

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ
(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ
(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи
за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти

на тему: **“Причини та шляхи зниження радіаційного пошкодження сцинтиляційних кристалів на основі йодиду цезію”**

Виконав: здобувач вищої освіти 4-го курсу за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти, групи ХТкс-16-243 галузі знань (освітньо-професійної програми) 16 «Хімічна та біоінженерія», («Радіаційний та хімічний захист»)

Віталій ПОЛОЖЕНЦЕВ

Керівник Лариса ТРЕФІЛОВА

Рецензент Олексій ЛЕБЕДИНСЬКИЙ

Харків – 2020 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
Галузь знань 16 «Хімічна та біоінженерія»
Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»
(назва)
Освітньо-професійна програма «Радіаційний та хімічний захист»
(назва)
Рівень вищої освіти перший (бакалаврський)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри

«___» _____ 20__ року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Положенцев Віталій Євгенійович

1. **Тема роботи** “Причини та шляхи зниження радіаційного пошкодження сцинтиляційних кристалів на основі йодиду цезію”

керівник роботи Трефілова Лариса Миколаївна, канд. фіз.-мат. наук, ст. науковий. співр.
затвержені наказом НУЦЗ України від « 10 » _____ 04 _____ 2020 року № 52

2. **Строк подання здобувачем вищої освіти роботи**

3. **Вихідні дані до роботи:** зразки кристалів CsI, CsI:CO₃, CsI:Tl, вирощених методом Сток-баргера і автоматизованим методом витягування на затравку; дані про пропускання зразків CsI різного домішкового складу, що були отримані за допомогою спектрофотометрів Hitachi-330 і UR-20; дані про пропускання зразків CsI:Tl і CsI:CO₃, що були отримані за допомогою спектрофотометра UR-20.

4. **Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)**

I. Зробити огляд літературних відомостей щодо питань:

- 1) сцинтиляційний метод детектування іонізуючого випромінювання,
- 2) процеси взаємодії лужно-галоїдних сцинтиляційних кристалів з радіацією, 3) механізми радіаційного забарвлення кристалів,
- 4) вплив кисневмісних домішок на утворення центрів забарвлення в лужно-галоїдних кристалах.

II. Побудувати спектри поглинання зразків кристалів CsI, що були виміряні на спектрофотометрах Hitachi-330 і UR-20.

III. Виміряти спектри поглинання зразків CsI:CO₃ і CsI:Tl на спектрофотометрі СФ-26.

IV. Проаналізувати вплив домішкового і активаторного складу на спектри поглинання, що було наведено в кристалах опроміненням.

V. Встановити, чи існує залежність між числом центрів забарвлення, що утворюються при ізодозному опроміненні кристалів і вмістом в них карбонат- і гідроксид-іонів.

VI. Проаналізувати які технологічні фактори впливають на утворення кисневмісних молекулярних аніонів при отриманні кристалів CsI.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Зробити рисунки, де наведені спектри поглинання кожного з досліджуваних зразків, що були виміряні до і після опромінення різними дозами радіації.

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
5	Дейнека В.В.		

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної Роботи	Строк виконання роботи	Примітка
1	Аналіз літературних відомостей, що завершується написанням літературного огляду	10.04.2020-25.04.2020	
2	Побудова спектрів електронного поглинання кристалів CsI	20.04.2020-25.04.2020	
3	Побудова спектрів коливального поглинання кристалів CsI, CsI:CO ₃ , CsI:TI	25.04.2020-30.04.2020	
4	Вимірювання і побудова спектрів електронного поглинання кристалів CsI:CO ₃ , CsI:TI	1.05.2020-10.05.2020	
5	Аналіз отриманих результатів і їх оформлення у вигляді 2-го, 3-го і 4-го експериментальних розділів і висновків роботи	11.05.2020-19.05.2020	
6	Оформлення розділу 5 з охорони праці	20.05.2020-25.05.2020	
7	Підготовка презентації дипломної роботи	25.05.2020-27.05.2020	
8	Подання роботи на перед захист	28.05.2020	
9	Захист кваліфікаційної роботи	05.06.2020	

Здобувач вищої освіти _____ Віталій ПОЛОЖЕНЦЕВ
(підпис)

Керівник роботи _____ Лариса ТРЕФІЛОВА
(підпис)

РЕФЕРАТ

Звіт про ДР (ДП): 69 с., 24 рис., 11 табл., 103 джерел.

Ключові слова: йодид цезію, сцинтиляційний процес, радіаційне пошкодження, центри забарвлення, гідроксид і карбонат іони, спектри поглинання.

Об'єкт досліджень: процес радіаційного пошкодження сцинтиляційних кристалів CsI, CsI:CO₃, CsI:Tl.

Мета роботи: визначити причини радіаційного забарвлення і шляхи вдосконалення технології отримання кристалів на основі CsI, що є стійкими до впливу іонізуючого випромінювання.

Стислий зміст роботи та висновки: В роботі проведено дослідження фізико-хімічних особливостей кристалів CsI, CsI:CO₃, CsI:Tl та препаративних факторів, що впливають на погіршення їхніх сцинтиляційних характеристик під дією іонізуючого випромінювання. Встановлено, що в технології отримання сцинтиляційних кристалів стадії синтезу солі, її перед ростова обробка та методи вирощування роблять свій внесок в ступінь забрудненості кисневмісними домішками отриманого кристала, серед яких відповідальними за радіаційне забарвлення сцинтилятора є іони гідроксиду. При наявності останніх іони карбонату стимулюють формування додаткових електронних центрів забарвлення в процесі радіаційно-хімічних реакцій між іонами карбонату і гідроксиду. Встановлено, що радіаційно-хімічні процеси за участю OH⁻ і CO₃²⁻-іонів призводять до утворення іонів бікарбонату, що будучи рекомбінаційними партнерами електронних центрів забарвлення, забезпечують їхню високу стабільність. Появі іонів гідроксиду і карбонату в кристалічній ґратці CsI можна. Для отримання радіаційно-стійких сцинтиляційних кристалів рекомендовано проведення додаткової високотемпературної обробки солі CsI йодистим воднем з наступною відкачкою газоподібних продуктів його хімічної реакції з кисневмісними домішками, а також використання твердотільної добавки кварцу в солі CsI, з розплаву якої кристал вирощується витягуванням на затравку.

Область використання: На даний час кристали CsI, CsI:CO₃, CsI:Tl широко використовуються в якості сцинтиляторів, на основі якого виготовляють детектори іонізуючого випромінювання.

Зміст

Завдання на кваліфікаційну роботу здобувача вищої освіти	2
Реферат	4
Вступ	7
<u>Розділ 1.</u> Аналітичний огляд.	
Радіаційно-стимульовані процеси в сцинтиляційних матеріалах	9
1.1 Сцинтиляційний метод детектування іонізуючого випромінювання і його використання	9
1.2 Класифікація сцинтиляторів	12
1.3 Історія відкриття сцинтиляторів	13
1.4 Характеризація властивостей лужно-галоїдних сцинтиляторів	15
1.5 Сцинтиляційний процес	16
1.6 Структурні і радіаційні дефекти в лужно-галоїдних кристалах	19
1.7 Центри забарвлення	25
1.8 Механізми первинного дефектоутворення в лужно-галоїдних кристалах	27
1.9 Утворення радіаційних дефектів з участю гідроксид-іонів	30
1.10 Вибір напрямку дослідження	34
<u>Розділ 2.</u> Вирощування кристалів, підготовка зразків і методи їх дослідження	35
2.1 Короткі відомості про вирощування кристалів	35
2.2 Підготовка зразків	37
2.3 Методи дослідження зразків і детекторів	37
<u>Розділ 3.</u> Препаративні фактори, що визначають домішковий склад кристалів CsI	38
3.1 Коливальне поглинання неактивованих кристалів CsI	38
3.2 Причини забруднення кристалів CsI гідроксид-іонами	39
3.3 Причини забруднення кристалів CsI карбонат-іонами	40

НУЦЗУ.2.16-12. СХ та ХТ РПЗ-03				
Зм	Лист	№ докум.	Підп.	Дата
Розробив		Положенцев В		
Перевірила		Трефілова Л		
Н.контр		Скородумова О		
Затв.		Тарахно О		
Причини та шляхи зниження радіаційного пошкодження сцинтиляційних кристалів на основі йодиду цезію				
		Літ.	Лист	Листів
		5	69	
ХТкс-16-243				

<u>Розділ 4.</u>	Вплив домішкового і активаторного складу на радіаційне пошкодження кристалів CsI	42
4.1	Спектри поглинання радіаційно-забарвлених кристалів CsI і CsI:CO ₃	42
4.2	Механізм радіаційного дефектоутворення в кристалах CsI і CsI:CO ₃	44
4.3	Радіаційне пошкодження кристалів CsI:Tl	45
4.4	Шляхи зменшення вмісту гідроксиду і карбонату в CsI	48
<u>Розділ 5.</u>	Охорона праці	50
5.1	Законодавство з охорони праці. Загальні положення	50
5.2	Характеристика умов праці	51
5.3	Норми радіаційної безпеки	54
5.4	Метеорологічні умови	55
5.5	Електробезпека	57
5.6	Пожежна безпека	58
5.7	Режим особистої безпеки	59
	Висновки	60
	Посилання на літературні джерела	61

ВСТУП

В техніці вирощування сцинтиляційних кристалів, препаративні умови грають надзвичайно важливу роль. Основне завдання хімічної технології полягає в управлінні компонентним складом сцинтиляційного матеріалу, який, з одного боку задається концентрацією активуючих домішок, а, з іншого боку, забезпечується його очищенням від сторонніх домішок. При отриманні лужно-галоїдних кристалів необхідно визначити і створити умови, що запобігають утворенню шкідливих кисневмісних домішок.

Дана робота присвячена дослідженню впливу фізико-хімічних властивостей і препаративних факторів на радіаційну стійкість неактивованих і активованих кристалів йодиду цезію, що широко використовуються в сцинтиляційній техніці. Лужно-галоїдні кристали легко забарвлюються під дією іонізуючого випромінювання, і це призводить до погіршення їхніх експлуатаційних параметрів, до яких, перш за все, відноситься світловий вихід і енергетичне розділення. Серед усіх лужно-галоїдних кристалів гратка CsI є найбільш стійкою до впливу радіації, і тому можна було б очікувати, що сцинтиляційні параметри детекторів на основі активованих і неактивованих кристалів CsI не будуть погіршуватися при роботі в полях іонізуючого випромінювання. Тим не менш, в дійсності виявилось, що сцинтиляційні кристали на основі CsI забарвлюються під дією радіації, внаслідок чого зменшується число світлових фотонів, що реєструється фотоприймачем. Поряд зі зменшенням світлового виходу, радіаційне пошкодження сцинтилятора призводить до появи тривалого післясвічення. Основною вимогою до сцинтиляційних детекторів, що призначені для роботи в інтенсивних полях радіації, є незмінність його світлового виходу і енергетичного розділення. За радіаційною стійкістю комерційні крупно-габаритні кристали CsI значно поступають кристалам невеликих розмірів, що вирощуються в лабораторних умовах. Тому на даний час актуальною проблемою є виявлення причин радіаційного пошкодження і розробка технології отримання радіаційно

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		7

стійких активованих і неактивованих кристалів CsI, радіаційна стійкість яких визначається лише їх фундаментальними властивостями.

Мета роботи – визначити причини радіаційного пошкодження і шляхи вдосконалення технології отримання кристалів на основі CsI, що є стійкими до впливу іонізуючого випромінювання.

Поставлена мета досягається вирішенням наступних задач:

- 1) провести дослідження процесів радіаційного забарвлення кристалів CsI, вирощених за різною технологією;
- 2) встановити препаративні фактори, що впливають на радіаційну стійкість кристалів різного активаторного складу;
- 3) визначити механізм радіаційного пошкодження кристалів CsI, CsI:Tl, CsI:CO₃ та шляхи підвищення їх радіаційної стійкості.

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		8

Розділ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД.

РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В СЦИНТИЛЯТОРАХ

1.1. Сцинтиляційний метод детектування іонізуючого випромінювання і його застосування

Іонізуюче випромінювання, що використовується в різних сферах нашого життя невидимо для людини і може здійснювати шкідливий вплив як на саму людину, так і на середовище її існування. Тому для безпечного використання іонізуючого випромінювання необхідні спеціальні методи його виявлення і візуалізації. Одним з таких методів є сцинтиляційний метод детектування [1, 2], чутливим елементом якого є сцинтиляційний матеріал (або сцинтилятор), який реагує на вплив іонізуючого випромінювання короткими світловими спалахами - сцинтиляціями. Світлові спалахи, що виникають в сцинтиляторі, через оптичний тракт потрапляють на фотоприймач (фотоелектронний помножувач або лавинний фотодіод), який перетворює їх в електричний сигнал. Схематично сцинтиляційний метод детектування наведено на рис.1.1.

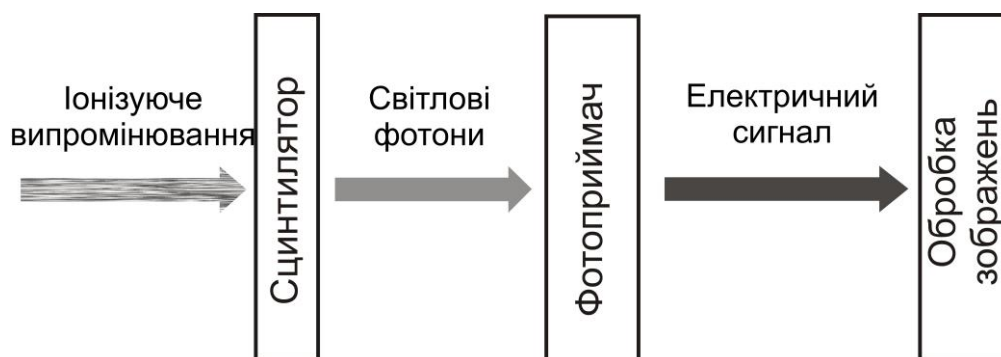


Рис.1.1. Блок-схема сцинтиляційного методу детектування.

Сцинтиляції викликані люмінесцентним процесом, який завершується електронними переходами в центрах свічення. Залежно від типу речовини такими центрами свічення можуть служити атоми, молекули, іони і більш складні утворення, що включають в себе структурні дефекти. Тривалість сцинтиляцій в різних сцинтиляційних матеріалах варіюється в межах $(10^{-10} - 10^{-5})$ секунд. Рис.1.2 і 1.3 демонструють зовнішній вигляд і блок схему сцинтиляційного де-

тектора, в якому чутливим елементом є кристал NaI:Tl , а фотоприймачем служить фотоелектричний помножувач.

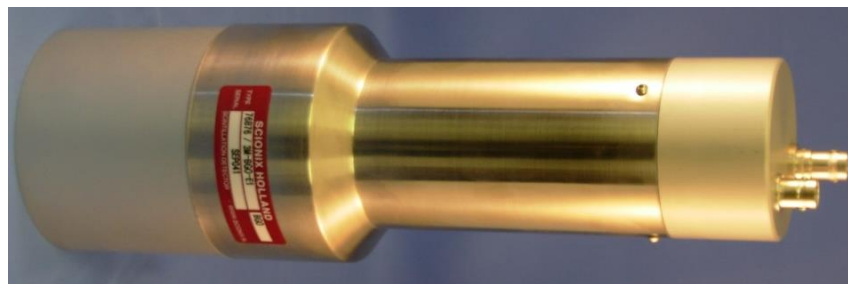


Рис.1.2. Зовнішній вигляд сцинтиляційного детектора рентгенівського випромінювання на основі кристала NaI:Tl .

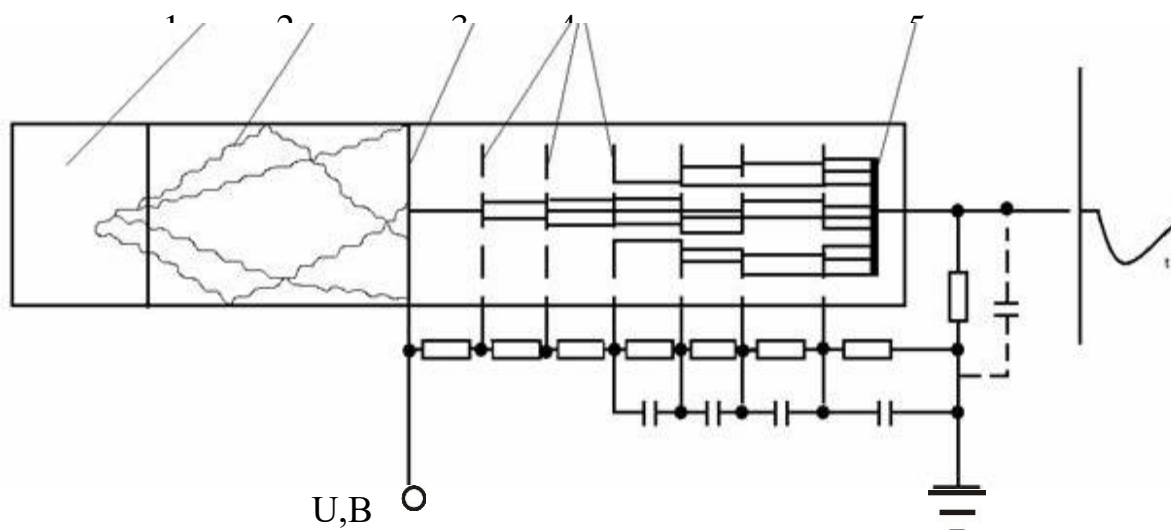


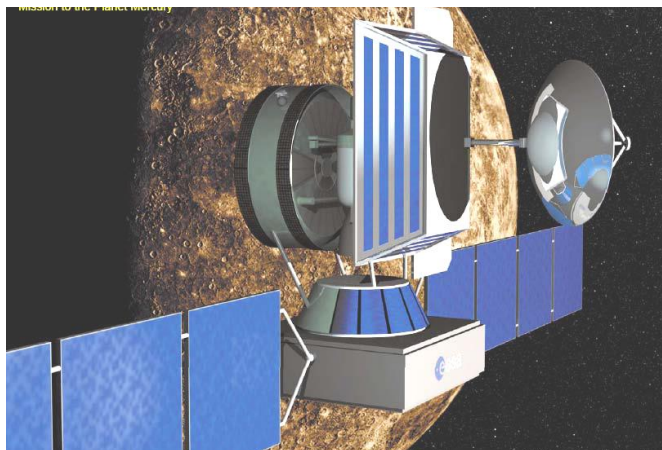
Рис. 1.3. Принципова схема сцинтиляційного детектора з використанням фотоелектронного помножувача: 1 - сцинтилятор, 2 - світлопровід, 3 - фотокатод, 4 - діоди, 5 - анод [1].

