

УДК 535.343.2: [548.55:5391.074.3]

*Л. Н. Трефилова¹, к.ф.-м.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0001-8939-6491)**В. Ю. Яковлев², д.ф.-м.н., профессор (ORCID 0000-0003-3636-3623)**В. Д. Алексеев³, м.н.с. (ORCID 0000-0001-5007-636X)**А. М. Лебединский³, к.ф.-м.н., с.н.с. (ORCID 0000-0003-2020-9939)**А. Л. Шпилинская³, ведущий инженер (ORCID 0000-0002-2049-3047)**А. А. Карнаухова², к.ф.-м.н., доцент (ORCID 0000-0002-3542-4300)**Е. В. Тарахно¹, к.т.н., доцент, нач. каф. (ORCID 0000-0001-9385-9874)*¹*Национальний університет громадянської захисту України, Харків, Україна*²*Томський політехнічний університет, Томск, Російська федерація*³*Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, Україна*

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ CsI:Tl И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СЦИНТИЛЯЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС

Приведен анализ литературных данных о результатах исследования сцинтилляционных, абсорбционных и люминесцентных свойств поврежденных радиацией сцинтилляционных кристаллов CsI:Tl. Обсуждаются природа и механизм образования долгоживущих активаторных центров окраски, наведенных облучением в CsI:Tl. По сравнению с другими щелочными галогенидами кристалл CsI является чрезвычайно устойчивым к воздействию радиации из-за высокой энергией активации $E_a=0,22$ эВ, необходимой для пространственного разделения сильных “off-центровых” экситонов с образованием долгоживущих центров окраски по “подпороговому” механизму. Установлено, что несмотря на это фундаментальное свойство решетки CsI, кристаллы CsI:Tl, загрязненные OH^- и CO_3^{2-} -ионами, эффективно окрашиваются не только ионизирующим излучением, но и дневным светом. Показано, что причиной образования собственных и активаторных центров окраски в кристаллах CsI и CsI:Tl является перенос заряда, инициирующий радиационно-химические реакции с участием OH^- и CO_3^{2-} -ионов. В результате этих твердотельных реакций в кристалле CsI:Tl образуется два типа долгоживущих активаторных центров окраски $\text{Tl}^0\nu_a^+$ и $\text{Tl}^{2+}\nu_c^-$, которые несут заряды противоположного знака и представляют собой электронные Tl^0 и дырочные Tl^{2+} центры окраски, возмущенные соседней анионной ν_a^+ и катионной ν_c^- вакансией, соответственно. Доказано, что $\text{Tl}^0\nu_a^+$ и $\text{Tl}^{2+}\nu_c^-$ центры окраски не снижают конверсионную эффективность кристалла CsI:Tl, но участвуют в сцинтилляционном процессе, получая резонансным путем энергию от Tl^+ центров. Деградация светового выхода облученных кристаллов CsI:Tl обусловлена излучательным переносом энергии от Tl^+ к $\text{Tl}^0\nu_a^+$ центрам, люминесценция которых потушена в области рабочих температур сцинтиллятора CsI:Tl (210÷230 К). Безызлучательный резонансный перенос энергии от Tl^+ к $\text{Tl}^{2+}\nu_c^-$ центрам приводит к длинноволновому сдвигу спектра и изменению формы сцинтилляционного импульса.

Ключевые слова: сцинтиллятор CsI:Tl, радиационное повреждение, центр окраски, перенос энергии, люминесценция

1. Введение

Кристаллы CsI:Tl широко используются в качестве активного элемента сцинтилляционных детекторов, производимых различными коммерческими фирмами. На сегодняшний день разработанные технологии выращивания кристаллов CsI:Tl обеспечивают их высокий световой выход, однако радиационная стойкость этих кристаллов в значительной степени зависит от фирмы-производителя и зачастую не удовлетворяет требованиям потребителей. Радиационное повреждение кристаллов CsI:Tl проявляется в образовании центров окраски, имеющих активаторную природу [1–4], спектр поглощения которых перекрывается со спектром сцинтилляций, что неизбежно приводит к снижению светового выхода из-за ухудшения прозрачности к свечению Tl^+ -центров (рис. 1).

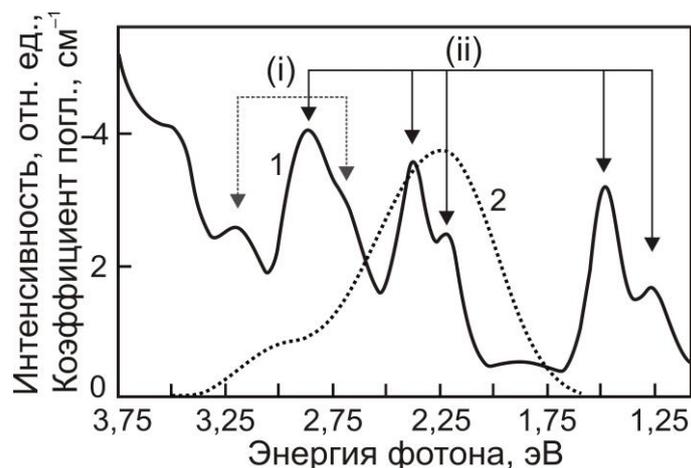


Рис. 1. Спектр поглощения γ -облученного кристалла CsI:Tl (1) и спектр радиолуминесценции необлученного кристалла CsI:Tl (2), измеренные при $T = 295$ К [5]

В свою очередь авторы [6–9] полагают, что деградация светового выхода может быть обусловлена образованием радиационных дефектов неактиваторной природы, конкурирующих с Tl^+ -центрами в захвате электронных возбуждений. В литературе обсуждаются различные модели сцинтиляционного процесса в CsI:Tl с участием радиационных дефектов. Согласно [6, 8], при облучении в CsI:Tl образуются вакансионные кластеры, представляющие собой центры тушения. Безызлучательный распад экситонов на этих дефектах приводит к снижению конверсионной эффективности сцинтиллятора CsI:Tl. Однако эта модель на сегодняшний день не имеет экспериментально подтверждения. Согласно другой модели [9], при облучении кристалла CsI:Tl образуются дырочные центры захвата, которые задерживают рекомбинацию дырок с Tl^0 -центрами. Эта модель основана на экспериментально установленном факте того, что высокодозное облучение приводит к изменению формы сцинтиляционного импульса кристалла CsI:Tl. Однако, в настоящее время природа радиационных дефектов, конкурирующих с Tl^+ ионами в захвате дырок, еще не установлена.

Отдельного изучения заслуживает тот факт, что Tl^+ ионы инициируют процесс делокализации носителей заряда под действием ближнего УФ-света с энергией фотонов 3,1–4,0 эВ, которая намного меньше ширины запрещенной зоны кристалла CsI ($\Delta E = 6.0$ эВ). Воздействие дневного света, коротковолновая часть спектра которого находится в указанном диапазоне, вызывает во всех кристаллах CsI(Tl) длительное послесвечение [10], а при наличии в них примеси CO_3^{2-} -ионов, приводит также к образованию долгоживущих активаторных центров окраски, идентичных тем, которые образуются под действием ионизирующего излучения [1]. Источником CO_3^{2-} ионов являются продукты взаимодействия расплава с компонентами воздуха и продукты пиролиза органических примесей, присутствующих в шихте, из которой выращиваются кристаллы, поскольку для синтеза солей иодидов щелочных металлов обычно используется йод, имеющий органическое происхождение.

Многообразие существующих моделей, в рамках которых обсуждается механизм сцинтиляционного процесса и природа активаторных центров окраски в кристаллах CsI:Tl [2, 11–16], не способствуют пониманию процессов радиационного повреждения данного сцинтиляционного материала. Этим и обусловлена необходимость в достоверной идентификации радиационных дефектов, а также в выяснении их роли в процессе формирования сцинтиляционного отклика кристалла

CsI:Tl. Решение этой задачи позволит устранить противоречия в интерпретации накопленного экспериментального материала о процессах радиационного дефектообразования в активированных ртутеподобными ионами щелочно-галоидных кристаллах и определить пути совершенствования технологии выращивания сцинтилляционных кристаллов CsI:Tl, обладающих высокой радиационной стойкостью.

2. Цель и задачи исследования

Цель данной работы – проанализировать приведенные в литературе результаты исследования процессов радиационного дефектообразования в активированных ртутеподобными ионами щелочно-галоидных кристаллах, включая CsI:Tl, и а также выявить закономерности формирования долгоживущих радиационных дефектов в кристаллах CsI:Tl и их влияние на сцинтилляционный процесс.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить причины радиационного повреждения и роль наведенных облучением центров окраски в деградации светового выхода и в изменении формы сцинтилляционного импульса кристалла CsI:Tl;
- выяснить, приводит ли облучение кристаллов к снижению конверсионной эффективности сцинтиллятора CsI:Tl и какую роль играют активаторные центры окраски в процессе формирования сцинтилляционного импульса;
- установить каким образом некоторые кислородсодержащие примеси стимулируют образование долгоживущих активаторных центров окраски.

3. Влияние облучения на сцинтилляционные свойства CsI:Tl

Известно [6–9, 17–21], что воздействие радиации на кристаллы CsI:Tl приводит к ухудшению их сцинтилляционных параметров. На рис. 2 приведена зависимость относительного светового выхода L кристаллов CsI:Tl, имеющих форму четырехгранных усеченных пирамид высотой 300–320 мм, которые использовались в качестве модулей в сцинтилляционных детекторах, созданных в рамках международных проектов Belle и Babar по физике высоких энергий.

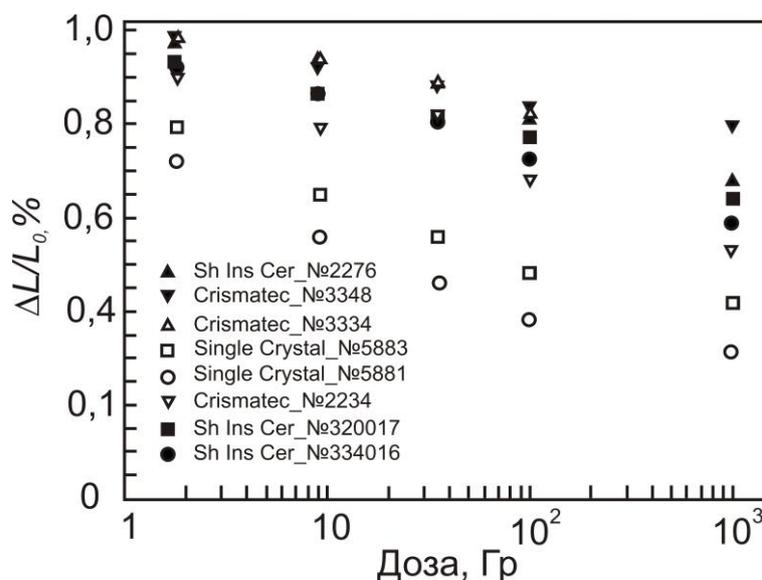


Рис. 2. Дозовые зависимости относительного светового выхода L/L_0 модульных образцов CsI:Tl в детекторах проектов “Belle” и “Babar”. L_0 и L – световой выход, измеренный до и после облучения. Фирмы–изготовители: ▼, ●, ■ – Шанхайский институт керамики; ▽, △, ▽ – Crimatec; ○, □ – Институт сцинтилляционных материалов [21]

В числе результатов, косвенно доказывающих, что причиной деградации облученных кристаллов CsI:Tl является реабсорбция, следует отметить линейную зависимость потерь светового выхода с увеличением толщины образцов CsI:Tl, облученных одной и той же дозой γ -радиации [17]. Как видно на рис. 3, обе прямые, соответствующие дозам облучения $5 \cdot 10^2$ и $5,5 \cdot 10^3$ Гр отсекают на оси ординат небольшой отрезок, соответствующий $\frac{\Delta L}{L} = 1\%$.

