



بررسی اثر رطوبت بر رشد بلور سوسوزن CsI:Na با استفاده از روش یونولومینسانس

نیکبخت، طاهره*^۱ - فری پور، حیدر^۲

^۱ پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی

^۲ پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی

چکیده:

بلور سوسوزن CsI:Na کاربردهای زیادی در زمینه آشکارسازی فوتون‌ها دارد. با این وجود حساسیت آن در مقابل رطوبت منجر به محدودیت‌هایی در استفاده از آن می‌شود. قرارگیری بلور در مجاورت رطوبت منجر به ایجاد لایه آمورف در سطح خارجی بلور و همچنین ناحیه غیرفعال تهی از سدیم در لایه‌های پایین‌تر می‌شود. این شرایط افت قابل توجه کارایی سوسوزنی بلور را به دنبال خواهد داشت. در این کار تحقیقاتی تأثیر رطوبت بر رشد بلور CsI:Na با استفاده از طیف‌سنجی یونولومینسانس مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین ترتیب که دو بلور مختلف در شرایط وجود رطوبت در کوره و شرایط کوره عاری از رطوبت رشد داده شدند. با توجه به طیف یونولومینسانس دو بلور، به نظر می‌رسد که مولکول‌های آب با اتم‌های سدیم در جایگیری در شبکه بلور رقابت می‌کنند و میزان اتم‌های سدیم در بلور رشد داده شده در شرایط وجود رطوبت کمتر از حد انتظار است و این امر منجر به افت قابل توجه کارایی سوسوزنی آن می‌شود.

کلمات کلیدی: یونولومینسانس، بلور CsI:Na، سوسوزن، باریکه یونی، رشد بلور

Investigation of moisture effect on CsI:Na crystal growth using ionoluminescence technique

Tahereh Nikbakht*¹, Heidar Fari-Pour²

¹Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

²Photonics and Quantum Technology Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

CsI:Na crystal has several applications in photon detection. However, its hygroscopicity results in limitations of its usages. Exposition of the crystal to moisture results in the formation of an amorphous surface layer on it and an inactive Na depleted region below that layer. These conditions result in considerable degradation of the scintillation efficiency of the crystal. In this research work, the effect of moisture on CsI:Na crystal growth is investigated using ionoluminescence technique. Two different crystals were grown in condition of the existence of undesirable moisture in crucible and in moisture free situation, respectively. Regarding the ionoluminescence spectra of the samples, it seems that water molecules compete with sodium ions for positioning in the crystal network and the concentration of Na atoms in the first crystal is lower than it was expected, which results in considerable degradation of its scintillation efficiency.

Keywords: Ionoluminescence, CsI:Na Crystal, Scintillator, Ion Beam, Crystal Growth

Email: taherehnikbakht@gmail.com

۱. مقدمه

بلورهای هالید قلیایی مکعبی سوسوزن CsI:Na، با توجه به حد تفکیک‌پذیری انرژی مناسب، مقاومت دمایی و مکانیکی بالا و جذب رطوبت کمتر نسبت به بلور سوسوزن NaI:Tl، به سادگی و با هزینه نه چندان زیاد قابل رشد هستند. عدد اتمی به نسبت بزرگ و توان توقف زیاد این سوسوزن آن را برای آشکارسازی پرتوهای گامای پر انرژی مناسب می‌سازد [۱،۲]. با این وجود مشکل حساسیت بلورهای CsI:Na به رطوبت قابل چشم‌پوشی نیست. جهت درک اثرات جذب رطوبت بر ساختار بلور CsI:Na و پاسخ‌دهی آن، تاکنون مطالعات مختلفی انجام شده است [مرجع ۲ و برخی از ارجاعات آن]. مشاهده شده است که در اثر جذب رطوبت توسط بلور، یک لایه آمورف بر سطح آن ایجاد می‌شود که ضخامت آن با کارایی آشکارسازی بلور مرتبط است. این نواحی آمورف اغلب در گوشه‌ها و قسمت‌های خراشیده شده عمیق بلور که معمولاً میزان رطوبت بیشتری در آن‌ها انباشته می‌شود، مشاهده می‌شوند. مشخص شده است که لایه آمورف غنی از سدیم است و در واقع ناحیه زیر این لایه است که در حال تهی شدن از سدیم و تبدیل شدن به ناحیه غیر فعال است. این ناحیه غیرفعال، آمورف و یا آسیب دیده نیست، بلکه غلظت سدیم در آن به کمتر از آستانه سوسوزنی رسیده است. سدیم از ناحیه غیر فعال به سمت لایه آمورف خارجی پخش شده است [۲].

