

## ФОТОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ NaI:Tl

К.А. Кудин<sup>1</sup>, А.В. Шкоропатенко<sup>2</sup>, А.Ю. Волошко<sup>1</sup>, Д.И. Зосим<sup>2</sup>, А.М. Кудин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНУ НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины (Харьков)

Украина

<sup>2</sup>Институт сцинтилляционных материалов НТК "ИМК" НАН Украины (Харьков)

Украина

Поступила в редакцию 14.09. 2011

Предложен эффективный способ восстановления мертвого слоя у поверхности рентгеновских детекторов на основе кристаллов NaI:Tl. Способ заключается в облучении входной для радиации поверхности ультрафиолетовым светом в атмосфере углекислого газа. На основе спектрометрических и масс-спектроскопических исследований показано, что поверхность кристаллов NaI после полировки на смеси этилового и изобутилового спирта загрязнена продуктами гидролиза основы – NaOH, а после радиационно-химической обработки гидроксид превращается в бикарбонат натрия. Показано, что таким образом можно полностью восстановить сцинтилляционные свойства поверхности до значений, характерных для входной поверхности в виде зеркального скола.

**Ключевые слова:** мертвый слой, кристалл NaI:Tl, сцинтилляционные характеристики, радиационно-химическая модификация поверхности.

Запропоновано ефективний спосіб відновлення мертвого шару біля поверхні рентгенівських детекторів на основі кристалів NaI:Tl. Спосіб полягає в опроміненні входної для радіації поверхні ультрафіолетовим світлом в атмосфері вуглекислого газу. На основі спектрометричних і мас-спектроскопічних досліджень показано, що поверхня кристалів NaI після полірування на суміші етилового та ізобутилового спирту забруднена продуктами гідролізу основи – NaOH, а після радіаційно-хімічної обробки гідроксид перетворюється на бікарбонат натрію. Показано, що таким чином можна повністю відновити сцинтиляційні властивості поверхні до значень, що характерні для входної поверхні у вигляді дзеркального відколу.

**Ключові слова:** мертвий шар, кристал NaI:Tl, сцинтиляційні характеристики, радіаційно-хімічна модифікація поверхні.

An effective method of dead layer recovery is proposed for X-ray detectors on a base of NaI:Tl crystal. The method consists in irradiation of entrance surface by ultraviolet light in CO<sub>2</sub> atmosphere. On the base of spectrometric and mass-spectroscopic investigations it has been shown that surface of NaI:Tl crystal is contaminated by hydroxyl ions after its polishing by mixture of ethyl and isobutyl alcohol. After proposed radiation-chemical treatment hydroxyl ions are transformed to sodium bicarbonate. It has been shown that after such treatment it is possible to restore the scintillation characteristics of the surface up to values which are inherent for cleavage plane.

**Keywords:** dead layer, NaI:Tl crystal, scintillation characteristics, radiation-chemical modification of surface.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно [1 – 3], что возле входной поверхности кристаллов NaI:Tl существует мертвый слой (МС). Этот слой проявляется как резкое снижение сцинтилляционной эффективности  $\eta$  для квантов низких энергий, например, для квантов с  $E = 5,9$  кэВ значения  $\eta$  могут быть снижены в два раза [4]. Природа МС, причины его образования и методы восстановления рассмотрены в [5]. Показано, что главная

причина образования МС связана с наличием остаточной влаги на поверхности и радиационно-химическими реакциями с ее участием, как это предполагалось в [3].

Самый простой способ предотвращения появления МС состоит в использовании свежего скола в качестве входной для излучения поверхности [4, 6]. Известны также другие способы восстановления спектрометрических свойств поверхностных слоев, например,

отжиг упакованных сцинтилляторов при температуре  $\sim 80$  °С [7, 8]. Отжиг готовых изделий опасен для клеевых соединений герметичного контейнера и хрупкого материала чувствительного элемента [9].

