

## **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВАТОРА НА ВЫХОД РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, СВЕТОВОЙ ВЫХОД И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАЗРЕШЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ CsI(Tl)**

В диапазоне содержаний таллия ( $C$ ) от 0,01 до 0,32 мол.% Tl изучены концентрационные зависимости выхода радиолюминесценции (РЛ), светового выхода ( $L$ ) и энергетического разрешения ( $R$ ) кристаллов CsI(Tl), выращенных методом вытягивания на затравку. Показано, что в указанном диапазоне  $C$  концентрационное тушение выхода РЛ не наблюдается. Форма кривых  $L(C)$  зависит от спектральной чувствительности использованных ФЭУ (Hamamatsu R1307,  $\lambda_{\text{MAX}} \sim 415$  нм; и R669,  $\lambda_{\text{MAX}} \sim 600$  нм). Независимо от фотоприемника значения  $R$  уменьшаются с ростом  $C$ , даже в области постоянства  $L$ .

### **ВВЕДЕНИЕ**

Концентрационная зависимость светового выхода является важной характеристикой сцинтилляционных систем, так как содержание активатора ( $C$ ) служит единственным реально управляемым параметром и существенно определяет свойства сцинтилляторов. Влияние  $C$  на световой выход ( $L$ ) кристаллов CsI(Tl) при возбуждении гамма-квантами и альфа-частицами изучалось многими авторами [1-7]. Результаты этих работ суммированы на рис.1. Несмотря на то, что приведенные на рис.1 зависимости, за исключением [6], относятся к одному и тому же методу выращивания по Бриджмену, видно, что они существенно различаются. Вопрос об оптимальном содержании активатора нельзя считать разрешенным принципиально. Принято считать, что зависимость  $L(C)$  характеризуется наличием плато в некотором интервале  $C$ , в пределах которого световой выход максимален, например кривые 3 и 4 рис.1. При выращивании кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера активатор по высоте слитка распределен неравномерно, в этом случае под оптимальным содержанием активатора часто понимают интервал, в пределах которого  $C$  не выходит за рамки плато зависимости  $L(C)$ . К сожалению, данных о зависимости  $L(C)$  для кристаллов, полученных методом вытягивания на затравку, нет, за исключением работы [6], где изучен узкий интервал малых концентраций таллия. Практически нет данных об аналогичной зависимости энергетического разрешения ( $R$ ).

Благодаря тому, что спектр люминесценции CsI(Tl) неплохо согласуется со спектральной чувствительностью кремниевых фотодиодов (ФД), эти кристаллы нашли широкое применение в физике высоких энергий, дефектоскопии, мониторинге АЭС и пр. [8]. Зависимости  $L(C)$  с регистрацией сигнала при помощи ФД изучались в работах [4, 5] и представлены на рис.1 кривыми 4 и 5.

Целью настоящей работы было исследование влияния  $C$  на спектральный состав и выход радиолюминесценции (РЛ), а также на  $L$  и  $R$  для кристаллов, выращенных модифицированным методом Киропулоса, с использованием фотоприемников, имеющих максимум чувствительности в "синей" и "красной" области спектра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались кристаллы CsI(Tl), выращенные автоматизированными методами вытягивания на затравку с подпиткой порошкообразным [9] или расплавленным сырьем [10]. Сцинтилляторы размером  $\varnothing 25 \times 20$  мм вырезались из монокристаллических буль диаметром до 500 и высотой до 350 мм, с однородным ( $\pm 5\%$ ) распределением  $C$  по объему. Для построения зависимостей использовались образцы с содержанием примесных молекулярных анионов не более  $8 \times 10^{-5}$  мол.%. Особенностью кристаллов было то, что они дополнительно содержали примесь натрия в качестве соактиватора [11] в количестве  $(7-9) \times 10^{-3}$  мол.% NaI.