در این کار مطالعاتی به بررسی تأثیر رطوبت بر رشد بلور CsI:Na با استفاده از روش طیف‌سنجی یونولومینسانس [۳،۴] پرداخته می‌شود. به نظر می‌رسد مطالعات در این زمینه محدود است و اغلب تحقیقات در مورد اثرات رطوبت بر بلور رشد یافته متمرکز شده است. بلورهای مورد نظر در آزمایشگاه رشد بلور به روش چکرالسیکی تولید شدند و طیف‌سنجی یونولومینسانس نمونه‌ها در آزمایشگاه واندوگراف انجام شد.

۲. روش کار

نمونه‌های بلور CsI:Na با استفاده از روش چکرالسیکی تهیه شدند. از مواد اولیه شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹۹ درصد جهت تهیه بلورها استفاده شد. با افزودن یون‌های Na به بلور CsI شدت لومینسانس گسیلی از آن افزایش می‌یابد. با این وجود لازم است جهت دستیابی به مقدار بیشینه شدت لومینسانس گسیلی از بلور مقدار بهینه فعال گر Na به بلور CsI افزوده شود [۱]. مقدار سدیم مورد استفاده جهت رشد بلورها با توجه به تجربه رشد بلور با مقادیر مختلف Na و همچنین نتایج کارهای مشابه انجام شده در دنیا، ۱۵۰ ppm در نظر گرفته شد. به منظور رطوبت زدایی از مواد اولیه قبل از شروع فرایند رشد بلور، این مواد به مدت ۱۰ ساعت تا دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد در شرایط خلاء 3×10^{-2} torr خشک شدند. بلورها با آهنگ کشتش ۱ mm/hour در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد رشد داده شدند. تمامی شرایط مربوط به رشد هر دو بلور از نظر مواد اولیه، ظروف مورد استفاده و فرایندها، کاملاً یکسان بود. تنها تفاوت آن بود که طی فرایند رشد اولین بلور (نمونه ۱) مقدار اندکی رطوبت ناخواسته ناشی از قرارگیری در معرض هوای آزمایشگاه، در کوره وجود داشت. در واقع کوره در حال استراحت، باید در فشار خلاء نگه‌داری شود. در غیر اینصورت مقادیر ناچیز رطوبت هوای داخل آن بر فرایند رشد بلور تأثیر خواهد گذاشت. به منظور حذف رطوبت موجود در کوره قبل از رشد بلور دوم (نمونه ۲)، کوره به مدت بیش از ۳ ساعت تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط خلاء گرم شد تا هر گونه رطوبت موجود در آن حذف شود. لازم به ذکر است که شرایط رشد بلور، شامل میزان مواد مورد استفاده، دما، آهنگ رشد بلور و سایر پارامترهای مؤثر در رشد بلور بر اساس تجربیات موجود در آزمایشگاه [۵]، تجهیزات استفاده شده در رشد بلور و همچنین نتایج فعالیت‌های مشابه انجام شده در دنیا، تعیین شده‌اند.

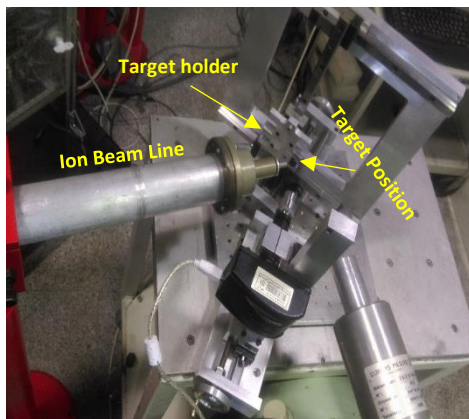
دو قطعه نسبتاً نازک از هر یک از بلورها با ابعاد 16×16 mm² و ضخامت حدود ۳/۵ mm جهت انجام آزمایش در این کار تحقیقاتی، برش داده شدند (شکل ۱). با توجه به ساختار بلوری CsI:Na، از آره مویی، در شرایط دور از هر گونه آلودگی، جهت برش این قطعات استفاده شد. قطعات بلور برش

داده شده سپس سایش و صیقل داده شدند و در نهایت به منظور حفظ آن‌ها در مقابل رطوبت محیط، با لایه بسیار نازکی از پارافین مایع پوشش‌دهی شدند.