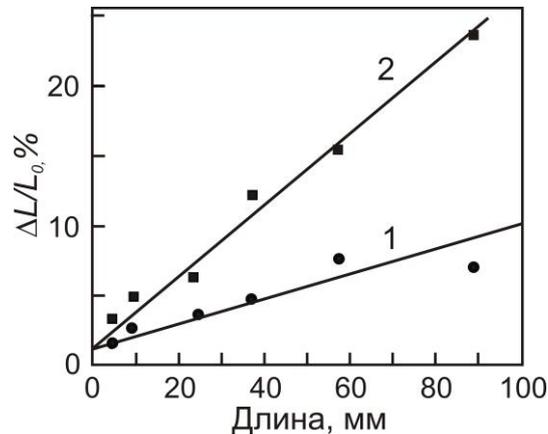


Рис. 3. Относительное изменение светового выхода образцов CsI:Tl цилиндрической формы в зависимости от толщины. Доза облучения $5,0 \cdot 10^2$ (1) и $5,5 \cdot 10^3$ Гр (2) [17]

Это означает, что вклад снижения конверсионной эффективности в деградацию светового выхода облученного кристалла CsI:Tl не превышает погрешности измерения светового выхода, которая составляет 5%. С другой стороны, согласно [8, 22], потери светового выхода кристаллов CsI:Tl уменьшаются с увеличением концентрации активатора (рис. 4).

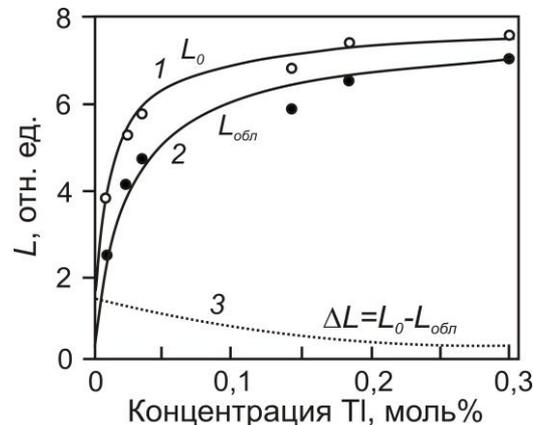


Рис. 4. Световой выход кристалла CsI:Tl в зависимости от концентрации Tl до (1) и после (2) облучения дозой $D=5$ крад [8]; (3) – разностная кривая

Этот результат дает основание полагать, что деградация светового выхода связана не столько с ухудшением прозрачности, сколько со снижением конверсионной эффективности из-за образования радиационных дефектов, имеющих неактиваторную природу [6–9]. Согласно [8], неактиваторные радиационные дефекты, снижающие конверсионную эффективность, представляют собой вакансионные кластеры, которые эффективно конкурируют в захвате электронных возбуждений с Tl^+ -центрами. Указанная модель центров тушения противоречит известному факту, что кристаллы CsI:Tl, загрязненные примесью карбоната, окрашиваются

дневным светом так же эффективно, как и ионизирующим излучением [1, 5, 23]. Деградацию светового выхода, окрашенных дневным светом кристаллов CsI:Tl, можно объяснить только реабсорбцией, поскольку энергии оптических фотонов из области ближнего ультрафиолета недостаточно для создания вакансионных кластеров. С другой стороны, наблюдаемые изменения спектра [2, 9, 24] и формы [2, 9] сцинтилляционного импульса облученного кристалла CsI:Tl свидетельствуют об участии радиационных дефектов в сцинтилляционном процессе. Авторы [9] объясняют это тем, что высокодозное облучение приводит к созданию мелких центров захвата для V_k -центров.

Процесс термического освобождения V_k -центров с этих ловушек задерживает рекомбинацию V_k с Tl^0 центрами, в результате чего возрастает время затухания Tl^+ -сцинтилляций. Однако на данный момент отсутствуют какие-либо экспериментальные результаты, подтверждающие, что изменение светового выхода и формы сцинтилляционного импульса радиационно-окрашенных кристаллов CsI:Tl обусловлено участием в сцинтилляционном процессе радиационных дефектов, имеющих неактиваторную природу.

4. Модели наведенных облучением таллиевых центров окраски и механизмы их образования.

Под действием радиации в кристаллах CsI:Tl образуются активаторные центры окраски, спектр поглощения которых представляет собой суперпозицию полос в УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра (рис. 1). Максимумы этих полос приведены в табл. 1.

Табл. 1. Максимумы полос поглощения активаторных центров окраски в радиационно-окрашенных кристаллах CsI:Tl [5]

T, K	(i) центры		(ii) центры				
295	3,18 эВ	2,70 эВ	2,88 эВ	2,38 эВ	2,21 эВ	1,48 эВ	1,26 эВ
80	3,14 эВ	2,58 эВ	2,83 эВ	2,33 эВ	2,23 эВ	1,50 эВ	1,29 эВ

Все полосы в спектре наведенного поглощения, за исключением самой коротковолновой, можно разбить на две группы (i) и (ii) полос. Соотношение интенсивностей полос, принадлежащих данной группе, остается неизменным после термической и оптической обработки радиационно-окрашенного кристалла. Различие дозовых зависимостей относительного светового выхода кристаллов CsI:Tl, полученных от разных фирм производителей (рис. 2), объясняется тем, что радиационная стойкость кристаллов CsI:Tl сильно зависит от условий выращивания. Процесс радиационного окрашивания кристаллов CsI:Tl стимулируется наличием в них двухвалентными катионных [3, 25, 26] и анионных примесей [1, 17, 23].

Стабильные центры окраски возникают при облучении во всех кристаллах галогенидов цезия, активированных ртутеподобными ионами [3, 26–28]. Эти центры окраски имеют активаторную природу, поскольку образуются только в активированных кристаллах, а положение максимумов их полос поглощения зависит от типа ртутеподобного иона, имеющего s^2 -электронную конфигурацию. Исследования азимутальной зависимости наведенного дихроизма поглощения центров окраски, а также поляризационных характеристик люминесценции, возбуждаемой в полосах наведенного поглощения, позволили установить, что активаторные центры окраски анизотропны и ориентированы по направлению C_4 [25, 26, 28–30]. Этот вывод подтвержден результатами исследований методом электронного парамагнитного ре-

зонанса (ЭПР) Tl-активированных гранецентрированных кубических (ГЦК) кристаллов [31, 32] и методом оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) кристалла CsI:Tl [30], имеющего объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку. Первоначально предполагалось [3, 4, 25, 26], что при облучении ОЦК кристаллов, активированных s^2 -ионами, образуются активаторные центры окраски двух типов, представляющих собой димер активатора A_2^{2+} с локализованными на нем одним и двумя электронами (A_2^+ -центр и A_2^0 -центр, соответственно). Согласно [3, 25, 26], в то время как A_2^+ -центры образуются в результате непосредственного захвата электрона димерами A_2^{2+} , электронные центры окраски A_2^0 возникают в процессе прыжковой диффузии по катионным вакансиям атомов активатора A^0 к одиночным ионам активатора A^+ . По мнению авторов [3, 4, 25, 26], полосы с максимумами 3,5, 2,88, 2,38, 2,21 эВ и 3,18, 2,7 эВ в спектре поглощения облученного кристалла CsI:Tl обусловлены Tl_2^0 - и Tl_2^+ -центрами, соответственно. В работе [30] предлагается модель активаторных центров окраски на основе тримера, в котором два Tl^+ иона располагаются в соседних анионных узлах, а нейтральный атом Tl^0 занимает междоузельное положение. К активаторному центру окраски Tl_3^{2+} , имеющему неспаренный электрон, авторы [30] относят полосы, имеющие максимумы 3,49, 2,80, 3,31, 1,52 эВ при $T=4,2$ К. Эти же полосы авторы в [4, 25, 26] приписывают поглощению Tl_2^0 -центров, имеющих нулевой спиновый момент, и поэтому не могут быть обнаружены методом ЭПР. В отличие от радиационно-окрашенных ГЦК кристаллов, в кристалле CsI:Tl наведенные облучением активаторные центры окраски не детектируются методом ЭПР.

По мнению авторов [3, 4, 25, 26], именно механизм радиационно-стимулированной диффузии может обеспечить эффективное образование стабильных радиационных дефектов на основе димеров активатора даже при относительно небольших концентрациях активатора. В самом деле, число димеров Tl_2^{2+} , представляющих собой центры захвата электронов, в необлученном кристалле контролируется статистическим распределением ионов активатора в решетке. Проведенные расчеты показали, что образование димеров в кристалле CsI:Tl не дает выигрыша в энергии [33]. Число мономеров A^+ в активированном ГЦК кристалле превышает число димеров A_2^{2+} более чем на порядок. По этой причине вероятность непосредственного захвата электронов димерами слишком мала для образования центров окраски в количестве свыше 10^{16} см $^{-3}$, определяемым абсорбционным методом. Согласно [3, 26], диффузия A^0 -центров в решетке осуществляется по катионным вакансиям и облегчена при наличии двухвалентных катионов, встраивающихся в решетку с катионными вакансиями v_c^- для компенсации заряда. Кристаллы CsI:Tl, содержащие двухвалентные анионы CO_3^{2-} , окрашиваются еще более эффективно, причем не только под действием ионизирующего излучения, но и при освещении дневным светом [4, 34, 35]. Потеря фотоустойчивости кристаллами CsI:Tl также интерпретировалась в рамках модели центров окраски на основе димеров, образующихся путем диффузии A^0 -центров по анионным вакансиям, которые при выращивании кристалла входят в решетку вместе с CO_3^{2-} ионами для компенсации заряда. В рамках этого механизма можно было бы ожидать, что при одной и той же дозе облучения лучше будут окрашиваться именно те кристаллы CsI:Tl, которые содержат любые двухвалентные анионные примеси. Однако согласно экспериментальным результатам [1], в кристаллах CsI:Tl, дополнительно легированных SO_4^{2-} -ионами, число образующихся центров окраски определяется только содержанием таллия и не зависит от концентрации сульфата. При этом, если вместо ионов сульфата в том же количестве в кристалл вводятся ионы карбоната, то при той же дозе

облучения число образующихся центров окраски резко возрастает. В ряду исследованных кислородсодержащих анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , IO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , OH^- – продуктов взаимодействия расплава с компонентами воздуха, только CO_3^{2-} , OH^- ионы стимулируют образование центров окраски в CsI:Tl [1, 23]. В работе [35] высказано предположение, что диффузия Tl^0 осуществляется по анионным вакансиям, компенсирующим избыточный заряд двухвалентных O^{2-} анионов. Но сравнение числа центров окраски в кристаллах CsI:Tl , выращенных в вакууме, в газовой атмосфере, содержащей кислород, а также при содопировании CsI:Tl анионами IO_3^- и NO_3^- , разлагающимися в расплаве с выделением йода и образованием окислов, показало, что число центров окраски, образующихся в этих кристаллах при облучении, определяется только содержанием таллия [23].