За последнее время было показано, что гидратация порошка NaI эффективно происходит в микроволновом поле [10], нагрев влажной соли выше 40 °С неизбежно приводит к ее гидролизу, особенно на свету [11], а для удаления продуктов гидролиза с поверхности крупинок эффективна газо-термическая обработка соли [12]. Поэтому, цель настоящей работы состояла в изучении состояния воды (адсорбированный слой, кристаллогидрат, продукты гидролиза) на полированной поверхности кристаллов NaI и разработке простого способа восстановления спектрометрических характеристик полированной поверхности до значений, сопоставимых с таковыми зеркального скола, без термической обработки готовых изделий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проведены на кристаллах NaI:Tl, выращенных по методу, описанному в [13]. Концентрация таллия ( $C_{Tl}$ ) в выращенных кристаллах соответствовала оптимальной ( $C_{Tl} = 0.15\%$  мол.) для рентгеновских детекторов [14] и была однородно распределена в пределах вырезанных заготовок. Использовались ориентированные по плоскостям спайности цилиндрические заготовки, плоскость спайности (100) была перпендикулярна оси цилиндра диаметром 20 мм и высотой до 100 мм. Цилиндрические заготовки вырезались на нитяной пиле и обрабатывались до нужного диаметра на токарном станке. Пластинки  $\varnothing 201,5$  мм выкалывались из ориентированных заготовок, либо изготавливались на токарном станке, в этом случае ориентация заготовок не имела значения. Полировка пластинок осуществлялась на воде, затем на смеси этилового и изобутилового спиртов в сухой атмосфере.

Влияние микроволновой сушки на характеристики рентгеновских детекторов проверялось нами на стандартных полированных образцах размером  $\varnothing 20 \times 2$  мм. Отполированные пластинки помещались в кварцевую ампулу и откачивались до остаточного давления  $10^{-5}$  тор.

пулу и откачивались до остаточного давления  $10^{-5}$  тор. Оборудование для микроволновой сушки описано в [10]. Измерения светового выхода и энергетического разрешения проведены на стандартном спектрометре, оснащенном 4096-канальным анализатором и ФЭУ типа R1306 фирмы Hamamatsu. Сцинтилляции возбуждались рентгеновскими квантами с энергией 5,9 кэВ от источника  $^{55}\text{Fe}$ . Используемое время формирования сигнала составляло 1,2 мкс.

Радиационно-химическая обработка поверхности кристаллов осуществлялась облучением ультрафиолетовым светом при помощи люминесцентной лампы А-FT0403 8w/08 фирмы Electrum в атмосфере углекислого газа. Состав газовой среды при нагреве образцов анализировался масс-спектрометром омега-типа ИПО-2, который был присоединен к датчику давления через натекагель.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из анализа, приведенного во введении, остаточная влага на поверхности кристаллов NaI может находиться в виде адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , кристаллогидрата  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , либо в виде продукта гидролиза – NaOH. Известно, что адсорбированную либо гидратную воду можно удалить длительной вакуумной сушкой [15], эффективность которой резко повышается в микроволновом поле [11]. Удаление остаточной влаги приводит к восстановлению сцинтилляционных свойств поверхностных слоев [5]. Влияние микроволновой сушки на характеристики рентгеновских детекторов проверялось нами на стандартных полированных образцах размером  $\varnothing 20 \times 2$  мм. Отполированные образцы помещались в кварцевую ампулу и откачивались до остаточного давления  $10^{-5}$  тор. Микроволновая сушка проводилась на оборудовании, описанном в [10] в течение 2 часов. На рис. 1 приведен амплитудный спектр образца до (кривая 1) и после микроволновой сушки (кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 отчетливо видно, что восстановить световой выход до значений эталона не удалось. Можно предположить, что остаточная влага на полированной поверхности кристалла полностью прореагировала с NaI и перешла в NaOH.

