

УДК 544.132.2-143:543.554.6

## ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕССЫ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ РАСПЛАВА И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ CsI

© 2010 В. Л. Чергинец<sup>1</sup>, Ю. Н. Дацько<sup>2</sup>, Т. П. Реброва<sup>2</sup>,  
В. Ф. Гончаренко<sup>2</sup>, В. Ю. Педаш<sup>2</sup>

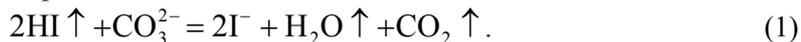
Изучено влияние сильных катионных кислот на процессы разрушения анионных кислородсодержащих примесей в расплаве CsI, используемом для выращивания сцинтилляторов. Показано, что добавление в расплав катионов  $Mg^{2+}$  ( $MgCl_2$ ) в количестве, эквивалентном общей концентрации оксид-ионов, приводит к полному разрушению ионов  $CO_3^{2-}$ . Это, в свою очередь, ведет к исчезновению в спектре радиолюминесценции пика в области 370-550 нм и, соответственно, уменьшению доли микросекундной компоненты послесвечения. Показано, что добавление избытка  $Mg^{2+}$  в расплав CsI приводит к значительному возрастанию доли компоненты 7 нс по сравнению с компонентой 30 нс от 0.6 до 0.9 при снижении равновесной концентрации  $O^{2-}$  в ростовом расплаве от  $10^{-3}$  до  $10^{-10}$  моль·кг<sup>-1</sup>. В то же время доля микросекундной компоненты изменяется экстремально и достигает минимума при добавке  $Mg^{2+}$ , эквивалентной концентрации  $O^{2-}$  в исходном расплаве.

**Ключевые слова:** йодид цезия, кислоты, растворимость, люминесценция, константа затухания сцинтилляционного импульса.

Сцинтилляционные монокристаллы на основе галогенидов щелочных металлов широко используются в качестве детекторов ионизирующего излучения в различных областях науки и техники. Качество этих кристаллов в значительной степени зависит от чистоты используемого сырья. Для кристаллов на основе галогенидов щелочных металлов наиболее распространенными нежелательными примесями, ухудшающими их эксплуатационные характеристики, являются кислородсодержащие примеси [1]. Присутствие оксоанионов, как правило, приводит к появлению дополнительных полос в спектре люминесценции, снижению радиационной прочности, снижению светового выхода, поэтому проблема удаления их из ростовых расплавов стоит очень остро.

Неактивированный йодид цезия вследствие невысокого светового выхода (6% от такового для NaI:Tl) и значительной радиационной прочности используется для детектирования интенсивных потоков частиц высоких энергий. Наличие примеси карбоната приводит к тому, что монокристалл становится гигроскопичным, поглощает влагу с образованием ионов  $HCO_3^-$ , интенсивно подвергающихся радиолизу в условиях эксплуатации сцинтиллятора. Спектр радиолюминесценции чистого CsI содержит пик в области 300-310 нм, отвечающий быстрой люминесценции. В присутствии оксоанионов появляется второй пик в интервале 400-450 нм с характерными временами затухания в пределах 2-4 мкс, и таким образом, сцинтиллятор становится более "медленным", что делает его малоприменимым для исследований в области физики высоких энергий.

За прошедшее время было испробовано несколько способов очистки йодидов щелочных металлов от кислородсодержащих примесей [2, 3]. Одним из таких способов является обработка расплава газообразным HI [3], что приводит к разрушению карбоната в течение нескольких часов в соответствии со следующей реакцией:

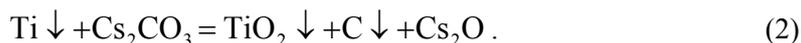


Одним из неудобств этого метода является то, что вода растворяется в расплаве и прекращение действия HI приводит к частичному протеканию процесса (1) влево, кроме того, этот способ невозможно использовать в промышленных установках для выращивания монокристаллов по Чохральскому или Киропулосу из-за коррозии металлических частей ростовых установок.