Сцинтиляційний метод детектування іонізуючого випромінювання широко застосовується у фізиці високих енергій і в астрофізиці, в медицині (візуалізація зображень і ядерна томографія), в промисловості (дефектоскопія), в геології (картаж свердловин), а також в різних інспекційних системах. Рис. 1.4 ілюструє основні області застосування сцинтиляційного методу детектування.

Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата



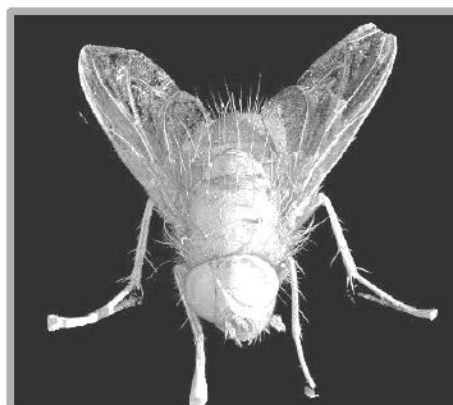
а) Калориметр для досліджень в області фізики високих енергій.



б) Нейтронний і γ - спектрометр ВеріColombo для астрофізичних досліджень.



в) Ядерна томографія в медицині.



г) Зображення, що було отримано методом рентгенівської томографії.



г) Гамма-картаж свердловин.



д) Інспекційні системи.

Рис. 1.4. Різноманітні застосування сцинтиляторів [3].

Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата

1.2. Класифікація сцинтиляторів

За своїми властивостями сцинтилятори можна розділити на дві великі групи: органічні та неорганічні сцинтилятори (Рис. 1.5). Органічні сцинтилятори характеризуються невеликим ефективним атомним номером (6-7), малою густиною ($\sim 2 \text{ г/см}^3$), коротким часом загасання свічення ($\sim 10^{-9} \text{ с}$) [1,2]. До їх числа входять деякі органічні кристали, рідкі та тверді розчини, що сцинтилюють в мономерах і полімерах. Неорганічні сцинтилятори мають великий ефективний атомний номер, високу густину і більш тривале свічення ($10^{-6} \div 10^{-7}$) секунд в порівнянні з органічними сцинтиляторами. До них відносяться галоїдні, оксидні та напівпровідникові матеріали [4-6].



Рис. 1.5. Класифікація сцинтиляторів

1.3. Історія відкриття сцинтиляторів

Використання сцинтиляторів для реєстрації іонізуючого випромінювання охоплює більш, ніж століття. Історія відкриття неорганічних сцинтиляційних матеріалів показує, що вони або стали комерційно доступними завдяки широкому застосуванню, або ініціювали подальші розробки або нові напрямки досліджень (рис. 1.6).

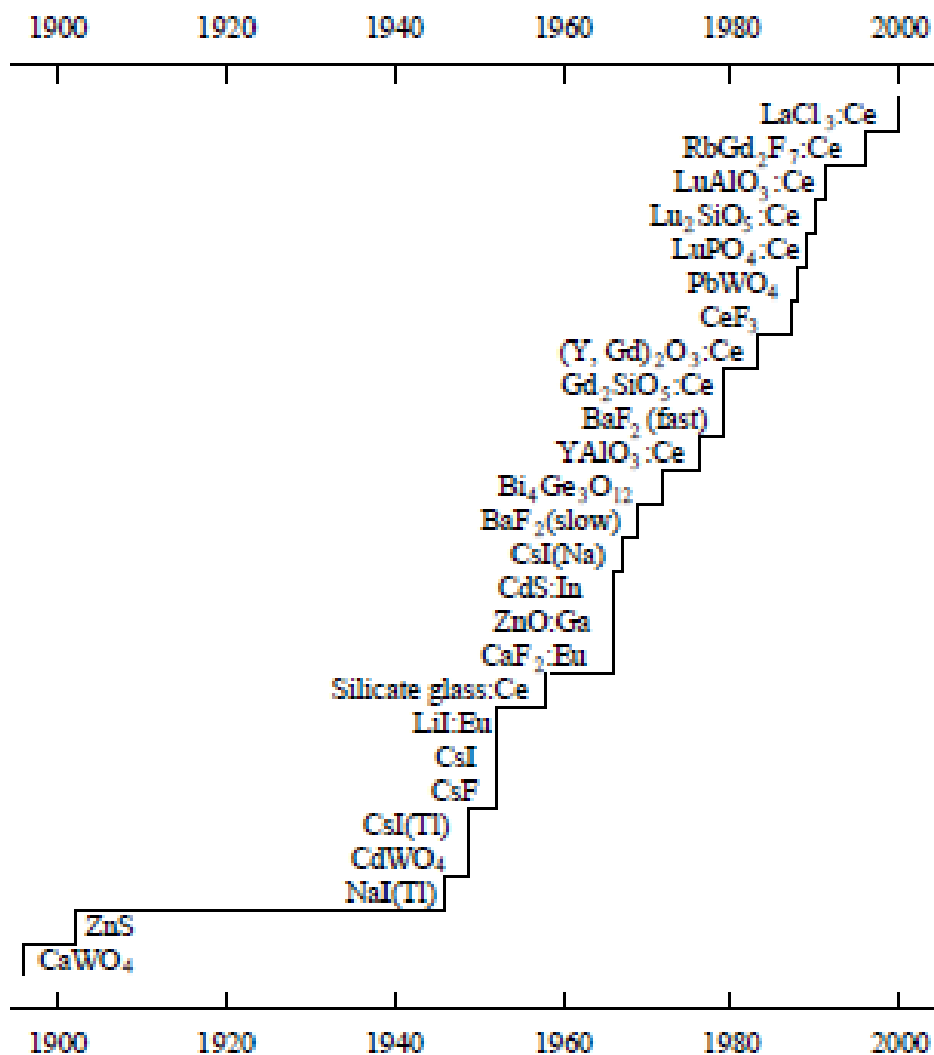


Рис. 1.6. Історія створення нових сцинтиляторів [17].

Відкриття сцинтиляційних матеріалів можна розділити на три періоди. Перший період включає в себе сцинтилятор CaWO_4 , який почали використовувати невдовзі після відкриття рентгенівських променів. У той же період солі уранілу Бекерель використовував при відкритті явища радіоактивності; за допомогою су-

льфіда цинку Крукс визначав число розпадів радіонуклідів, а Резерфорд вивчав розсіювання альфа-частинок [17].

Розробка фотопомножувача в 1940-х році і відкриття сцинтиляцій нафта-ліну під дією радіації привели до другого періоду, який розпочався з розробки Хофштадтера сцинтилятора NaI:Tl [7]. Протягом кількох наступних років були досліджені сцинтиляційні властивості більшості чистих і активованих лужно-галоїдних кристалів. У цей період були відкриті такі лужно-галоїдні сцинтилятори, як CsI:Tl, CsI:Na, LiI:Eu [8], які сьогодні називають традиційними сцинтиляторами. У наступні десятиліття здійснювався пошук нових сцинтиляційних матеріалів. Третій етап пошуку нових сцинтиляторів ініціювала ядерна медицина, яка потребувала матеріали з більш високою густиною і коротким часом загасання сцинтиляцій. Відкриття таких оксидних сцинтиляторів, як GOS LSO, LYS [5,6,9,10], що швидко стали комерційно доступними, відповідають сучасним вимогам детектування радіації в медицині. Одночасно був також відкритий і доведений до масового виробництва інший оксидний сцинтилятор - PWO, який завдяки своїй високій густині був затребуваний в фізиці високих енергій при розробці калориметра для великого адронного колайдера в Церні [11].

Потреби розвитку систем радіаційного контролю та безпеки стимулювали розробку сцинтиляторів високої спектрометричної якості, енергетичне розділення яких становить 2,5 - 3,5% [12]. Були відкриті також сцинтилятори типу GAGG:Ce, що характеризуються світловим виходом близько 60000 фотонів/MeV і таким же енергетичним розділенням, як у традиційних галоїдних сцинтиляторах (~ 6-7%) [13,14].

Слід зазначити, що в природі не існує сцинтилятора, який одночасно задовольняв би всім вимогам, що пред'являються до нього, і міг би замінити собою всі відомі на сьогоднішній день сцинтиляційні матеріали, що використовуються в різних сферах людської діяльності. У Таблиці 1.1 знаком + відзначені вимоги, яким повинен задовольняти ідеальний сцинтилятор для даної області застосування.

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		14

Оптимальне співвідношення ціни і якості лужно-галоїдних сцинтиляторів робить кристали NaI:Tl, CsI, CsI:Tl, CsI:Na і в даний час найбільш затребуваними для використання в сцинтиляційній техніці.

Таблиця 1.1

Характеристики ідеального сцинтилятора

Вимоги для ідеального сцинтилятора	Області застосування					
	1	2	3	4	5	6
Висока густина і атомний номер	++	+	+++	++	+	++
Високий світловий вихід	+++	++	+++	+	-	++
Короткий час загасання сцинтиляцій	+	-	++	-	-	-
висока прозорість	+	-	+++	+	-	-
Відповідний спектральний склад сцинтиляцій	+	-	++	+	++	++
Радіаційна стійкість	-	-	+++	-	-	+
Великі розміри сцинтилятора	+++	-	+++	-	-	-
Низька ціна	+++	+++	+++	++	++	+

Позначення. Області застосування: 1 - медичне рентгенівське зображення; 2 - ядерна медицина; 3 - фізика високих енергій; 4 - промислова томографія; 5 - інспекція несанкціонованого провезення багажу і радіонуклідів; 6 - моніторинг екології на радіонукліди і геофізика.

1.4. Характеризація властивостей лужно-галоїдних сцинтиляторів

Сцинтиляційні властивості визначаються трьома групами параметрів, перша з яких, що характеризує здатність матеріалу поглинати іонізуюче випромінювання, включає в себе ефективний атомний номер Z , густину ρ і радіаційну довжину ℓ . Друга група параметрів характеризує здатність матеріалу конвертувати енергію високоенергетичних частинок в світлові спалахи (сцинтиляції) і включає в себе час загасання сцинтиляцій τ , світловий вихід L , енергетичне ро-

зділення R і післясвічення $\frac{I}{I_0} \cdot 100\%$, де I і I_0 – інтенсивність імпульсу люмінесценції в початковий момент і через проміжок часу t після загасання імпульса опромінення сцинтилятора. Третя група параметрів - гігроскопічність, механічна міцність, температурні коефіцієнти - відображають реакцію сцинтиляційного матеріалу на зовнішні впливи. Деякі з основних параметрів лужно-галоїдних сцинтиляторів наведені в Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2.

Основні фізико-хімічні властивості кристалів на основі йодидів лужних металів

	Параметри	NaI	CsI	NaI:Tl	CsI:Tl	CsI:Na	LiI:Eu
1	ρ , г/см ³	3,67	4,51	3,67	4,51	4,51	4,51
2	$Z_{эфф}$	50	54	50	54	54	54
5	Відн. світловий вихід L , %	5-6	5-6	100	45	85	30-35
6	R , %			7-10	12-15	8-11	27-30
7	τ_γ , нс	7	10	230	900	630	1400
8	λ_m , нм	310	310	410	550	420	470
11	Механічні властивості	крихкий	Пласт.	крихкий	пласт.	пласт.	пласт.
14	гігроскопічність	так	ні	так	ні	Злегка	Дуже

Примітка: при складанні таблиці використані дані робіт [1,2,4-6].

1.5. Сцинтиляційний процес

Сцинтиляційний процес являє собою складний багаточастинний процес перетворення енергії високоенергетичної частинки, поглиненої матеріалом, в світловий спалах (рис. 1.7). Цей процес включає в себе три етапи: генераційний,

міграційний і внутрішньо-центровий [15,16]. Кожен етап дає свій внесок в конверсійну ефективність η , що являє собою відношення енергії, конвертованої в світловий спалах, до повної енергії, втраченою часткою в сцинтиляторі:

$$\eta = \beta S Q, \quad 0 \leq \eta, \beta, S, Q \leq 1 \quad (1.1)$$

де β , S , Q характеризують, відповідно, ефективність генерації великої кількості електронно-діркових пар в сцинтиляційному матеріалі, ефективність переносу термалізованих електронно-діркових пар до центрів світіння і ефективність випромінювального дезбудження центра свічення.

1. *Генераційний* етап пов'язаний з утворенням електронно-діркових пар в результаті конверсії енергії, що втрачається іонізуючою частинкою в сцинтиляторі. Характер взаємодії іонізуючого випромінювання зі сцинтилятором залежить від типу іонізуючого випромінювання. При взаємодії гамма-квантів з речовиною енергія гамма-кванта поглинається частково або повністю. Існує три основних процеси взаємодії гамма-квантів з речовиною: фотоефект, ефект Комптона, утворення електрон-позитронних пар. На відміну від гамма-квантів заряджені частинки втрачають свою енергію поступово по всьому треку.

Поглинання енергії іонізуючого випромінювання призводить до іонізації атомів і появи первинних електронно-діркових пар в речовині [15,18-21]. До тих пір, поки енергія швидких електронів перевершує енергію іонізації внутрішніх оболонок атомів матеріалу, кулонівське зіткнення з електронами внутрішніх оболонок є основним каналом втрати енергії швидкими електронами, які також називають іонізаційними втратами. Енергія швидких електронів значно перевершує енергію зв'язку зовнішніх електронних оболонок, тому структура речовини практично не впливає на характер процесу.

Дірки, що утворюються в процесі іонізації, також релаксують і ця релаксація відбувається за рахунок заповнення електронном, локалізованим на менш глибокій внутрішній оболонці. Залежно від енергії зв'язку електронів внутрішніх оболонок, така релаксація може відбуватися за рахунок випускання рентгєнівських квантів або випускання вторинного електрона (ефект Оже). Випуще-

ний рентгенівський квант може поглинутися речовиною, іонізуючи сусідні атоми, а вторинний електрон втрачає свою енергію в процесі розсіювання на електронах. Лавинне розмноження електронів триває до тих пір, поки енергія електронів не падає нижче потенціалу іонізації зовнішніх оболонок атомів (іонів) ґратки, що відбувається приблизно за часи порядку 10^{-13} секунд [19].

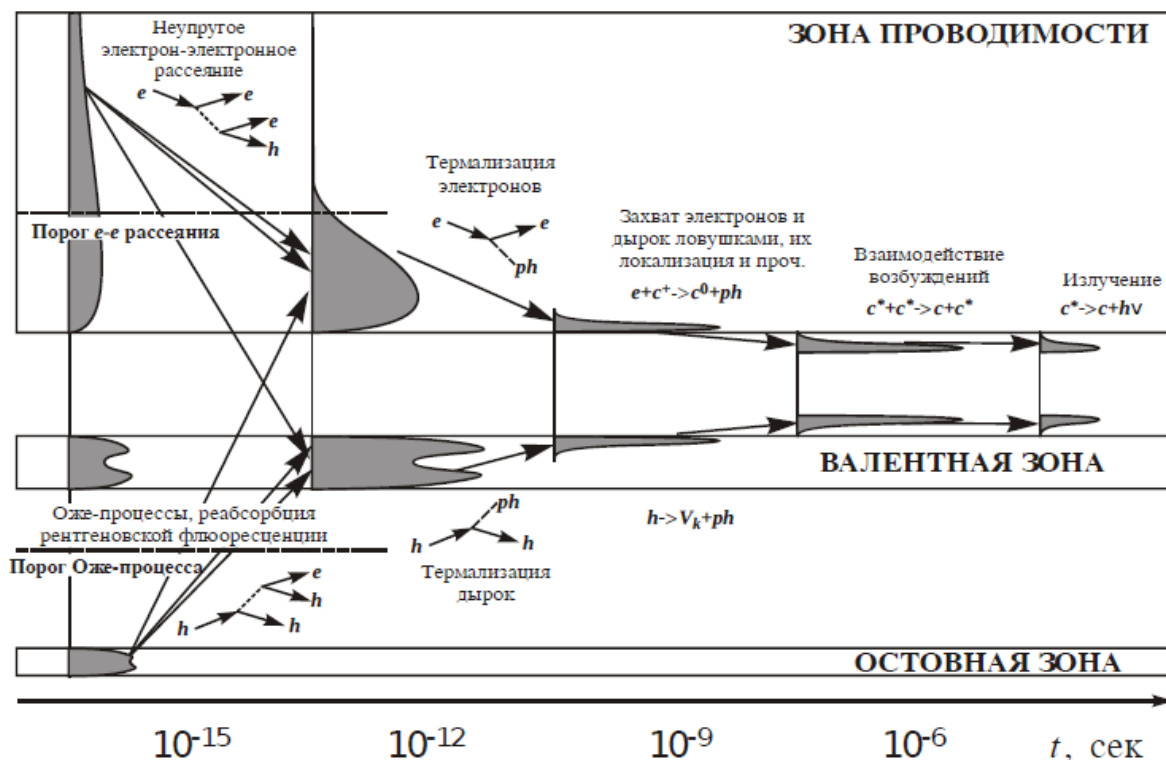


Рис.1.7. Сцинтиляційний процес в лужногалоїдних кристалах [18].

Оцінки втрат енергії при взаємодії випромінювання з матеріалом [20,21] показали, що для створення однієї електронно-діркової пари в сцинтиляційному кристалі з шириною забороненої зони E_g потрібна енергія не менше, ніж $E_{e-h} = (2-3)E_g$.

Коли енергія електронів стає меншою, ніж порог іонізації, "гарячі" електрони і дірки втрачають свою енергію (термалізуються) за рахунок взаємодії і внутрішньо-зонних переходів. Термалізовані носії заряду можуть локалізуватися на дефектах і домішках з утворенням центрів забарвлення, автолокалізуватися при релаксації кристалічної ґратки або завдяки кулонівському притягання об'єднатися з утворенням вільних і екситонів локалізованих біля домішки [20]. Всі ці події відбуваються в часовому діапазоні $\sim (10^{-12}-10^{-11})$ секунд.

2. *Міграційний* етап пов'язаний з процесом перенесення енергії до центрів люмінесценції. Пряме (ударне) збудження центрів люмінесценції нетермалізованими електронами і дірками в сцинтиляційному матеріалі малоімовірно з урахуванням їх відносно малого вмісту. У літературі обговорюють різні ефективні механізми перенесення енергії до центрів люмінесценції, і одним з основних серед них є механізм електрон-діркової рекомбінації [16,20,22]. Збуджений стан центру люмінесценції виникає в результаті рекомбінації на ньому носіїв заряду протилежного знаку. Розрізняють електронно-діркову і дірково-електронну рекомбінаційну люмінесценцію в залежності від послідовності захоплення носія заряду центром люмінесценції. При відсутності домішкових і власних дефектів, що можуть захоплювати носії заряду, затримуючи процес їх рекомбінації на центрах свічення, тривалість міграційного етапу відносно невелика і становить приблизно 10^{-9} секунд [21,22].