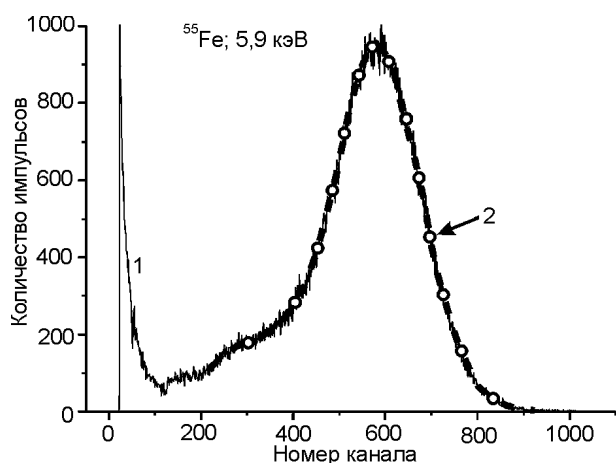


Рис. 1. Амплитудные спектры кристалла NaI:Tl с полированной входной поверхностью (1) и после дополнительной вакуумной сушки в микроволновом поле (2).

Если поверхность загрязнена продуктами гидролиза, то существует простой способ преобразовать NaOH в NaHCO<sub>3</sub> [16], сущность которого заключается в выдержке кристаллов в атмосфере CO<sub>2</sub>, а эффективность газо-термической обработки соли NaI доказана в [12]. Однако слепое копирование патента [12] в нашем случае не привело к заметному улучшению спектрометрических характеристик полированных сцинтилляторов даже при их выдержке в углекислом газе в течение 6 часов. Было замечено, что процесс восстановления МС зависит от освещенности поверхности, поэтому мы применили радиационно-химическую модификацию поверхности, а именно, процесс выдержки в CO<sub>2</sub> сократили до 10 минут и дополнили его облучением ультрафиолетовым светом в течение 5 минут. Результат такой обработки представлен на рис. 2.

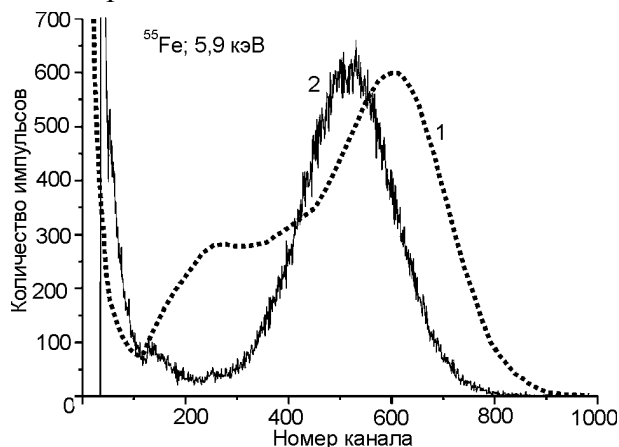


Рис. 2. Амплитудные спектры кристалла NaI:Tl с полированной входной поверхностью (1) и после радиационно-химической обработки (2).

Видно, что после модификации поверхности существенно улучшилось энергетическое разрешение от первоначально неприемлемого значения  $R > 70\%$  (кривая 1) до величины  $40\%$  (кривая 2), что заметно лучше принятых требований к рентгеновским детекторам ( $R \leq 45\%$ ). Отметим, что способ восстановления МС низкотемпературным отжигом [12] к образцам с первоначальным спектром, соответствующим кривой 1 на рис. 2, обычно не применим. В нашем же случае и световой выход, и разрешение удовлетворяют принятым требованиям ТУ [17].

Кривая 1 на рис. 2 свидетельствует об очень большой неоднородности светового выхода по площади входной для излучения поверхности. Поэтому, световой выход, определенный по центру тяжести фотопика кривой 1, мало отличается от световыхода, вычисленного для кривой 2. Если обратить внимание на положение максимума пика, видно, что для кривой 1 он сдвинут в сторону больших энергий по сравнению с кривой 2, т.е. часть событий первоначально регистрируется с большим выходом, чем после обработки. Восстановление МС в этом случае (для кристалла с существенной неоднородностью свойств по площади) следует понимать как улучшение энергетического разрешения, а не светового выхода. Ниже мы покажем, что световой выход также можно восстановить до естественных значений.