В работе [4] было предложено очищать расплав перед выращиванием добавлением в него металлического титана, при этом авторы считали, что в расплаве протекает процесс

<sup>1</sup> Харьковський національний університет ім. В.Н.Каразіна, пл.Свободи, 4, Харків, 61077

<sup>2</sup> Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр.Леніна,60, Харків, 61001

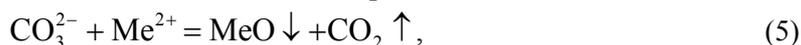


Значение константы равновесия этой реакции при 973 К, полученное по I приближению Улиха ( $\Delta c_p=0$ ) без учета плавления карбоната и оксида цезия (реакция протекает в расплаве), примерно равно  $10^2$ . Учитывая, что значение константы невелико, а концентрация карбонат-ионов в расплаве находится на уровне  $10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup>, можно сказать, что гетерогенный процесс (2) должен быть малоэффективным, и практически он дает степень очистки на уровне  $10^{-4}$  мас.% кислородсодержащих примесей [4] при необходимых  $10^{-5}$  мас.%. Полученные с помощью такой очистки монокристаллы CsI характеризуются заметным микросекундным послесвечением.

Более перспективными для очистки расплавов галогенидов щелочных металлов являются способы, основанные на кислотно-основных реакциях с участием ионных кислот, которые являются акцепторами оксид-ионов (основание) [5]. Одним из очевидных преимуществ этого способа очистки является быстрое установление равновесия в расплавах (несколько минут) при температурах порядка 1000 К. Однако анионные кислоты вряд ли могут быть использованы для этой цели, поскольку они сами содержат кислород, и хотя, например, реакция



ведет к снижению в расплаве равновесной концентрации оксид-ионов, общая концентрация кислорода (как в форме оксид-ионов, так и связанного) остается неизменной. В то же время катионные кислоты, вводимые в расплав в виде галогенидов соответствующих металлов, являются эффективным средством для разрушения оксоанионов:



поскольку при этом образуется сопряженная кислота-газ и осадок оксида. Очевидно, что полнота удаления оксида зависит от двух факторов: произведения растворимости оксида в данном расплаве



и количества недиссоциированного оксида



которую достаточно сложно определить прямыми методами, но можно оценить на основании уравнения Шредера-Ле Шателье:

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

где  $s_{\text{MeO}, N}$  - молярная доля недиссоциированного оксида в расплаве при температуре  $T$ ,  $\Delta H_{\text{пл, MeO}}$  и  $T_{\text{пл, MeO}}$  - теплота и температура плавления оксида, соответственно.

Возможность удаления кислородсодержащих примесей из расплава перед выращиванием с помощью катионных кислот ранее в литературе ранее обсуждалась [6], однако на практике реализована не была.

Добавляя переменное количество катионной кислоты, можно варьировать концентрацию кислородсодержащих примесей или добиться полного удаления их при достаточно низкой растворимости соответствующего оксида металла. Вырастив монокристаллы из такого частично или полностью очищенного расплава, можно изучить влияние концентрации кислородсодержащих примесей на эксплуатационные свойства оптических монокристаллов.

В настоящей работе был изучен процесс удаления анионных примесей из расплава йодистого цезия с помощью катионной кислоты  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{MgCl}_2$ ) и исследовано влияние остаточной концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  на сцинтилляционные свойства получаемых монокристаллов. Идея исследования состоит в разрушении сложных кислородсодержащих анионов катионами  $\text{Mg}^{2+}$  с выделением кислотных оксидов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) в газовую фазу и  $\text{MgO}$  в твердую фазу с последующим его оттеснением фронтом кристаллизации, поскольку плотности оксида и расплава CsI

при температуре плавления последнего близки ( $3.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  для MgO и  $3.1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  для CsI при 910 К).