3. *Внутрішньо-центровий* етап пов'язаний з випромінювальним переходом центра люмінесценції із збудженого в основний стан. Центрами люмінесценції можуть бути 1) екситон, що являє собою зв'язану електронно-діркову пару, 2) іони спеціально введеної домішки, яку називають активатором, 3) пара дефектів, що називають донорно-акцепторною парою, де локалізуються носії заряду протилежного знаку. Тривалість внутрішньо-центрального етапу може становити 10^{-9} секунд в разі дозволених переходів між основним і збудженим станом центра люмінесценції або охоплювати секундний і хвилинний діапазон в разі заборонених випромінювальних переходів

Слід зазначити, що екситони, електрони зони провідності і дірки валентної зони є елементарними електронними збудженнями кристала, властивості яких докладніше будуть розглянуті в наступних параграфах.

1.6. Структурні і радіаційні дефекти в лужно-галоїдних кристалах

Лужно-галоїдний кристал являє собою бінарну сполуку A^+X^- , де A^+ -іон лужного металу, X^- -іон галоїда, яка характеризується іонним типом зв'язку його складових елементів. Валентний електрон атома лужного металу переходить на

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
						19
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		

атом галоїда. Іони галоїда і лужного металу, що несуть заряди протилежного знака, утворюють рівноважну конфігурацію, в якій сили протягування між позитивно і негативно зарядженими іонами врівноважуються силами відштовхування, що виникають в результаті перекриття електронних оболонок іонів. Іонні кристали мають кубічну структуру типу NaCl (гране-центрований кубічний кристал (рис. 1.8а) і типу CsCl (об'ємно-центрований кубічний кристал (рис. 1.8б)).

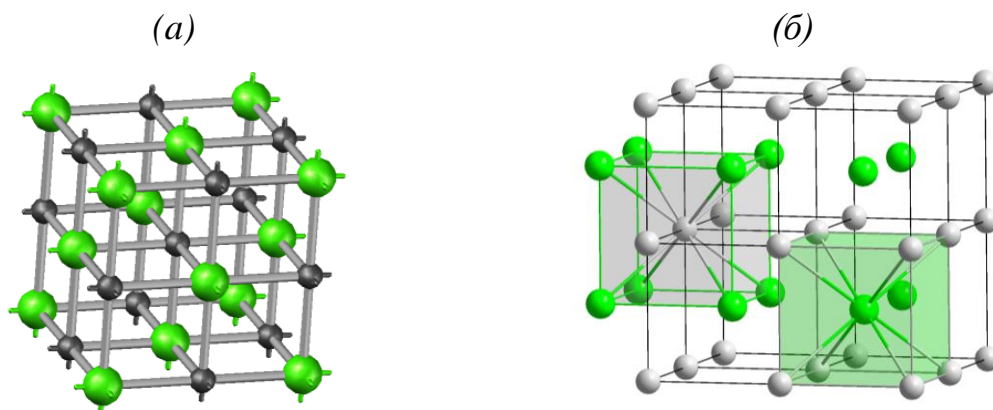


Рис. 1.8. а) Гратка гранецентрованого кубічного кристала типу NaCl. б) Гратка об'ємно-центрованого кубічного кристала типу CsCl.

В ідеальному кристалі кожен атом займає строго визначене положення, в той час, як в реальних кристалах завжди присутні різні структурні дефекти, які класифікуються [23] наступним чином:

- 1) нульмерні (точкові) дефекти - вакансії (вузли гратки, що не зайняті атомами або іонами), міжвузельники (атоми або іони в міжвузельних положеннях, які в бездефектному стані є незайнятими), домішкові атоми або іони, центри забарвлення;
- 2) одномірні (лінійні) дефекти - дислокації (порушення в періодичності гратки уздовж деяких ліній);
- 3) тривимірні (поверхневі) дефекти - дефекти упаковки, границі блоків мозаїки, границі зерен, міжфазні границі, поверхня кристала;
- 4) тривимірні об'ємні дефекти - порожнечі, включення другої фази.

Вакансії і міжвузельники являють собою найпростішу недосконалість кристала. В іонних кристалах точкові дефекти мають електричний заряд, тому електронейтральність кристала забезпечується рівною кількістю позитивно і негативно заряджених дефектів. Наявність точкових дефектів (рис. 1.9), що являють собою вакансію іона і відповідний іон в міжвузлі (дефекти Френкеля) і бівакансії у вигляді катіонної і аніонної вакансії (дефекти Шоткі) зберігають електронейтральність кристала.

- іон галоїду X^- (аніон)
- іон лужного металу A^+ (катіон)

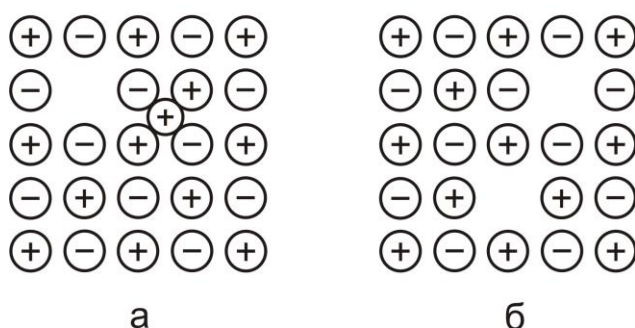


Рис. 1.9. Точкові дефекти в іонному кристалі: а) дефект Френкеля; б) дефект Шоткі.

Якщо в одиниці об'єму число дефектів ґратки, що несуть позитивний заряд (іони лужного металу (що називають катіонами) в міжвузлі та аніонні вакансії - становить n_+ , а число дефектів протилежного знаку - іони галоїда (що називають аніонами) в міжвузлі та катіонні вакансії - становить n_- , то в стані термодинамічної рівноваги їх число визначається співвідношенням:

$$\frac{n_+ n_-}{n_0^2} = p e^{-W / kT} \quad (1.2)$$

де n_+ і n_- - густина катіонів та аніонів в вузлах ґратки; p - передекспонентний множник, W - енергія, необхідна для утворення будь-якої пари дефектів Шоткі або Френкеля. З урахуванням умови електронейтральності $n_+ = n_-$, вираз (1.2) набуває вигляду:

$$\frac{n_+}{n_0} = \frac{n_-}{n_0} = p e^{-W / 2kT} \quad (1.3)$$

Вираз (1.3) показує, що рівноважна концентрація точкових дефектів насамперед залежить від температури. Наприклад, для $W = 1$ еВ при 300 К ($kT = 0,025$ еВ) відносна концентрація дефектів Шоткі становить 10-12%, а при $T =$

900 К - вже 1%. В рівноважних умовах концентрація дефектів Френкеля дуже мала в порівнянні з концентрацією дефектів Шоткі. Але в полях радіації окремим атомам кристала передається енергія, що перевищує енергію утворення, як дефектів Шоткі, так і дефектів Френкеля. Експерименти показали, що первинними радіаційними дефектами, які виникають при взаємодії лужногалоїдних кристалів з іонізуючим випромінюванням, являються дефектами Френкеля.

Реальні кристали не є хімічно абсолютно чистими. Домішкові іони також представляють собою точкові дефекти кристала і вбудовуються в ґратку, заміщаючи іон в вузлі ґратки (розчин заміщення) або розміщуючись в міжвузлі (розчин вкорінення). Домішкові іони утворюють додаткові центри захоплення для електронів, які відсутні в бездомішковому кристалі. До радіаційних дефектів кристалічної ґратки слід також віднести електрони провідності, дірки валентної зони і екситони. Всі ці дефекти являють собою елементарні електронні збудження, і їх властивості добре інтерпретуються в рамках зонної моделі, побудованої на основі наближеного квантово-механічного опису стану електрона в ідеальній кристалічній ґратці [23,24].

В адіабатичному наближенні передбачається, що ґратка складається з нерухомих атомів (іонів), в полі яких рухається електрон. Теоретичний аналіз зміни в положенні рівнів енергії вільних атомів, зближення яких призводить до формування твердого тіла, показав, що енергетичні рівні валентних електронів розщеплюються на велику кількість рівнів. Ці рівні розташовані настільки близько один до одного, що фактично зливаються в одну зону, яку називають валентною зоною. Вище розташовані вакантні електронні рівні, які формують зону провідності. У разі лужно-галоїдного кристала, утворення якого супроводжується переходом валентних електронів від атомів лужних металів до атомів галоїда, можна вважати, що валентна зона створюється повністю заповненими р-рівнями іонів галоїда, а зона провідності - вільними s-рівнями іонів лужного металу (рис. 1.10). Слід зазначити, що валентна зона і зона провідності розділені забороненою зоною, яка має ширину E_g . Електрони зони провідності делока-

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		22

лізовані, і їх рух можна розглядати як рух вільного електрона. Це пов'язано з тим, що при зближенні катіонів електрони, які знаходяться на їх зовнішніх оболонках, потрапляють в кулонівське поле притягання сусідніх катіонів, в результаті чого зменшується потенційний бар'єр, що розділяє ці катіони, і, згідно з

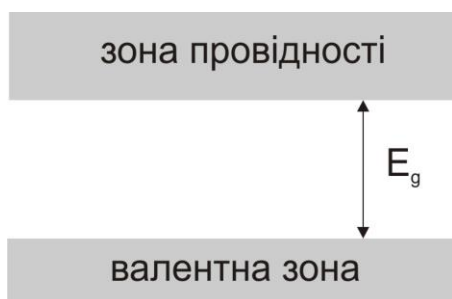


Рис. 1.10. Зонна схема ідеального лужно-галоїдного кристала.

принципами квантової механіки, стає можливим проходження валентних електронів крізь цей бар'єр. У той же час електрони внутрішніх оболонок іонів не стають загальними для всіх аніонів ґратки, а належать конкретному аніону. Якщо електрон з валентної зони перенести в зону провідності, то інші валентні електрони можуть брати

участь в перенесенні електричного заряду за рахунок послідовного заповнення вакантного місця (дірки) електронами сусідніх галоїдів. Іншими словами, область, в якій не вистачає електрона (позитивна дірка), буде вільно переміщуватися через кристал. У лужно-галоїдних кристалах рівні верхньої заповненої енергетичної зони зайняті зовнішніми р-електронами іонів галоїда. Переміщення позитивної дірки в цій зоні відбувається шляхом переходу електрона від негативно зарядженого іона галоїда до сусіднього атома галоїда, який в рамках модельних уявлень слід розглядати як носія зонної дірки. Через кулонівську взаємодію з ґраткою, що здійснюється, головним чином, за участю її поздовжніх оптичних коливань, електрон на дні зони провідності оточує поляризаційна хмара, яке перетворює його в полярон, що має таку ж масу, як і вільний електрон. На відміну від електронів, властивості нерелаксованого (зонного) і релаксованого (автолокалізованого) станів дірки принципово відрізняються один від одного. Зонна дірка виникає при перенесенні електрона з іона галоїда X^- на іон лужного металу M^+ і проявляється у вигляді атома галоїда X^0 , який виявляється нестабільним і, об'єднуючись з сусіднім галоїдом X^- , утворює молекулярний аніон X_2^- . Цей молекулярний іон X_2^- являє собою дірку в релаксованому стані,

що називається автолокалізованою діркою або V_k -центром (рис. 1.11). Електрони провідності, зонні і автолокалізовані дірки являють собою елементарні електронні збудження, що утворюються в кристалі під дією іонізуючого випромінювання і несуть на собі електричний заряд.

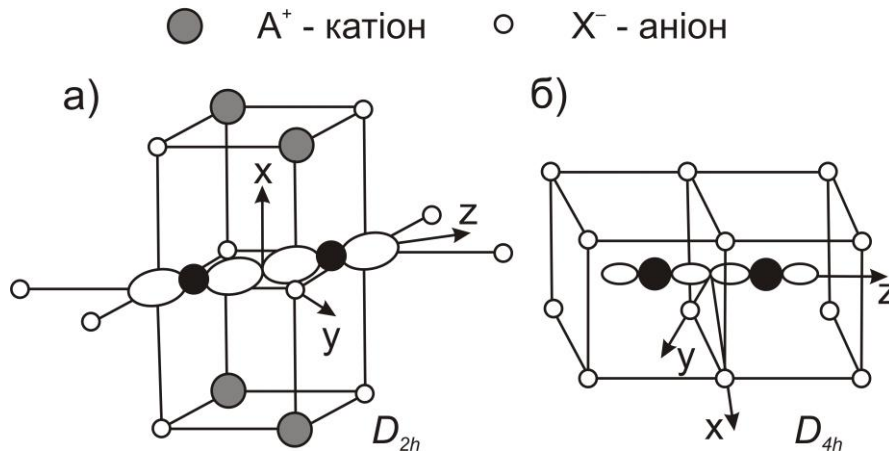


Рис. 1.11. Моделі автолокалізованих дірок (V_k -центрів) в кристалах з ґраткою типу NaCl (а) і типу CsCl (б).

Поряд з ними в кристалі виникає також безтокове елементарне збудження (екситон), що представляє собою пов'язану електронно-діркову пару. Згідно з існуючими уявленнями [15,25-30], в лужно-галоїдних кристалах ефективно утворюються три типу автолокалізованих екситонів (АЛЕ), структурними компонентами яких є двохгалоїдна дірка і електрона. АЛЕ різного типу відрізняються між собою просторовою конфігурацією двохгалоїдного ядра і електрона (рис. 1.12).

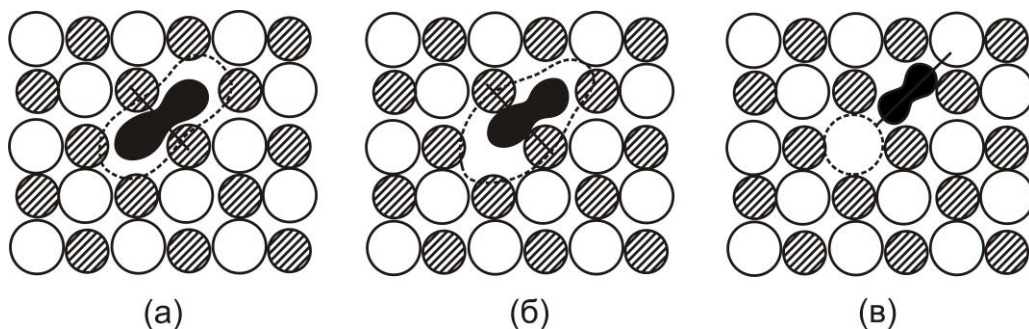


Рис.1.12. Моделі трьох різних конфігурацій двохгалоїдних екситонів: а) он-центрова конфігурація, б) "слабка" off-центрова конфігурація, в) "сильна" off-центрова конфігурація [30].

В on-центровому АЛЕ двохгалоїдна дірка і електрон розташовуються симетрично щодо двох сусідніх аніонних вузлів. "Слабкий" off-центровий АЛЕ і "сильний" off-центровий АЛЕ характеризуються, відповідно, малим і великим зміщенням V_k -остова (діркового ядра АЛЕ) відносно електрона. "Сильний" off-центровий АЛЕ ідентичний близькій F-H парі френкелевських дефектів. Для перетворення АЛЕ з одного типу в інший необхідно затратити деяку енергію, тобто подолати енергетичний бар'єр. Підвищення температури допомагає в подоланні цього енергетичного бар'єру і призводить до монотонного зміщення V_k -остова відносно електрона, збільшуючи тим самим ступінь розділення діркового і електронного компонентів АЛЕ.

1.7. Центри забарвлення

Всі лужно-галоїдні кристали є прозорими в УФ, видимій та ближній ІЧ-області спектра. Однак при нагріванні кристалів в парах галогену або лужного металу, а також під дією іонізуючого випромінювання в кристалах утворюються точкові дефекти, які проявляються у вигляді смуг поглинання в області прозорості кристала. Якщо ці смуги знаходяться у видій області спектра, кристал набуває кольору, і тому відповідні дефекти називаються центрами забарвлення. В даний час центрами забарвлення називають також точкові дефекти, які поглинають світло в УФ- та ближній ІЧ-області спектра [31,32]. Центри забарвлення являють собою точкові дефекти з локалізованими на них носіями заряду. Якщо локалізованим носієм заряду є електрон, то цей точений дефект називається електронним центром забарвлення, а якщо дірка, то дірковим центром забарвлення. Найпростішим електронним центром забарвлення є F-центр, назва якого походить від німецького слова "Farbe" - колір. F-центр являє собою аніонну вакансію з локалізованим на ній електроном (рис. 1.13). Аніонні вакансії, які виникають в результаті іонізації F-центра, також можна віднести до центрів забарвлення, оскільки пов'язана з нею α -смуга поглинання інтерпретується, як смуга поглинання екситону, локалізованого біля аніонної вакансії. Якщо в одному з найближчих до аніонної вакансії вузлів знаходиться домішковий іон, то

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
						25
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		

при опроміненні може утворюватися центр F-подібного типу, який називають F_A -центром (рис. 1.14).

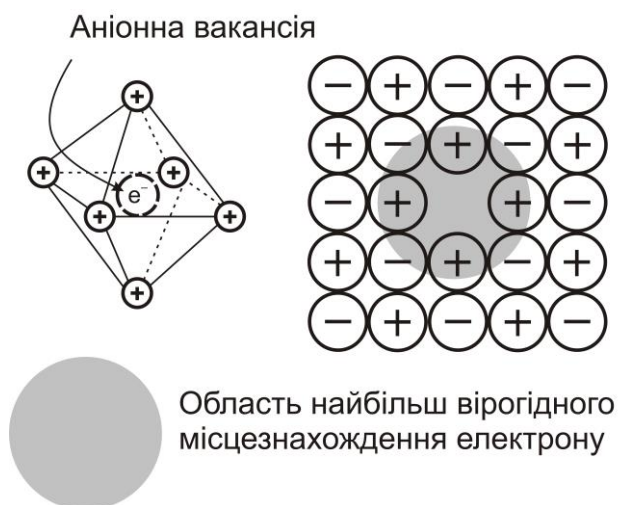


Рис. 1.13. Структура F-центра [32].

єдиницею більш складних (агрегатних) центрів забарвлення, таких як M-, R- і N-центрів, що складаються з двох, трьох і чотирьох F-центрів, відповідно.

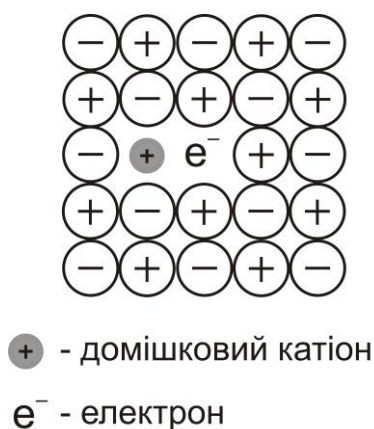


Рис. 1.14. Структура F_A -центра [32].