Выше мы отмечали, что в качестве эталона обычно используют кристалл с малодефектной колотой поверхностью. Поэтому последующие опыты были выполнены на кристаллах с зеркальным сколом. Кривая 1 на рис. 3 как раз и соответствует свежему сколу и может рассматриваться в качестве своеобразного эталонного спектра. Световой выход и энергетическое разрешение, определенные из пика полного поглощения приведены в табл. 1. Полировка на смеси спиртов в этом случае не применялась, ее заменили гидратацией. Гидратация проводилась экспозицией на воздухе в течение 10 минут при относительной влажности  $60\%$  и температуре  $24\text{ }^\circ\text{C}$ . Перед измерениями увлажненный образец выдерживался 30 минут на естественном свете и 1 час в темноте. Согласно данным [11] в

Таблица 1  
Изменение светового выхода ( $L$ ) и энергетического разрешения ( $R$ ) после гидратации и радиационно-химической модификации (РХМ) поверхности кристаллов NaI:Tl

Условия измерений	$L$ , каналы	$R$ , %
Свежий скол	662	40.5
Гидратированный скол	502	50.2
РХМ, через час	645	38.6
РХМ, через день	702	37.9

таким случае велика вероятность гидролиза подложки и образования NaOH на поверхности.

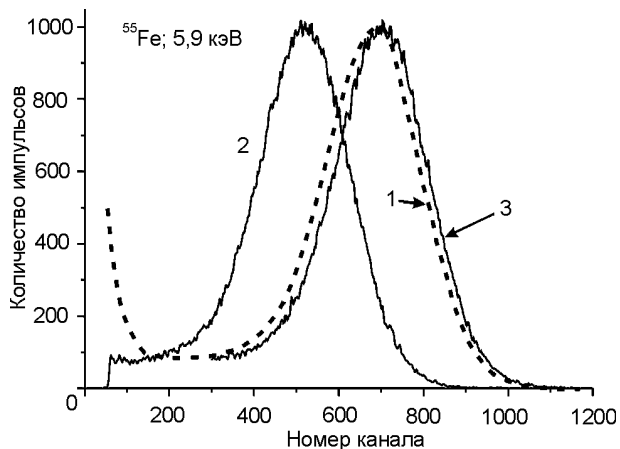


Рис. 3. Амплитудные спектры кристалла NaI:Tl с различной входной поверхностью: зеркальный скол (1), гидратированный скол (2), на следующий день после радиационно-химической обработки (3).

Амплитудный спектр типичного гидратированного образца представлен кривой 2. Из данных рис. 3 и табл. 1 видно, что световой выход упал на 160 каналов или 24%. Затем образцы подвергались описанной выше радиационно-химической обработке. Результат представлен на рис. 3 кривой 3, а характеристики приведены в таблице. Видно, что после радиационно-химической обработки световой выход почти восстановился, а энергетическое разрешение стало даже лучше своих первоначальных значений.

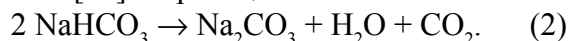
Облучение кристаллов ультрафиолетовым светом может приводить не только к стимулированным химическим реакциям на поверхности, но также к радиационному окрашиванию приповерхностного слоя. При относительно небольших дозах облучения ок-

раска исчезает в течение нескольких часов хранения кристаллов в темноте [18]. Поэтому измерения амплитудных спектров были повторены на следующий день после радиационно-химической обработки, а результат представлен в табл. 1. Видно, что, как и ожидалось, световой выход восстановился полностью.

