

M. Nowakowska Malczyk¹

Własności kryształów HgJ_2 i ich wykorzystanie w detekcji promieniowania γ

WPROWADZENIE

Badania własności jodku rtęci (HgJ_2) prowadzone są z przerwami od prawie trzydziestu lat [3-7]. Szczególną uwagę zwrócono na badania optyczne. Z pomiarów absorpcji i odbicia światła określono szerokość przerwy wzbronionej oraz przejścia ekscytonowe. Ekscytonowa struktura ujawniła się w badaniach widma absorpcji [3,4,5], odbicia [6,10], foto-przewodnictwa [9], luminescencji, jednak do tej pory struktura pasmowa dla tego związku nie jest jednoznacznie określona.

W 1971 roku Willig i Roth [18] opierając się na takich własnościach czerwonego HgJ_2 , jak duża liczba drobinowa (80,53), szeroka przerwa wzbroniona (2,3eV) oraz mała wartość energii kreacji pary elektronpozyton (4,2eV) pierwsi wskazali na możliwość zastosowania tego związku do detekcji

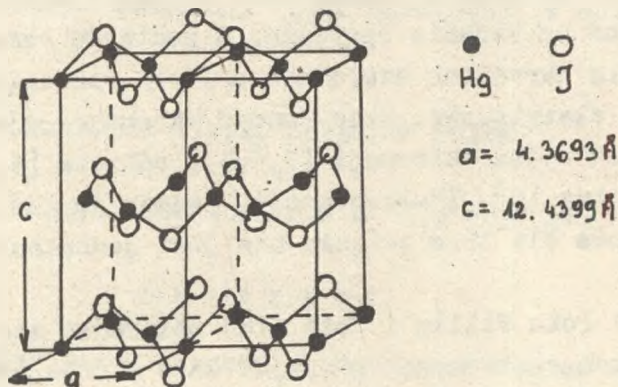
¹ Instytut Fizyki WSP, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków.

promieniowania jądowego. Dalsze prace potwierdziły to i wykazały, że związek ten szczególnie dobrze nadaje się do detekcji promieniowania γ i X w temperaturze pokojowej.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań absorpcji i odbicia światła dla czerwonego HgJ_2 oraz zastosowanie tych wyników w konstrukcji detektorów promieniowania.

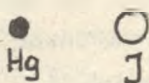
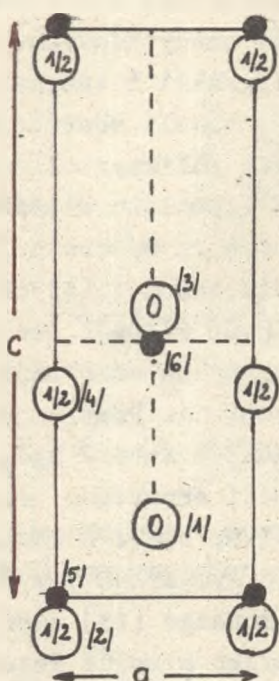
STRUKTURA KRystaliczna HgJ_2

Jodek rtęci HgJ_2 występuje w trzech formach: żółtej, pomarańczowej i czerwonej. Interesujące własności fizyczne posiada forma czerwona, która krystalizuje z roztworu acetonu w temperaturze pokojowej. Czerwony HgJ_2 to półprzewodnik o strukturze warstwowej (rys. 1) należący do grupy symetrii D_{4h}^{15} [1].



Rys. 1. Struktura kryształu HgJ_2 [2]

Komórka prymitywna składa się z dwóch molekuł. Parametry jej są następujące: $a = 4,3693\text{\AA}$, $c = 12,4399\text{\AA}$. Pozycje atomów w komórce prymitywnej przedstawia rys. 2.