Аніонна вакансія може локалізувати також два електрона, при цьому утворюється F^- -центр, який називається F'^- -центром, і його структура показана на рис. 1.15. Енергія зв'язку двох електронів в аніонній вакансії невелика, тому F'^- -центр є стабільним тільки при досить низьких температурах. F-центр являє собою порівняно простий точковий дефект і служить структурною

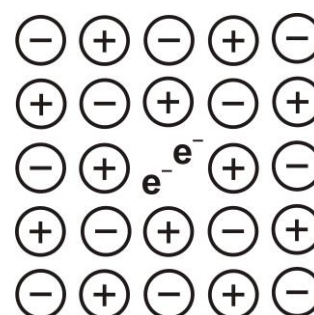


Рис. 1.15. Структура F'^- -центра [32].

Власними дірковими центрами забарвлення в лужно-галоїдних кристалах є V_k - і N-центри, які являють собою двохгалоїдні молекулярні аніони X_2^- , що розташовані в одному або в двох аніонних вузлах ґратки, відповідно (рис. 1.16). Наявність в кристалах домішок і структурних дефектів призводить до можливості локалізації V_k -центра поруч з домішкою або дефектом, або захоплення V_k -центра домішкою з утворенням гетероядерного V_k -центра типу молекулярного

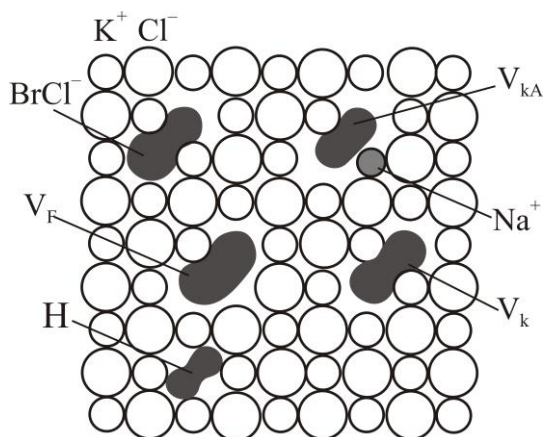


Рис. 1.16. Моделі H-, V_k -, V_F -, V_{kA} - і гетерогалоїдного V_k -центра забарвлення в кристалі KCl [15].

іона XY^- , де X - галоїд ґратки, а Y – його гомолог. Моделі гетероядерних V_k -центрів, а також V_k -центрів, локалізованих поруч з катіонною вакансією (V_F -центр) або домішковим іоном лужного металу (V_{kA} -центр), наведені на рис.1.16.

Найбільш стабільними дірковими центрами забарвлення є трьохгалоїдні діркові центри, що називають X_3^- -центрами. Моделі таких центрів наведе-

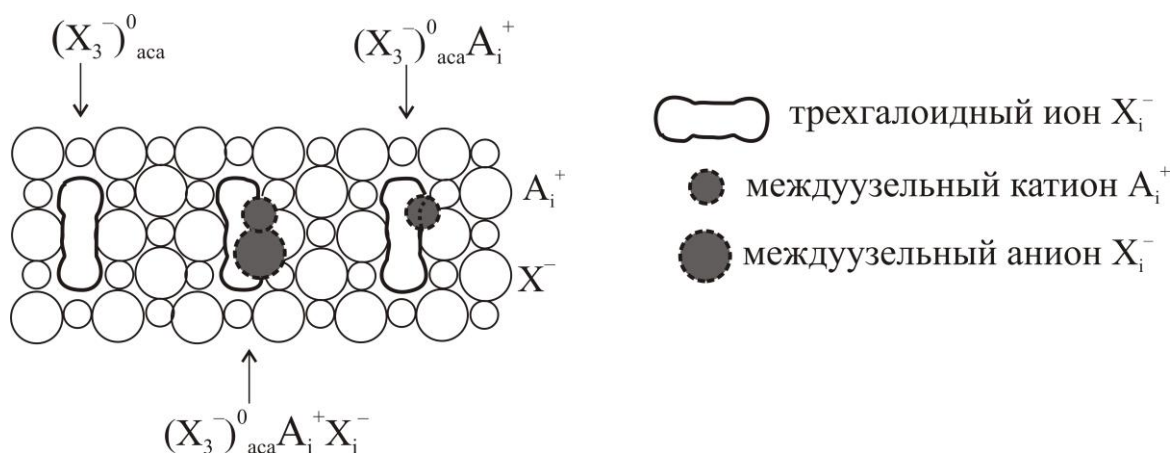


Рис. 1.17. Моделі трьохгалоїдних діркових центрів забарвлення [31].

1.8. Механізми первинного дефектоутворення в лужно-галоїдних кристалах

Універсальними механізмами радіаційного дефектоутворення в твердих тілах - металах, напівпровідниках і діелектриках - є "ударні" механізми. Основним серед них є механізм пружного зміщення атомів (іонів) під дією високоенергетичних частинок, які налітають на тверде тіло при опроміненні [33-36]. Максимальна кінетична енергія E_{max} , яку частинка з енергією E і масою M_1 може передати атому або іону ґратки з масою M_2 , визначається виразом:

$$E_{\max} = \frac{4M_1M_2E}{(M_1 + M_2)^2} \left(1 + \frac{E}{2M_1c^2}\right) \quad (1.4)$$

де c - швидкість світла, при цьому релятивістський член істотно відрізняється від нуля тільки для електронів.

Утворення френкелевської пари дефектів за механізмом пружного зміщення можливо тільки в тому випадку, коли E_{\max} перевищує порогову енергію E_d зміщення атома (іона) в міжвузлі. Тому утворення дефектів за механізмом пружних зіткнень реалізується тільки при енергіях частинок, що перевищують граничне значення, при якому $E_{\max} \geq E_d$. Груба оцінка для твердих тіл дає значення порогової енергії $E_d = 25$ еВ [36]. Згідно з проведеними розрахунками [37], якщо в кристалі КСІ енергія, що необхідна для зміщення при зіткненні в міжвузля іона $СГ$ масою $M = 6,5 \cdot 10^4 m_0$ (де m_0 - маса електрона) становить 5 еВ, то первинний електрон, здатний перевести $СГ$ -іон в міжвузля, повинен мати енергію $E_e = 300$ кеВ.

Енергія частинок, що необхідна для створення френкелевських дефектів протонами або частками ще більшої маси, безумовно, може бути значно меншою. В КСІ френкелевські дефекти створюються опроміненням протонами з енергією в декілька сотень електронвольт. При енергіях електронів нижчих за порогову енергію E_d , ефективність утворення радіаційних дефектів у металах, напівпровідниках і деяких діелектриках різко зменшується.

Більш ефективним механізмом радіаційного дефектоутворення в лужно-галоїдних кристалах є "підпороговий" механізм. Крім малих зсувів атомів (іонів) частинка, що бомбардує кристал, взаємодіє також з електронною підсистемою, створюючи велике число електронних збуджень - електронів провідності, валентних дірок і екситонів. Рентген і Іоффе [38] вперше спостерігали забарвлення лужно-галоїдних кристалів при їх опроміненні рентгенівським випромінюванням з енергією в області 10-100 кеВ, якої явно недостатньо для створення радіаційних дефектів за ударним "механізмом". Варлі [39] пояснив це тим, що в результаті багаторазової іонізації під дією рентгенівських променів утворюєть-

ся позитивно заряджений іон галоїда в складі нестабільної групи однаково заряджених іонів, зокрема, Cl^+ -іона в оточенні шести найближчих K^+ -іонів. Ця група релаксує в більш стійкий стан шляхом переходу K^+ -іона в міжвузлове положення з утворенням френкелевської пари дефектів. Але експерименти показали, що ефективність цього механізму знаходиться в межах експериментальної помилки [40]. Зейтц вважав [41], що екситон, локалізований на дислокації, безвипромінювально розпадається на пару дефектів Шоткі. Однак пізніше було доведено [42], що радіація створює в кристалах галогенідів лужних металів дефекти Френкеля, а не дефекти Шоткі, при цьому ефективність утворення F-центрів не залежить від концентрації дислокацій в кристалі [43]. Таким чином, ні локалізація електронних збуджень на дислокаціях, ні багаторазова іонізація не можуть забезпечити високу ефективність радіаційного дефектоутворення в лужно-галоїдних кристалах.

Відкриття явища автолокалізації дірок і екситонів в кристалах галогенідів лужних металів [44,45] стимулювало ряд досліджень [31,46-49], в яких обговорювалися різні механізми розпаду низько-енергетичних електронних збуджень на френкелевські пари дефектів в аніонній підгратці. Ідея розпаду АЛЕ на дефекти Френкеля виявилася дуже плідною і ініціювала дослідження, результати яких відображені в численних публікаціях [31,46-49]. Згідно [26-30,49-51], пара просторово розділених френкелевських дефектів утворюється в результаті безвипромінювального розпаду автолокалізованого екситона. Цей розпад здійснюється шляхом термічно активованого руху ядра АЛЕ, що знаходиться в найнижчому релаксованому збудженому стані. [F,H] пари в кристалах I-ї групи (йодиди лужних металів, NaCl і CsBr) виникають в результаті розпаду "слабких" off-центрових АЛЕ, в той час, як в кристалах II-ї групи (хлориди і броміди калію, RbCl, CsCl) вони утворюються шляхом розпаду АЛЕ, що мають "сильну" off-центрову конфігурацію, яка ідентична близькій [F,H] парі френкелевських дефектів (рис. 1.12). Серед всіх лужно-галоїдних кристалів йодид цезію є найбільш стійким до впливу іонізуючого випромінювання і не забарвлюється при

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		29

кімнатній температурі [52]. Це пояснюється високою енергією активації $E_a = 0,22$ еВ, необхідною для просторового розділення френклевських [F,H] пар, які утворюються в результаті безвипромінювального розпаду екситонів. У кристалі CsI екситони в “сильній” off-центровій конфігурації утворюються при температурах $T > 210\text{K}$, а розпадаються з утворенням просторово розділених F- і H-центрів забарвлення при температурах, що перевершують 330K. Однак слід враховувати, що при таких високих температурах центри забарвлення виявляються нестабільними через термічну іонізацію, що робить кристал CsI надзвичайно стійким до впливу радіації.

1.9. Утворення радіаційних дефектів з участю гідроксид-іонів

При опроміненні лужно-галоїдних кристалів, що містять іони гідроксиду OH^- , утворюється набагато більше F- центрів [53], ніж можна було очікувати в разі їх утворення за механізмом безвипромінювального розпаду АЛЕ в бездомішкових кристалах [50]. Число "додаткових" F-центрів є пропорційним вмісту OH^- -іонів [53]. Процес утворення цих центрів супроводжується складними радіаційно-хімічними перетвореннями за участю OH^- -іонів, що мають характерні смуги поглинання в УФ- та ІЧ-області спектра (Табл. 1.3) [53-57]. УФ-смуга поглинання OH^- -іонів обумовлена переносом заряду з OH^- -іона на сусідні іони лужного металу, подібно екситонній смузі, що виникає через перенесення заряду з іона галоїда. Сила осцилятора електронної смуги OH^- -іонів варіюється в різних кристалах від 0,02 до 0,2. Як і інші молекулярні аніони, OH^- -іони мають власні внутрішні коливання, які можуть проявлятися в спектрах інфрачервоного поглинання або комбінаційного розсіювання [58-59]. Коливальна частота вільного OH^- -іона становить 3596 см^{-1} . У лужно-галоїдних кристалах частота коливань OH^- -іона зміщується в високоенергетичну область і знаходиться в діапазоні $(3600-3730)\text{ см}^{-1}$.

Таблиця 1.3.

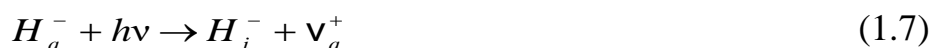
Параметри УФ-смуги поглинання OH^- -іонів в лужно-галоїдних кристалах [57].

Кристал	Максимум смуги поглинання, еВ	FWHM, еВ	Сила Осцилятора	T, К
LiF	9,50	1		295
NaF	8,15	0,85		295
NaCl	6,70	0,79	0,15	80
NaBr	6,25	0,54	0,15	80
KCl	6,08	0,75	0,12	80
KBr	5,77	0,75	0,10	80
KI	5,41	0,55	0,055	80
RbBr	5,78	0,66	0,12	4,2
RbCl	5,46	0,36	0,055	4,2
RbI	5,16	0,31	0,02	4,2
CsCl	5,64	0,61		4,2
CsBr	5,16	0,34	0,08	4,2
CsI	4,91	0,20		4,2

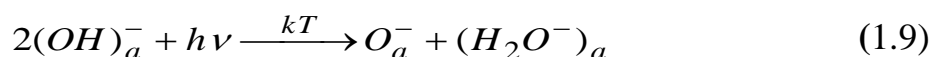
Низькотемпературне опромінення кристала в УФ-смугі поглинання OH^- -іонів призводить дисоціації останніх на міжвузельні атоми водню H_i^0 і іони кисню O_a^- в аніонних вузлах [53,54]:



Міжвузельний водень стає рухомих при $T > 100$ К, що являється причиною відновлення частини OH^- -іонів в результаті рекомбінації продуктів реакції (1). Ця реакція описує основний спосіб утворення міжвузельних атомів водню і ефективно реалізується при опроміненні кристала монохроматичним світлом [55]. Оскільки смуга поглинання міжвузельних атомів водню H_i^0 (або U_2 -центрів) розташована поблизу смуги поглинання OH^- -іонів, то опромінення немонохроматичним світлом перетворює міжвузельний атомарний водень H_i^0 в іон водню H_i^- і двохгалоїдну дірку Hal_2^- , кожен з яких займає аніонний вузол. Заміна Hal_2^- в позначення Н-центра зроблена, щоб уникнути плутанини з позначеннями водневих центрів. Згідно [64], опромінення кристалів нефільтрованим або недостатньо монохроматичним світлом може ініціювати такі реакції:



З усіх вторинних продуктів найбільш термічно стабільними є F-центри і H_a^- -центри, які називають U-центрами. Наведені вище фото-термічні реакції розпаду OH^- -іонів протікають при температурах нижче $T=100K$, при яких міжвузельні атоми водню залишаються нерухомими. При більш високих температурах міжвузельний водень може дифундувати і об'єднуватися з OH^- -іонами, утворюючи H_2O^- -центри. Відповідно до [64], УФ-опромінення кристалів при температурах, що перевершують 120 K, призводять до реакції:



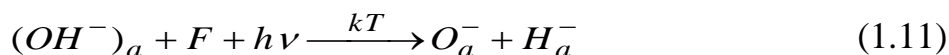
У цьому випадку швидкість руйнування іонів гідроксиду збільшується в два рази. H_2O^- -центри були виявлені в кристалах KCl, KBr, RbCl, RbBr [60-62]. При температурах, що перевершують 250K, H_2O^- -центри втрачають свою стійкість, що робить стійкими до УФ-опромінення також і OH^- -іони.

Якщо за допомогою адитивного забарвлення в кристалах створити F-центри в концентрації співставною з концентрацією OH^- -іонів, то фотохімічні процеси набувають специфічний характер [56]. При низьких температурах швидкість фотодисоціації іонів гідроксиду не змінюється, але в присутності великої кількості F-центрів стає можливою реакція:



Ця реакція стає домінуючою при висвічування кристала світлом з області OH^- -смуги поглинання при температурах вище 120 K. Перенесення електрона з F-центра на міжвузельний водень H_i^0 відбувається шляхом тунелювання крізь потенційний бар'єр. Відсутність розщеплення в ІЧ-смугі поглинання іонів водню H_i^- свідчить про те, що відстань між аніонною вакансією і міжвузельним воднем перевищує відстань в п'ять постійних решітки. При температурах, що перевершують 200 K, коли H_i^- -центри стають рухливими і об'єднуються з аніонни-

ми вакансіями, утворюючи H_a^- -центри, опромінення призводить до значного зменшення числа F-центрів і зростання числа H_a^- -центрів:



Відсутність істотної різниці в швидкості фотодисоціації OH^- -іонів в інтервалі температур 6-300 К [55,63] вказує на те, що дисоціація OH^- -іона із збудженого стану на O_a^- і H_i^0 компоненти відбувається або безбар'єрно або через зовсім невеликий потенційний бар'єр.

Іонізуюче випромінювання призводить до утворення таких же центрів забарвлення, як і УФ-опромінення, але на даний момент відсутнє повне розуміння того, яким чином збудження ґратки ініціює радіаційно-хімічні перетворення за участю OH^- -іонів. Той факт, що дисоціація OH^- -іонів в X-опромінених кристалах NaF спостерігалася лише при температурах, що перевершує 170 К, став підставою для висновку [57], що перенесення енергії до OH^- -іонів здійснюється за допомогою релаксованих екситонів або V_k -центрів.

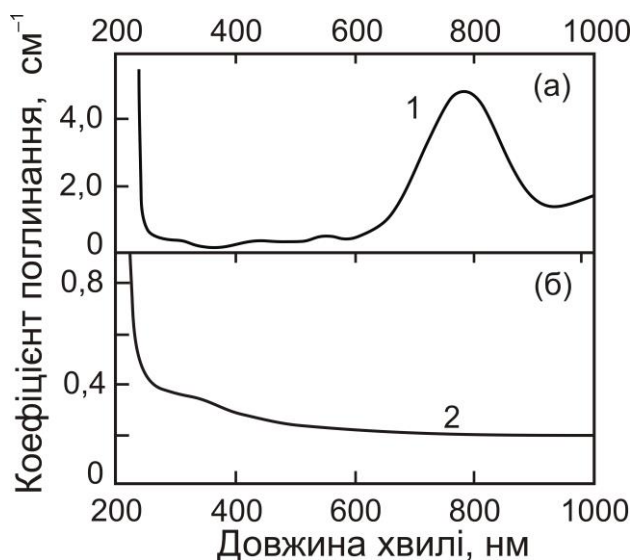


Рис. 1.18. Спектри поглинання кристалів CsI, один з яких забарвлений електролітично [65], а другий (б) γ -радіацією дозою $D=5 \cdot 10^5$ Гр [66].

ються електро-хімічним методом (рис. 1.18.а) [65], але не генеруються радіацією по "підпороговому" механізмі безвипромінювального розпаду екситонів з утворенням пари [F,H] центрів забарвлення. Той факт, що радіаційна стійкість

F-центри, які утворюються під дією іонізуючого випромінювання, захоплюють міжвузельні атоми водню, перетворюючись в H_a^- -центри. На початковому етапі опромінення, коли концентрація F-центрів ще є малою, H_i^0 -центри об'єднуються в молекули. В ряді кристалів міжвузельні молекули водню є стабільними при кімнатній температурі [64].