По мнению авторов [26, 36], A_2^+ и A_2^0 центры окраски являются первичными устойчивыми продуктами агрегатизации атомов активатора в кристаллах галогенидов цезия. Более сложные коагуляты, так же, как и коллоиды активатора, возникают в результате взаимодействия атомов активатора с центрами окраски, которые мигрируют по катионным вакансиям. Образование коллоидов активатора в сильнооблученных кристаллах CsBr:In было подтверждено методами электронной микроскопии [36]. Авторы этой работы пришли к выводу, что коллоидообразование происходит значительно эффективнее в тех местах решетки, где концентрация In превышает его среднюю концентрацию. ОЦК кристаллы, активированные Ga^+ -ионами, окрашиваются без облучения при хранении в темноте [27]. Учитывая неизморфность галлия, наблюдаемый эффект можно объяснить распадом твердого раствора. Что касается активированных таллием щелочно-галогидных кристаллов, то на данный момент не известны публикации, в которых были бы приведены результаты электронно-микроскопических исследований, подтверждающие образование коллоидов таллия под действием облучения. Исследуя процесс диффузии Tl в кристаллах KBr , KCl и CsI , находящихся непосредственно под облучением, авторы [37] установили, что воздействие ионизирующего излучения не изменяет коэффициент диффузии Tl . Отсутствие экспериментального подтверждения радиационного ускорения диффузии таллия, а также неоднозначная роль двухвалентных анионов в процессе образования активаторных центров окраски в CsI:Tl явились серьезными аргументами для пересмотра диффузионного механизма образования активаторных центров окраски в галогенидах цезия, активированных ртутеподобными ионами. В пользу того, что структурной единицей указанных центров является мономер, а не димер активатора, свидетельствует линейный рост их полос поглощения с увеличением концентрации активатора в изодозно облученных кристаллах CsI:Tl (рис. 5).

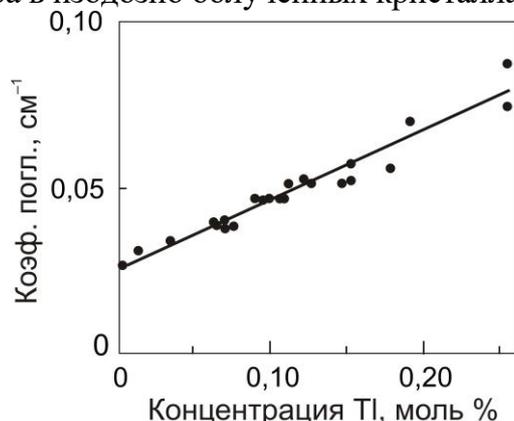


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения в области 550 нм от концентрации Tl в кристаллах CsI:Tl облученных дозой $5,5 \cdot 10^3$ Гр (^{60}Co) [2]

Для Tl-активированных ГЦК кристаллов процесс образования центров окраски по механизму диффузии Tl⁰-центров с образованием димеров, тримеров и более сложных агрегатных активаторных центров, не рассматривался вовсе, так как наведенные облучением активаторные центры окраски в ГЦК кристаллах имеют резонансные линии в спектре ЭПР и свойства этих центров были подробно исследованы методом ЭПР.

Первоначально модель двух типов активаторных центров окраски была предложена для облученных кристаллов KCl:Tl [31]. Согласно этой модели, центры окраски первого типа представляет собой атом таллия, возмущенный анионной вакансией Tl⁰v_a⁺ (или Tl⁰(I)-центр), а центрами окраски второго типа является атом таллия, возмущенный двумя анионными вакансиями v_a⁺Tl⁰v_a⁺ (или Tl⁰(II)-центр). Следует отметить, что в спектре поглощения облученного кристалла KCl:Tl проявляется интенсивная F-полоса, и высвечивание кристалла в этой полосе при температурах свыше 200К, приводит к увеличению числа Tl⁰v_a⁺-центров.

Рост активаторных центров авторы [31] объясняют тем, что оптически делокализованные электроны захватываются Tl⁺-ионами с образованием электронного Tl⁰ центра, а анионная вакансия диффундирует по кристаллу и, попадая в поле Tl⁰ центра, захватывается последним с образованием Tl⁰v_a⁺ центра окраски. Наличие одной анионной вакансии в составе Tl⁰(I)-центра, безусловно, обеспечивает его более высокую термическую стабильность по сравнению с Tl⁰-центром, и эта модель не вызывает сомнений. В то же время присутствие двух анионных вакансий в составе Tl⁰(II)-центра отнюдь не способствует устойчивости последнего к диссоциации из-за сил кулоновского отталкивания между вакансиями, каждая из которых несет эффективный положительный заряд. Авторы [31] проводят аналогию между F'- и Tl⁰(II)-центрами, но в таком случае этот активаторный центр должен, как и F'-центр, быть ядром агрегатизации F-центров вблизи Tl⁰ центра. Однако приведенные соображения не нашли своего экспериментального подтверждения, и сама модель Tl⁰(II)-центра окраски представляется весьма спорной.

Мнения исследователей о том, где в центре захвата A⁰v_a⁺ локализован электрон, не совпадают. Авторы [32] связывают полосы поглощения этого центра с переходами между состояниями атома таллия, возмущенного полем анионной вакансии и окружающих ионов решетки. Авторы [31, 38–40] полагают, что электрон в данном центре захвата примерно с равной вероятностью может находиться как на ионе таллия (Tl⁰v_a⁺), так и в поле анионной вакансии, возмущенной ионом активатора (Tl⁺F_A).

Под действием интенсивного лазерного облучения в ЩГК, активированных ртутеподобными ионами, образуются такие же активаторные центры окраски, как и в γ-облученных кристаллах [16]. Электронная конфигурация изолированного атома Tl представляет собой [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p¹. Основным термом является ²P_{1/2}. В соответствии с [41] в изолированном атоме Tl разрешены следующие переходы:

$$6^2P_{1/2} \rightarrow 7^2S_{1/2} \quad (377,5 \text{ нм})$$

$$6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2D_{3/2} \quad (276,8 \text{ нм})$$

$$6^2P_{3/2} \rightarrow 7^2S_{1/2} \quad (535 \text{ нм})$$

$$6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2D_{5/2} \quad (352 \text{ нм})$$

$$6^2P_{3/2} \rightarrow 6^2D_{3/2} \quad (353 \text{ нм})$$

Переход между уровнями разной мультиплетности ²P_{1/2} и ²P_{3/2} в изолированном атоме таллия запрещен. Диаграмма энергетических уровней изолированного

Tl^0 атома приведена на рис. 6. В рамках модели $Tl^0v_a^+$ центров длинноволновую полосу в спектре поглощения этих центров окраски следует отнести к переходу $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$, который запрещен для изолированного атома Tl, но становится разрешенным из-за понижения симметрии Tl^0 -центра, возмущенного полем соседней анионной вакансии (рис. 6). В рамках модели $Tl^0v_a^+$ центра полосы с максимумами 1,72 и 1,19 эВ в кристалле KCl соответствует $\phi \rightarrow \psi$ и $\phi \rightarrow \chi$ электронным переходам Tl^0 центра окраски из основного $^2P_{1/2}$ состояния в расщепленное $^2P_{3/2}$ возбужденное состояние, которое характеризуется двумя подуровнями; полоса с максимумом 2,48 эВ соответствует $\phi \rightarrow \Sigma$ переходу.

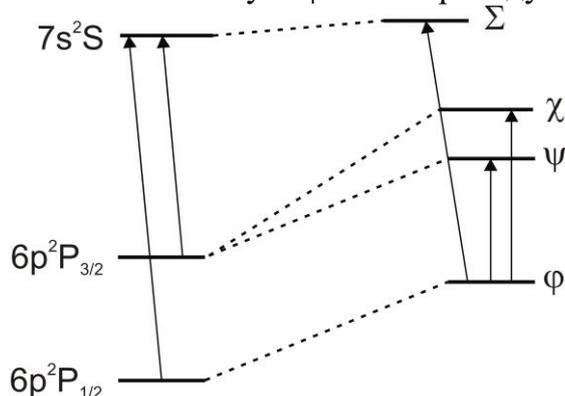


Рис. 6. Энергетические уровни атома Tl (слева) и Tl^0 центра (справа) [32]

Полосы, приписываемые $Tl^0v_a^+$ центрам окраски, наблюдаются также в облученных кристаллах RbI:Tl, NaCl:Tl, RbBr:Tl, KCl:Tl, KBr:Tl RbCl:Tl и KF:Tl [39]. Процесс образования $Tl^0v_a^+$ центров окраски иногда рассматривают как процесс агрегации Tl^+ иона и F-центра. Так или иначе, образование $Tl^0v_a^+$ центров оказывается возможным при наличии в кристалле электронов в зоне проводимости, Tl^+ -ионов и анионных вакансий, которые возникают в результате 1) образования $[\alpha, I]$ пар френкелевских дефектов, одним из компонентов которых является анионная вакансия; 2) туннельной перезарядки $[F, V_k]$ в $[\alpha, I]$ пар френкелевских дефектов двух типов и 3) радиационно-химических превращений инициируемых гидрооксид ионами (OH^-). С учетом выше сказанного, можно сделать вывод, что процессы образования F- и $Tl^0v_a^+$ -центров взаимосвязаны и требуют отдельного обсуждения.

5. Процессы радиационного дефектообразования в не активированных кристаллах щелочных галогенидов

Наиболее эффективным механизмом радиационного окрашивания кристаллов щелочных галогенидов является “подпороговый” механизм дефектообразования [42–46], согласно которому безызлучательный распад возникающих под действием ионизирующего излучения автолокализованных экситонов (АЛЭ), приводит к образованию пространственно разделенных пар френкелевских дефектов. Процесс распада осуществляется путем термически активированного движения ядра АЛЭ, находящегося в наинизшем релаксированном возбужденном состоянии. Для кристаллов I-ой группы (йодиды щелочных металлов, NaCl и CsBr) этим состоянием является триплетное состояние экситона, имеющего “слабую” off-центровую конфигурацию, тогда как для кристаллов II-ой группы (хлориды и бромиды калия, RbCl, CsCl) этому состоянию соответствует триплетное состояние экситона в “сильной” off-центральной конфигурации, которая идентична близкой $[F, H]$ паре френкелевских дефектов [47] (рис. 7).

Кристаллы CsI являются наиболее устойчивыми к воздействию ионизирующего излучения и не окрашиваются при комнатной температуре [42]. Это объясняется высокой энергией активации $E_a=0,22$ эВ, необходимой для пространственного разделения близких френкелевских [F-H] пар, которые представляют собой сильные “off-центровые” экситоны [48].

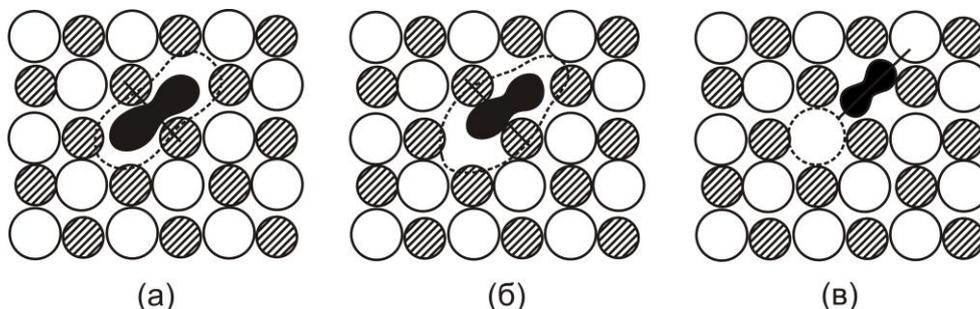
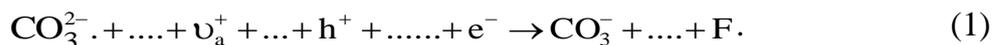


Рис. 7. Модели трех различных конфигураций двухгалоидных экситонов: а) – “он-центровая” конфигурация, б) – “слабая” off-центровая конфигурация, в) – “сильная” off-центровая конфигурация [47]

В кристалле CsI экситоны в сильной “off-центровой” конфигурации образуются при температурах $T > 210$ К, а при температурах $T \geq 330$ К распадаются с образованием пространственно разделенных F- и H-центров окраски. Однако следует учитывать, что при таких высоких температурах центры окраски уже не стабильны из-за термической ионизации, поэтому кристалл CsI оказывается чрезвычайно устойчивым к воздействию радиации.