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

Кристаллы йодида цезия выращивали методом Стокбаргера-Бриджмена из расплава, при этом концентрация Mg<sup>2+</sup> (MgCl<sub>2</sub>) в ростовом расплаве варьировалась от  $5\cdot 10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль·кг<sup>-1</sup> расплава. Из выращенных монокристаллов были изготовлены детекторы для исследования сцинтилляционных характеристик.

Для оценки качества монокристаллов неактивированного CsI наиболее часто используются спектры радиолюминесценции. Спектры радиолюминесценции полученных материалов приведены на рис.1.

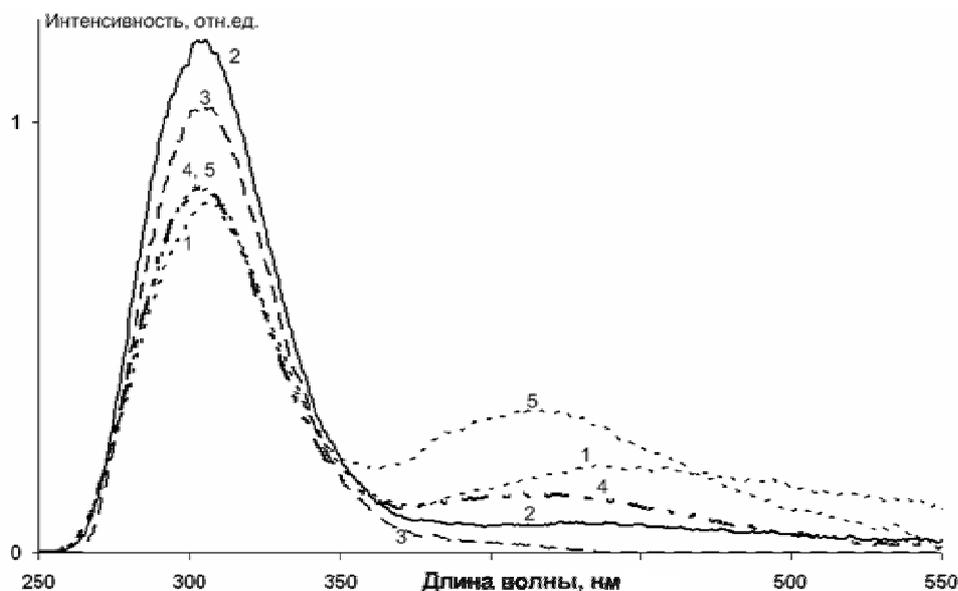
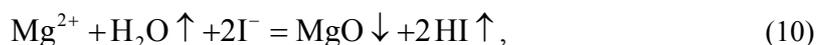


Рис. 1. Спектры радиолюминесценции монокристаллов неактивированного CsI(1), а также CsI с добавками Mg<sup>2+</sup> (моль·кг<sup>-1</sup>): 2 -  $5\cdot 10^{-4}$ , 3 -  $10^{-3}$ , 4 -  $5\cdot 10^{-3}$ , 5 -  $10^{-2}$ .

Характерным для монокристаллов CsI является пик люминесценции с максимумом в области 300-310 нм, который является суперпозицией двух сцинтилляционных компонент с временами затухания 7 и 30 нс. Второй широкий длинноволновый пик при 370-550 нм обусловлен деформациями решетки CsI под действием многозарядных анионов или катионов [7], положение максимума пика зависит от природы деформирующей примеси.

Можно видеть, что монокристалл, выращенный из коммерческого CsI без дополнительной обработки, характеризуется максимумами при 307 и 450 нм.

Образцы 2 и 3 характеризуются тем, что в ростовом расплаве начальная концентрация Mg<sup>2+</sup> равна или незначительно больше, чем общая концентрация кислородсодержащих примесей в исходном необработанном расплаве. В этом случае кислородсодержащие примеси полностью разрушаются, и по этой причине длинноволновый пик исчезает, положение же максимума составного пика сдвигается до 306 и 305 нм. Небольшой избыток Mg<sup>2+</sup> в образце 3 защищает растущий кристалл от кислородсодержащих примесей, попадающих в ростовую ампулу вследствие неполной герметичности. Процессы нейтрализации таких примесей можно описать следующими реакциями:



Дальнейшее увеличение концентрации Mg<sup>2+</sup> приводит к появлению длинноволнового пика с максимумом при 420 нм, который обусловлен вхождением двухзарядного иона магния в ре-

шетку CsI с образованием вакансий. Что касается основного пика, то его максимум смещается в коротковолновую область (304 нм).