Особливістю кристалів CsI є те, що F-центри в них легко створюються

кристала CsI визначається його фундаментальними властивостями, підтверджують дані авторів [66], згідно з якими кристали CsI, вирощені з додатковим очищенням від кисневмісних домішок, стійкі до доз опромінення $5 \cdot 10^5$ Гр (рис. 1.18.б), в той час як в кристалах CsI, вирощених за традиційною технологією, F-центри можуть виникати вже при дозі опромінення 10 гр. [67]. Причиною утворення F-центрів є забруднення кристала OH^- -іонами, які через дуже низьку силу осцилятора спостерігаються в спектрі поглинання кристала CsI тільки при концентраціях, не менш, ніж $1 \cdot 10^{-3}$ мас % [68]. OH^- -іони утворюються при вирощуванні кристала в результаті реакції гідролізу:



Процес гідролізу протікає в процесі вакуумної термічної сушки солі з поступовим підвищенням температури [53].

1.10. Вибір напрямку дослідження

В результаті аналізу літературних даних встановлено, що сприятливе поєднання відносно низької ціни і високої сцинтиляційної якості кристали йодиду цезію широко використовуються в сцинтиляційній техніці в якості конверсійного елемента. За своїми фундаментальними властивостями кристали йодиду цезію повинні бути надзвичайно стійкими до радіаційного забарвлення. Тому можна було б очікувати, що опромінення радіацією не буде впливати на світловий вихід і енергетичне дозвіл сцинтиляційних детекторів на основі кристалів йодиду цезію. Проте, незважаючи на це фундаментальну властивість, деякі неактивовані і активовані кристали CsI забарвлюються навіть при відносно невеликих дозах опромінення, що неминуче призводить до погіршення їх сцинтиляційних параметрів через погіршення прозорості до сцинтиляцій. Природа центрів забарвлення, що утворюються в цих кристалах, залежить від виду активуючої домішки, а їх концентрація при ізодозному опроміненні визначається не тільки вмістом активатора, але й наявністю неконтрольованої домішки гідроксиду. Щоб зрозуміти причини радіаційного пошкодження сцинтиляційних кристалів CsI, CsI:Tl, CsI:CO₃ і знайти шляхи підвищення їх радіаційної стійкості необхідно встановити роль гідроксид іонів і інших кисневмісних домішок в утворенні стабільних центрів забарвлення.

Розділ 2. ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ, ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Короткі відомості про вирощування кристалів

У даній роботі досліджувалися кристали CsI, CsI:Tl і CsI:CO₃, вирощені в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України методом Стокбаргера [71] у вакуумованих кварцових або скловуглецевих ампулах (кристали VC-типу) і автоматизованим методом витягування в атмосфері інертного газу на затравку в платиновому тиглі з підживленням сіллю [69] (кристали КС-типу). Вирощування монокристалів за методом Стокбаргера [71] проводилося в електропечі, що складається з двох розташованих одна над одною камер. Наповнена розплавом ампула з конічним дном переміщувалася з верхньої в нижню камеру (рис. 2.1).

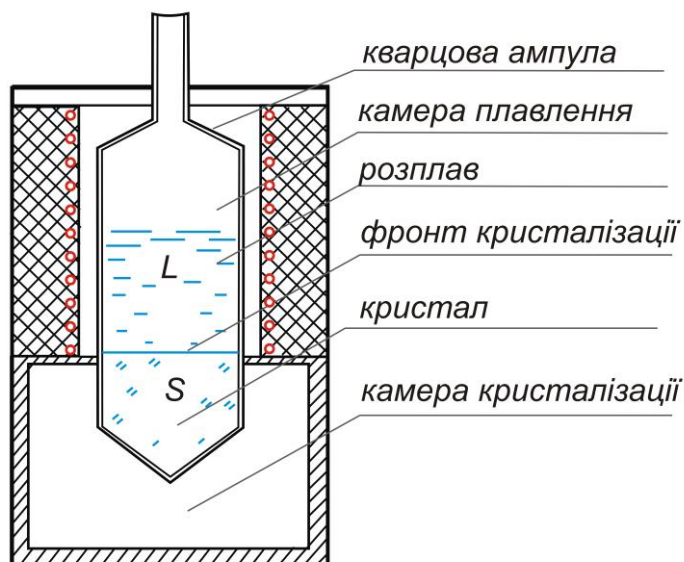


Рис. 2.1. Схема вирощування монокристалів методу Стокбаргера.

Після завантаження солі в ампулу проводилася її додаткова сушка при 400 °С протягом 4 годин з подальшим повільним нагріванням до 720 °С, що на 100 градусів перевершує температуру плавлення солі CsI ($T_{пл} = 621^{\circ}\text{C}$), при безперервному відкачуванні. Далі вакуумування припинялося, розплав витримувався протягом однієї години і зі спеціального відсіку в ампулу вкидивався активатор. Температурні режими в печі вирощування були загально прийнятими - у верхній зоні на 100 градусів вище, в нижній зоні на 100 градусів нижче темпе-

Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата

ратури кристалізації. Градієнт температури в зоні кристалізації становив 25 градусів на сантиметр. Кристали вирощувалися зі швидкістю 2 мм/год.

Автоматизований метод витягування кристала на затравку з підпиткою розплавленою сировиною [69] являє собою модифікований метод Кіропулоса [72]. Схема цієї ростової установки приведена на рис. 2.2.

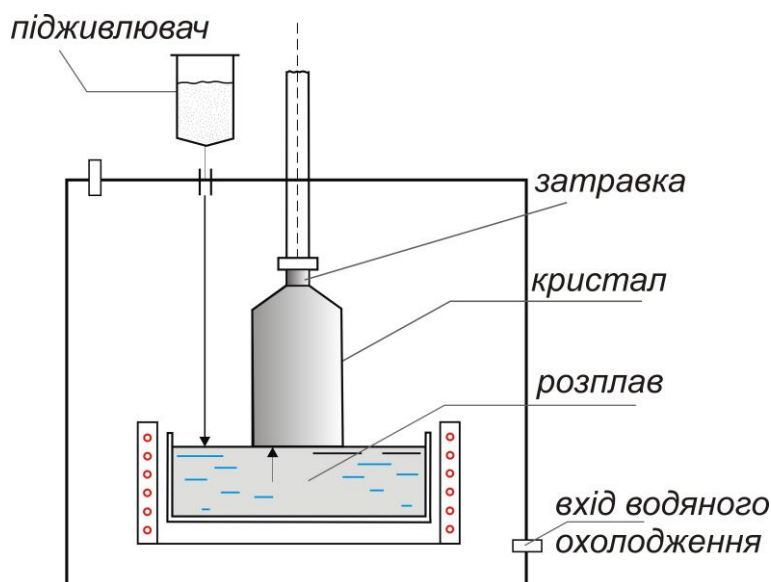


Рис. 2.2. Схема вирощування монокристалів методом направленої кристалізації з підживленням розплаву шихтою

У злегка перегрітій розплав в платиновому тиглі опускають попередньо прогріту монокристалічну затравку, що має задану кристалографічну орієнтацію. Для створення більш симетричного теплового поля і перемішування розплаву затравка обертається навколо осі росту кристала. Фронт кристалізації розташований під дзеркалом розплаву. За допомогою підйомного механізму затравка разом з кристалом, що виростає, повільно витягується з розплаву. У міру зростання кристала в атмосфері інертного газу за командою системи управління ростовим процесом здійснюється підживлення розплаву сіллю з ємності підживлювача. Вирощуванню кристала передувала передростова обробка солі, що включала в себе зневоднення солі CsI в вакуумній сушильній шафі при температурі 200 °C і потім печі росту під вакуумом в при температурі 550 °C. Підвищений вміст OH⁻-іонів у кристалі CsI досягалося вирощуванням з солі, яка не

пройшла стадії термічної дегідратації і випалювання органічних домішок з подальшою відкачкою під вакуумом продуктів піролізу, або додаванням домішки CsOH в шихту CsI, що пройшла стадію термічної сушки при температурі 200 °С. При вирощуванні активованих кристалів CsI:Tl активатор вводився в розплав у вигляді солі TlI високого ступеня чистоти. Вміст талію в вирощених кристалах CsI:Tl варіювався від $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мас%. При вирощуванні кристала CsI:CO₃ активатор вводився у вигляді солі Cs₂CO₃, і вміст в ньому CO₃²⁻-іонів становив $2,3 \cdot 10^{-3}$ мас %.

2.2. Підготовка зразків

З вирощених кристалів на нитяній пилі вирізалися заготовки для зразків у формі циліндрів. Після токарної обробки діаметр зразків для оптичних вимірювань становив 30 мм, а висота – 5 мм і 40 мм. Після механічної обробки торці зразків полірували до оптичної прозорості на полірувальному диску, вкритому м'яким сукном і змоченому дистильованою водою, який обертався навколо своєї осі.

2.3. Методи дослідження зразків і детекторів

Поглинання в УФ- і видимій області спектра вимірювалися на спектрофотометрах СФ-26 і Hitachi-330 в діапазоні (200÷1200) нм і (200÷2000) нм, відповідно. ІЧ-поглинання вимірювалося на спектрофотометрі UR-20 в діапазоні частот (400÷4000 см⁻¹). Вміст молекулярних аніонів CO₃²⁻ і OH⁻ в зразках CsI визначався за коефіцієнтом в максимумі характеристичних смуг їх коливального поглинання в області 878 см⁻¹ і 3576 см⁻¹, відповідно. Концентрація CO₃²⁻ розраховувалася за коефіцієнтом поглинання в смузі 878 см⁻¹, як це було описано в [68]. Нижня межа оптичного визначення концентрації CO₃²⁻-іонів відповідала концентрації CO₃²⁻ іонів становить $2 \cdot 10^{-5}$ моль %.

Радіаційне забарвлення зразків CsI проводилося за допомогою γ- випромінювання від радіоактивного джерела ⁶⁰Co.

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		37

Розділ 3. ПРЕПАРАТИВНІ ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ДОМІШКОВИЙ СКЛАД КРИСТАЛІВ CsI

3.1. Коливальне поглинання неактивованих кристалів CsI

Аналіз спектрів коливального поглинання показав, що досліджувані кристали CsI відрізняються концентрацією кисневмісних домішок. На відміну від кристалів, вирощених методом Стокбаргера, в спектрах кристалів CsI, вирощених методом витягування на затравку, присутні смуги карбонат - і гідроксид-іонів, а в деяких випадках і бікарбонат-іонів. Максимуми характеристичних смуг цих іонів наведені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Максимуми характеристичних смуг поглинання іонів карбонату, бікарбонату і гідроксиду в кристалі CsI [68].

Максимум смуги поглинання	Молекулярний аніон	Максимум смуга поглинання	Молекулярний аніон
593	HCO_3^-	1385	CO_3^{2-}
663	HCO_3^-	1610	H_2O
667.5	CO_3^{2-}	1635	H_2O
678.5	CO_3^{2-}	1679	HCO_3^-
745	HCO_3^-	1693	CO_3^{2-}
830	HCO_3^-	1705	CO_3^{2-}
878	CO_3^{2-}	2390	CO_3^{2-}
947	HCO_3^-	2410	CO_3^{2-}
1035	CO_3^{2-}	2690	CO_3^{2-}
1223	HCO_3^-	2770	CO_3^{2-}
1315	HCO_3^-	3318	HCO_3^-
1362	CO_3^{2-}	3576	OH^-

Оскільки OH^- -іони в ґратці CsI мають найменшу силу осцилятора [57], то характерна для них смуга з максимумом 3576 см^{-1} проявляється тільки в коливальних спектрах кристалів CsI, вирощених з додаванням OH^- -іонів або вирощених

з солі, що не пройшла стадію термічного зневоднення (табл. 3.2). На відміну від кристалів, вирощених методом Стокбаргера (VC), в спектрах неактивованих кристалів CsI, вирощених методом Кіропулоса (KC), зазвичай присутні смуги CO_3^{2-} -іонів, а в деяких з них можуть проявлятися також смуги поглинання OH^- -іонів і HCO_3^- -іонів. Таблиця 3.2 ілюструє наявність кисневмісних іонів в зразках кристалів CsI, вирощених в різних умовах.

Таблиця 3.2.

Домішковий склад кристалічних зразків CsI

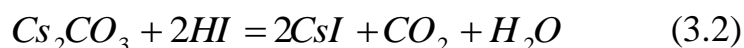
№ зразка	допанти	CO_3^{2-} мас%	OH^- , К, cm^{-1}	Молекулярні аніони, що спостерігаються за спектрами ІЧ-поглинання
VC-1	-	$<5 \cdot 10^{-6}$	0	-
VC-2	-	$<5 \cdot 10^{-6}$	0	-
VC-3	-	$<5 \cdot 10^{-6}$	0	-
KC -5	-	$7 \cdot 10^{-6}$	0	CO_3^{2-}
KC -6	-	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	CO_3^{2-}
KC -7	-	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	OH^- , CO_3^{2-}
VC-4	CsOH	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-
KC-8	Cs_2CO_3	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0	CO_3^{2-}

Відповідно до даних таблиці 3.2, в кристалах CsI, вирощених методом витягування на затравку, присутні домішки карбонату, в той час, як в кристалах вирощених методом Стокбаргера вміст цієї домішки нижче порога чутливості її оптичного визначення, за винятком кристалів, допованих домішкою гідрооксиду або карбонату, а також вирощених з солі, що не пройшла стадію дегідратації.

3.2. Причини забруднення кристалів CsI гідроксид-іонами

Йодид цезію отримують взаємодією Cs_2CO_3 або CsOH з йодоводневою кислотою [74]:





Зневоднення водних розчинів CsI, отриманих за вище наведеними реакціями, як правило, здійснюють при підвищених температурах, а це, в свою чергу, призводить до протікання гідролізу з утворенням гідроксиду:



Незважаючи на те, що CsI не утворює кристалогідратів, молекули води можуть адсорбуватися на його поверхні у вигляді моношару [76], для видалення якого в процесі передростової підготовки солі також проводиться термічне зневоднення. У таблиці 3.3 наведено відносний вміст води та гідроксиду в комерційній солі CsI, що використовується для вирощування кристалів CsI.

Таблиця 3.3.

Вміст гідроксиду та води в йодиді цезію комерційного виробництва
ТОВ СП ТехноЙод Саки

Найменування показника	Вміст, мас %
Масова частка основної речовини, %	99,5
Вода (H ₂ O)	2·10 ⁻¹
Гідрооксид OH ⁻	5·10 ⁻⁴

3.3. Причини забруднення кристалів CsI карбонат-іонами

Наявність домішки карбонату у вирощених кристалах пов'язана зі специфікою синтезу йодиду цезію або натрію, оскільки йод, який використовується для синтезу солі, має органічне походження. Будучи рідкісним і сильно розсіяним елементом, йод концентрується морськими водоростями. Повне очищення йодидів від домішок є дорогою процедурою, а їх очищення сублімацією відбувається при температурах піролізу органічних домішок. Мас-спектрометричні дослідження показали [73], що через розкладання органічних домішок при нагріванні (T ≥ 200 °C) йодиду цезію виділяються вуглеводи (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₂ та ін.). Нагрівання солі до передплавильних температур призводить до об-

вуглювання органічних сполук. Дрібнодисперсний вуглець, що утворюється внаслідок піролізу, потрапляє в кристал, призводячи погіршення його прозорості. Аналогічні виділення вуглецю з'являються також в процесі високотемпературної сушки солі CsI. Оскільки погана прозорість є основною причиною зниження світлового виходу сцинтиляційного кристала, то для видалення вуглецю застосовують операцію його випалювання в солі киснем повітря. Згорання вуглецю під час цієї операції веде до утворення діоксиду вуглеця, а його взаємодія з гідроксидом - до утворення карбонатів:



Відмінність в концентраціях карбонат-іонів, виявлена в кристалах CsI за результатами даної роботи, пояснюється хімічною взаємодією кисневмісних домішок розплаву CsI з матеріалом ампули, в якій проводиться вирощування.

Розділ 4. ВПЛИВ ДОМІШКОВОГО І АКТИВАТОРНОГО СКЛАДУ НА РАДІАЦІЙНЕ ПОШКОДЖЕННЯ КРИСТАЛІВ CsI

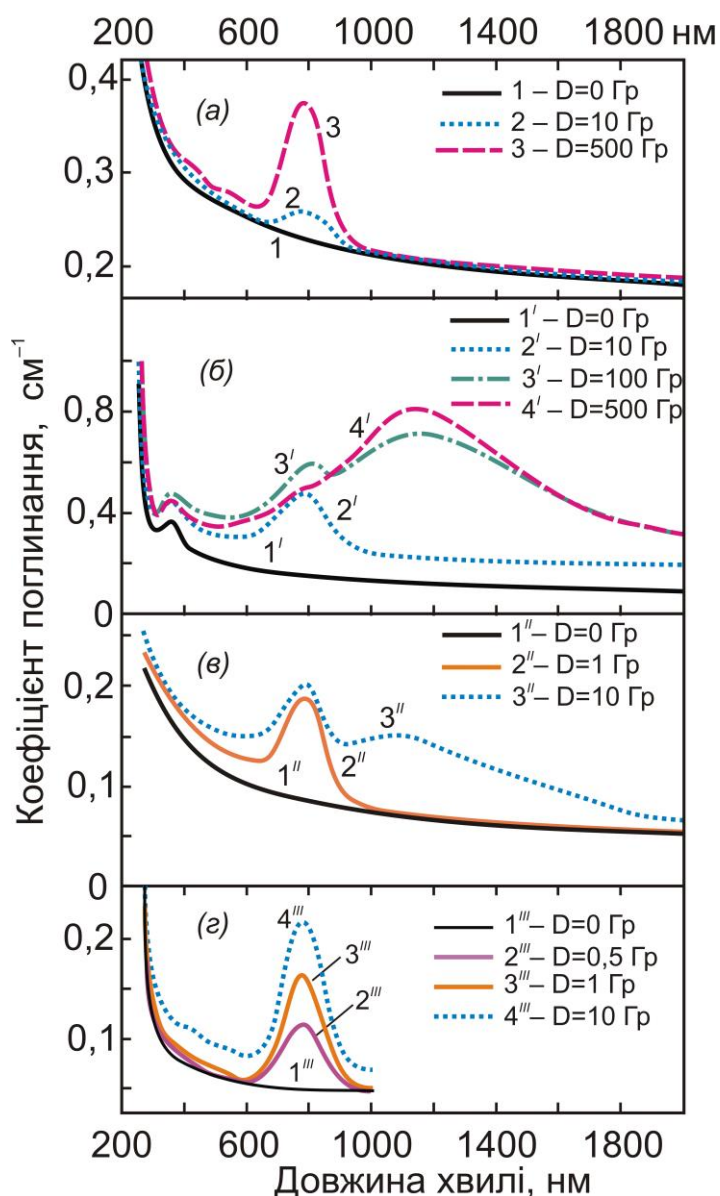
Незважаючи на те, що за своїми фізико-хімічними властивостями кристалічна ґратка CsI надзвичайно стійка до дії іонізуючого випромінювання, тим не менш довгоіснуючі центри забарвлення в кристалах CsI, CsI:Tl, CsI:Na і CsI:CO₃ виникають навіть при відносно невеликих дозах опромінення. Утворення центрів забарвлення, з одного боку, погіршує прозорість кристала до сцинтиляцій, а з іншого боку, є причиною проміжної локалізації носіїв заряду. Перше призводить до деградації світлового виходу і енергетичного розділення, а друге - до появи післясвічення різної тривалості. При опроміненні кристалів CsI і CsI:CO₃ утворюються власні F- і F-агрегатні центри забарвлення, в той час як наявність активуючих Tl⁺ і Na⁺-іонів призводить до модифікації центрів забарвлення [67]. Механізм радіаційного забарвлення кристалів CsI, CsI:Tl і CsI:CO₃ обговорюються в наступних параграфах.