Несмотря на эти фундаментальные свойства, обеспечивающие устойчивость к радиационному окрашиванию, наличие OH^- и CO_3^{2-} -ионов в кристалле CsI приводит к образованию в них F- и F-агрегатных центров окраски под действием относительно небольших доз γ -облучения (1-10 Гр) [49]. Указанные центры окраски возникают в результате радиационно-химических реакций с участием ионов карбоната и гидроксида. CO_3^{2-} -ионы, входящие в решетку CsI с анионными вакансиями, усиливают излучательный канал распада электронных возбуждений, и сами по себе не могут обеспечить образование стабильных F-центров. Согласно [50] кристалл CsI с содержанием $1 \cdot 10^{-2}$ моль% CO_3^{2-} -ионов является эффективным сцинтилляционным материалом. Центром свечения, ответственным за сцинтилляции, является примесь-вакансионный диполь $\text{CO}_3^{2-}-v_a^+$, расположенный в двух соседних анионных узлах решетки. Согласно [51], механизм формирования сцинтилляций состоит в следующем. В результате захвата зонной дырки и электрона проводимости примесь-вакансионный диполь $\text{CO}_3^{2-}-v_a^+$ превращается в F-центр, возмущенный однозарядным ионом карбоната CO_3^- . Преодолев с помощью фононов энергетический барьер высотой $E=0,1$ эВ, дырка с CO_3^- иона переходит на соседний ион галоида с образованием одногалоидной дырки I^0 , которая безбарьерно превращается в V_k -центр, расположенный рядом с F-центром. Туннельная перезарядка в близко расположенных парах центров окраски [F, V_k], приводит к образованию экситонов, локализованных около CO_3^{2-} -ионов. Излучательный распад этих экситонов порождает сцинтилляции в области 3,0 эВ, время затухания которых составляет 2 мкс. Если примесь-вакансионный диполь, находится в диссоциированном состоянии, то при захвате зонной дырки и электрона проводимости, компоненты диполя превращаются в пространственно разделенные однозарядный CO_3^- -ион и F-центр



Делокализация дырки с однозарядного CO_3^- иона и последующая термическая диссоциация образовавшегося $[\text{CO}_3^- - V_k]$ комплекса, представляющего собой V_{kA} -центр, приводят к освобождению V_k центра, который диффундирует по кристаллу к F-центру. В результате туннельной перезарядки в $[F, V_k]$ парах, образовавшихся в областях решетки, свободных от CO_3^- ионов, возникает α -люминесценция, сопровождающая процесс разрушения F-центров.

Под действием ионизирующего излучения OH^- -ионы, присутствующие в щелочно-галогидном кристалле, диссоциируют на междуузельный водород и анион-замещающий ион кислорода



Согласно [5], в кристалле CsI, содержащем CO_3^- и OH^- -ионов, протекает радиационно-химическая реакция с участием междуузельного водорода и однозарядного CO_3^- иона с образованием HCO_3^- -иона



Образование анион-замещающих ионов бикарбоната (HCO_3^-) блокирует образование V_k -центров, локализованных около CO_3^{2-} -ионов, что делает возможным “выживание” F-центров. Этот вывод подтверждается корреляцией интенсивности F-полосы и колебательных полос HCO_3^- ионов в спектрах поглощения кристаллов CsI с примесью CO_3^- -ионов [49].

Известно [52], что под действием ионизирующего излучения в кристаллах галогенидов щелочных металлов, содержащих OH^- -ионы, протекают сложные радиационно-химические превращения с образованием F-центров, а в иодидах щелочных металлов, по мнению авторов [53], эффективно образуются анионные вакансии. В кристаллах CsI с примесью OH^- -ионов также образуются F-центры, но их число оказывается гораздо меньшим при отсутствии CO_3^{2-} -ионов. Механизм радиационного дефектообразования с участием OH^- -ионов еще не совсем ясен, но хорошо известно, что ионы гидроксида являются причиной образования большего числа F-центров, чем можно было бы ожидать по подпороговому механизму, и эту закономерность подтверждает радиационно-стойкий кристалл CsI. Согласно [52], OH^- -ионы имеют самую низкую силу осциллятора в кристалле CsI, и их наличие можно контролировать по колебательному поглощению только, начиная с концентрации 1×10^{-3} масс% [52]. Авторы [54] предложили метод дополнительной очистки расплава от кислородсодержащих примесей, позволяющий получать кристаллы CsI, которые не окрашиваются F-центрами даже при дозе облучения $5 \cdot 10^5$ Гр.

6. Современные представления о природе активаторных центров окраски в кристаллах CsI:Tl

Экспериментально установлено [1, 2], что присутствие CO_3^{2-} в кристалле CsI:Tl, выращенном в условиях взаимодействия расплава с компонентами воздуха, обеспечивает резкое увеличение числа активаторных центров (ii) типа. В предыдущем разделе обсуждались причины, по которым CO_3^{2-} и OH^- -ионы ста-

новятся источником подвижных анионных вакансий при облучении неактивированного кристалла CsI, однако их превращению в F-центры в кристалле CsI:Tl мешают Tl^+ ионы, концентрация которых на два-три порядка превышает концентрацию примесей. При облучении кристалла Tl^+ -ионы захватывают электроны проводимости, превращаясь в Tl^0 центры [14], а наличие подвижных анионных вакансий является благоприятным условием для образования $Tl^0v_a^+$ центров окраски в процессе диффузии анионных вакансий к Tl^0 центрам. Линейная зависимость интенсивности полос (ii) центров от концентрации активатора (рис. 5) подтверждает, что ядром (ii) центров является одиночный Tl^+ ион. Основываясь на приведенных выше результатах и допущении того, что долгоживущие активаторные центры окраски в радиационно-окрашенных ОЦК и ГЦК кристаллах, активированных s^2 -ионами, имеют одинаковое происхождение, авторы интерпретируют центры (ii) типа, как обусловленные $Tl^0v_a^+$ центрами окраски [2]. В работах [2, 5] было показано, что интенсивности полос поглощения каждого из двух типов центров окраски, зарегистрированных как непосредственно во время УФ-облучения, так и после его прекращения, изменяются во времени противоположным образом (рис. 8).

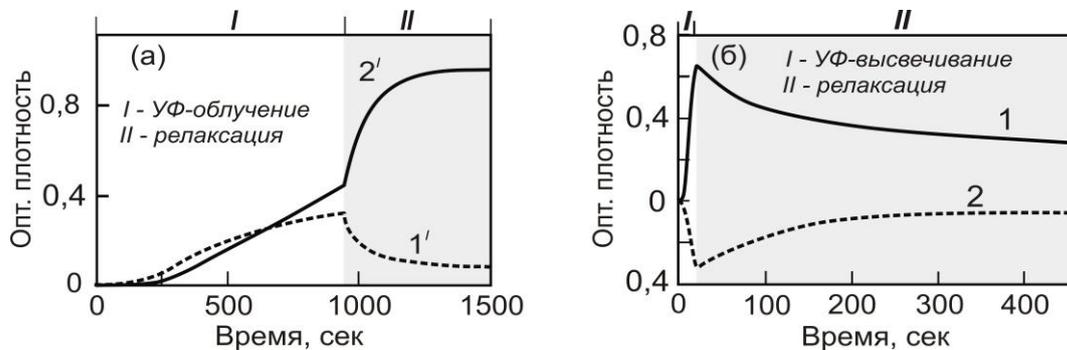


Рис. 8. Зависимости оптической плотности от времени в области 3,18 эВ (1,II) и 2,21 эВ (2,II) для необлученного (а) и предварительно облученного (б) образца CsI:Tl в момент облучения (область I) и после прекращения облучения (область II) нефилтрованным светом ртутной лампы [5]

Антисимметричный ход кинетических зависимостей их нарастания и разрушения является важным аргументом в пользу вывода о том, что активаторные центры окраски каждого из двух типов центров несут электрический заряд противоположного знака. Близость максимумов полос дырочных центров окраски (i) типа в радиационно-окрашенных кристаллах CsI:Tl и полос Tl^{2+} центров в кристаллах KI:Tl и RbI:Tl, являются серьезным основанием интерпретировать центры (i) типа как обусловленные $Tl^{2+}v_c^-$ центрами, в которых избыточный положительный заряд Tl^{2+} иона локально компенсируется отрицательно заряженной катионной вакансией [2]. Анионная и катионная вакансии в составе антиморфных $Tl^0v_a^+$ и $Tl^{2+}v_c^-$ центров окраски, соответственно, повышают их термическую устойчивость, тем самым обеспечивая их “выживание”, в отличие от короткоживущих Tl^0 и Tl^{2+} центров в кристалле CsI, разрушение которых сопровождается люминесценцией Tl^+ -центров.

Модель антиморфных $Tl^0v_a^+$ и $Tl^{2+}v_c^-$ -центров окраски подтверждается также другими экспериментальными результатами, согласно которым 1) предварительная закалка или деформация, инициирующие появление вакансий, приводят к более эффективному образованию активаторных центров окраски в кристаллах CsI:Tl (рис. 9); 2) активаторные центры окраски не образуются в Tl-активированных ЩГК, если облучение осуществляется при низких температурах, когда движение вакансий заморожено.

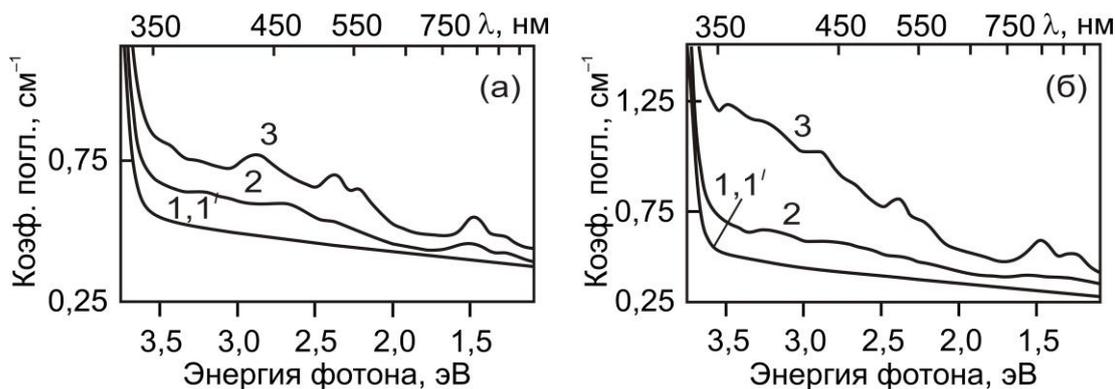


Рис. 9. Спектры поглощения идентичных образцов CsI:8·10⁻²%Tl, которые были изменены до (1,1') и после (2,3) γ -облучения дозой 5·10³ Гр. Кривые (3) относятся к образцам, которые перед облучением подвергались закалке (а) и 19%-пластической деформации (б) [5]

7. Люминесцентные свойства $Tl^{2+}v_c^-$ и $Tl^0v_a^+$ центров окраски

При азотной температуре в полосах поглощения $Tl^0v_a^+$ и $Tl^{2+}v_c^-$ центров окраски возбуждается люминесценция, спектр которой смещен в длинноволновую область по отношению к спектру люминесценции Tl^+ -центров [5]. Однополосная люминесценция $Tl^0v_a^+$ центров с максимум в области 1,96 эВ возбуждается в полосах поглощения с максимумами 2,24 и 2,33 эВ (Рис. 10) и характеризуется постоянной времени затухания около 10 нс. Энергия активации термического тушения $Tl^0v_a^+$ центров, определенная по температурной зависимости интенсивности люминесценции в области 1,96 эВ, составляет $E_a = 0,053$ эВ. При температуре выше 200 К люминесценция $Tl^0v_a^+$ центров практически потушена. Люминесценция $Tl^{2+}v_c^-$ -центров возбуждается в полосах с максимумами 3,18, 2,58 и 2,34 эВ. При возбуждении в коротковолновой полосе с максимумом 3,18 эВ спектр люминесценции $Tl^{2+}v_c^-$ центров при 80К представляет собой суперпозицию двух полос с максимумами 2,08 и 1,82 эВ, в то время как при возбуждении в области 2,58 и 2,34 эВ спектр люминесценции состоит только из одной полосы с максимумами 2,08 и 1,82 эВ, соответственно (рис. 11). Коротко-волновая полоса люминесценции $Tl^{2+}v_c^-$ -центров затухает с постоянной времени $\tau=10$ нс, а длинноволновая полоса люминесценции является медленно затухающей с постоянной времени $\tau = 1$ мкс и $\tau = 0,76$ мкс при 80 и 295 К, соответственно.

