

07;12

## Спектральные и сцинтилляционные характеристики составных детекторов рентгеновского излучения, полученных на основе кристаллов иодистого кальция

© С.С. Новосад

Львовский государственный университет им. И. Франко,  
290005 Львов, Украина

(Поступило в Редакцию 5 мая 1997 г. В окончательной редакции 26 августа 1997 г.)

Приведены результаты исследования спектральных и сцинтилляционных свойств чистых и активированных примесями  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  кристаллов иодистого кальция, а также результатов измерения сцинтилляционных характеристик составных детекторов рентгеновского излучения, полученных на основе кристаллов иодистого кальция. Показано, что кристаллы  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Tl}$  в паре могут использоваться для изготовления составных детекторов с разным временем высвечивания. Кристаллы  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  благодаря их высокому световыходу и хорошему энергетическому разрешению пригодны для изготовления составных детекторов с разным техническим световыходом. Сцинтилляторы  $\text{CaI}_2$  либо  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  совместно со сцинтилляторами на основе иодистого кальция с люминесцентно тушащей примесью группы железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) могут быть использованы для получения составных детекторов с разным физическим световыходом.

В современной промышленности все большее значение приобретает экспрессный элементный анализ сырья, промежуточных материалов на различных стадиях технологического процесса и готовой продукции. Это особенно важно в производстве массовых анализов при геологических и геофизических исследованиях [1–3].

В зондовых устройствах рентгенорадиометрической аппаратуры, используемой для рентгенофлуоресцентного анализа комплексных руд на элементы с близкими атомными номерами, применяются составные рентгеновские детекторы, состоящие из двух сцинтилляторов, различающихся временем высвечивания либо световыходом [3,4].

Известно [5–7], что кристаллы иодистого кальция обладают лучшими сцинтилляционными свойствами, чем кристаллы  $\text{NaI}_2:\text{Tl}$ ,  $\text{CsI}:\text{Na}$  и  $\text{CsI}:\text{Tl}$ . В этой связи практический интерес представляют исследования по изучению возможности применения их для изготовления составных рентгеновских детекторов.

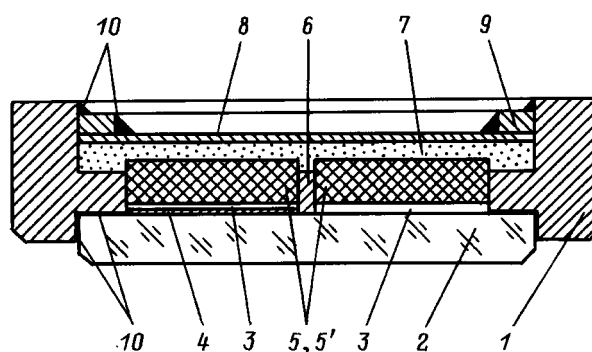
В работе [5] показано, что при комнатной температуре сцинтилляционные кристаллы  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Tl}$  при возбуждении  $\gamma$ -излучением источника  $^{137}\text{Cs}$  люминесцируют в близкой спектральной области. При этом время высвечивания их существенно различается и составляет соответственно 550 и 1100 ns.

В процессе исследования рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{CaI}_2:\text{Tl}$ , выращенных нами методом Стокбаргера из специально очищенного сырья, установлено, что они в температурном интервале 90–400 К состоят из неэлементарной полосы с максимумом при 400–450 nm и по спектральному составу близки к спектрам излучения  $\text{CaI}_2$  [7–10]. Световыход (амплитуда сцинтилляций) полученных кристаллов  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Tl}$  при комнатной температуре примерно в 1.75 и 1.5 раз больше световыхода сцинтиллятора  $\text{NaI}:\text{Tl}$ . Эти кристаллы иодистого

кальция характеризуются также высоким энергетическим разрешением.

Полученные нами результаты исследования совместно с данными работы [5] свидетельствуют о возможности использования в паре кристаллов  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Tl}$  для изготовления составных детекторов с различным временем высвечивания, поскольку они отвечают требованиям, предъявляемым в данном случае к сцинтилляторам [3,4], и выгодно отличаются от известных тем, что оба сцинтиллятора могут быть изготовлены на основе одного вещества.