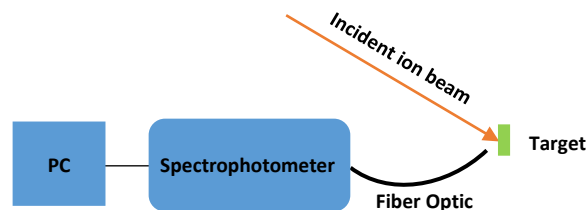


شکل ۱. تصاویر قطعات بلورهای CsI:Na مطالعه شده با ابعاد حدود $16 \times 16 \times 3/5 \text{ mm}^3$.

برای انجام طیف‌سنجی یونولومینسانس از چیدمان آزمایش در فشار اتمسفر، دردمای اتاق، استفاده شد. باریکه پروتون با انرژی $2/2 \text{ MeV}$ و جریان حدود 4 nA جهت تابش‌دهی نمونه به کار گرفته شد. یون‌های پر انرژی پس از عبور از پنجره محافظ خلاء کیتون خط باریکه خارجی به ضخامت حدود $7 \mu\text{m}$ و لایه هوای مقابل نمونه به فاصله تقریبی 1 cm از خروجی خط باریکه، به سطحی برابر با 1 mm^2 از نمونه برخورد کردند. از طیف‌سنج نوری AvaSpec-ULS2048L با حد تفکیک $1/4 \text{ nm}$ در بازه طول موجی $200 - 1100 \text{ nm}$ برای جمع‌آوری طیف لومینسانس نمونه‌ها استفاده شد. یک فیبر نوری به قطر $400 \mu\text{m}$ که به فاصله 1 cm از نمونه قرار داشت، جهت ارسال لومینسانس گسیلی نمونه به طیف‌سنج نوری مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب طرح‌واره‌ای از چیدمان طیف‌سنجی یونولومینسانس در فشار هوا و تصویر قسمتی از خط باریکه خارجی و تجهیزات مرتبط با آن نشان داده شده است.



(ب)



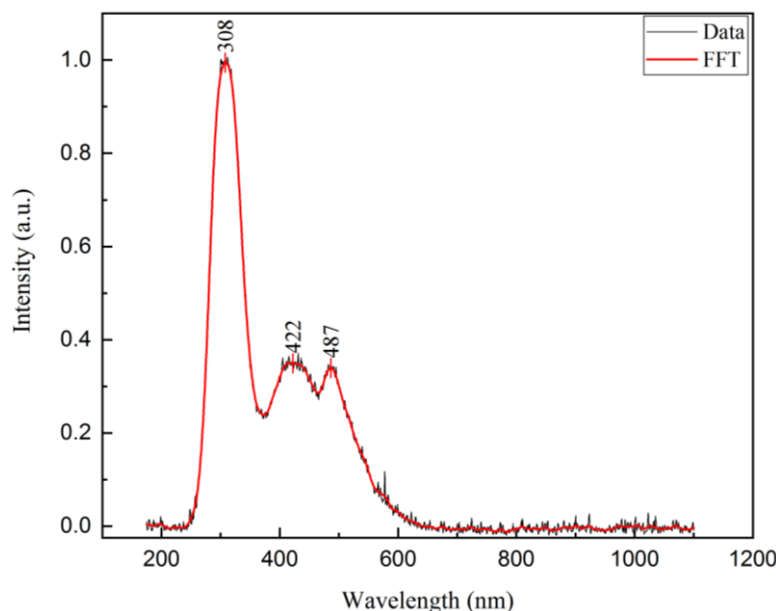
(الف)

شکل ۲. طرح‌واره‌ای از چیدمان طیف‌سنجی یونولومینسانس در فشار هوا (الف). تصویر قسمتی از خط باریکه خارجی آزمایشگاه واندوگراف و تجهیزات مرتبط با آن (ب).