Спектры РЛ измерялись для образцов размером  $\varnothing 20 \times 4$  мм на монохроматоре МДР-23, оснащенный ФЭУ-100. В спектры внесены необходимые поправки на дисперсию монохроматора и чувствительность приемника. Люминесценция возбуждалась гамма-линией (60 КэВ) изотопа  $^{241}\text{Am}$  активностью 1,8 Ки. Выход РЛ ( $\eta$ ) в относительных единицах определялся как площадь под кривой интенсивности люминесценции от энергии фотонов. Сцинтилляции возбуждались гамма-квантами радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  с энергией 662 КэВ и регистрировались с помощью "синего" ФЭУ Hamamatsu R1307 ( $\lambda_{\text{MAX}} \sim 415$  нм) и "красного" R669 ( $\lambda_{\text{MAX}} \sim 600$  нм). Содержание активатора определялось абсорбционным методом и проверялось химическим анализом на таллий и приведено ниже в молярных долях %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 приведены спектры РЛ кристаллов с различным содержанием активатора. Для удобства сравнения концентрационных изменений РЛ спектры нормированы по максимальной интенсивности. Видно, что спектр состоит из двух главных полос. Первая полоса неэлементарна и состоит из ряда перекрывающихся полос в области 400-440 нм, которые обусловлены как внутрицентровыми переходами в ионе  $\text{Tl}^+$ , так и свечением локализованных экситонов у дефектов решетки примесного и структурного характера. В нашем случае определяющую роль в это свечение вносит соактиватор, особенно при небольших содержаниях таллия. Вторая, более интенсивная, находится в области 560 нм и обусловлена свечением локализованных экситонов у  $\text{Tl}^+$  [9]. Световой выход пары "CsI(Tl)+ФД" определяется выходом свечения 560 нм [4,12].

Соотношение указанных полос зависит от концентрации таллия, относительный выход неэффективного для "красного" фотоприемника свечения 400-440 нм довольно значителен при небольших содержаниях таллия. Суммарный выход РЛ, как это видно из данных рис.2, остается постоянным в рассматриваемом диапазоне содержаний таллия. В области постоянства  $\eta$  с ростом  $C$  происходит заметное перераспределение интенсивностей полос люминесценции в пользу длинноволновой. Начиная с  $C \geq 0,09\%$  TlI изменения в спектрах менее заметны, а форма спектра практически не отличается от активаторного свечения при фотовозбуждении в длинноволновой полосе поглощения  $\text{Tl}^+$ . Такое поведение РЛ свидетельствует о том, что концентрационного тушения выхода в рассматриваемом диапазоне содержаний таллия нет. В то же время относительный выход люминесценции в области чувствительности различных фотоприемников изменяется.

Рассмотрим полученные зависимости  $L(C)$  и  $R(C)$ . На рис.3 приведены зависимости для случая, когда приемником света служил фотоумножитель с максимальной чувствительностью в области 415 нм. Плато зависимости  $L(C)$ , как это видно из кривой 1, простирается в диапазоне  $0,01 < C < 0,12 \% \text{ TlI}$ . Отличительной чертой этой зависимости есть то, что плато выхода расширено в сторону малых содержаний таллия. Объяснение такого характера зависимости состоит в постоянстве выхода РЛ и вытекает из данных рис.2 – недостаток таллиевых центров свечения компенсируется наличием соактиватора, люминесценция которого соответствует чувствительности ФЭУ. Спад выхода в области высоких концентраций таллия выражен слабо и не связан, как это видно из сопоставления данных рис.2 и 3, с концентрационным тушением люминесценции. Важное значение имеет характер зависимости  $R(C)$  — значения  $R$  монотонно убывают с ростом  $C$  в области постоянства  $L$ .