Суть подобной модификации поверхности сводится к химической реакции



в результате которой из гидроксида образуется бикарбонат натрия. Последнее соединение является термически нестойким и при нагревании до 160°C отщепляет воду и углекислый газ [16] по реакции:



Из (2) следует, что наличие NaHCO<sub>3</sub> на поверхности легко проверить по одновременному выделению воды и углекислого газа. С целью проверки предложенного объяснения были проведены масс-спектроскопические исследования. Для увеличения площади поверхности и большей точности измерений использовались измельченные кристаллы NaI:Tl. Навеска 10 г была гидратирована, высушена нагревом до 550 °C при постоянной откачке. В соответствии с выводами работ [11, 15] такая процедура привела к гидролизу соли. Об этом красноречиво свидетельствовало появление пиков десорбции воды при  $T > 200$  °C, которые обусловлены разрушением аквакомплексов на основе NaOH [11]. После радиационно-химической обработки порошка наблюдалась десорбция воды и углекислого газа в области 100 – 180°, (см. рис. 4), что соответствует разложению бикарбоната натрия. Отметим, что пик выделения воды уширен в низкотемпературную область, что указывает на разложение кристаллогидрата NaI·2H<sub>2</sub>O [11], а также наблюдается остаточный пик десорбции высокотемпературной воды в области 320°C, что, по-видимому, свидетельствует о неполном протекании реакции (1) в данном эксперименте. Таким образом, данные рис. 4 подтверждают наше предположение о природе основной загрязняющей примеси на полированной поверхности кристаллов NaI и механизме восстановления сцинтилляционных характеристик приповерхностного слоя.

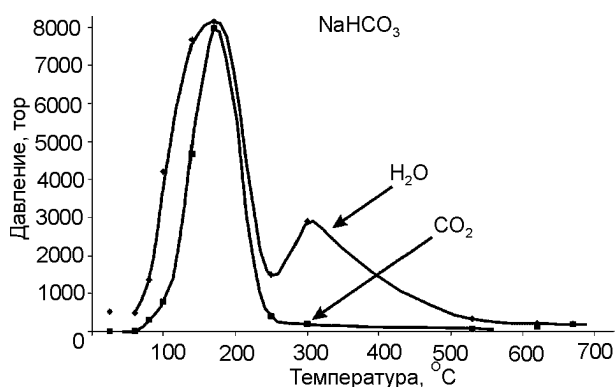


Рис. 4. Изменение парциальных давлений паров воды (1) и углекислого газа (2) при нагреве навески 10 г измельченных кристалликов NaI:Tl после радиационно-химической обработки.

## ВЫВОДЫ

Показано, что поверхность кристаллов NaI после полировки на смеси этилового и изобутилового спирта загрязнена продуктами гидролиза основы – NaOH. Наличие гидроксидионов приводит к заметному, до 20%, снижению светового выхода приповерхностных слоев сцинтиллятора.

Показано, что при помощи радиационно-химической обработки можно восстановить сцинтилляционные свойства поверхности. Предложен простой и эффективный способ изготовления рентгеновских детекторов.

Результаты работы могут быть полезны также для изменения состояния поверхности перед созданием иммерсионных слоев и нанесением оптических покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ing H. and Gross W.G. Absolute counting of K X-rays from  $^{103m}\text{Rh}$  in thick foils//International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1974. – Vol. 24, No. 8. – P. 437-450.
2. Аверкиев В.В., Ляпидевский В.К., Прорвич В.А., Сартори А.В. Особенности применения неорганических сцинтилляционных детекторов для рентгеновской диагностики горячей плазмы//ПТЭ. – 1982. – № 3. – С. 152-154.
3. Александров А.Б., Алукер Э.Д., Васильев И.А. и др. Введение в радиационную физико-химию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1989. – 241 с.
4. Kaizer W.C., Baiker S.I., MacKay A.J. and Sherman I.S. Response of NaI(Tl) to X-rays and Low Energy Gamma Rays//IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1962. – Vol. S-9, №. 3. – P. 22-27.