۳. نتایج

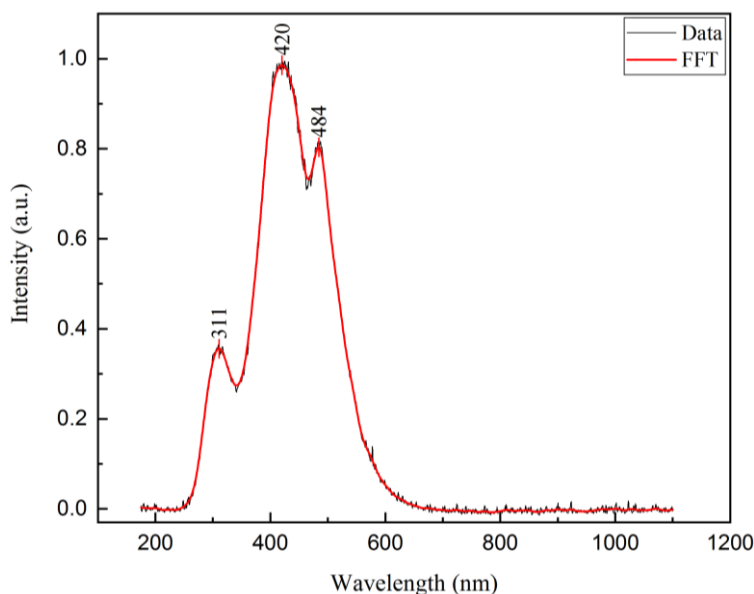
در شکل ۳ طیف یونولومینسانس نمونه ۱ که در زمان ۷ ثانیه جمع‌آوری شده، نشان داده شده است. جهت حذف نویزهای گرمایی، تبدیل فوریه سریع طیف نیز در نمودار آورده شده است. قله واقع در طول موج 308 nm از بازترکیب الکترون-حفره حاصل از فرایند self-trapped exciton (STE) نشأت می‌گیرد و مشخصه ذاتی بلور میزبان CsI است [۱]. لازم به ذکر است که شدت انرژی قابل انتقال به شبکه بلوری CsI توسط یون‌های انرژی چند MeV، برخلاف انرژی فوتون‌های متداول مورد استفاده در برانگیختگی فوتولومینسانس، از پهنای باند بلور که برابر با $6/2 \text{ eV}$ است، می‌تواند بسیار بیشتر باشد. بنابراین امکان گسیل لومینسانس ذاتی بلور نیز بیشتر می‌شود [۱]. علاوه بر باند لومینسانس ذاتی بلور CsI، دو قله دیگر موجود در طیف، ناشی از یون‌های سدیم است که به عنوان فعال کننده به ساختار بلور CsI افزوده شده‌اند. باند لومینسانس با قله واقع در 422 nm از بازترکیب الکترون-حفره بین حالت‌های انرژی جدید ایجاد شده توسط Na در نوار ممنوعه CsI، نشأت می‌گیرد.

مقایسه نتایج حاصل از برانگیختگی فوتولومینسانس و لومینسانس پرتو ایکس بلور CsI:Na در مرجع [۱] نشان داده است که علاوه بر شدت نسبی قابل توجه لومینسانس ذاتی بلور CsI در طیف لومینسانس حاصل از پرتوهای ایکس نسبت به مقدار متناظر آن در طیف فوتولومینسانس، حضور یک شانه در طول موج حدود 470 nm در این طیف آن را نسبت به طیف فوتولومینسانس متناظر، متفاوت کرده است. به نظر می‌رسد این شانه مربوط به سایر ترازهای انرژی ایجاد شده در باند ممنوعه بلور CsI در اثر افزودن یون‌های Na به آن، می‌باشد [۱]. بنابراین می‌توان باند لومینسانس مشاهده شده در طول موج 487 nm را نیز به یون‌های سدیم نسبت داد که شیفتمز پیدا کرده است. لازم به ذکر است که مشاهده مواردی چون شیفتمز باندهای لومینسانس و تفکیک پذیری بهتر باندها نسبت به یکدیگر از خصوصیات است که معمولاً در طیف‌سنجی یونولومینسانس مشاهده می‌شود [۳].



شکل ۳. طیف یونولومینسانس نمونه ۱ بلور CsI:Na با استفاده از باریکه پروتون $2/2 \text{ MeV}$ در زمان جمع‌آوری ۷ ثانیه. نمودار قرمز رنگ تبدیل فوریه سریع طیف را نشان می‌دهد.

