

ПРИРОДА ВЫДЕЛЕНИЙ НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ КРИСТАЛЛОВ NaI:Tl

К.А. Кудин¹, В.И. Глушко², В.В. Шляхтуров¹, А.Ю. Волошко¹, А.М. Кудин¹

¹НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины (Харьков)

Украина

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина

Поступила в редакцию 07.10.2011

Методами оптической и электронной микроскопии изучена природа центров рассеяния света в кристаллах NaI:Tl. Показано, что преимущественным типом дефектов в областях захвата являются выделения новой фазы в виде полых стержней, которые ориентированы вдоль оси роста. Стержни суть газовые каналы диаметром около 50 нм, внутренняя поверхность которых покрыта поликристаллическим налетом. На основании того, что растворимость второй фазы в воде много меньше основного вещества, высказано предположение о том, что выделения связаны с карбонатами натрия и таллия. Сделан вывод о гетерогенном механизме образования таких дефектов. Это предположение согласуется с данными ИК спектроскопии о том, что локальное окружение ионов карбоната в областях захвата полностью не соответствует их окружению в регулярной решетке.

Ключевые слова: ростовые дефекты, выделения второй фазы, гетерогенный распад твердого раствора.

Методами оптичної та електронної мікроскопії вивчено природу центрів розсіювання світла у кристалах NaI:Tl. Показано, що домінуючим типом дефектів у смугах захоплення є виділення нової фази у вигляді порожнистих стрижнів, які орієнтовані уздовж вісі росту. Стрижні являють собою газові канали діаметром близько 50 нм, внутрішня поверхня яких покрита полікристалічним нальотом. На основі того, що розчинність другої фази у воді є значно меншою порівняно з матричним кристалом зроблено припущення, що виділення пов'язані з карбонатами натрію і талію. Зроблено висновок про гетерогенний механізм утворення таких дефектів. Це припущення згоджується з даними ІЧ спектроскопії про те, що локальне оточення іонів карбонату в смугах захоплення не співпадає з їх оточенням у регулярній ґратці.

Ключові слова: ростові дефекти, виділення другої фази, гетерогенний розпад твердого розчину.

Origin of light scattering centers in NaI:Tl crystal has been studied by optical and electron microscopy technique. It has been shown that main type of defects in striation bands are new phase inclusions in form of hollow bars. Bars are gaseous channels with average diameter of 50 nm the internal surface of which covered by polycrystalline film. On a base of the fact that solubility of new phase is less than matrix significantly, it has been supposed that new phase originated from carbonates of sodium and thallium. It has been concluded that formation process of such defects is heterogeneous. This supposition is in good agreement with the data of infrared spectroscopy that local environment of carbonate ions in striation bands differ cardinally compared with those of regular matrix.

Keywords: growth defects, inclusion of new phase, heterogeneous decay of solid solution.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы NaI:Tl широко применяются в науке и технике в качестве эффективных сцинтилляторов. Одним из важных применений этих кристаллов является ядерная медицина (детекторы для диагностических гамма-камер), где требуются пластины большой площади [1]. Для этого назначения выращивают слитки диаметром 500 мм и более автомати-

зированным методом Киропулоса с подпиткой [2]. Актуальным вопросом роста крупногабаритных кристаллов является проблема светорассеяния, центры которого сосредоточены в полосах захвата.

Существуют две противоположные точки зрения на природу центров рассеяния света (ЦРС) и причины их появления. Первое объяснение дал Л.М. Шамовский [3], который на

основании данных оптической и электронной микроскопии для кристаллов, выращенных в вакууме, пришел к выводу, что ЦРС суть газовые пузырьки размером 100 – 500 нм, захваченные фронтом кристаллизации. Газы, такие как O_2 и N_2 , выделяются из исходной соли при плавлении вследствие разложения кислородсодержащих примесей [3]. А.Н. Панова и Р.Х. Мустафина [4], которые изучали влияние кислородсодержащих примесей на оптические свойства кристаллов, и пришли к выводу, что мутная часть кристалла отличается от прозрачной увеличенным содержанием карбоната натрия. По этой причине, а также на основании изменений спектра колебательного поглощения CO_3^{2-} -ионов в областях захвата, они приписали ЦРС выделениям фазы Na_2CO_3 .

Вторая модель ЦРС предполагает гомогенный распад твердого раствора примеси в решетке кристалла. Две взаимоисключающие точки зрения можно примирить, если предположить, что распад имеет гетерогенный характер и происходит на внутренней поверхности пор. Цель настоящей работы как раз и состояла в проверке высказанного предположения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для выращивания кристаллов мы использовали модифицированный метод Киропулоса с подпиткой расплавленным сырьем, описанный в [5]. Выращивались кристаллы NaI:Tl диаметром 250 и высотой 350 мм в атмосфере аргона. Для преднамеренного получения ЦРС в растущем кристалле проводилась кратковременная откачка объема печи. В этом случае наблюдалась обширная область захвата, кристаллы содержали большое количество ЦРС, а при значительном скачке давления и газовые пузырьки, видимые невооруженным глазом. Достоинством такого рода экспериментов является то, что они позволяет довольно просто моделировать области захвата. Ниже мы покажем, что в областях захвата разной природы (спонтанной или созданной преднамеренно) выявляются дефекты преимущественно одного сорта.