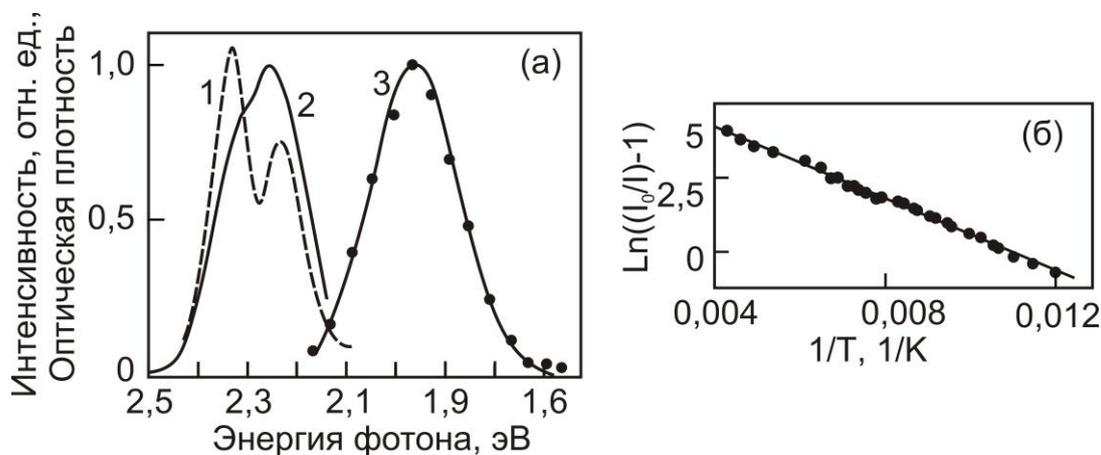


Рис. 10. а) Фрагмент спектра поглощения (1), Спектр возбуждения (2) ($E_{lum}=1,96$ эВ) и спектр люминесценции (3) ($E_{ex}=2,34$ эВ) при $T = 80$ К; б) Температурная зависимость интенсивности люминесценции ($E_{lum}=1,96$ эВ)

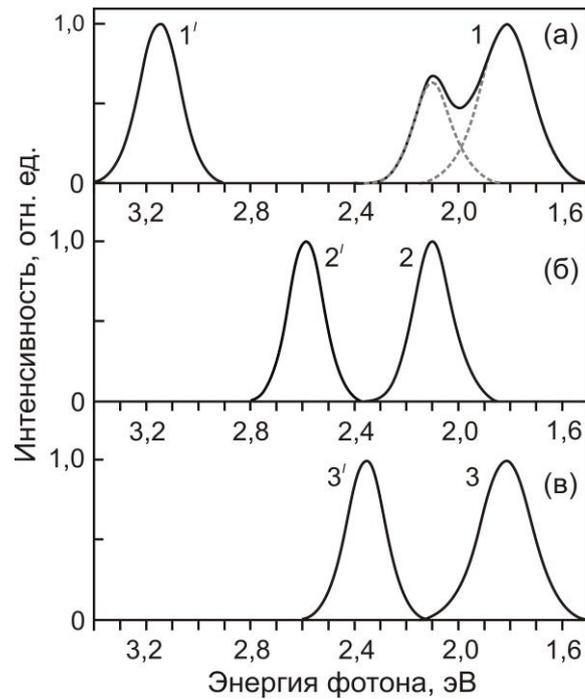


Рис. 11. Спектры люминесценции $\text{Ti}^{2+}\text{V}_c^-$ -центров (1, 2, 3) и соответствующие им полосы возбуждения ($1', 2', 3'$) при $T=80$ К

При повышении температуры от 80 К до 295К обе полосы $\text{Ti}^{2+}\text{V}_c^-$ -центров уширяются, а их максимумы смещаются в область более высоких энергий. В температурном интервале 80-200 К температурная зависимость интенсивности коротковолновой полосы люминесценции $\text{Ti}^{2+}\text{V}_c^-$ -центров аппроксимируется законом тушения Мотта

$$I_1(T) = I_0 \cdot \eta_L(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{p_0^1}{P_L} e^{-\frac{E_1}{kT}}}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность фотолюминесценции при $T \rightarrow 0$; η_L – квантовый выход люминесценции; P_L – вероятность люминесценции; E_1 и p_0^1 – энергия активации и частотный фактор процесса внутрицентральной люминесценции, соответственно. При температурах, превосходящих 200 К, наблюдается отклонение этой зависимости в отрицательную сторону от Моттовской зависимости (рис. 12), что указывает на существование дополнительного канала тушения.

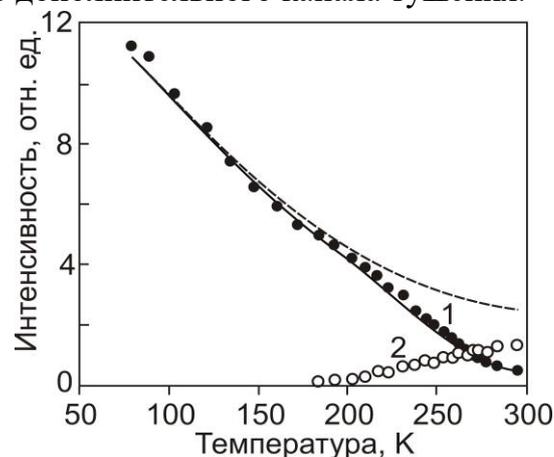


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивности люминесценции в области 2,08 эВ (1) і 1,82 эВ (2) при возбуждении в области $E_{ex}=2,08$ эВ

Кружки – экспериментальные значения, пунктирная и сплошная линии – подгоночные кривые, рассчитанные с помощью уравнений (1) и (2), соответственно. С учетом дополнительного канала тушения температурная зависимость интенсивности коротковолновой люминесценции $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров аппроксимируется выражением

$$I_2(T) = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{P_L}(P_1 + P_E)} = \frac{I_0}{1 + \frac{1}{P_L}(p_0^1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + p_0^E e^{-\frac{E_E}{kT}})}, \quad (2)$$

где $I_2(T)$ – температурная зависимость интенсивности люминесценции с учетом дополнительного канала тушения; P_E и E_E – вероятность и энергия активации процесса дополнительного тушения, соответственно; p_0^E – предэкспоненциальный множитель, который является обратно пропорциональным длительности процесса. При температурах $T > 200$ К, которые активируют дополнительное тушение, спектр люминесценции аппроксимируется уже не одной полосой, а суммой двух полос люминесценции $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров (рис. 13).

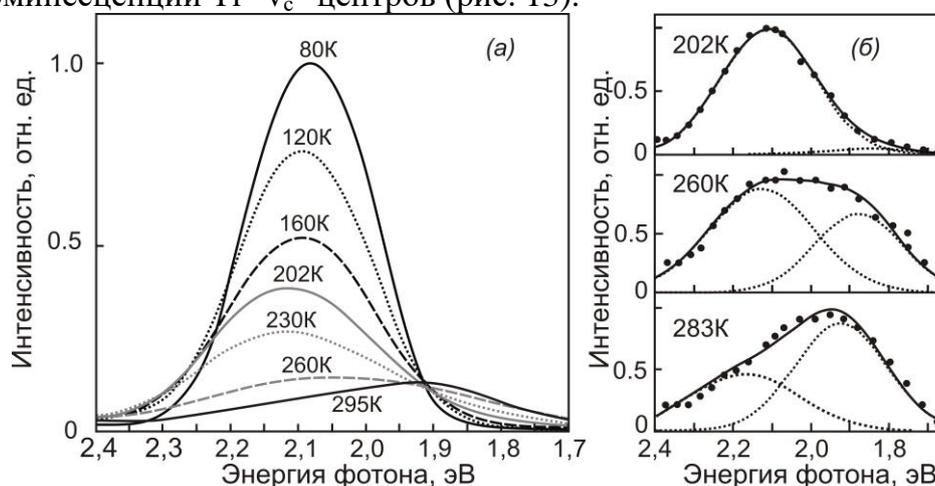


Рис. 13. а) Спектры люминесценции ($E_{ex} = 2,58$ эВ) $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров, возбуждаемых в области $E_{ex} = 2,58$ эВ при разных температурах. б) примеры аппроксимации нескольких спектров люминесценции: кружки – экспериментальные значения, пунктирные линии – подгонка гауссианами, сплошная линия – сумма гауссиан

При этом вклад длинноволновой полосы в суммарный спектр растет с температурой пропорционально квантовой эффективности тушения коротковолновой полосы (рис. 14).

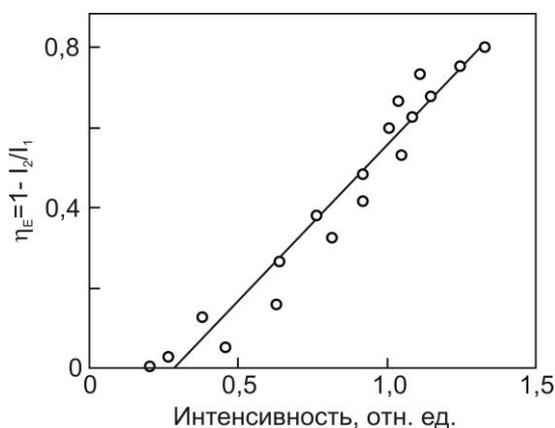


Рис. 14. Корреляция квантовой эффективности тушения коротковолновой полосы и интенсивности длинноволновой полосы люминесценции $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров

Полученные результаты авторы [5] интерпретируют в рамках модели, согласно которой полосы поглощения, в которых возбуждается люминесценция центров окраски, обусловлены анион-катионным переносом заряда. Исходя из этого, логично предположить, что люминесценция, приписываемая $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центрам окраски, обусловлена излучательным распадом экситона, локализованного около активатор-вакансионного диполя $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$. Этот локализованный экситон имеет два излучающих состояния, которые заселяются в соответствии с энергией возбуждения. Медленно затухающая длинноволновая полоса люминесценции с постоянной времени, равной примерно 1 мкс, обусловлена заселением триплетного состояния, в то время как быстро затухающая коротковолновая полоса люминесценции обусловлена заселением синглетного состояния экситона, локализованного около $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ центра. При температурах, превосходящих 200 К, становится возможным термически активированный переход центра люминесценции из синглетного в триплетное состояние.