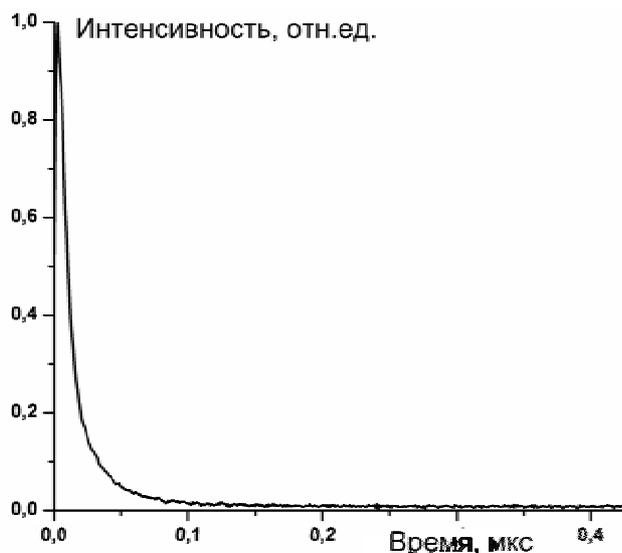


Рис. 2. Кривая затухания сцинтилляционного импульса для монокристалла CsI с добавкой  $10^{-3}$  моль·кг<sup>-1</sup> MgO<sup>2+</sup>.

Последовательное смещение максимума основного пика объясняется возрастанием доли быстрой наносекундной компоненты (7 нс) по сравнению с медленной (30 нс) по мере уменьшения концентрации кислородсодержащих примесей. Для того, чтобы произвести количественную оценку вкладов компонент в сцинтилляцию, были получены данные по временной зависимости затухания сцинтилляционного импульса. Типичная зависимость для затухания сцинтилляционного импульса представлена на рис. 2.

Известно, что кривая затухания сцинтилляционного импульса может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$I = I_0 \cdot \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (12)$$

где  $I$  – интенсивность в момент времени  $t$ ,  $I_0$  – начальная интенсивность импульса,  $A_i$  – доля компоненты  $i$ ,  $\tau_i$  – константа затухания компоненты  $i$ . Полученные значения времен затухания и долей для соответствующих компонент приведены в табл.1. Здесь же приведены и значения равновесных моляльностей оксид-ионов ( $m_{O^{2-}}$ ) и  $pO$  ( $pO = -\lg m_{O^{2-}}$ ) в исследуемом расплаве.

Эти значения рассчитывались на основании известных начальных моляльностей оксид-ионов ( $m_{O^{2-}}^0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup>) и катионов магния  $m_{Mg^{2+}}^0$  следующим образом:

$$m_{O^{2-}} = m_{O^{2-}}^0 - m_{Mg^{2+}}^0 \quad \text{при } m_{O^{2-}}^0 > m_{Mg^{2+}}^0, \quad (13)$$

$$m_{O^{2-}} = \sqrt{P_{MgO}} \quad \text{при } m_{O^{2-}}^0 = m_{Mg^{2+}}^0, \quad (14)$$

$$m_{O^{2-}} = \frac{P_{MgO}}{m_{Mg^{2+}}^0 - m_{O^{2-}}^0} \quad \text{при } m_{O^{2-}}^0 < m_{Mg^{2+}}^0, \quad (15)$$

где  $P_{MgO}$  – произведение растворимости оксида магния в CsI ( $\approx 10^{-12}$  моль<sup>2</sup>·кг<sup>-2</sup>).

