаллов CsI с различными концентрациями  $Y^{3+}$  в ростовом расплаве.

По мере увеличения начальной молярности катионов иттрия в расплаве доля 7 нс компоненты в расплаве возрастает, однако ее значения существенно меньше, чем в случае добавок  $Mg^{2+}$  [1], для которого при молярности  $5 \cdot 10^{-3}$  значение  $A_1$  равно 0.85, в то время как для материала, обработанного эквивалентной добавкой катионов иттрия это значение равно 0.63. Тем не менее, катионы  $Y^{3+}$  являются более эффективной очищающей добавкой, чем катионы  $Eu^{2+}$  [2], для которых соответствующее значение равно 0.59. Что касается предельных значений доли быстрой компоненты, то они равны 0.88 для  $Mg^{2+}$  ( $T_{пл} \approx 3100$  К), 0.65 для  $Y^{3+}$  ( $T_{пл} \approx 2700$  К) и 0.59-0.60 для  $Ni^{2+}$  и  $Eu^{2+}$  ( $T_{пл} \approx 2200$  К).

Таким образом, получен-

ный результат подтверждает то, что максимальная степень очистки расплава от кислородсодержащих примесей с помощью катионных кислот ограничивается растворимостью в этом расплаве недиссоциированного оксида, которая может быть оценена на основании уравнения Шредера [2]. Поэтому подбор очищающей добавки следует проводить, исходя из значений температуры плавления оксида, образуемого добавкой-катионом.

### Выводы

Изучено влияние концентрации катионов  $Y^{3+}$  в ростовом расплаве на форму спектров рентгенолюминесценции и кинетику затухания сцинтилляционного импульса в монокристаллах CsI.

Установлено, что при очистке катионами  $Y^{3+}$  максимальная доля быстрой 7-нс компоненты в монокристаллах CsI достигает 0.65, в то время, как доля медленной компоненты не превышает 0.02.

### Литература

1. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Goncharenko V.F., Kosinov N.N., Pedash V.Yu. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by  $Mg^{2+}$ //Mater.Lett.-2011.-V.65,N15-16.-P.2416-2418.
2. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Педаш В.Ю., Косинов Н.Н. Влияние концентрации кислородсодержащих примесей на люминесцентные свойства монокристаллов йодида цезия, очищенных добавками катионных кислот//Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2011.-Вип.20(43).-121-128.
3. Deanhardt M.L., Stern K.H. Solubility of yttrium oxide in  $Na_2SO_4$  and NaCl melts// J.Electrochem.Soc.-1982.-V.129,N10.-P.2228-2232.
4. 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.

### References

1. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Goncharenko V.F., Kosinov N.N., Pedash V.Yu. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by  $Mg^{2+}$ //Mater.Lett.-2011.-V.65,N15-16.-P.2416-2418.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Pedash V.Yu., Kosinov N.N. // Visn. Hark. Nac. univ., 2011, Ser. Him., issue 20(43), P. 121-128. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2011/13.pdf>] [in Russian].
3. Deanhardt M.L., Stern K.H. Solubility of yttrium oxide in  $Na_2SO_4$  and NaCl melts// J.Electrochem.Soc.-1982.-V.129,N10.-P.2228-2232.
4. 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]

*Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.*

В. Л. Чергинец, Ю. М. Дацько, Т. П. Реброва, В. Ю. Педаш, Р. П. Явецкий, С. В. Пархоменко. Люмінесцентні властивості монокристалів йодиду цезію, очищених добавками  $Y^{3+}$ .

Досліджено вплив добавок  $Y^{3+}$  на форму спектрів рентгенолюмінесценції і кинетику загасання сцинтиляційного імпульсу в монокристалах CsI, вирощених за методом Бріджмена-Стокбаргера. Зростання концентрації катіонної добавки практично не впливає на положення максимуму основного піку рентгенолюмінесценції CsI ( $\lambda_{max}=307$  нм при молярності  $Y^{3+}$   $6.7 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  кг $^{-1}$  і  $\lambda_{max}=306$  нм при молярності  $Y^{3+}$   $6.7 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  кг $^{-1}$ ). Максимальна частка 7-нс компоненти сцинтиляційного імпульсу досягається при молярності  $Y^{3+}$ , що дорівнює  $6.7 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  кг $^{-1}$  і складає 0.65, а частка повільної (2 мкс) компоненти не перевищує 0.02.

**Ключові слова:** йодид цезію, хлорид ітрію, рентгенолюмінесценція, константа загасання сцинтиляційного імпульсу.

V. L. Cherginets, Yu. N. Datsko, T. P. Rebrova, V. Yu. Pedash, R. P. Yavetsky, S. V. Parkhomenko. Luminescent properties of CsI single crystals scavenged by additions of  $Y^{3+}$ .

The effect of  $Y^{3+}$  dopant on radioluminescence spectrum form and kinetics of scintillation pulse decay in CsI single crystals grown by Bridgman-Stockbarger method is studied. The increase of  $Y^{3+}$  concentration does not affect the position of the basic luminescence band of CsI ( $\lambda_{max}=307$  nm at  $Y^{3+}$  molality of  $6.7 \cdot 10^{-4}$  mol·kg<sup>-1</sup> and  $\lambda_{max}=306$  nm at  $Y^{3+}$  molality of  $6.7 \cdot 10^{-3}$  mol·kg<sup>-1</sup>). The maximal fraction of 7-ns component of the scintillation pulse is achieved at  $Y^{3+}$  molality of  $6.7 \cdot 10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup> and it is equal to 0.65, whereas the fraction of slow 2  $\mu$ s component does not exceed 0.02.

**Key words:** cesium iodide, acids, yttrium chloride, X-ray luminescence, the decay of scintillation pulse.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).