На рис.4 приведены зависимости  $L(C)$  и  $R(C)$ , полученные с использованием фотоумножителя с максимумом спектральной чувствительности в области 600 нм. Плато зависимости  $L(C)$ , как это видно из кривой 1, простирается в диапазоне  $0,08 < C < 0,3 \% \text{ TlI}$ . Разброс значений  $L$  при  $C > 0,2 \%$  связан с тем, что прозрачность части кристаллов в области свечения была хуже, и может быть уменьшен дополнительным отжигом. Световой выход детекторов меньшей толщины (5 мм) практически одинаков во всей области плато. Разрешение имеет тенденцию к улучшению во всем указанном интервале.

Характер зависимости  $R(C)$  – значения  $R$  монотонно убывают с ростом  $C$  независимо от фотоприемника – имеет принципиальное значение. Это означает, что собственное разрешение детектора можно улучшить путем увеличения концентрации центров свечения, как и предполагалось в [13]. Аналогичный результат ранее был получен для кристаллов NaI(Tl) [14]. Для CsI(Tl) подобный ход зависимости  $R(C)$  наблюдал автор [7] при регистрации сигнала ФД, но в цитируемой работе кривая  $L(C)$  не имела выраженного участка плато. Ценность настоящих результатов состоит в том, что улучшение разрешения наблюдается в интервале концентраций, где световой выход постоянен и имеет максимальные значения.

Этот факт является экспериментальным подтверждением того, что в собственное разрешение кристалла важный вклад вносит непропорциональность выхода энергии электронов. Нелинейность  $L(E)$  в области низких энергий (5,9 КэВ) можно частично исправить увеличением  $C$  [15]. Соответственно, флуктуации локального выхода в треке, связанные с рождением  $\delta$ -электронов, будут уменьшены и собственное разрешение улучшено.

Из полученных результатов можно сделать некоторые выводы об оптимальной концентрации активатора для спектрометрических применений CsI(Tl). Нам неизвестны работы, где бы этот вопрос обсуждался с использованием зависимости  $R(C)$ . Важное значение имеет тип фотоприемника. Следует еще раз отметить [8], что лучшее разрешение достигается для пары "CsI(Tl)+ФЭУ". Наш опыт показывает, что для стандартно упакованных детекторов размером 51×51 мм с содержанием таллия в пределах от 0,1 до 0,14 % TlI разрешение по  $^{137}\text{Cs}$  обычно составляет 6,2-6,4% (для Hamamatsu R1306 и R1307) при максимальном световом выходе. Лучшие результаты для "красного" фотоприемника (R669) составляют 8,1-8,4 % и достигаются при несколько большей

концентрации активатора:  $0,15 < C < 0,22$  % TlI. Значения  $R \sim 6$  % для пары "CsI(Tl)+ФД" достигнуты только для кристаллов небольшого ( $10 \times 10 \times 10$  мм) размера [8].

В течение довольно продолжительного времени полагалось, что указанные концентрации недопустимы, т.к. попадают в область концентрационного тушения световых выходов. Тушение выходов объясняли агрегатизацией активатора [16], т.е. начальными стадиями распада твердого раствора. В настоящее время понятно, что до значений  $C$ , по крайней мере, 0,3 % (а по данным [7] до 0,6%) тушения выходов нет. Более того, теоретические оценки показывают [17], что ионы  $Tl^+$  вообще не склонны к образованию сложных центров сверхстатистически равновесного их количества, в отличие от активаторов в системах CsI(Na) и NaI(Tl). Предельная растворимость TlI в CsI по оценкам, выполненным в [12], составляет 1,27 %.

Из кристаллов с содержанием активатора в диапазоне  $0,15 < C < 0,22$  % TlI были изготовлены как стандартные сцинтилляторы небольшого размера, так и длинномерные модули в виде усеченных пирамид длиной до 327 мм для калориметра BaBar [18]. В проекте [18] сцинтилляции регистрируются ФД, т.к. калориметр находится в магнитном поле. Модули с указанным  $C$  обладают высоким световыходом и энергетическим разрешением, лучшим соответствием спектрального состава РЛ чувствительности кремниевых фотодиодов и выгодно отличаются от таковых с меньшей концентрацией активатора высокой однородностью  $L$  вдоль оси пирамиды.