Форма газовых включений в кристаллах изучалась при помощи оптического микро-

скопа МБС в сухой комнате. Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем микроскопе ЭМ-250 при помощи техники угольных реплик. Образцы размером $5 \times 5 \times 15$ мм выкалывались вдоль оси роста из разных частей кристалла. Поперечный скол образцов производился в вакууме. Напыление реплик осуществлялось на установке ВУП-5. Оттенивание реплик производили золотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение преднамеренно созданной полосы захвата под микроскопом позволило обнаружить в них многочисленные включения в виде пузырей. Фотография участка кристалла с такими дефектами приведена на рис. 1а. Видно, что в первоначально бездефектном кристалле (верхняя, более темная часть фотографии), начиная с определенного момента, появились пузырьки, причем в очень большом количестве. На фотографии только некоторые из них находятся в поле резкости, остальные выглядят как размытые полосы. Стрелкой на фотографии указано направление оси роста. Подавляющее большинство газовых включений расположено закономерно: в верхней части расположена ограниченная пора, книзу направлено довольно длинный постепенно исчезающий канал. Как видно из фотографии, вытянутые пузырьки ориентированы вдоль оси роста.

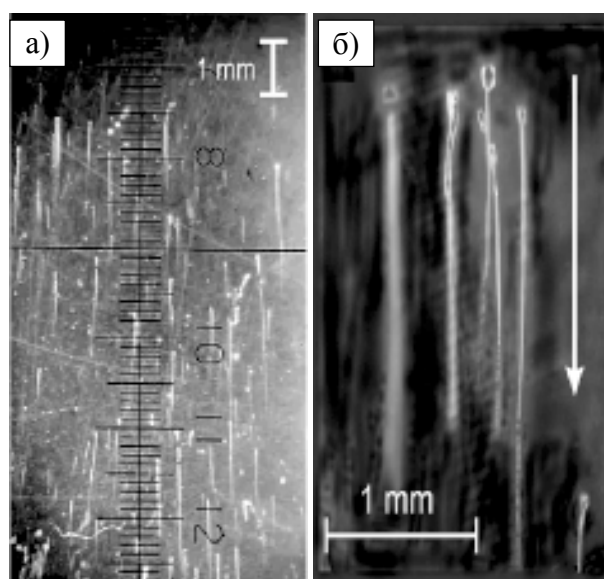


Рис. 1. Фотографии газовых пузырей в кристаллах NaI(Tl). Вертикальная стрелка на части “б” указывает ось роста.

В увеличенном масштабе отдельные поры приведены на рис. 1б. Хорошо видно, что головка выделения имеет все признаки огранки. Ограниченные внутренние поверхности совпадают с плоскостями спайности (100) кристалла NaI (в этом случае ось роста совпадала с направлением $\langle 001 \rangle$). На некоторых порах хорошо видно, что газовый канал в нижней части распадается на прерывистую цепочку отдельных пузырьков меньшего размера. Этот факт позволяет высказать предположение, что ЦРС в области кристалла, где в оптический микроскоп не наблюдаются пузыри, также представляют собой газовые включения, но гораздо меньшего размера.

Для выявления наноразмерных пузырьков были проведены электронно-микроскопические исследования. Как и следовало ожидать, были обнаружены газовые пузыри размером $\sim 0,2$ мкм округлой или эллипсоидальной формы. Как по форме, так и по размерам эти включения хорошо соответствуют пузырькам, описанным в монографии [3]. Существуют, однако, два возражения, которые не позволяют прямо связать эти дефекты с ЦРС. Во-первых, дефекты такого сорта практически с одинаковой вероятностью обнаруживаются как в прозрачной части кристалла, так и в полосе захвата, а их концентрация слишком мала для объяснения сильного рассеяния света. Во-вторых, на репликах из мутной зоны в большом количестве проявляются дефекты совсем другого сорта, форма которых до определенного момента оставалась совершенно непонятной.

Ясность наступила после того, когда время промывки было сведено к минимуму, т.е. реплика извлекалась из воды немедленно после растворения кристалла-основы. Изучение таких реплик в электронном микроскопе выявило другую картину. На фотографии (рис. 2а) в большом количестве видны выступающие стержни, которые не успели раствориться в воде. Отдельный стержень в увеличенном виде приведен на рис. 2б. Хорошо видно, что стержень полый внутри. Этот факт, как и приблизительно цилиндрическая симметрия дефекта, прямо указывает на то, что полые стержни по своей природе непосредственно связаны с газовыми каналами

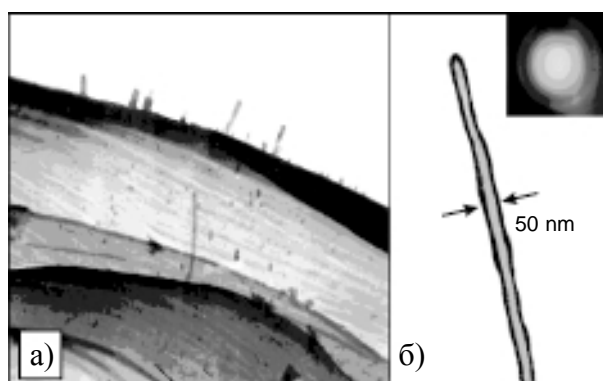


Рис. 2. Реплика с выступающими из нее выделениями (а), увеличение $\times 16000$. Электронно-микроскопическая фотография отдельного полого стержня (б), на вставке приведена его электроннограмма.