4.1. Спектри поглинання радіаційно-забарвлених кристалів CsI і CsI:CO₃

Спектри поглинання γ -опромінених кристалів CsI і CsI:CO₃ з різним вмістом OH⁻ і CO₃²⁻-іонів наведені на рис. 4.1. Вони являють собою суперпозицію одних і тих же смуг, серед яких найбільш інтенсивні смуги F- і F-агрегатних центрів забарвлення з максимумами 790 нм і 1100 нм, відповідно. Той факт, що OH⁻-іони стимулюють утворення F-центрів у всіх лужно-галоїдних кристалах, дає підстави вважати, що в номінально чистих кристалах CsI також реалізується механізм утворення F-центрів за участю OH⁻-іонів. Причиною забруднення кристалів цими іонами є процеси гідролізу, що протікають в солі або в розплаві. Проте через дуже низьку силу осцилятора, іони гідроксиду погано проявляються в спектрах коливального поглинання кристалів активованих і неактивованих кристалів CsI.

Про присутність OH⁻-іонів в кристалі свідчить поява HCO₃²⁻-іонів при опроміненні ґратки CsI, що містить CO₃²⁻-іони. Цей факт ілюструють спектри

коливального поглинання опроміненого кристала CsI, вирощеного в стекловуглецевій ампулі з додаванням OH^- -іонів.



а) CsI № VC-1 (номінально чистий кристал CsI) до (1) і після опромінення дозою 10 Гр (2) і 500 Гр (3).

б) CsI № KC-6 (кристал вирощений з солі, що не пройшла стадію сушки. $K_{880 \text{ см}^{-1}}(\text{CO}_3^{2-})=4,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, $K_{3576 \text{ см}^{-1}}(\text{OH}^-)=3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$): до (1') і після опромінення дозою 10 Гр (2'), 100 Гр (3') і 500 Гр (4').

в) CsI:OH № VC-4: до (1) і після опромінення дозою 1 Гр (2'') і 10 Гр (3'').

$K_{880 \text{ см}^{-1}}(\text{CO}_3^{2-})=9,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$,
 $K_{3576 \text{ см}^{-1}}(\text{OH}^-)=5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

г) CsI:CO₃ № KC-8: до (1) і після опромінення дозою 0,5 Гр (2'''), 1 Гр (3''') і 10 Гр (4''').

$K_{880 \text{ см}^{-1}}(\text{CO}_3^{2-})=2,3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{см}^{-1}$,

Рис. 4.1. Спектри поглинання γ -опроміnenних кристалів CsI (а,б) CsI:OH (в) і CsI:CO₃ (г).

На рис.4.2 можна бачити, що γ -опромінення кристала призводить до повного руйнування смуги OH^- -іонів в області 3576 см^{-1} і зменшення інтенсивності смуг CO_3^{2-} -іонів в області $1355, 1362, 1390$ і 1410 см^{-1} , яке супроводжується появою смуг HCO_3^{2-} -іонів в області $1223, 1315, 1679 \text{ см}^{-1}$. Число F- і F-агрегатних центрів забарвлення, що утворюються при одній і тій же дозі опромінення, залежить від концентрації OH^- -іонів і CO_3^{2-} -іонів. Однак, як можна бачити на рис.

Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата

4.1, збільшення концентрації карбонат-іонів на один-два порядки слабо впливає на число центрів забарвлення, що утворюються при опромінюванні ґратки. Це означає, що визначальну роль у радіаційному кристалів CsI грають OH^- -іони, при відсутності яких CO_3^{2-} -іони не впливають на утворення довгоіснуючих центрів забарвлення.

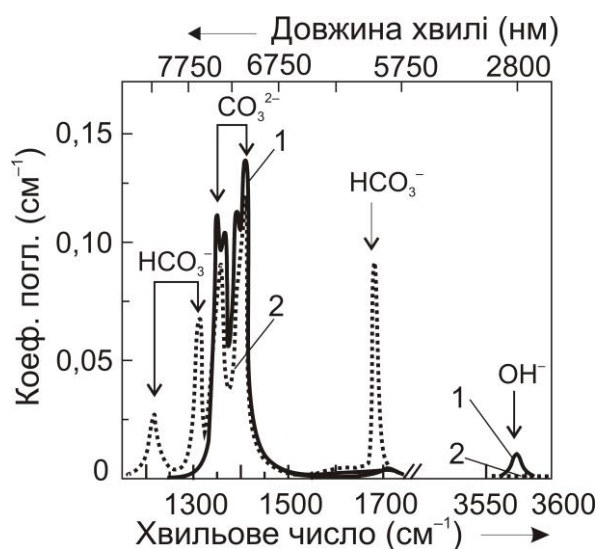


Рис. 4.2. Спектри коливального поглинання кристала CsI з домішками CO_3^{2-} і OH^- -іонів, виміряні до і після γ -опромінення.

електронних збуджень, що призводить до перетворення CO_3^{2-} -іонів в HCO_3^{2-} -іони і появи довгоіснуючих F- і F-агрегатних центрів забарвлення.

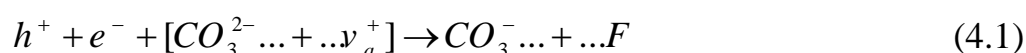
4.2. Механізм радіаційного дефектоутворення в кристалах CsI і $\text{CsI}:\text{CO}_3$

Процес формування сцинтиляційного імпульсу в кристалі $\text{CsI}:\text{CO}_3$ інтерпретується в рамках механізму, запропонованого авторами [77]. Центром свічення, відповідальним за сцинтиляції в кристалі $\text{CsI}:\text{CO}_3$, є домішково-вакансійний диполь $\text{CO}_3^{2-}-v_a^+$, розташований в сусідніх аніонних вузлах. В результаті захоплення зонної дірки і електрона провідності домішково-вакансійний диполь $\text{CO}_3^{2-}-v_a^+$ перетворюється на пару дефектів [CO_3^- , F-центр], де F-центр збудений однозарядним іоном карбонату CO_3^- . Термічно активоване аніон-аніонне перенесення електрона з Γ^- на CO_3^- призводить до відновлення

Добре відомо [77], що CO_3^{2-} -іони, які входять в кристал з аніонними вакансіями для компенсації їх надлишкового заряду по відношенню до аніонів ґратки, посилюють випромінювальний канал розпаду електронних збуджень. Кристал $\text{CsI}:\text{CO}_3$ з концентрацією активуючих іонів $1 \cdot 10^{-2}$ моль%, що відповідає коефіцієнту поглинання $K_{880\text{cm}^{-1}}=1 \text{ cm}^{-1}$, є ефективним сцинтилятором. Однак присутність OH^- -іонів в кристалі $\text{CsI}:\text{CO}_3$ є причиною безвипромінювального розпаду елек-

CO₃²⁻-іона і утворенням V_k-центра поруч з F-центром, який являє собою V_{kA}-центр. В результаті тунельної перезарядки в парах [F, V_k] центрів, збуреним CO₃²⁻-іоном, виникають екситони, перетурбовані CO₃²⁻-іонами. Випромінювальна анігіляція локалізованих екситонів породжує сцинтиляції в області 3,0 еВ, час загасання яких становить 2 мкс.

Якщо компоненти домішко-вакансійного диполю CO₃²⁻-v_a⁺ розділені в просторі, то при захопленні зонної дірки і електрона провідності, компоненти диполя перетворюються в просторово розділені однозарядний CO₃⁻-іон і F-центр:



Делокалізація дірки з однозарядного CO₃⁻-іона і подальша дисоціація V_{kA}-центра призводять до дифузії V_k центра з утворенням [F, V_k] пари з просторово розділеними компонентами. Їх тунельна рекомбінація супроводжується α-люмінесценцією і появою аніонних вакансій.

При наявності міжвузельного водню може також відбуватися утворення U-центрів шляхом тунельної перезарядки в парах H_i⁰ - і F-центрів:



де джерелом міжвузельного водню H_i⁰ є OH⁻-іони, що дисоціюють під дією іонізуючого випромінювання:



Руйнуванню F-центрів внаслідок тунельної перезарядки (14) за участю міжвузельного водню перешкоджає утворення іонів бікарбонату:



Реакція (4.4) забезпечує “виживання” F-центрів в опромінену кристалі CsI.

4.3. Радіаційне пошкодження кристалів CsI:Tl

При опроміненні кристалів CsI:Tl замість F- і F-агрегатних центрів утворюються електронні активаторні центри забарвлення. Спектр поглинання цих

центрів (Рис 4.3) являє собою суперпозицію смуг у видимій та ближній ІЧ-області спектра, максимуми яких наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Максимуми смуг поглинання електронних активаторних центрів забарвлення в пошкоджених радіацією кристалах CsI:Tl [79].

T, K	Довжина хвилі, нм				
295	430 нм	520 нм	560 нм	840 нм	970 нм

Група смуг з максимумами 430, 520, 560, 840 і 970 нм, що наведені в Таблиці 4.1, ідентифікуються різними дослідниками, як F_A [80] або $Tl^0v_a^+$ [70] центри забарвлення. В обох інтерпретаціях структурною одиницею центра забарвлення є Tl^+ -іон і аніонна вакансія v_a^+ . Відмінність в моделях електронного активаторного центра забарвлення визначається місцем локалізації електрона, яким на 100% є іон активатора [70], і тоді це $Tl^0v_a^+$ -центр забарвлення. Згідно [80], з однаковою вірогідністю електрон знаходиться в аніонній вакансії v_a^+ і на Tl^+ -іоні, і тоді такий центр забарвлення являє собою F_A -центр.

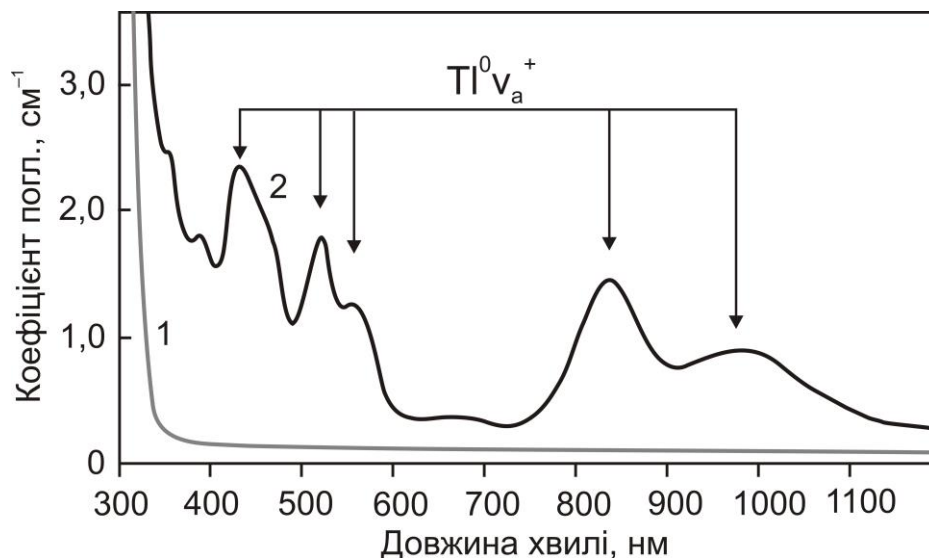


Рис. 4.3. Спектри електронного поглинання кристала CsI з домішками CO_3^{2-} - і OH^- -іонів, виміряні до і після γ -опромінення.

Число електронних $Tl^0 V_a^+$ центрів забарвлення різко зростає при наявності в кристалі CO_3^{2-} -іонів [68,70], при цьому корельовано з $Tl^0 V_a^+$ центрами при опроміненні утворюються HCO_3^- -іони (рис.4.4), що вказує на присутність в кристалічній ґратці OH^- -іонів.

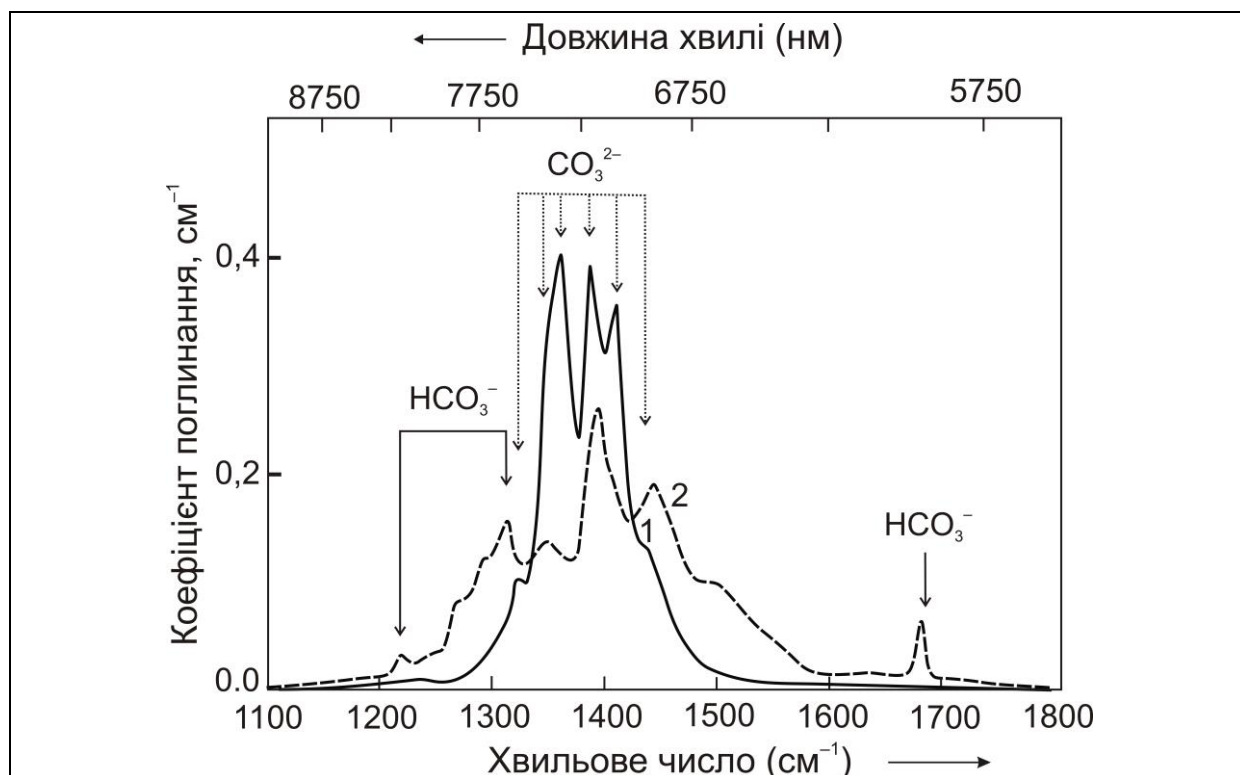
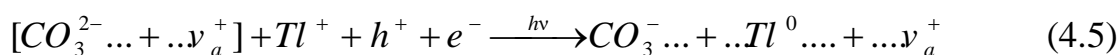


Рис. 4.4. Спектри коливального поглинання кристала CsI з домішками CO_3^{2-} - і OH^- -іонів, виміряні до (1) і після (2) γ -опромінення.

Первинними радіаційними дефектами в кристалах CsI:Tl є короткоживучі електронні Tl^0 і діркові V_k і Tl^{2+} центри забарвлення. Ці центри рекомбінують з випусканням сцинтиляцій, спектр яких являє собою суперпозицію смуг з максимумами 400, 490 і 550 нм [81]. Сцинтиляційний процес в CsI:Tl блокують радіаційно-хімічні реакції за участю іонів карбонату і гідроксиду. В кристалах CsI і CsI:Tl утворюються, відповідно, власні і активаторні електронні центри захвату, структурою одиницею яких є аніонні вакансії. Як і у випадку кристалів CsI і CsI:CO₃, при опроміненні кристала CsI:Tl з домішкою карбоната виникають рухливі аніонні вакансії, HCO_3^- - і однозарядний CO_3^- -іон. Захоплення рухливих аніонних вакансій кулонівським полем Tl^0 -центрів призводить до утворення стабільних $Tl^0 V_a^+$ -центрів забарвлення:

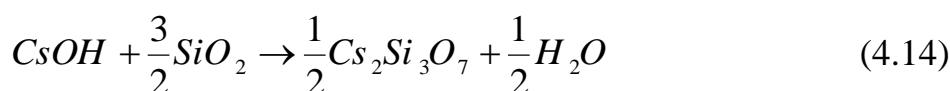
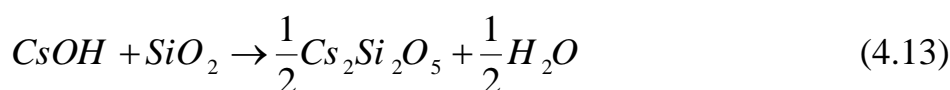
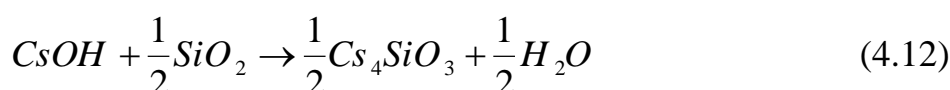
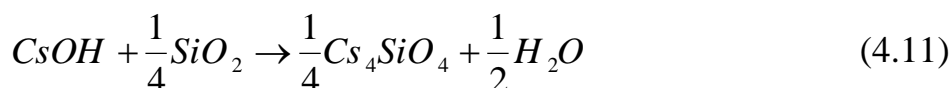
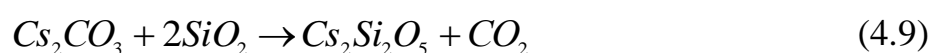
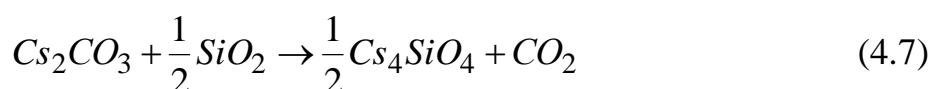
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата



Рекомбінаційними партнерами $Tl^0 v_a^+$ -центрів забарвлення є CO_3^- - і HCO_3^- -іони, що утворюються за реакціями (4.5) і (4.4).