8. Влияние Ti^0v_a^+ и $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ центров окраски на сцинтилляционный процесс в CsI:Ti

Кристалл CsI:Ti является эффективным сцинтиллятором в температурном интервале 210÷330 К, и поэтому детекторы на основе CsI:Ti работают именно при тех температурах, где люминесценция Ti^0v_a^+ -центров потушена. Поскольку спектр люминесценции Ti^+ -центров перекрывается со спектром поглощения Ti^0v_a^+ -центров, то последние действуют как центры тушения и ответственны за потери светового выхода из-за реабсорбции.

В отличие от Ti^0v_a^+ -центров, люминесценция $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров не потушена в указанном температурном интервале и, согласно [2, 5], к ним осуществляется безызлучательный перенос энергии от Ti^+ -центров. Это приводит к изменению спектра и формы сцинтилляционного импульса радиационно-окрашенного кристалла CsI:Ti. При $T = 80$ К эти изменения проявляются в том, что 1) в спектре сцинтилляций, представляющем собой суперпозицию двух полос Ti^+ -центров с максимумами 2,55 и 2,25 эВ, проявляется также коротковолновая полоса $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центра с максимумом 2,08 эВ; 2) постоянная времени экспоненциальных компонентов затухания полос Ti^+ -центров с максимумами 2,55 и 2,25 эВ сокращаются, соответственно, от 4 мкс до 3 мкс и от 13 мкс до 10 мкс; 3) кинетика затухания полосы люминесценции $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров с максимумом 2,08 эВ характеризуется тремя экспоненциальными компонентами с временными константами $\tau_1 = 1$ мкс, $\tau_2 = 3$ мкс и $\tau_3 = 10$ мкс, две последние из которых совпадают с компонентами затухания полос Ti^+ -центров.

При возбуждении кристалла CsI:Ti ионизирующим излучением $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центры не могут конкурировать в захвате электронных возбуждений с Ti^+ -центрами из-за численного преимущества последних, которые также являются центрами захвата для электронов и дырок. Тем не менее, люминесценция $\text{Ti}^{2+}\text{v}_c^-$ -центров эффективно возбуждается благодаря резонансному переносу энергии от Ti^+ -центров, что также подтверждается результатами экспериментов, проведенных при комнатной температуре. По сравнению с необлученным кристаллом максимум спектра радиолюминесценции радиационно-окрашенного кристалла CsI:Ti смещен в длинноволновую область (рис. 15), при этом уменьшение светосуммы S_0 , излучаемой в коротковолновой области спектра, совпадает с увеличением светосуммы S_{irrad} , излучаемой в длинноволновой области спектра.

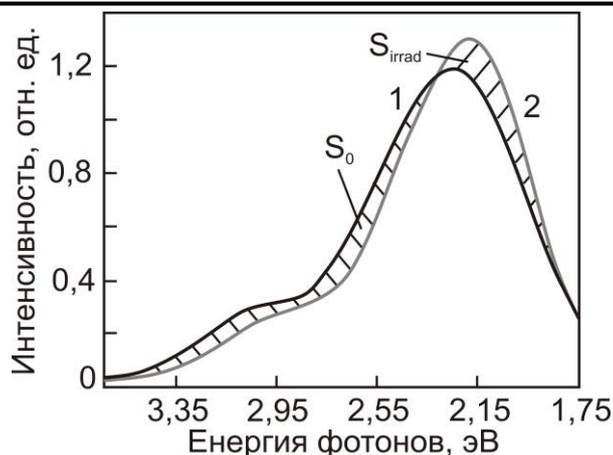


Рис. 15. Спектры радиолуминесценции кристалла CsI:Tl при $T=295$ К до (1) и после (2) γ -облучения

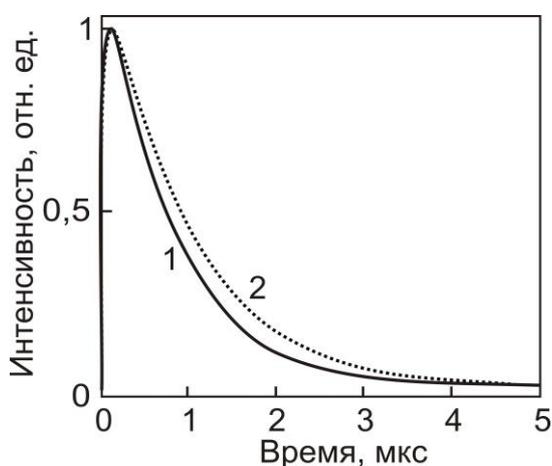


Рис. 16. Кривые затухания катодолуминесценции γ -облученного кристалла CsI:Tl в области 2,25 эВ (1) і 1,82 эВ (2) при $T=295$ К

Это означает, что в сцинтиляционном импульсе, который регистрируется до и после γ -облучения, кристаллом CsI:Tl испускается одинаковое число фотонов, т. е. радиационное повреждение не влияет на конверсионную эффективность кристалла CsI:Tl. Присутствие в кристалле $Tl^{2+}v_c^-$ -центров окраски приводит к изменению кинетики затухания сцинтилляций. Импульс катодолуминесценции радиационно-окрашенного кристалла CsI:Tl, затухает неоднородно по спектру сцинтилляций (рис. 16). Увеличение постоянной времени затухания сцинтиляционного импульса объясняется резонансным переносом энергии от Tl^+ к $Tl^{2+}v_c^-$ -центрам с последующим термо-активированным заселением его излучающего состояния последних, которое приводит к изменению формы сцинтиляционного импульса.

9. Выводы

Рассмотрены процессы радиационного дефектообразования в неактивированных и Tl-активированных щелочно-галогидных кристаллах, в том числе и в кристалле CsI:Tl. Анализ опубликованных результатов дает основания для вывода о том, что причиной радиационного окрашивания кристалла CsI:Tl является образование двух типов активаторных центров окраски, представляющих собой примесь-вакансионные диполи $Tl^0v_a^+$ и $Tl^{2+}v_c^-$, в которых электронный Tl^0 и дырочный Tl^{2+} центры окраски возмущены соседней анионной v_a^+ и катионной v_c^- вакансиями, соответственно. Эффективное образование $Tl^0v_a^+$ -центров обусловлено

появлением большого числа подвижных анионных вакансий в результате радиационно-химических превращений с участием ионов карбоната и гидроксида. $Tl^0v_a^+$ и $Tl^{2+}v_c^-$ -центры не снижают конверсионную эффективность кристалла CsI:Tl, но участвуют в сцинтилляционном процессе, получая резонансным путем энергию от Tl^+ -центров. Дegradaция светового выхода облученных кристаллов CsI:Tl связана с излучательным переносом энергии от Tl^+ к $Tl^0v_a^+$ -центрам, свечение которых потушено при температурах выше 200 К, в то время как длинноволновый спектральный сдвиг и изменение кинетики затухания сцинтилляций вызвано безызлучательным резонансным переносом энергии от Tl^+ к $Tl^{2+}v_c^-$ -центрам окраски.

Литература

1. Ковалева Л. В., Нагорная Л. Л., Смольская Л. П., Шпилинская Л. Н. Влияние кислородсодержащих примесей на окрашиваемость кристаллов CsI(Tl) // Рост и свойства кристаллов. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1980. № 6. С. 24–27.
2. Yakovlev V., Meleshko A., Trefilova L. Color centers in heavily irradiated CsI(Tl) crystals // Journal of Luminescence. 2008. V. 128. № 9. P. 1447–1453.
3. Медников А. К., Штанько В. И. Радиационные превращения в кристаллах CsI(Tl) // Технология, процессы, аппараты и качество промышленных люминофоров. Ставрополь: ВНИИ люминофоров. 1978. С. 61–65.
4. Смольская Л. П., Ковалева Л. В., Саломатов В. Т. [и др.] Центры свечения и механизм образования активаторных центров $A_2^0(A_2^+)$ в кристаллах CsI(Tl) // Монокристаллы, их получение и свойства. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1982. № 8. С. 11–17.
5. Yakovlev V., Trefilova L., Alekseev V. [et al.] Influence of color centers on the luminescent response of radiation-damaged CsI:Tl crystal // Functional Materials. 2018. V. 25. № 1. P. 13–20.
6. Globus M. E., Grinyov B. V. On the mechanism of gamma-irradiation induced changes in the conversion efficiency of CsI(Tl) scintillators // Functional materials. 1996. V. 3. № 2. P. 231–232.
7. Gektin A. V. Halide scintillators. Present status and prospects // Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications. Moscow. 1999. P. 79–88.
8. Ratner M., Grinyov B., Ratner A. Manifestations of charged lattice defects in excitonic luminescence and control over properties of wide-band scintillation crystals // Rad. Measur. 2004. V. 38. P. 627–632.
9. Hamada M. M., Costa F. E., Shimizu S., Kubota S. Radiation damage of CsI(Tl) scintillators: blocking of energy transfer process of V_k centers to Tl^+ activators // Nucl. Instr. Meth.: A. 2002. V. 486. P. 330–335.
10. Моргенштерн З. Л., Щукин И. П. Люминесценция центров окраски в кристаллах CsI(Tl) // Оптика и спектроскопия. 1956. Т. 1. № 2. С. 190–197.
11. Spaeth J-M., Meise W., Song K. S. The nature of x-ray-induced luminescence and the hole centres in CsI:Tl studied by optically detected electron paramagnetic resonance // J. Phys. Cond. Matter. 1994. V. 6. № 6. P. 3999–4008.
12. Nagirnyi V., Stolovich A., Zazubovich S. [et al.] Peculiarities of the triplet relaxed excited-state structure and luminescence of a CsI(Tl) crystal // J. Phys. Cond. Matter. 1995. V. 7. P. 3637–3653.
13. Popov A. I., Chernov S. A., Trinkler L. E. Time-resolved luminescence of CsI(Tl) crystals excited by pulsed electron beam // Nucl. Inst. & Meth. B. 1997. V. 122. P. 602–605.

14. Yakovlev V., Trefilova L., Meleshko A. Time-resolved optical spectroscopy of CsI(Tl) crystals by pulsed electron beam irradiation // *Journal of Luminescence*. 2009. V. 129. P. 790–796.

15. Lu X., Gridin S., Williams R. T. [et al.] Energy-Dependent Scintillation Pulse Shape and Proportionality of Decay Components. for CsI:Tl: Modeling with Transport and Rate Equations // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. P. 1–23.

16. Данилов В. П. Образование дефектов при интенсивном оптическом возбуждении щелочно-галогидных кристаллов с ртутеподобными ионами // *Труды института общей физики*. Москва: Академия наук СССР. 1986. Т. № 4. С. 60–98.

17. Shpilinskaja L. N., Zosim D. I., Kovaleva L. V. [et al.] Radiation damage factors of CsI(Tl) crystals // *Proceedings of 5th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications*. 1999. P. 538–543.

18. Beylin D. M., Korchagin A. I., Kuzmin A. S. [et al.] Study of the radiation hardness of CsI(Tl) scintillation crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2005. V. 541. №. 3. P. 501–515.

19. Chowdhury M. A. H., Watts S. J., Imrie D. C. [et al.] Studies of radiation tolerance and optical absorption bands of CsI(Tl) crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1999. V. 432. №. 1. P. 147–156.

20. Zhu R. Y. Radiation Damage in Scintillating Crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1998. V. 413. №. 1–2. P. 297–311.

21. Longo S., Roney J. M. Radiation hardness of 30 cm long CsI(Tl) crystals // *Journal of Instrumentation*. 2016. V. 11. P. 1–15.

22. Renker D. Radiation damage of of CsI(Tl) crystals // *Proceedings of the ECFA Study Week on Instrumentation for High-Luminosity Hadron Colliders*. Cern. 1989. V. 2. P. 601–607.

23. Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V. [at al.] Photo- and Radiation-Stimulated Processes in CsI(Tl) Crystals // *IEEE Transactions on nuclear science*. 2008. V. 55. № 3. P. 1263–1269.

24. Березин И. А., Кузянов В. В. [и др.] Радиационные эффекты в монокристаллах иодистого цезия, активированного таллием, при воздействии гамма-излучения // *Атомная энергия*. 1973. Т. 35. №. 5. С. 364–367.

25. Медников А. К., Штанько В. И. Люминесценция сложных активаторных центров в кристаллах галогенидов цезия // *Труды 25 Всесоюзной конференции по люминесценции*. Львов. 1978. С. 88.

26. Медников А. К. Начальная стадия примесного коллоидообразования в радиационно-окрашенных галогенидах цезия. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. Автореф. дисс. канд. хим. наук: физическая химия № 073. Ленинград, 1969. С. 19.

27. Михальченко Г. А. Кондратько М. Я., Виноградова Т. Г. Стабильные центры окраски в галогенидах цезия // *ЖПС*. 1966. № 4. С. 278–280.

28. Осьминин В. С., Зазубович С. Г. Поляризованная люминесценция парных активаторных центров в необлученных и в рентгенизированных кристаллах CsBr(Ga) и CsI(Ga) // *Оптика и спектроскопия*. 1970. Т. 29. № 5. С. 925–930.

29. Феофилов П. П. Анизотропия люминесцирующих центров окраски в кристаллах CsI(Tl) // *Оптика и спектроскопия*. 1956. Т. 1. С. 952–954.

30. Rogulis U., Spaeth J.-M., Elsts E., Dolgoplova A. Tl-related radiation defects in CsI(Tl) // *Rad. Meas.* 2004. V. 38. P. 389–392.
31. Goovaerts E., Andriessen J., Nistor S. V., Schoemaker D. Electron-spin-resonance study of the atom defects in KCl and relativistic many-body analysis of the hyperfine structure // *Phys. Rev. (B)*. 1981. V. 24. P. 29–49.
32. Mollenauer F., Vieira N. D., Szeto L. Optical properties of the Tl⁰(I) center in KCl // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 27. № 9. P. 5332–5346.
33. Gektin A. V., Globus M. E., Shepelev O. A. [et al.] Scintillation losses due to radiation damage in long CsI crystals containing hydroxyl and carbonyl ion // *Functional Materials*. 1997. V. 4. № 4. С. 540–543.
34. Смольская Л. П. Фотохимическое и радиационное окрашивание детекторов ионизирующих излучений на основе иодидов щелочных металлов // *Изв. АН СССР Сер. физ.* 1986. Т. 50. № 3. С. 547–550.
35. Смольская Л. П., Колесникова Т. А. Фотохимическое и радиационное окрашивание детекторов CsI(Tl) // *ЖПС*. 1986. № 1. С. 2–15.
36. Штанько В. И., Колотилин В. В., Котов Г. В. Коагуляция примесных радиационных дефектов в кристаллах CsBr-In. // *Журн. физ. хим.* 1980. Т. 54. № 10. С. 2578–2582.
37. Захряпин С. Б., Гладышев Г. Е., Громов Л. А. Диффузия таллия в поле γ -излучения // *Физ. тв. тела*. 1983. Т. 25. № 4. С. 1152–1154.
38. Baranov P. G., Khramtsov V. A. EPR Study of Impurity Colour Centers in P-State in Alkali Halides // *Phys. Stat. Solidi*. 1980. V. 101. P. 153–161.
39. Gellermann W., Koch K. P., Luty F. Recent progress in color center lasers // *Laser Focus*. 1982. № 4. P. 71–78.
40. Puymbroeck W. V., Andriessen J., Schoemaker D. Complex Ga⁰(4p¹) and In⁰(5P¹) in KCl. Electron-spin-resonance study // *Phys. Rev. (B)*. 1981. V. 24. № 5. P. 2412–2429.
41. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.: Физматгиз, 1962. С. 304.
42. Гафиатулина Е. С., Чернов С. А., Яковлев В. Ю. Создание экситонов и дефектов в кристалле CsI при импульсном электронном облучении // *ФТТ*. 1998. Т. 40. № 4. С. 640–644.
43. Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / М.: Наука, 1989. С. 263.
44. Яковлев В. Ю. Закономерности создания короткоживущих радиационных дефектов Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Томск, 1996.
45. Song K. S., Leung C. H., Williams R. T. A theoretical basis for the Rabin-Klick criterion in terms of off-centre self-trapped-exciton relaxation // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1989. V. 1. P. 683–687.
46. Song K. S., Baetzold R. C. Structure of the self-trapped exciton and nascent Frenkel pair in alkali halides: An ab initio study // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 1992. V. 46. Is. 4. P. 1960–1969.
47. Лисицина Л. А., Корепанов В. И., Лисицин В. М. Сравнительный анализ спектральных характеристик триплетных автолокализованных экситонов и F₂-центров в щелочно-галогидных кристаллах // *ФТТ* 2002. Т. 44. Вып. 12. С. 2135–2138.
48. Yakovlev V., Trefilova L., Lebedynskiy A. [et al.] Peculiarities of intrinsic luminescence excited by pulsed electron beam in CsI and CsI: CO₃, // *Journal of Luminescence*. 2017. V. 190. P. 267–271.

49. Trefilova L. N., Kudin A. M., Kovaleva L. V. [et al.] Role of sodium in radiation defect formation in CsI crystals // *Rad. Measur.* 2001. V. 33. P. 687–692.
50. Goriletsky V. I., Eidelman L. G., Panova A. N. [et al.] New scintillation material – CsI(CO₃) // *Nucl. Tracks Radiat Meas.* 1993. V. 21. № 1. P. 109–110.
51. Yakovlev V., Trefilova L., Lebedinsky A. [et al.] Time-resolved spectroscopy of CsI(CO₃) scintillator // *Journal of Luminescence.* 2016. V.173. P. 34–37.
52. Егранов А. В., Раджабов Е. А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах / Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, 1992. С. 161.
53. Gomes L., Morato S. P. Resonant OH⁻ photodissociation in alkali halide crystals // *Phys. Rev B.* 1997. V. 55. № 14. P. 8743–8754.
54. Garapyn I., Pavlyk B., Tsybulyak B. Radiation-induced processes and defects in purified CsI crystals // *Functional Materials.* 2007. T. 14. № 3. С. 309–312.

Л. М. Трефілова¹, к.ф.-м.н., доцент, доц. каф.

В. Ю. Яковлев², д.ф.-м.н., професор

В. Д. Алексєєв³, м.н.с.

О. М. Лебединський³, к.ф.-м.н., с.н.с.

О. Л. Шпилинська³, провідн. інженер

Г. О. Карнаухова², к.ф.-м.н., доцент

О. В. Таракно¹, к.т.н., доцент, нач. каф.

¹Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

²Томський політехнічний університет, Томськ, Російська федерація

³Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, Україна

РАДІАЦІЙНІ ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛІ CsI:TL ТА ЇХ ВПЛИВ НА СЦИНТИЛЯЦІЙНИЙ ПРОЦЕС

Наведено аналіз літературних даних про результати дослідження сцинтиляційних, абсорбційних і люмінесцентних властивостей пошкоджених радіацією сцинтиляційних кристалів CsI:Tl. Обговорюються природа і механізм утворення довгоіснуючих активаторних центрів забарвлення, наведених опроміненням в CsI:Tl. У порівнянні з іншими лужними галогенідами кристал CsI є надзвичайно стійким до впливу радіації через високу енергію активації $E_a = 0,22$ еВ, що є необхідною для просторового розділення сильних "off-центрових" екситонів з утворенням довгоіснуючих центрів забарвлення за "підпороговим" механізмом. Встановлено, що незважаючи на цю фундаментальну властивість ґратки CsI, кристали CsI:Tl, забруднені OH⁻ і CO₃²⁻-іонами, ефективно забарвлюються не тільки іонізуючим випромінюванням, але і денним світлом. Показано, що причиною утворення власних і активаторних центрів забарвлення в кристалах CsI і CsI:Tl є перенос заряду, що ініціює радіаційно-хімічні реакції за участю OH⁻ і CO₃²⁻-іонів. В результаті цих твердотільних реакцій в кристалі CsI:Tl утворюється два типи довгоіснуючих активаторних центрів забарвлення Tl⁰v_a⁺ і Tl²⁺v_c⁻, які несуть заряди протилежного знаку і являють собою електронні Tl⁰ і діркові Tl²⁺ центри забарвлення, що збурені сусідньою аніонною v_a⁺ і катіонною v_c⁻ вакансією, відповідно. Доведено, що Tl⁰v_a⁺ і Tl²⁺v_c⁻ центри забарвлення не знижують конверсійну ефективність кристала CsI:Tl, але беруть участь у сцинтиляційному процесі, отримуючи резонансним шляхом енергію від Tl⁺ центрів. Деградація світлового виходу опромінених кристалів CsI: Tl обумовлена випромінювальним перенесом енергії від Tl⁺ до Tl⁰v_a⁺ центрам, люмінесценція яких погашена в області робочих температур сцинтилятора CsI: Tl (210÷230 K). Безвипромінювальної резонансний перенос енергії від Tl⁺ до Tl²⁺v_c⁻ центрам призводить до довгохвильового зсуву спектра і зміни форми сцинтиляційного імпульсу.

Ключові слова: сцинтилятор CsI:Tl, радіаційне пошкодження, центр забарвлення, перенос енергії, люмінесценція

L. Trefilova¹, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

V. Yakovlev², DSc, Professor

V. Alekseev³, Research Assistant

A. Lebedynskiy³, PhD, Senior Researcher

O. Shpylynska³, Senior Engineer

A. Karnaukhova², PhD, Associate Professor

E. Tarahno¹, PhD, Associate Professor, Head of Department

¹National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

²Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

³Institute for Scintillation Materials NASU, Kharkiv, Ukraine

RADIATION DEFECTS IN CsI:Tl CRYSTAL AND THEIR INFLUENCE ON SCINTILLATION PROCESS

The current paper provides the review of different studies that were focused on scintillation, absorption, and luminescent properties of radiation-damaged CsI:Tl crystals. The nature and formation mechanism of stable activator color centers induced by irradiation in CsI:Tl are discussed. In comparison to other alkaline halides, a CsI crystal has extremely high radiation resistance due to the high activation energy $E_a = 0.22$ eV, which is necessary to the spatial separation of “strong” off-center excitons with the formation of long-lived color centers on the “subthreshold” mechanism. It has been established that despite this fundamental property of CsI lattice, CsI:Tl crystals contaminated with OH^- and CO_3^{2-} -ions are effectively colored not only by the ionizing radiation, but also by the daylight. It is shown that the formation of intrinsic and activator color centers in CsI and CsI:Tl crystals is caused by the charge transfer, which initiates radiation-chemical reactions involving OH^- and CO_3^{2-} ions. As a result of these solid-state reactions, two types of long-lived activator color centers, Tl^0v_a^+ and $\text{Tl}^{2+}\text{v}_c^-$, are formed. Carrying opposite charges, these centers are electron Tl^0 and hole Tl^{2+} color centers perturbed by the neighboring anionic v_a^+ and cationic v_c^- vacancy. Electron Tl^0v_a^+ and hole $\text{Tl}^{2+}\text{v}_c^-$ color centers do not reduce conversion efficiency of CsI:Tl crystal, but participate in the scintillation process getting energy from Tl^+ centers by resonance. The degradation of the light yield of the radiation-damaged CsI:Tl crystals is caused by the radiative energy transfer from Tl^+ to Tl^0v_a^+ centers, whose luminescence is quenched in the operating temperature range of CsI:Tl scintillator (210–230 K). Non-radiative resonant energy transfer from Tl^+ to $\text{Tl}^{2+}\text{v}_c^-$ centers leads to a long-wavelength spectral shift and the change in the shape of the scintillation pulse.