5. Кудин А.М. Влияние гидратации и дегидратации на состояние поверхности и природа мертвого слоя в кристаллах NaI:Tl//В кн.: Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение/Под ред. Гринева Б.В. – Харьков: Институт монокристаллов. – 2007. – С. 320-354.
6. Catalog of the Crismatec. Scintillation Detectors. – France: Saint-Gobain Ceramiques Industrielles, 1992. – 111 p.
7. А.с. 1154383 СССР, МКИ С 30В 33/00, 29/12. Способ термообработки детекторов рентгеновского и мягкого гамма-излучения/Выдай Ю.Т., Загарий Л.Б., Цирлин Ю.А., Бугай Е.А. (СССР): Заявл. 29.07.83; Оpubл. 07.05.85, Бюл. № 17. – 4 с.
8. Загарий Л.Б., Выдай Ю.Т., Птицын Г.В., Цирлин Ю.А. Влияние термообработки кристаллов NaI:Tl их энергетический выход рентгено-люминесценции//В сб.: Получение и исследования оптических и сцинтилляционных материалов, Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1984. – № 12. – С. 127-128.
9. Гринева Б.В., Семиноженко В.П. Сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений для жестких условий эксплуатации. – Харьков: Основа, 1993.
10. Voloshko A.Yu., Grinyov B.V., Goriletsky V.I., et al. Effect of microwave energy on dehydration process of sodium iodide used in single crystal growing//Functional Materials. – 2004. – Vol. 11, No. 3. – P. 571-574.
11. Софронов Д.С., Кудин К.А., Волошко А.Ю. и др. Природа пиков газовой десорбции из соли NaI при температурах выше 180 °C//Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1404-1408.
12. Пат. 2363777 РФ, С30В 29/12; С01В 9/06; Способ подготовки сырья из йодидов натрия или цезия для выращивания кристаллов на их основе/А.Ю. Волошко, А.М. Кудин, Кудин К.А., В.П. Семиноженко, Д.С. Софронов, О.В. Шишкин. Заявл. 19.11.2007; Оpubл. 10.08.2009. – Бюл. № 22.
13. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt//J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 200. – P. 476-482.
14. Trefilova L.N., Kudin A.M., Kovaleva L.V., et al. Concentration dependence of the light yield and energy resolution of NaI:Tl and CsI:Tl crystals excited by gammas, soft X-rays and alpha particles//Nucl. Instr. Methods. – 2002. – Vol. A486. – P. 474-481.

15. Kudin K.A., Kolesnikov A.V., Zaslavsky B.G., et al. Effect of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  impurities on thermal growing conditions of large-size NaI:Tl crystals and their quality//Functional Materials. – 2011. – Vol. 18, No. 2. – P. 254-258.
16. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1970. – 416 с.
17. ТУ 6-09-5132-83. Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные на основе монокристаллов натрия йодистого, активированного таллием, СДН.03. Технические условия.
18. Фронько О. Причины возникновения длительной люминесценции в сцинтилляционных детекторах в результате воздействия дневного света//Состояние и перспективы развития сцинтилляционных детекторов. СЭВ. – Прага. – 1977. – С. 33-37.
8. Zagarij L.B., Vydaj Ju.T., Pticyn G.V., Cirlin Ju.A. Vlijanie termoobrabotki kristallov NaI:Tl ih jenergeticheskij vyhod rentgenoljuminescencii//V sb.: Poluchenie i issledovanija opticheskikh i scintilljacionnyh materialov, Har'kov: VNII monokristallov. – 1984. – № 12. – S. 127-128.
9. Grinev B.V., Seminozhenko V.P. Scintilljacionnye detektory ionizirujushchih izluchenij dlja zhestkih uslovij jekspluatacii. – Har'kov: Osnova, 1993.
10. Voloshko A.Yu., Grinyov B.V., Goriletsky V.I., et. al. Effect of microwave energy on dehydration process of sodium iodide used in single crystal growing//Functional Materials. – 2004. – Vol. 11, No. 3. – P. 571-574.
11. Sofronov D.S., Kudin K.A., Voloshko A.Ju. i dr. Priroda pikov gazovoj desorbicii iz soli NaI pri temperaturah vyshe 180 °C//Neorganicheskie materialy. – 2009. – T. 45, № 11. – S. 1404-1408.
12. Pat. 2363777 RF, C30B 29/12; C01B 9/06; Sposob podgotovki syr'ja iz jodidov natrija ili cezija dlja vyrashhivanija kristallov na ih osnove/A.Ju. Voloshko, A.M. Kudin, Kudin K.A., V.P. Seminozhenko, D.S. Sofronov, O.V. Shishkin. Zajavl. 19.11.2007; Opubl. 10.08.2009. – Bjul. № 22.
13. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt//J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 200. – P. 476-482.
14. Trefilova L.N., Kudin A.M., Kovaleva L.V., et. al. Concentration dependence of the light yield and energy resolution of NaI:Tl and CsI:Tl crystals excited by gammas, soft X-rays and alpha particles//Nucl. Instr. Methods. – 2002. – Vol. A486. – P. 474-481.