4.4. Шляхи зменшення вмісту гідроксиду і карбонату в CsI

Відповідно до даних, наведених в таблиці 3.2 і на рисунку 4.1, можна зробити висновок, що кристали CsI вирощені за стандартною технологією забруднені OH^- -іонами. Відсутність смуг поглинання CO_3^{2-} і OH^- іонів в спектрах коливального поглинання кристалів CsI, що були вирощені в кварцових ампулах, пояснюється їх хімічною взаємодією з матеріалом ампули - оксидом кремнію [69].



Хімічна взаємодія карбонату і гідроксиду з оксидом кремнію [53], забезпечують на стадії вирощування очищення кристала CsI від цих домішок. Проведені експерименти підтверджують цей висновок, оскільки, навіть додаючи в сіль CsI домішку гідроксиду, в кварцовій ампулі не вдається виростити жодного кристала, в ІЧ-спектрі якого проявлялася б смуга OH^- іонів з максимумом області

3576 cm^{-1} . Більш того, відсутні також смуги CO_3^{2-} -іонів в спектрах поглинання кристалів CsI, вирощених в кварцовій ампулі з додаванням невеликої кількості домішки Cs_2CO_3 , яка термічно розкладається з виділенням вуглекислого газу. Як зазначалося вище, низька чутливість абсорбційного методу для визначення концентрації OH^- -іонів в ґратці CsI не дозволяє надійно контролювати їх концентрацію у всіх вирощених кристалах. Але про присутність OH^- -іонів в кристалах з домішкою CO_3^{2-} -іонів, свідчить характеристична смуга HCO_3^- -іонів з максимумом в області 1679 cm^{-1} , яка разом зі смугою F-центра проявляється в спектрах опроміненого кристала CsI [51,52]. Наявність гідроксиду в кристалах CsI, вирощених з використанням стандартного методу термічної дегідратації і, ймовірно, обумовлена забрудненням вихідної солі гідроксидом, позбутися якого можна тільки використовуючи методи хімічного очищення. Для пригнічення процесів утворення гідроксиду (продукту гідролізу) і CO_3^{2-} -(продукту піролізу і взаємодії з компонентами повітря) на стадії підготовки солі вміст гідроксиду і карбонату можна зменшити обробкою солі газоподібними йодвміщуючими сполуками, зокрема, йодистим воднем.



Вакуумна відкачка продуктів хімічних реакцій (4.15) і (4.16) - молекул води і двоокису вуглецю забезпечує очищення солі CsI від шкідливих кисневмісних домішок ще на стадії передростової обробки солі.

Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1 Законодавство з охорони праці. Загальні положення

Охорона праці в Україні є одним із найважливіших соціально економічних завдань. Вона передбачає систему правових, технічних, економічних, санітарно - гігієнічних заходів, спрямованих на забезпечення здорових і безпечних умов праці.

Праця це важлива соціально-економічна категорія, що розглядається як доцільна діяльність людини, яка спрямована на видозміну й пристосування предметів природи для задоволення потреб людини. У процесі праці людина цілеспрямовано взаємодіє виробничим середовищем, яке, в свою чергу, розглядається як соціальне явище, що включає, крім того, речові елементи технічного й природного характеру (інструменти, устаткування, будівлі й споруди, повітря, температуру в робочих приміщеннях та ін.) і спеціальні елементи, що формуються внаслідок сукупної дії виробничих сил і відносин.

Охорона праці досліджує трудовий процес з позиції забезпечення життя та здоров'я трудящих.

У процесі праці людина підлягає діям багатьох виробничих чинників, різноманітних за своїм походженням, формами прояву, характеру дії та ін. У низці випадків ця дія може бути несприятливою. Така ситуація виникає тоді, коли система «людина - виробниче середовище» незбалансована, кількісні характеристики виробничих чинників відхиляються від нормованого рівня і не відповідають нормальному функціонуванню людини у виробничому середовищі. Конституція України гарантує піклування про поліпшення умов з охорони праці, закріплює за громадянами України право на охорону здоров'я.

У новій Конституції незалежної України відмічається, що кожен має право на працю, а також має право на належні, безпечні здорові умови праці.

У статті 45 Конституції України громадянам надається право на відпочинок. Це право гарантується наданням щотижневого відпочинку, а також оплачуваної щорічної відпустки, встановленням робочого дня щодо окремих профе-

					ИУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		50

сій та виробництв, скорочення тривалості роботи в нічний час. Максимальна тривалість робочого часу, мінімальна тривалість відпочинку та оплачуваної щорічної відпустки, вихідні та святкові дні, а також інші умови здійснення цього права гарантуються законом.

Закон України «Про охорону праці затверджений 21 листопада 2002 року за № 229-IV, який містить 44 статті. У законі визначаються основні напрямки щодо реалізації конституційних прав громадян про охорону їхнього життя та здоров'я в процесі трудової діяльності [82].

Завданням законодавства про охорону навколишнього природного середовища є регулювання відносин у галузі охорони, використання і відтворення природних ресурсів, забезпечення екологічної безпеки, запобігання і ліквідації негативного впливу господарської та іншої діяльності на навколишнє природне середовище, збереження природних ресурсів, генетичного фонду живої природи, ландшафтів та інших природних комплексів, унікальних територій та природних об'єктів, пов'язаних з історико-культурною спадщиною.

Закон України «Про охорону праці» визначає основні положення по охороні праці і регулює взаємини між працівниками і адміністрацією [83].

Розглянемо питання охорони праці на прикладі хімічної лабораторії, в якій проводилися дослідження та експерименти даної дипломної роботи. Всі речовини, які використовувалися в дипломній роботі відповідають I-II класу небезпеки (наведені в таблиці 5.1).

5.2 Характеристика умов праці

Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні експериментальних досліджень наведені в таблиці 5.1.

Технологічні процеси виробництва і дослідження в хімічних лабораторіях часто виявляються вибухо- і пожежонебезпечними, протікають під високими температурами і тиском, речовини і супутні продукти, потрапляючи в робочу зону, можуть бути шкідливими і високотоксичними.

Небезпечні речовини які використовуються.

№ з/п	Назва	CAS	Переважаючий агрегатний стан у умовах виробництва	Клас небезпечності ГОСТ в 12.1.00	Величина ГДК, мг/м ³	Особливості біологічної дії на організм
1	Цезію гідроксид	101196-73-0	аерозоль	2	0,3	-
2	Карбонат цезію	534-17-8	порошок	2	-	-
3	Цезій йод	7789-17-5	твердий	2	-	-
4	Цезію йодид, активований талієм до 0,5%	7789-17-5	аерозоль	2	0,5	-
5	Натрію гідроксид	1310-73-2	аерозоль	2	0,5	Має подразнюючу дію. Необхідний захист шкіри та очей.
6	Талію йодид	7790-30-9	аерозоль	1	0,0004	-

Тому необхідно виконати аналіз небезпечних і шкідливих виробничих факторів при реалізації технологічного процесу або при проведенні експериментальних досліджень, визначити і обґрунтувати заходи і прилади для захисту персоналу, що забезпечують безпечні і нешкідливі умови і високу продуктивність праці (табл. 5.2). Характеристика пожежо-вибухо-небезпечних властивостей речовин не наведена тому, що горючі речовини та матеріали не застосовуються. Згідно до НАПБ Б.03.002-2007 [89], приміщення лабораторії з вибухо-пожежної та пожежної небезпеці відноситься до категорії В.

Перелік шкідливих і небезпечних виробничих факторів та їх джерела

Небезпечний (шкідливий) виробничий чинник ГОСТ 12.0.003-74*[61]	Нормативно-технічний документ, що регламентує вимоги безпеки	Джерело виникнення
Висока електрична напруга (220, 380 В)	ПУЕ-87 [84] ГОСТ 12.1.030-81* [85]	Щит управління, електропіч, сушильна шафа
Запиленість	ГОСТ 12.1.005-88 [86] ГОСТ 12.1.007-76* [86]	Завантаження електропечі
Шум	ГОСТ 12.1.003-83* [87] ДСН 3.3.6.037-99 [87]	Електродвигун вакууму, вентиляція
Вібрація	ДСТУ 12.1.012:2008 [87] ДСН 3.3.6.039-99 [88]	Електродвигун вакууму, вентиляція
Несприятливий мікроклімат (підвищена температура поверхні обладнання та матеріалів)	ГОСТ 12.1.005-88 [88] ДСН 3.3.6.042-99 [88]	Сушильна шафа, електропіч
Статична електрика	НПАОП 00.0-1.29-97 [89] ГОСТ 12.1.018-93 [89]	Електропіч, електродвигун вакууму, підготовлення мас

Ступінь вогнестійкості лабораторії, згідно до ДБН В.1.1.-7-02 [86] – III. Клас зон, згідно НПАОП 40.1-1.32-01 [88], – П-II, П-IIa. Згідно ПУЕ-87 [89], приміщення лабораторії за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відноситься до приміщень з підвищеною небезпекою, так як є можливість одночасного доторкання до металоконструкцій, що мають з'єднання з землею, з

технологічним апаратом і т. д., з одного боку, та до неметалічного корпусу електрообладнання, з другого боку. Термічне відділення відноситься до особливо небезпечних, так як крім вище сказаного фактору температура повітря в приміщенні підвищена. Площа і об'єм дорівнює відповідно 5 м^2 і $17,5 \text{ м}^3$ на чоловіка, що відповідає санітарним нормам : $S > 4,5 \text{ м}^2$, $V=15 \text{ м}^3/\text{чол.}$, згідно ДНА-ОП 0.03-3.01-71 [90].

5.3 Норми радіаційної безпеки

Основними документами, якими регламентується радіаційна безпека в Україні, є: Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97) [91] та основні санітарні правила України (ОСПУ) [92].

У НРБУ-97 виділяють три категорії осіб щодо ризику іонізуючого опромінення:

- категорія А - персонал, який безпосередньо працює з радіоактивними речовинами;
- категорія Б - персонал, що безпосередньо працює з радіоактивними речовинами, але за умови розміщення їх на робочих місцях або місцях проживання може потрапити під дію опромінення;
- категорія В - все населення країни.

Для осіб категорій А і Б НРБУ-97 встановлюють ліміти ефективної й еквівалентної доз за календарний рік. Обмеження опромінення категорії В (населення) здійснюється введенням лімітів річної ефективної та еквівалентної доз для критичних груп осіб категорії Б. Остання означає, що значення річної дози опромінення осіб, що входять до критичної групи, не повинно перевищувати ліміту дози, встановленого для категорії В (табл. 5.3).

Питання захисту людини від впливу радіаційних випромінювань постали одночасно з їх відкриттям. Це пояснюється, по-перше, тим, що радіаційне випромінювання швидко почало застосовуватися в науці та на практиці, і, по-друге, комплексом виявлених їхніх негативних впливів на організм людини. У нашій країні захист працюючих від впливу радіаційного випромінювання за-

безпечується системою загальнодержавних заходів. Вони складаються з комплексу організаційних і технічних заходів. Ці заходи залежать від конкретних умов роботи з джерелами іонізуючого випромінювання та від типу джерела випромінювання.

Таблиця 5.3

Ліміти доз сумарного внутрішнього і зовнішнього опромінення.

Ліміти доз, мЗв·рік ⁻¹	Категорія опромінюваних осіб		
	А	Б	В
ЛД _Е (ліміт ефективної дози)	20	2	1
Ліміти еквівалентної дози:			
ЛД (Для кришталика ока)	150	15	15
ЛД (Для шкіри)	500	50	50
ЛД (для кистей і стіп)	500	50	-

Для захисту від зовнішнього опромінювання, яке має місце при роботі із закритими джерелами випромінювання, основні зусилля необхідно направити на попередження переопромінення персоналу шляхом:

- збільшення відстані між джерелом випромінювання і людиною (захист відстанню);
- скорочення тривалості роботи в зоні випромінювання (захист часом);
- екранування джерела випромінювання (захист екранами).

Результати усіх видів радіаційного контролю повинні реєструватися і зберігатися протягом 30-ти років. При індивідуальному контролі ведуть облік річної дози опромінення, а також сумарної дози за весь період професійної діяльності людини[91].

5.4 Метеорологічні умови

Робота в лабораторії не вимагає фізичних навантажень, але вимагає значний час працювати стоячи, крім того потребує максимальної концентрації уваги, і, отже, тримає її в постійній напрузі. Тому ця робота, відповідно до ГН

3.3.5-8-6.6.1 2002 р. віднесена до легкої категорії 1б – легка фізична [93]. Енерговитрати складають від 140 до 174 Вт.

Оптимальні норми температури параметрів метеорологічних умов відповідно до категорії робіт і залежно від періоду року приведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Оптимальні значення параметрів метеорологічних умов

Категорія робіт по важкості	Період року	Температура, °С	Відносна вологість %	Швидкість руху повітря в приміщенні, м\с
1б	Холодний	21 – 23	40 – 60	0,1
1б	Теплий	22 – 24	40 – 60	0,2

Приміщення обладнане системами централізованого опалення (загальне парове), кондиціонування повітря та штучною припливно-витяжною вентиляцією відповідно до ДБН В.2.5-67:2013 [94]. Нормовані параметри мікроклімату, іонного складу повітря, вмісту шкідливих речовин мають відповідати вимогам ГН 3.3.5-8-6.6.1 2002 [93].

Стан освітлення виробничих, службових і допоміжних приміщень приведено в табл. 5.5. та регламентується ДБН В.2.5-28-2006 [95].

Нормативні показники освітлення

Найменування робіт	Площа підлоги, кв.м.	Розряд зорової роботи	Освітлення				Джерело світла і типи світильників
			Природне освітлення		Штучне освітлення		
			Вид освітлення	e_n , %	Вид освітлення	E_{min} , лк	
Середньої точності	48	IV	Бокове, одностороннє	1,5	Загальне або комбіноване	150 300	Люмінесцентна лампа ЛД 40 - 4, світильник ЛСП 01 2*40

Так як приміщення лабораторії знаходиться у IV поясі світлового клімату, то

$$e_{IV} = e_n \cdot m \cdot N, \quad (5.1)$$

де m – коефіцієнт світового клімату. Дорівнює 0,9 (вікна на рівні);

N – номер групи забезпеченості природним світлом (табл. 3. 4 [16])

$$e_2 = 1,5 \cdot 0,9 = 1,35 \% \quad (5.2)$$

У лабораторії встановлене технологічне обладнання, що не викликає при експлуатації механічних коливань і принцип роботи якого заснований на ненаголошених процесах. Шумовий фон і вібрації відповідають санітарно-гігієнічним вимогам ДСТУ 12.1.012:2008 [96], ДСН 3.3.6.037-99 [97], ДСН 3.3.6.039-99 [98].

5.5 Електробезпека

Лабораторна кімната, а також інше устаткування по ступеню небезпеки ураження електричним струмом відноситься до класу із підвищеною небезпе-

кою. У хімічній лабораторії є наступні електричні прилади: електропечі, вакуумний насос, сушильні шафи та витяжні шафи. Рід струму, який застосовується лабораторії - перемінний. Напруга в мережі 220 В, режим нейтралі живлячої мережі - трифазна чотирьох провідна мережа із заземленою нейтраллю [99].

Схемно-конструктивні заходи гарантують безпеку дотику людини до металевих не струмопровідних частин електричного обладнання при пробі ізоляції, виникненні електричного потенціалу на них через застосування захисного заземлення і занулення.

Експлуатаційними заходами електробезпеки є дотримання правил безпеки при роботі з високою напругою і наступних заходів безпеки:

- не підключати і не відключати розмикачі кабелів при включеній напрузі мережі;
- технічне устаткування і ремонтні роботи проводити тільки при вимкненому живленні мережі.

Працівник, що поступає на роботу, обов'язково проходить ввідний і первинний інструктаж з охорони праці в цілях профілактики нещасних випадків.

5.6 Пожежна безпека

Причинами пожеж та вибухів на підприємстві є порушення правил і норм пожежної безпеки, невиконання Закону “ Про пожежну безпеку ”. Небезпечними факторами пожежі і вибуху, які можуть призвести до травми, отруєння, загибелі або матеріальних збитків є відкритий вогонь, іскри, підвищена температура, токсичні продукти горіння, дим, низький вміст кисню, обвалення будинків і споруд. За стан пожежної безпеки на підприємстві відповідають її керівники.

По категорії вибухо- та пожежонебезпеки згідно з дане приміщення відноситься до категорії В - пожежонебезпечне із-за твердих матеріалів, що згорають [100]. Виходячи з категорії пожежонебезпеки і поверховості будівлі, ступінь вогнестійкості будівлі II згідно [101].

					Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата	58

Із можливих елементів системи пожежного захисту обов'язковими є первинні засоби пожежогасіння. Перелік обов'язкових засобів пожежогасіння на- дано в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Перелік первинних засобів пожежогасіння

Приміщення	Площа, м ²	Первинні засоби пожежогасіння (тип)	Кількість, шт.
Лабораторна Кімната	48	Повітряно-пінні ВВП-5	2

Організаційними заходами пожежної профілактики є навчання виробничого персоналу протипожежним правилам, видання необхідних інструкцій. Обов'язковою є наявність плану евакуації.

5.7 Режим особистої безпеки

Кошти індивідуального захисту видаються відповідно до норм згідно ГОСТ 12.4.011-89 [102]. Для працівників лабораторії необхідні заходи індивідуального захисту: спецодяг (халат), разові рукавички, респіратор типу ШБ-1 "Пелюстка", взуття, захисні окуляри.

При надходженні на роботу згідно НПАОП 0.00-412-2005 [103] проводиться ввідний інструктаж у відділі охорони праці університету, інженером з охорони праці. У лабораторії первинний інструктаж проводиться керівником робіт, повторний раз в півроку. Інструктаж проводиться з метою підвищення знань норм правил з охорони праці. Позаплановий інструктаж проводиться в тому випадку, якщо в лабораторії стався нещасний випадок або встановлюється я нове обладнання або використовуються нові способи отримання виробів або нові сировинні матеріали.

ВИСНОВКИ

1. Основною причиною радіаційного пошкодження сцинтиляторів CsI, CsI:CO₃ і CsI:Tl є наявність в них неконтрольованої домішки гідроксиду.

2. Забруднення гідроксидом здійснюється через процес гідролізу на стадії синтезу і передростової обробки солі CsI.