При изготовлении составных детекторов с различным техническим световыходом с целью увеличения светосилы устройства и снижения требований к активности источника первичного  $\gamma$ -излучения нами оба сцинтиллятора с высоким одинаковым световыходом и близкими спектрометрическими свойствами на основе  $\text{CaI}_2$  либо  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  упаковывались в общий контейнер (см. рисунок), корпус 1 которого изготовлен из дюралюминия. Оптический контакт монокристаллических пластин 5 и 5' сцинтилляторов с выходным окном 2 осуществлялся



**Таблица 1.** Спектрометрические и люминесцентные характеристики составных детекторов с разным техническим световыходом

№ кристалла	Кристалл	Коэффициент амплитудного разделения сигнала	Энергетическое разрешение по Mo $K_{\alpha}$ -линии ( $E_{ex} = 17.4 \text{ keV}$ )		Максимум полосы люминесценции, nm
			$\delta_1$	$\delta_2$	
1	NaI:Tl, NaI:Ti	4.0	36	74	415
2	CaI <sub>2</sub> , CaI <sub>2</sub>	4.0	27	72	410–415
3	CaI <sub>2</sub> :Eu, CaI <sub>2</sub> :Eu	3.8	26	68	465–470

**Таблица 2.** Люминесцентные и сцинтилляционные характеристики кристаллов иодистого кальция, активированных ионами группы железа ( $E_{ex} = 17.4 \text{ keV}$ , отражатель MgO, ФЭУ-35А)

Кристаллы	Максимум полосы люминесценции, nm	Световыход, а.у.	Энергетическое разрешение, %
CaI <sub>2</sub> (эталон)	410–415	100	27
CaI <sub>2</sub> :0.01 мол.% FeCl <sub>2</sub>	410–425	73	43
CaI <sub>2</sub> :0.10 мол.% FeCl <sub>2</sub>	415–425	45	47
CaI <sub>2</sub> :1.00 мол.% FeCl <sub>2</sub>	415–425	21	80
CaI <sub>2</sub> :0.03 мол.% CoCl <sub>2</sub>	420–430	50	45
CaI <sub>2</sub> :1.50 мол.% CoCl <sub>2</sub>	430–460	14	90
CaI <sub>2</sub> :0.01 мол.% NiI <sub>2</sub>	420–440	47	48
CaI <sub>2</sub> :0.10 мол.% NiI <sub>2</sub>	420–440	20	95

с помощью силиконового клея 3. В качестве отражателя применялся мелкодисперсный порошок окиси магния 7. Монокристаллические пластины разделялись дюралевой перегородкой 6 или порошком отражателя. В качестве входного окна 8 использовался бериллиевый диск толщиной 0.1–0.2 mm, который закреплялся в корпусе контейнера пружинистой шайбой 9. Вся конструкция контейнера герметизировалась с помощью эпоксидного клея 10. Для получения разного технического световыхода от отдельных монокристаллических пластин сцинтилляторов в качестве нейтрального светофильтра с заданным коэффициентом пропускания на выходное окно одного из сцинтилляторов методом испарения в вакууме наносилась пленка металлического палладия 4 толщиной  $\sim 10\text{--}15 \text{ nm}$ .

Сцинтилляционные характеристики лучших образцов составных детекторов с разным световыходом, изготовленных на основе CaI<sub>2</sub> и CaI<sub>2</sub>:Eu, представлены в табл. 1. В этой таблице для сравнения приведены также сцинтилляционные характеристики составного детектора, изготовленного на основе NaI:Tl. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что детекторы на основе иодистого кальция обладают лучшими спектрометрическими характеристиками, чем детекторы на основе NaI:Tl. При этом энергетическое разрешение сцинтилляторов без светофильтра  $\delta_1$  и с светофильтром  $\delta_2$  составляет 26–27 и 68–70% соответственно.

Однако данная методика получения составных детекторов все-таки является трудоемкой и дорогостоящей. Кроме того, при подготовке таких контейнеров к упаковке или в процессе упаковки возникают дополнительные

неудобства, связанные с возможностью нарушения напыленной пленки, которая используется в качестве нейтрального светофильтра. Технология составного детектора существенно упрощается, если производить его изготовление на основе двух сцинтилляторов, обладающих разным физическим световыходом, поскольку в данном случае имеется возможность исключить из конструкции контейнера нейтральный светофильтр.

С целью изучения возможности получения спектрометрических сцинтилляторов с малым световыходом, которые могли бы использоваться для изготовления составных детекторов рентгеновского излучения с разным физическим световыходом, нами из соли CaI<sub>2</sub> высокой чистоты методом Стокбаргера были выращены кристаллы иодистого кальция с люминесцентно-тушащими примесями группы железа и исследованы их оптико-люминесцентные свойства в температурном интервале 90–295 K.

В спектрах поглощения полученных кристаллов CaI<sub>2</sub>:FeCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>:CoCl<sub>2</sub> и CaI<sub>2</sub>:NiI<sub>2</sub> обнаружены широкие активаторные полосы с максимумами в области 260–340 nm, связанные с переносом заряда [11], и узкие активаторные полосы, наблюдаемые на длинноволновом спаде полос переноса заряда, обусловленные  $d-d$ -переходами в ионах Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>, находящихся в октаэдрическом окружении ионов галоида. При возбуждении этих кристаллов светом из области активаторного поглощения не обнаруживается люминесценция активаторных центров и интенсивность неактиваторного свечения, возбуждаемого светом из области края экситонного поглощения (230–240 nm), с ростом содержания примесей

существенно ослабляется. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  также не образуют в иодистом кальции центров люминесценции, излучающих в видимой области спектра при рентгеновском возбуждении, а являются тушителями рентгенолюминесценции основания кристаллов. Изменения спектрального состава свечения кристаллов  $\text{CaI}_2:\text{Co}^{2+}$  и  $\text{CaI}_2:\text{Ni}^{2+}$  при увеличении содержания примесей вызвано влиянием реабсорбции.