(см. рис. 1), но гораздо меньшего размера. Электроннограмма, полученная от отдельно взятого включения, показывает, что стержень имеет аморфную структуру (вставка на рис. 2б). Следует отметить, что дефекты в виде полых стержней характерны для областей захвата во всех изученных нами кристаллах NaI.

Для выявления подобного рода дефектов после растворения образца необходимо, чтобы их каркас состоял из нерастворимых или малорастворимых в воде примесей. Из имеющихся в решетке кристалла примесей этому условию в наибольшей мере соответствуют карбонаты натрия и таллия, растворимость которых приведена в таблице по данным [6, 7].

Таблица 1

Растворимость в воде карбонатов натрия и таллия [6, 7]

Соединение	NaI	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Tl ₂ CO ₃
Температура, °С	20	20	20	18
Растворимость (100 г H ₂ O)	179,3	21,5	9,6	5,23

Из данных табл. 1 следует, что, вероятнее всего, каркас включений образован бикарбонатом натрия, растворимость которого в воде мала. Возможно, что в состав каркаса входит также карбонат таллия.

Таким образом, наши эксперименты подтвердили обе существовавшие ранее точки зрения на природу ЦРС в кристаллах NaI. Действительно, мы полагаем, что ЦРС неразрывно связаны с газовыми пузырьками, как

и [3]. С другой стороны, наблюдаемые дефекты образуются в результате распада твердого раствора [4]. Если очагами образования второй фазы является внутренняя поверхность газовых включений, то вполне естественно, что локальное окружение карбонат-ионов в ЦРС отличается от такового в регулярных узлах матричной решетки, что и наблюдалось в [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической и электронной микроскопии изучена природа центров рассеяния света в кристаллах NaI:Tl. Показано, что преимущественным типом трехмерных дефектов в областях захвата являются выделения новой фазы в виде полых стержней, которые ориентированы вдоль оси роста. На основании того, что растворимость второй фазы в воде много меньше, чем основного вещества, высказано предположение о том, что выделения связаны с карбонатами натрия и таллия. Это предположение согласуется с данными ИК спектроскопии о том, что локальное окружение карбонат-ионов в областях захвата полностью не соответствует их окружению в регулярной решетке NaI. Сделан вывод о гетерогенном механизме образования ЦРС, согласно которому очагом распада являются газонаполненные полости, вытянутые вдоль оси роста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lecoq P., Annenkov A., Gektin A., Korzhik M., Pedrini C. Inorganic Scintillators for Detector Systems. – Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2006. – 325 p.
2. Горилецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г., Смирнов Н.Н., Суздаль В.С. Рост кристаллов. – Харьков: Акта, 2002. – 535 с.

3. Шамовский Л.М. Кристаллофосфоры и сцинтилляторы в геологии. – М.: Недра, 1985. – 239 с.
4. Мустафина Р.Х. Роль таллия и кислородсодержащих примесей. – Дис. канд. физ.-мат. наук. Харьков:, 1975. – 215 с.
5. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt//J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 200. – P.476-482.
6. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. – Л.: Химия, 1972. – С. 51-52.
7. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова думка, 1974. – 388 с.

LITERATURA

1. Lecoq P., Annenkov A., Gektin A., Korzhik M., Pedrini C. Inorganic Scintillators for Detector Systems. – Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2006. – 325 p.
2. Goriletskiy V.I., Grinev B.V., Zaslavskiy B.G., Smirnov N.N., Suzdal V.S. Rost kristallov. – Kharkov: Akta, 2002. – 535 s.
3. Shamovskiy L.M. Kristallofosfory i stintillyatory v geologii. – M.: Nedra, 1985. – 239 s.
4. Mustafina R.Kh. Rol talliya i kislorodsoderzhashchikh primesey. – Dis. kand. fiz.-mat. nauk. Kharkov:, 1975. – 215 s.
5. Zaslavsky B.G. Automated pulling of large-diameter alkali halide scintillation single crystals from the melt//J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 200. – P.476-482.
6. Kirgintsev A.N., Trushnikova L.N., Lavrentyeva V.G. Rastvorimost neorganicheskikh veshchestv v vode. Spravochnik. – L.: Khimiya, 1972. – S. 51-52.
7. Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach Ye.F. Kratkiy spravochnik po khimii. – K.: Naukova dumka, 1974. – 388 с.