3. Іони карбоната стимулюють процеси радіаційного забарвлення кристалів CsI, CsI:CO₃ і CsI:Tl тільки при наявності в них іонів гідроксиду.

4. Запропоновано механізм утворення власних і активаторних електронних центрів забарвлення, стабільність яких забезпечують іони бікарбонату, що утворюються в процесі радіаційно-хімічного забарвлення кристалів.

5. Для отримання радіаційно-стійких сцинтиляційних кристалів рекомендовано 1) проведення додаткової високотемпературної обробки солі CsI йодистим воднем з наступною відкачкою газоподібних продуктів його хімічної реакції з кисневмісними домішками; 2) використання твердотільної добавки кварцу в солі CsI, з розплаву якої кристал вирощується витягуванням на затравку; 3) вирощування кристалів безпосередньо в ампулах, виготовлених з кварцу.

6. В розділі охорони праці опрацьовано норми, правила з техніки безпеки і виробничої санітарії, які встановлюються і гарантуються державою для забезпечення охорони праці.

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		60

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Birks I.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting / I.B. Birks. – London: Pergamon Press, 1967. - 662 p.
2. Ляпидевский В. К. Сцинтилляционный метод детектирования излучений, Москва.: Изд. МИФИ, 1981,- 88с.
3. Gektin. Scintillation and luminescent materials. History. Application and Technological challenges. <http://www.success.kharkov.ua>
4. Панова А.Н. Неорганические сцинтилляторы // Изв. АН СССР сер. физ.- 1985. - Т.49, № 10. - С.1994-1998.
5. М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков: АКТА, 2000, 408с.
6. А.В. Гектин. Сцинтилляционные материалы – настоящее и будущее / сб. Физика сцинтилляторов. Минералы, методы. аппаратура. – Харьков, ИСМА, 2015, 7-26
7. R. Hofstadter, The Detection of Gamma-Rays with Thallium Activated Sodium Iodide Crystals. Crystals for Gamma-Ray Detection. Phys. Rev., 76, (1949) 796-810.
8. R. Hofstadter, Properties of scintillation materials. Nucleonics, 6, No. 5, (1950) 70.
9. Melcher C L and Schweitzer J S 1992 Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator J. IEEE Trans. Nucl. Sci. 39.4 502-505
10. Avdeichikov V V et al 1994 Light output and energy resolution of CsI, YAG, GSO, BGO and LSO scintillators for light ions. J. Nucl. Instr. Meth. Phys. 349.1 216-224
11. E. Auffray. Overview of the 63000 PWO Barrel Crystals for CMS_ECAL Production, IEEE Trans. Nucl. Sci, 55 Issue 3 920080 1314-1320.
12. A. Gektin, N. Shiran, A. Vasil'ev, A. Belsky. Development of high efficient scintillators generation. Theory and practice of scintillator production, in Funct. Matter. For scint technique and biomedicine, Kharkov: ISMA, 2012, p.52-71.

13. O. Sakthong, W. Chewpraditkul, Ch. Wanarak et al. Luminescence and scintillation characteristics of GAGG:Ce scintillators, *Optical Materials* 36 (2013) 568-571.
14. A. Yoshikawa, Y. Fujimoto, A. Yamaji et al. Crystal growth and characterization of Ce:Gd₃(GaAl)₅O₁₂ single crystal using floating zone method in different O₂ partial pressure, *Optical Materials* 35(2013) 1882-1886.
15. Алукер Э.Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов. / Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А.— Рига: Зинанте, 1979.— 251 с.
16. A. Lempicki, A.J. Wojtowich, E. Berman. Fundamental limits of scintillator performance. *NIMA* 333 (1993) 304-311.
17. S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K. Klintenberg, The quest for the ideal inorganic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 505 (2003) 111–11
18. А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы. - Москва.: Университетская книга, 2010. –238 с.
19. Vasil'ev, A.N. Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering and track effects and complicated electronic structure / A.N. Vasil'ev // *Proc. of the 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications.* — 1995. — P. 43.
20. D.I. Robbins On predicting the maximum efficiency of phosphor system excited by ionizing radiation. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2694-2702.
21. Rodnyi, P.A. Energy Loss in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi [et al.] // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1995. – Vol. 187. – P. 15.
22. M.J. Weber Scintillation: mechanisms and new crystals *NIMA* 527 (2004) 9–14
23. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Киттель Ч. – Москва: из-во Наука, 1978. - 791с.

24. Милославский В.К. Спектроскопия твердого тела. / Милославский В.К., Агеев Л.А. – Харьков: Изд-во ХНУ им В.Н. Каразіна, 2013 – 273с.
25. Leung C.H. Off-centre equilibrium configuration of the self-trapped exciton in alkali chlorides / C.H. Leung, G. Brunet, K.S. Song // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1985. – V. 18. – P. 4459-4470.
26. Brunet G. Off-center configuration of self-trapped exciton in potassium halides / G. Brunet, C.H. Leung, K.S. Song // Solid State Commun. – 1985. – V. 53. – P. 607-609.
27. Song K.S. A theoretical basis for the Rabin-Klick criterion in terms of off-centre self-trapped-exciton relaxation / K.S. Song, C.H. Leung, R.T. Williams // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – V. 1. – P. 683-687.
28. Williams R.T. / New features of self-trapped exciton luminescence in rubidium iodide / R.T. Williams, H. Liu, G.P. Williams, K.J. Platt. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66. – P. 2140-2143.
29. Itoh N. Anticorrelation between yields of recombination luminescence and recombination-induced defect formation in alkali-metal halides / N. Itoh, T. Eshita, R.T. Williams // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1986. – V. 34. – P. 4230-4234.
30. Лисицина Л.А. Сравнительный анализ спектральных характеристик триплетных автолокализованных экситонов и F₂-центров в щелочно-галогидных кристаллах / Л.А. Лисицина, В.И. Корепанов, В.М. Лисицин // ФТТ. – 2002. – Т. 44, вып. 12. – С. 2135-2138.
31. Лущик Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик – Москва: из-во Наука, 1989, 263 с.
32. Парфианович И.А. Электронные центры окраски в ионных кристаллах / И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное из-во, 1977. – 208 с.
33. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники / В.С. Вавилов – Москва: из-во Физмат, 1963. – 264 с.

34. Динс Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. / Дж. Динс, Дж. Винйард. – Москва.: из-во ИЛ, 1960. –244 с.
35. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах / М. Томпсон. – Москва: из-во Мир, 1971. –368 с.
36. Seitz, F. Displacement of Atoms during irradiation / F. Seitz, J. S. Koehler // Solid State Physics. – 1956. – V. 2. – P. 307-442.
37. Torrens I.C. Dynamics of Radiation Damage in Face-Centered-Cubic Alkali Halides / I.C. Torrens, L.T. Chadderton // Phys. Rev. –1967. – V. 159. – P. 671-682.
38. Röntgen W. C. Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluss einer Bestrahlung darauf / W. C. Röntgen, A. F. Ioffe // Ann. Phys. – 1921. – V. 64. –P. 1-195.
39. Varley J. H. O. A new interpretation of irradiation-induced phenomena in alkali halides / J. H. O. Varley // J. Nucl. Energy. –1954. – V. 1. – P. 130-143.
40. Саар А.М. –Э. Создание центров окраски в кристаллах КСl ультрамягкими рентгеновскими лучами / А.М. –Э. Саар, М.А. Эланго // ФТТ. – 1970. – Т. 12, Вып. 10. – С. 2993-2996.
41. Seitz, F. Generation of F Centers at Low Temperature / F. Seitz // Physical Review. –1953. – V. 89, No. 6. –P. 1299-1299.
42. Peisl H. Schottky and Frenkel Disorder in KCl with Color Centers / H. Peisl, R. Balzer, and W. Waidelich // Physical Review Letters. – 1966. – V. 17, No 22. – P. 1129-1131
43. Toriumi K. Behaviour of defects introduced by a nanosecond intense electron pulse at high temperatures in alkali halides / Toriumi K., Itoh N.// Phys. Status Solidi b. – 1981. – V. 107, No 2. – P. 375-386.
44. Toyozawa Y. Self-trapping and defect reactions // Semiconductors a. Insulators, – 1983. – V. 5, No 3/4. – P. 175-200.
45. Känzig W. Electron Spin Resonance of H Centers / Werner Känzig and Truman O. Woodruff // Phys. Rev. – 1958. – V. 109. – P. 220-221.

46. Pooley D. The inhibition of F-centre production in alkali halides caused by electron-trapping impurities / D. Pooley // Proceedings of the Physical Society. – 1966. – V. 89, No 3. – P. 723-733.
47. Витол И. К. Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов / И. К. Витол, Ч. Б. Лущик, М.А. Эланго // ФТТ. – 1968. – Т.10. – С. 2753-2759.
48. Still P.B. F-center production in mixed alkali halide crystals as evidence for the importance of a replacement collision sequence in F-centre production / P.B. Still, D. Pooley // Phys. Stat. Sol. – 1969. – V.32. – P. K147-K149.
49. Itoh N. The initiated production of defects in alkali halides: F and H centre production by non-radiative decay of self-trapped excitons / N. Itoh, A. Stoneham, A. H. Harker // J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, V. 10. – P. 4197-4209.
50. Itoh N. Anticorrelation between yields of recombination luminescence and recombination-induced defect formation in alkali-metal halides / N. Itoh, T. Eshita, R.T. Williams // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1986. – V. 34. – P. 4230-4234
51. Itoh N. Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides / N. Itoh // Advances in Physics. – 1982. – V. 31. – P. 491-551
52. Гафиатулина Е. С. Создание экситонов и дефектов в кристалле CsI при импульсном электронном облучении / Е. С. Гафиатулина, С. А. Чернов, В. Ю. Яковлев // ФТТ. – 1998. – Т. 40, №4. – С. 640-644.
53. Etzel H.W. Optical properties of alkali halides containing hydroxyl ions / H.W. Etzel, D.A. Patterson // Phys. Rev. – 1958. – V. 112, N 4. – P. 1112-1118.
54. Kerkhoff F. Electronenspin-Resonanz und Photochemie des U_2 Zentrums Alkali-halogenid-Kristallen / F. Kerkhoff, W. Martienssen, W. Zander // Z. Phys. – 1963. – Bd.173, N 2. – S.184-202.
55. Morato S.P. Hydrogen defects from UV photodissociation of OH^- centres in alkali halides / S.P. Morato, F. Luty // Phys. Rev. (B). – 1980. – V. 22. – P. 4980-4991.

56. Morato S.P. Photochemistry and reaction of OH^- defects and F-centers in alkali halides / S.P. Morato, F. Luty // J. Phys. Chem Solids. – 1980. – V. 41, N 11. – P. 1181-1186.
57. Егранов А.В. Спектроскопия кислородных и водородных центров в щелочно-галогидных кристаллах / Егранов А.В., Раджабов Е.А.. – Новосибирск: из-во Наука, 1992. – 164 с
58. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. пер. с англ. / Накомото К. – Москва: з-во Мир, 1966. – 411 с.
59. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. пер. с англ. / Г. Герцберг. – Москва: из-во Мир, 1974. – 208 с.
60. Gomes L. Hydrogen transport process in OH^- doped KCl and KBr / L. Gomes, S.P. Morato // Solid State Commun. – 1982. – V. 41, N 9. – P. 653-655.
61. Gomes L. H_2O^- -defects in alkali halides / L. Gomes, S.P. Morato // Rad. Effect. – 1983. – V. 73, N 1-4. – P. 139-146.
62. Gomes L. Kinetics of U_2 to H_2O^- -defects conversion in OH^- doped KCl and KBr / L. Gomes, S.P. Morato // J. Phys. – 1980. – V. 41, Suppl.7. – P.155-158.
63. Kurtz G. OH^- dissociation and U_2 decomposition in hydroxide-doped KCl and KBr crystals / G. Kurtz // Phys. Status Solidi. – 1969. – V. 31, N 1. – P. 93-106.
64. Robert R. Local modes of $\text{H}^- \text{H}^-$, $\text{D}^- \text{D}^-$, and $\text{H}^- \text{D}^-$ pairs in KBr, KI, NaCl, RCl / R. Robert, M. Souza // Phys. Rev. (B). – 1974. – V. 9, N 12. – P. 5257-5263.
65. Shiran N.V. Electron color centers in pure and doped CsI crystals / N.V. Shiran // Functional Materials – 1997. – V. 4, N 1. – P. 41-43.
66. Garapyn I. Radiation-induced processes and defects in purified CsI crystals / I. Garapyn, B. Pavlyk, B. Tsybulyak // Functional Materials. – 2007. – T. 14, № 3. – С. 309-312.
67. Trefilova L.N. Role of sodium in radiation defect formation in CsI crystals / Trefilova L.N., Kudin A.M., Kovaleva L.V. [et al.] // Rad. Measur. – 2001. – V. 33. – P. 687-692.

					НУЦЗУ.2.16-12.СХ та ХТ.РПЗ.03	Лист
Изм.	Лист	Подп.	№ докум.	Дата		66

68. Trefilova L. Photo- and Radiation-Stimulated Processes in CsI(Tl) Crystals / L. Trefilova, B. Grinyov, V. Alekseev, A. Mitichkin, V.Yu. Yakovlev, A. Meleshko // IEEE Transactions on nuclear science. – 2008. – V. 55, No. 3. – P. 1263-1269.
69. Рост кристаллов / В.И. Горилецкий, Б.В. Гринев, Б.Г. Заславский [и др.] – Харьков: Акта, 2002. – 535 с.
70. V. Yakovlev. Peculiarities of intrinsic luminescence excited by pulse electron beam in CsI and CsI:CO₃ / V.Yakovlev L.Trefilova A.Lebedynskiy A.Karnaikhova V.Alekseev // Journal of Luminescence –2017. –V. 190. –P. 267-271.
71. Stockbarger D.C. The production of large size single crystals of lithium fluoride / D.C. Stockbarger // Review Science Instruments. – 1936. – V.7, №.3. – P. 133 – 137.
72. Kyropoulos S. Ein Verfahren zur Herstellung grosser Kristalle / S. Kyropoulos // Anorg. Z. Chem. – 1926. – 154. – P. 308 – 311 [in German].
73. Sofronov D.S. Decomposition of organic impurities in sodium iodide / D.S. Sofronov [et al.] // Functional Materials. – 2005. – V.12. N 4. – P 633-638.
74. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 407 с.
75. Цезия иодид // Химическая энциклопедия в 5-ти томах. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – Т.5 – С. 657-758.
76. Подорожный А.М., Сафонов В.В. Изучение гигроскопичности бромидов и иодидов цезия и ртути / Моск. ин-т. тонк. хим. технол. – М., 1985. – 14 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭхим 06.13.85, №208хп-85Деп. – Реф.. в: Реферативный журнал химии. – 1985., Т2. – №12 В2.
77. V. Yakovlev, L.Trefilova, A.Lebedinsky, Z.Daulet, I.Dubtsov. Time-resolved spectroscopy of CsI(CO₃) scintillator, J. Lumin. 173 (2016) 34–37
78. L.N. Trefilova, A.M. Kudin, L.V. Kovaleva, T.A. Charkina, A.I. Mitichkin, L.E. Belenko Role of sodium in radiation defect formation in CsI crystals. Radiation Measurements 33 (2001) 687–692.
79. Л.Н. Трефилова, В.Ю. Яковлев, В.Д. Алексеев, А.М. Лебединский,

А.Л. Шпилинская, А.Н. Карнаухова, Е.В. Тарахно. Радиационные дефекты в кристаллах CsI:Tl и их влияние на сцинтиляционный процесс. Сб. Проблемы надзвичайних ситуацій, 2019. № 2(30) 187-211.

80. W. Gellermann, Color center lasers. J. Phys. Chem. Solids Vol. 52, No. I. pp. 249-297. 1991
81. Nagirnyi V., Stolovich A. Peculiarities of the triplet relaxed excited-state structure and luminescence of a CsI(Tl) crystal. J. Phys. Cond. Matter. 7, 3637-3653.
82. М.С. Одарченко Основи охорони праці / М.С. Одарченко, А.М. Одарченко, В.І. Степанов, Я.М. Черненко. – Харків: из-во Стиль-Издат, 2017. – 6-17 с.
83. Закон України №1264-ХІІ «Про охорону навколишнього середовища». — Київ: Постановою Верховної Ради №188/98-ВР, 1998. — 8 с.
84. Правила устройства электроустановок. – М.: Энергоатомиздат. :ПУЭ-87., 1987. – 648 с.
85. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. :ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. – Введен 01.01.89.
86. Санітарні норми мікроклімату виробничого приміщення. : ДСН 3.3.6.042-99. – К. 2000.
87. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною і пожежною небезпекою. :НАПБ Б.03.002-2007. – Діє з 01.01.2008.
88. Пожежна безпека об'єктів будівництва :ДБН В.1.1.-7-2002.. – Діє з 01.01.2003.
89. Природне та штучне освітлення. :ДБН В.2.5-28-2006. – К: М.нбуд, 2006.
90. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною і пожежною небезпекою. :НАПБ Б.03.002-2007. – Діє з 01.01.2008
91. ДНАОП 0.03-3.24-97 2000 р. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)
92. ДСП 6.177-2005-09-02 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности Украины (ОСПУ-2005)

93. МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ. ГН 3.3.5-8.6.6.1-2002. Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу [Електронний ресурс] / МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ // м. Київ. – 2002. – Режим доступу до ресурсу: https://dnaop.com/html/1709/doc-ГН_3.3.5-8.6.6.1-2002.
94. ДБН В.2.5-67:2013. Опалення, вентиляція та кондиціонування. -К.:Мінрегіон України, 2013.-147 с.
95. ДБН В.2.5-28-2006 Природне і штучне освітлення. – К. : Мінбуд України, 2008. – 76 с.
96. Справочник по технике безопасности. /Сост. П.А. Долин./ – М.: Энергоатомиздат., 1984. – 824 с
97. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку. ДСН 3.3.6.037-99. - К. 1999
98. Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації :ДСН 3.3.6.039-99.. - К. 1999.
99. ПУЕ – 2009. Правила улаштування електроустановок. – К. : Форт, 2009. – 770 с.
100. ПУЕ – 2011. Правила улаштування електроустановок. – К. : Форт, 2011. – 736 с.
101. ДБН В.1.1.7-2002. Захист від пожежі. Пожежна безпека об'єктів будівництва. [Електронний ресурс] // Держбуд України. – 2003. – Режим доступу до ресурсу: https://dnaop.com/html/3608/doc-ДБН_В.1.1.7-2002.
102. ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования. Классификация. :ГОСТ 12.4.011-89. – Введ. 01.01.90.
103. Правила пожежної безпеки в Україні. :НАПБ А. 01.001 – 2004. – Діє з 01.01.2005.