## LITERATURA

1. Ing H. and Gross W.G. Absolute counting of K X-rays from 103mRh in thick foils//International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1974. – Vol. 24, No. 8. – P. 437-450.
2. Averkiev V.V., Ljapidevskij V.K., Prorvich V.A., Sartori A.V. Osobennosti primeneniya neorganicheskikh scintilljacionnyh detektorov dlja rentgenovskoj diagnostiki gorjachej plazmy//PTJe. – 1982. – № 3. – S. 152-154.
3. Aleksandrov A.B., Aluker Je.D., Vasil'ev I.A. i dr. Vvedenie v radiacionnuju fiziko-himiju poverhnosti shhelochno-galoidnyh kristallov. – Riga: Zinatne, 1989. – 241 s.
4. Kaizer W.C., Baiker S.I., MacKay A.J. and Sherman I.S. Response of NaI (Tl) to X-rays and Low Energy Gamma Rays//IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1962. – Vol. S-9, № 3. – P. 22-27.
5. Kudin A.M. Vlijanie gidratcii i degidratcii na sostojanie poverhnosti i priroda mertvogo sloja v kristallah NaI:Ti//V kn.: Scintilljacionnye materialy. Poluchenie, svojstva, primeneniye/Pod red. Grineva B.V. – Har'kov: Institut monokristallov. – 2007. – S. 320-354.
6. Catalog of the Crismatec. Scintillation Detectors. – France: Saint-Gobain Ceramiques Industrielles, 1992. – 111 p.
7. A.s. 1154383 SSSR, MKI S 30V 33/00, 29/12. Sposob termoobrabotki detektorov rentgenovskogo i mjagkogo gamma-izluchenija/Vydaj Ju. T., Zagarij L.B., Cirlin Ju.A., Bugaj E.A. (SSSR): Zajavl. 29.07.83; Opubl. 07.05.85, Bjul. № 17. – 4 s.
15. Kudin K.A., Kolesnikov A.V., Zaslavsky B.G., et. al. Effect of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  impurities on thermal growing conditions of large-size NaI:Tl crystals and their quality//Functional Materials. – 2011. – Vol. 18, No. 2. – P. 254-258.
16. Nekrasov B.V. Osnovy obshej himii. – М.: Himija, 1970. – 416 с.
17. ТУ 6-09-5132-83. Детекторы ионизирующего излучения сцинтилляционные на основе монокристаллов натрия йодистого, активированного таллием, SDN.03. Технические условия.
18. Фронько О. Причины возникновения длительной люминесценции в сцинтилляционных детекторах в результате воздействия дневного света//Состояние и перспективы развития сцинтилляционных детекторов. СЭВ. – Прага. – 1977. – С. 33-37.