Таблица 1. Параметры послесвечения монокристаллов CsI с различной концентрацией кислородсодержащих примесей

$m_{Mg^{2+}}^0$	$m_{O^{2-}}$	$pO$	$A_1$ ( $\tau_1 \approx 7$ нс)	$A_2$ ( $\tau_2 \approx 30$ нс)	$A_3$ ( $\tau_3 \approx 2 \div 3$ мкс)
0	$5 \cdot 10^{-4}$	3.3	0.63	0.35	0.02
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	6.0	0.74	0.25	0.01
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-9}$	9.0	0.75	0.24	0.007
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-10}$	9.7	0.86	0.10	0.04
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$	10.0	0.88	0.07	0.05

Более наглядное представление о зависимости компонент послесвечения от концентрации  $O^{2-}$  можно получить из рис.3.

Уменьшение концентрации оксид-ионов в расплаве приводит к увеличению доли быстрой наносекундной компоненты по сравнению с более медленной. Учитывая, что растворимость недиссоциированного MgO в расплаве CsI крайне мала вследствие очень высокой температуры плавления оксида магния – 3100 К, можно сделать вывод о том, что увеличение кислотности

расплава CsI приводит к получению более быстродействующего сцинтилляционного материала.

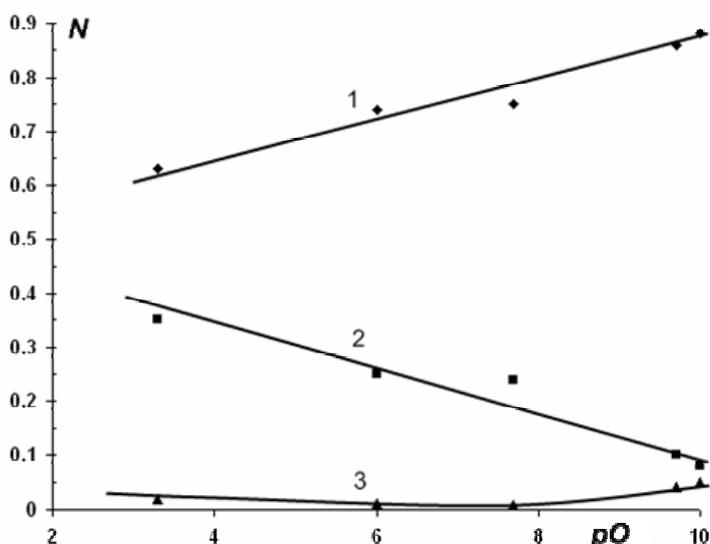


Рис. 3. Зависимость доли компонент послесвечения от  $pO$  в ростовом расплаве CsI: 1 –  $A_1$ , 2 –  $A_2$ , 3 –  $A_3$ .

этом фон [7]. Дальнейшее прибавление избытка катионной кислоты вызывает появления длинноволнового пика с  $\tau_3 \approx 2$  мкс, его доля возрастает до 5 % при  $pO=10$ .

Таким образом, очевидно, что для модифицированных добавкой  $Mg^{2+}$  монокристаллов CsI оптимум функциональных свойств материала наблюдается при эквивалентном соотношении концентраций кислоты и оксид-ионов. При этом соотношение быстрой и медленной наносекундной компонент определяется равновесной концентрацией  $O^{2-}$ , соответствующей растворимости оксида металла в ростовом расплаве.

Дальнейшая модификация материала возможна подбором катиона с меньшим, чем у  $MgO$ , произведением растворимости и незначительной растворимостью по Шредеру недиссоциированного оксида в ростовом расплаве (т.е., с температурой плавления не менее 2300 К).