Кристаллы иодистого кальция с малой концентрацией ионов железа, кобальта и никеля при рентгеновском возбуждении характеризуются слабой термолюминесценцией, а в сильнолегированных кристаллах она практически не наблюдается.

В процессе измерения сцинтилляционных характеристик рентгеновских детекторов, изготовленных на основе кристаллов иодистого кальция, активированных  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , установлено, что с увеличением концентрации люминесцентно-тушащей примеси в  $\text{CaI}_2$  можно в широких пределах ослабить световыход сцинтилляторов, при этом они сохраняют спектрометрические свойства.

Результаты измерения люминесцентных и сцинтилляционных свойств кристаллов иодистого кальция, активированных ионами железа, кобальта и никеля, приведены в табл. 2. В таблице приведены усредненные данные световыхода и энергетического разрешения, полученные при измерении не менее трех рентгеновских детекторов, изготовленных из одного монокристалла. Из данных табл. 2 следует, что при изготовлении составных рентгеновских детекторов в паре с высокоэффективными сцинтилляторами  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  в качестве сцинтилляторов с низким световыходом можно применить кристаллы иодистого кальция, активированные люминесцентно-тушащими примесями.

При измерении сцинтилляционных свойств опытных образцов детекторов, изготовленных на основе  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Fe}$ , установлено, что при коэффициенте амплитудного разделения сигнала, равном 4 по  $\text{MoK}_\alpha$ -линии, лучшие детекторы имели энергетическое разрешение 72 и 27% соответственно для кристаллов с тушащей примесью и без нее, т.е. эти составные детекторы по своим свойствам практически не уступают составным детекторам, изготовленным на основе двух кристаллов  $\text{CaI}_2$  либо  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  с применением нейтральных светофильтров.

Нами также обнаружено, что при дополнительной активации  $\text{NaI}:\text{Tl}$  из расплава примесями  $\text{FeCl}_2$  или  $\text{CoCl}_2$  наблюдается ослабление интенсивности рентгенолюминесценции сцинтиллятора, при этом тушащие примеси  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  слабо влияют на спектральный состав свечения. Составные детекторы, изготовленные на основе  $\text{NaI}:\text{Tl}$  и  $\text{NaI}:\text{Tl,Fe}$  с разным световыходом, при коэффициенте амплитудного разделения сигнала 2.1 имели энергетическое разрешение 60 и 34% соответственно для кристаллов с тушащей примесью и без нее.

Таким образом, из полученных в работе результатов следует, что кристаллы  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Tl}$  могут в паре использоваться для изготовления составных детекторов

рентгеновского излучения с разным временем высвечивания. Кристаллы  $\text{CaI}_2$  и  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  благодаря высокому световыходу и хорошему энергетическому разрешению пригодны для изготовления составных детекторов с разным техническим световыходом. Сцинтилляторы  $\text{CaI}_2$  либо  $\text{CaI}_2:\text{Eu}$  совместно со сцинтилляторами на основе иодистого кальция с люминесцентно-тушащей примесью группы железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) могут быть использованы для получения составных детекторов с разным физическим световыходом.

## Список литературы

- [1] Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат, 1973. 264 с.
- [2] Викторов Л.В., Скориков В.М., Жуков В.М., Шульгин Б.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2005–2029.
- [3] Мейер В.А., Филиппов М.М. // Вестник ЛГУ. 1974. № 18. С. 133–136.
- [4] Филиппов М.М. // Автореф. канд. дис. Л., 1977. 26 с.
- [5] Hofstadter R., O'Dell E.W., Schmidt S.T. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1964. Vol. NS-11. N 3. P. 12–14.
- [6] Лыскович А.Б., Новосад О.О., Панасюк М.Р. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1971. С. 19–21.
- [7] Новосад С.С. // Вестник Львовского ун-та. Сер. физ. Вып. 11. Экспериментальная и теоретическая физика. Львов: Выща школа, 1976. С. 44–47.
- [8] Новосад С.С., Глосковская Н.К. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1978. Ч. 1. С. 143–144.
- [9] Глосковская Н.К., Новосад С.С. // Тез. докл. V Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1980. С. 83.
- [10] Триска Т.И., Шевкис З.Л. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Черкассы: ВНИИ монокристаллов, 1972. С. 44–46.
- [11] Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 324 с.