Возвращаясь к данным рис.1, отметим, что наши выводы об оптимальном содержании активатора не могут носить общего характера, т.к. зависимости  $L(C)$  существенно определяются способом и технологией выращивания кристаллов. Еще раз подчеркнем, что весомым аргументом в этом вопросе является характер зависимости  $R(C)$ .

#### Библиографический список

1. Цирлин Ю.А., Комник С.Н., Соيفер Л.М. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 4. Вып.3. С. 422-424.
2. Gwin R., Murray R. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 2. P. 501-512.
3. Аверкиев В.В., Лухачев В.Н., Ляпидевский В.К. и др. // Сб. Трудов VIII Всесоюзной конференции по сцинтилляторам, Харьков. 1981. С. 83-86.
4. Schotanus P., Kamermans R., Dorenbos P. // IEEE Trans.Nucl.Sci. 1990. V. 37. N 2. 177-182.
5. Renker D. // CERN (Rep). CERN 89-10, ECFA Study. Week Instrum.Technol. High-Luminosity Hadron Colliders. 1989. V. 2, P. 61-67.
6. Grabmaier B.C. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1984. V. NS-31. N 2, 372-376.
7. Zheng J.N., Ren S.X., Zheng F.Y. // Proc. Int. Conf. SCINT-95, Delth, The Netherlands. 1995. P. 88-91.
8. Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П., Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе.– Киев: Наукова думка, 1998. С.310.
9. Goryletsky V.I., Eidelman L.G. et al. // J.Crystal Growth. 1993. V.128. P. 1059-1064.
10. Zaslavsky B.G., Kudin A.M., Vasetsky S.I., et al. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198/199. P. 856-859.

11. Сцинтилляционный материал на основе йодида цезия и способ его получения. Патент. Украина – заявка № 96051870 от 14.05.96. Положительное решение от 08.10.99; Россия – № 2138585 от 27.09.99; США № 5876630 от 02.03.99.
12. *Shakhova K.V., Kovalyova L.V., Grinyova T.B.* // Functional materials. 1998. V. 5. N 1. P.36-39.
13. *Цирлин Ю.А.* // Физика и химия органических и неорганических материалов. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1986. № 16. С. 8-20.
14. *Кудин А.М., Панова А.Н., Удовиченко Л.В.* // Сцинтилляционные материалы, Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1987. № 20. С. 30-34.
15. *Загарий Л.Б., Выдай Ю.Т.* // Оптические и сцинтилляционные материалы, Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1982. № 9. С. 154-155.
16. Розенберг Г.Х., Чайковский Э.Ф. // Монокристаллы и сцинтилляторы, их получение и свойства. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1979. № 3. С. 151-154.
17. *Гектин А.В., Шепелев А.А., Шуран Н.В.* // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 1999. № 4. С. 33-35.
18. *VaBar Collaboration* // Technical design report. 1995. SLAC-R-95-457.

## Abstract

*V.I. Goryletsky, B.G. Zaslavsky, D.I. Zosim, L.V. Kovalyova, A.M. Kudin, L.N. Shpilinskaya*

### **Effect of the activator concentration on the radioluminescence yield, light output and energy resolution of CsI(Tl) crystals**

The concentration dependencies of the radioluminescence (RL) yield, light output ( $L$ ) and energy resolution ( $R$ ) of CsI(Tl) were studied in the range of Tl content ( $C$ ) 0.01- 0.32 mol.% of TlI for crystals grown by pulling on the seed. It has been shown that concentration quenching of RL yield is not observed in the range of  $C$  shown. The shape of  $L(C)$  curves varies depending on the spectral sensitivity of used PMT (Hamamatsu R1307,  $\lambda_{\text{MAX}} \sim 415\text{nm}$  and R669,  $\lambda_{\text{MAX}} \sim 600\text{nm}$ ). Regardless of the type of PMT,  $R$  value decreases with the  $C$  growth, even in the range of  $L$  constancy.