### Литература

1. Kubota S., Sakuragi S., Hashimoto S., Ruan J. A new scintillation material: pure CsI with 10 ns decay time// Nucl. Instr. and Meth.-1988.-V.A268,N1.-P.275-277.
2. Ecklin D. Fonte zonalli et analyse de purete dans les iodures alcalins//Helv. Chim.Acta.-1967.-V.50,№6.-P.1107-1119.
3. Rosenberger F. Purification of alkali halides//In Ultrapurity methods and Techniques.-N.Y.:Dekker Inc.-1972.-P.3-70.
4. Заславський Б.Г. Технологічні основи вирощування лужногалоїдних сцинтиляційних монокристалів із розплавів зі змінною геометрією вільної поверхні//Автореферат дис.д.т.н., Харків:Інститут монокристалів НАН України, 2005.-22 с.
5. Lux H. «Sauren» und «basen» im schmelzfluss: die bestimmung der sauerstoffionen-konzentration//Z. Elektrochem.-1939.-Bd.45,N4.-S.303-309.
6. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах.-Харьков:Інститут монокристаллов, 2004.-279 с.
7. Pushak A.S., Myagkota S.V., Stryganyuk G.B., Voloshinovskii A.S., Pashuk I.S. Luminescent properties of CsI-Me<sup>2+</sup> (Me=Ca, Sr, Ba) Single Crystals//In 10<sup>th</sup> Int.Conf.Inorg.Scintillators and their Applications, June 8-12 2009, Jeju, Korea, 2009.-P.91.

Поступила в редакцию 21 марта 2010 г.

В. Л. Чергинець, Ю. М. Дацько, Т. П. Реброва, В. Ф. Гончаренко, В. Ю. Педаш. Вплив катіонних кислот на процеси видалення кисневих домішок з розплаву та сцинтиляційні властивості монокрис-талів CsI.

Досліджено вплив сильних катіонних кислот на процеси руйнування аніонних кисневих домішок в розплаві CsI, що використовується для вирощування сцинтиляторів. Показано, що додавання у розплав катіонів  $Mg^{2+}$  ( $MgCl_2$ ) у кількості, еквівалентній загальній концентрації оксид-іонів, веде до повного руйнування іонів  $CO_3^{2-}$ . Це, в свою чергу, спричиняє зникнення у спектрі радіолюмінесценції піку в області 370-550 нм і, відповідно, зменшення частки мікросекундної компоненти післясвічення. Показано, що додавання надлишку  $Mg^{2+}$  у розплав CsI веде до значного зростання частки компоненти 7 нс у порівнянні з компонентою 30 нс від 0.6 до 0.9 при зниженні рівноважної концентрації  $O^{2-}$  в ростовому розплаві від  $10^{-3}$  до  $10^{-10}$  моль $\cdot$ кг $^{-1}$ . В той же час частка мікросекундної компоненти змінюється екстремально і досягає мінімуму при добавці  $Mg^{2+}$ , еквівалентній концентрації  $O^{2-}$  у вихідному розплаві.

**Ключові слова:** йодид цезію, кислоти, розчинність, люмінесценція, константа загасання сцинтиляційного імпульсу.

V. L. Cherginets, Yu. N. Datsko, T. P. Rebrova, V. F. Goncharenko, V. Yu. Pedash. On the effect of cation acids on processes of removal of oxygen-containing admixtures from melt and scintillation properties of CsI crystals.

The effect of strong Lux acids on the processes of breaking down anion oxygen admixtures in molten CsI, which is used for growth of scintillation materials. The addition to the melts of  $Mg^{2+}$  cation ( $MgCl_2$ ) amount equivalent to the initial  $O^{2-}$  concentration is shown to cause complete decomposition of  $CO_3^{2-}$  admixture. This, in turn, leads to disappearing band 370-550 nm in the luminescence spectrum of CsI and decreasing the microsecond component of afterglow. The excess of  $Mg^{2+}$  results in considerable increase of short nanosecond component (7 ns) as compared with 30 ns component from 0.6 to 0.9 at the decrease of equilibrium concentration of  $O^{2-}$  from  $10^{-3}$  to  $10^{-10}$  mol $\cdot$ kg $^{-1}$ . In this case the part of the microsecond component passes through minimum at the amount of  $Mg^{2+}$  equal to initial concentration of  $O^{2-}$  in the initial melt.

**Keywords:** cesium iodide, acids, solubility, luminescence, the decay of scintillation pulse.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).