در شکل ۴ طیف یونولومینسانس نمونه ۲ که در شرایط مشابه طیف نمونه ۱ جمع‌آوری شده، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که هر چند مکان قله‌ها در طیف جایجایی چندانی نداشته، اما شدت نسبی قله‌ها به مقدار قابل توجهی نسبت به طیف نمونه ۱ تغییر کرده است. در طیف یونولومینسانس نمونه ۱ باندهای لومینسانس با منشأ سدیم در مقابل باند لومینسانس ذاتی بلور CsI به شدت ضعیف هستند. در حالی که به طور متداول، همان‌طور که در طیف نمونه ۲ مشاهده می‌شود، با افزودن سدیم به بلور، شدت لومینسانس غالب گسیلی از سدیم نشأت می‌گیرد. این مسئله نشان دهنده آن است که بلور CsI:Na نه تنها بعد از رشد بلور نسبت به مولکول‌های آب آسیب‌پذیر هست بلکه حین فرایند رشد بلور نیز نسبت به وجود آب در محیط حساس است. مولکول‌های آب در بلور رشد یافته، اتم‌های سدیم را به خارج از بلور می‌رانند و به نظر می‌رسد حین فرایند رشد بلور نیز اتم‌های آب با یون‌های سدیم برای جایگیری در شبکه بلور رقابت می‌کنند. در دماهای زیاد رشد بلور، امکان واکنش‌دهی یون‌های سزیم با مولکول‌های آب وجود دارد و یون‌های سزیم می‌توانند با اکسیژن آب ترکیب شوند [۱]. همچنین در مورد یون‌های هیدروژن، ممکن است پدیده مشابه آنچه در شیشه‌ها مشاهده می‌شود در بلور CsI:Na نیز رخ دهد. وجود آب در مجاورت شیشه منجر به شسته شدن ترکیبات هالیدی یون‌های سدیم و پتاسیم به بیرون و جایگزینی آن‌ها با یون‌های هیدروژن می‌شود [۶].



شکل ۴. طیف یونولومینسانس نمونه ۲ بلور CsI:Na با استفاده از باریکه پروتون $2/2 \text{ MeV}$ در زمان جمع‌آوری ۷ ثانیه. نمودار قرمز رنگ تبدیل فوریه سریع طیف را نشان می‌دهد.

۴. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این کار تحقیقاتی بیانگر اهمیت کنترل میزان رطوبت طی فرایند ساخت بلور CsI:Na است. لازم به ذکر است که اغلب تحقیقات صورت گرفته تاکنون بر اهمیت محافظت بلور رشد یافته CsI:Na در مقابل رطوبت و همچنین بررسی تأثیر رطوبت بر ساختار و پاسخ بلور پرداخته‌اند. در حالی که بلور رشد یافته در مجاورت رطوبت قرار می‌گیرد، اغلب لایه‌های سطحی آن تحت تأثیر رطوبت به نواحی غیر فعال تبدیل می‌شوند. این در حالی است که وجود رطوبت در محیط رشد بلور منجر به کاهش میزان سدیم در کل حجم بلور شده و در صورت کاهش این میزان به مقدار کم‌تر از آستانه سوسوزنی، کل بلور به ناحیه غیر فعال تبدیل می‌شود. با توجه به منحنی پاسخ اغلب تکثیر کننده‌های فوتونی، کاهش شدت نسبی لومینسانس



گسلی از بلور CsI:Na با منشأ سدیم، منجر به افت قابل توجه کارایی بلور سوسوزن می‌شود. بنابراین، آب یکی از مضرترین ترکیبات شیمیایی برای رشد و نگهداری بلور CsI:Na به شمار می‌رود

مراجع

1. J.Ch. Hsu et al., *Luminescence of CsI and CsI:Na Films under LED and X-ray Excitation*, Coatings, **9**, 751 (2019).
2. P. Yang et al., *Effect of humidity on scintillation performance in Na and Tl activated CsI crystals*, IEEE Trans. Nucl. Sci., **61**, 1024 (2014).
3. T. Nikbakht et al., *Study of the ionoluminescence behavior of the gemstones: Beryl (aquamarine variety), opal, and topaz*, J. Lumin., **171**, 154 (2016).
4. T. Nikbakht et al., *Ionoluminescence spectroscopy and microscopy of lapis lazuli*, J. Lumin, **181**, 246 (2017).
5. M. Askari et al., *Evaluation of CsI(Na) rod scintillator application in industrial gamma-ray computed tomography*, Nucl. Instrum. Methods A, **941**, 162329 (2019).

M. Melcher et al., *Degradation of glass artifacts: Application of modern surface analytical techniques*, Acc. Chem. Res., **43**, 916 (2010).