Keywords: CsI:Tl scintillator, radiation damage, color center, energy transfer, luminescence

References

1. Kovaleva, L. V., Nagornaja, L. L. at all. (1980). Vlijanie kislorodsoderzhaschih primesej na okrashivaemost kristallov. Kharkiv: VNII monokristalov, 6, 24–27.
2. Yakovlev, V., Meleshko, A., Trefilova, L. (2008). Color centers in heavily irradiated CsI(Tl) crystals. Journal of Luminescence, 128, 9, 1447–1453.
3. Mednikov, A. K., Shtanko, V. I. (1978). Radiacionnie prevraschenija v kristallah CsI(Tl). Tehnologija, processi, apparati i kachestvo promishlennih luminoforov, Stavropol, VNII luminoforov, 61–65.
4. Smolskaja, L. P., Kovaleva, L.V. (1982). Centri svechenija i mehanizm poluchenija aktivatornih centrov $\text{A}_2^0(\text{A}_2^+)$ v kristallah CsI(Tl). Monokristalli, ih poluchenie i svojstva. Kharkiv: VNII monokristalov, 8, 11–17.
5. Yakovlev, V., Trefilova, L. at all. (2018). Influence of color centers on the luminescent response of radiation-damaged CsI:Tl crystal. Functional Materials, 25, 2, 13–20.
6. Globus, M. E., Grinyov, B. V. (1996). On the mechanism of gamma-irradiation induced changes in the conversion efficiency of CsI(Tl) scintillators. Functional materials, 3, 2, 231–232.
7. Gektin, A. V. (1999). Halide scintillators. Present status and prospects.

Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, 79–88.

8. Ratner, M., Grinyov B., Ratner A. (2004). Manifestations of charged lattice defects in excitonic luminescence and control over properties of wide-band scintillation crystals. *Rad. Measur*, 38, 627–632.

9. Hamada, M. M., Costa F. E., Shimizu S., Kubota S. (2002). Radiation damage of CsI(Tl) scintillators: blocking of energy transfer process of V_k centers to Tl^+ activators. *Nucl. Instr. Meth.: A.*, 486, 330–335.

10. Morgenshtern, Z. L., Schukin, I. P. (1956). Luminescenciya centrov okraski v kristallah CsI(Tl). *Optika i spektroskopija*, 1, 2, 190–197.

11. Spaeth, J-M., Meise, W., Song, K. S. (1994). The nature of x-ray-induced luminescence and the hole centres in CsI:Tl studied by optically detected electron paramagnetic resonance. *J. Phys. Cond. Matter*, 6, 3999–4008.

12. 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.

13. Popov, A. I., Chernov, S. A., Trinkler, L. E. (1997). Time-resolved luminescence of CsI(Tl) crystals excited by pulsed electron beam. *Nucl. Inst. Meth. B*, 122, 602–605.

14. Yakovlev, V., Trefilova, L., Meleshko, A. (2009). Time-resolved optical spectroscopy of CsI(Tl) crystals by pulsed electron beam irradiation. *Journal of Luminescence* 129, 790–796.

15. Lu, X., Gridin, S., Williams, R. T. at all. (2017). Energy-Dependent Scintillation Pulse Shape and Proportionality of Decay Components. for CsI:Tl: Modeling with Transport and Rate Equations. *Phys. Rev. Appl*, 7, 1–23.

16. Danilov, V. P. (1986). Obrazovanie defektov pri intensivnom opticheskom vzbuzhdenii shelochno-galoidnih kristallov s rtutepodobnimi ionami. *Trudi instituta obschei fiziki*, 4, 60–98.

17. Shpilinskaja, L. N., Zosim, D. I. at all. (1999). Radiation damage factors of CsI(Tl) crystals Proceedings of 5th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, 538–543.

18. Beylin, D. M., Korchagin, A. I. (2005). Study of the radiation hardness of CsI(Tl) scintillation crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 541, 3, 501–515.

19. Chowdhury, M. A. H., Watts, S. J. at all. (1999). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 432, 1, 147–156.

20. Zhu, R. Y. (1998). Radiation Damage in Scintillating Crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 413, 1–2, 297–311.

21. Longo, S. (2016). Radiation hardness of 30 cm long CsI(Tl) crystals. *Journal of Instrumentation*, 11, 1–15.

22. Renker, D. (1989). Radiation damage of of CsI(Tl) crystals. *Proceedings of the ECFA Study Week on Instrumentation for High-Luminosity Hadron Colliders*, 2, 601–607.

23. Trefilova, L., Grinyov, B. (2008). Photo- and Radiation-Stimulated Processes in CsI(Tl) Crystals. *IEEE Transactions on nuclear science*, 55, 3, 1263–1269.

24. Berezin, I. A., Gorbachov, V. M. at all. (1973). Radiacionnie effekti v monokristallah jodistogo cezija, aktivirovannogo talliem, pri vzaimodejstvii gamma-civil security. DOI: 10.5281/zenodo.3648033

izluchenija. *Atomnaja energija*, 35, 5, 364–367.

25. Mednikov, A. K., Shtanko, V. I. (1978). Luminescencija slozhnih aktivatornih centrov v kristallah galogenidov cezija. Trudi 25 vsesojuznoj konferencii po luminescencii, 88.

26. Shtanko, V. I. (1969). Kolloidoobrazovanie v kristallah CsBr:In, iniciiruemoe ionizirujuschim izlucheniem. Avtoreferat disertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata himicheskikh nauk, 19.

27. Mihalchenko, G. A., Kondratko, M. J., Vinogradova, T. G. (1966). Stabilnie centri okraski v galogenidah cezija. *Zurnal prikladnoj spektroskopii*, 4, 278–280.

28. Osminin, V. S., Zazubovich S. G. (1970). Poljarizovannaya lyuminescentsiya parnyih aktivatornyih tsentrov v neobluchennyih i v rentgenizirovannyih kristallah CsBr(Ga) i CsI(Ga). *Optika i spektroskopija*, 29, 5, 925–930.

29. Feofilov, P. P. (1956). Anizotropiya lyuminescentsiruyuschih tsentrov okraski v kristallah CsI(Tl). *Optika i spektroskopija*, 1, 952–954.

30. Rogulis, U., Spaeth, J.-M., Dolgoplova, A. (2004). Tl-related radiation defects in CsI(Tl). *Rad. Meas.* 38, 389–392.

31. Goovaerts, E., Andriessen, J., Nistor, S. V., Schoemaker, D. (1981). Electron-spin-resonance study of the atom defects in KCl and relativistic many-body analysis of the hyperfine structure. *Phys. Rev. (B)*, 24, 29–49.

32. Mollenauer, F., Vieira, N. D., Szeto, L. (1982). F. Mollenauer. Optical properties of the $Tl^0(I)$ center in KCl. *Phys. Rev. (B)*, 27, 9, 5332–5346.

33. Gektin, A. V., Globus, M. E. at all. (1997). Scintillation losses due to radiation damagen long CsI crystals containing hydroxil and carbond ion. *Functional Materials*. 4, 540–543.

34. Smolskaja, L. P. (1986). Fotohimicheskoe b radiatsionnoe okrashivanie detektorov ionizirujuschih izluchenij na osnove jodidov schelochnih metallov. *Izv. AN SSSR Ser. Fiz.*, 50, 3, 547–550.

35. Smolskaja, L. P., Kolesnikova, T. A. (1986). Fotohimicheskoe I radiatsionnoe okrashivanie detektorov CsI(Tl). *Zhurnal prikladnoj spektroskopii*, 1, 2–15.

36. Shtanko, V. I. Kolotilin, V. V., Kotov, G. V. (1980). Koagulyatsiya primesnyih radiatsionnyih defektov v kristallah CsBr-In. *Zhur. Fiz. Him.*, 54, 10, 2578–2582.

37. Zahrjapin, S. B., Gladishev, G. E., Gromov, L. A. (1983). Diffuzija tallija v pole γ -izluchenija. *Fiz. Tv. Tela.*, 25, 4, 1152–1154.

38. Baranov, P. G., Khramtsov, V. A. (1980). EPR Study of Impurity Colour Centers in P-State in Alkali Halides. *Phys. Stat. Solidi*, 101, 153–161.

39. Gellermann, W., Koch, K.P., Luty, F. (1982). Recent progress in color center lasers. *Laser Focus*, 4, 71–78.

40. Puymbroeck, W. V., Andriessen, J., Schoemaker, D. (1981). Puymbroeck, W. V. Complex $Ga^0(4p^1)$ and $In^0(5P^1)$ in KCl. Electron-spin-resonance study. *Phys. Rev. (B)*. 24, 5, 2412–2429.

41. Eljashevich, M. A. (1962). Atomnaja i molekuljarnaja spektroskopija. M: Fizmatgiz, 304.

42. Gafiatulina, E. S., Chernov, S.A., Yakovlev, V. U. (1998). Sozdanie eksitonov i defektov v kristalle Csl pri impul'snom elektronnom obluchenii. *Fiz. Tv. Tela*, 40, 4, 640–644.

43. Luschik, Ch. B., Luschik, A. Ch. (1989). Raspad elektronnih vozbuzhdenij s obrazovaniem defektov v tverdih telah. M.: Nauka, 263.

44. Yakovlev, U. V. (1996). Zakonomernosti sozdanija korotkozhiyuschih radiatsionnih defektov. *Doktorskaja dis.*, 243.

45. Song, K. S., Leung, C. H., Williams, R. T. (1989). A theoretical basis for the Rabin-Klick criterion in terms of off-centre self-trapped-exciton relaxation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1, 683–687.
46. Song, K. S., Baetzold, R. C. (1992). Structure of the self-trapped exciton and nascent Frenkel pair in alkali halides: An ab initio study. *Phys. Rev. (B)*, 46, 4, 1960–1969.
47. Lisitsina, L. A., Korepanov, V. I., Lisitsin, B.M. (2002). Sravnitel'nij analiz spectral'nih harakteristik tripletnih avtolokalizovanih eksitonov i F₂-tsentrov v schelochno-galoidnih kristalah. *Fiz. Tv. Tela*, 44, 12, 2135–2138.
48. Yakovlev, V., Trefilova, L. at all. (2017). Peculiarities of intrinsic luminescence excited by pulsed electron beam in CsI and CsI: CO₃. *Journal of Luminescence*, 190, 267–271.
49. Trefilova, L. N., Kudin, A. M. at all. (2001). Role of sodium in radiation defect formation in CsI crystals. *Rad. Measur*, 33, 687–692.
50. Goriletsky, V. I., Eidelman, L. G. at all. (1993). New scintillation material – CsI(CO₃). *Nucl. Tracks Radiat Meas*, 21, 1, 109–110.
51. Yakovlev, V., Trefilova, L. (2016). Time-resolved spectroscopy of CsI(CO₃) scintillator. *Journal of Luminescence*, 173, 34–37.
52. Egranov, A. V. Radzhabov, E. A. (1992). Spektroskopija kislorodnih i vodorodnih primesnih tsentrov v schelochno-galoidnih kristallah. Novosibirsk: Nauka, 161.
53. Gomes, L., Morato, S. P. (1997). Resonant OH⁻ photodissociation in alkali halide crystals. *Phys. Rev. (B)*, 55, 14, 8743–8754.
54. Garapyn, I., Pavlyk, B., Tsybulyak, B. (2007). Radiation-induced processes and defects in purified CsI crystals. *Functional Materials*, 14, 3, 309–312.

Надійшла до редколегії: 16.09.2019

Прийнята до друку: 15.10.2019