Atom: |1| J - |0 1/2 u| $u = 0.14$

|2| J - |1/2 0 u|

|3| J - |0 1/2 1/2 + u|

|4| J - |1/2 0 1/2 - u|

|5| Hg - |0 0 0|

|6| Hg - |1/2 1/2 1/2|

Odległość między atomami:

Hg - J - 2.783 Å

Hg - Hg - 4.356 Å

J - J - 4.361 Å

Rys. 2. Komórka prymitywna kryształu HgJ_2 [2]

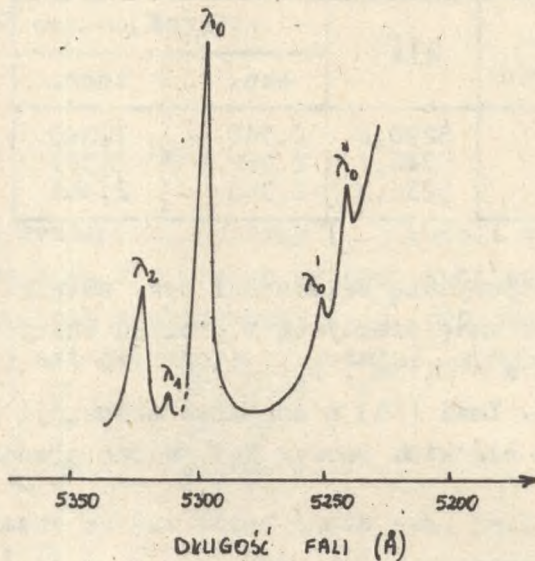
WIDMO ABSORPCJI HgJ_2

W pierwszych pomiarach widma absorpcji w świetle spolaryzowanym w temperaturze 77K obserwowano brzeg absorpcji podstawowej dla obu wiązek: zwyczajnej i nadzwyczajnej [10]. Dla wiązki zwyczajnej brzeg absorpcji wynosił 5330\AA w tempe-

raturze pokojowej, zaś w temperaturze 4K - 5260Å i był przesunięty o 250-300Å w kierunku fal dłuższych w stosunku do brzegu absorpcji wiązki nadzwyczajnej. Oprócz brzegu absorpcji podstawowej stwierdzono również występowanie dla wiązki zwyczajnej kilku linii. Ta dyskretna struktura widma absorpcji związana jest ze wzbudzeniem stanów ekscytonowych.

Dalsze prace potwierdziły powyższe wyniki i znacznie je poszerzyły. J.S. Gorban i C. Rudko [12] badali absorpcję w świetle niespolaryzowanym dla cienkich polikrystalicznych próbek HgJ_2 . W obszarze długofalowym i w pobliżu właściwej absorpcji stwierdzono występowanie struktury dyskretnej. Dokonano oceny współczynnika absorpcji dla najbardziej długofalowego pasma dyskretnego widma, wielkość którego okazała się rzędu 10^5 cm^{-1} . Duża wartość współczynnika absorpcji świadczy o występowaniu stanów ekscytonowych. Przyjmując, że współczynnik załamania światła dla badanych warstw HgJ_2 wynosi $n = 2,5$, oceniono energię dysocjacji ekscytonu. Jej wartość leży w przedziale energii 0,181-0,139eV. Z pomiarów widma absorpcji krystalicznych próbek o wymiarach $3 \times 3 \times 0,1 \text{ mm}$ prowadzonych przez A. Novikowa i M. Pimonenko [13] otrzymano w temperaturze 4.2K dla wiązki $\vec{E} \parallel \vec{c}$ tylko krawędź absorpcji $\lambda = 5360\text{Å}$, zaś dla $\vec{E} \perp \vec{c}$ pięć linii - rys. 3, gdzie \vec{E} - wektor natężenia pola elektrycznego, \vec{c} - wektor głównej osi optycznej kryształu.

Szerokość linii λ_1 i λ_2 w porównaniu z linią swobodnego ekscytonu oraz zmiana natężenia tych linii w zależności od grubości próbki wskazuje na to, że są to linie ekscytonów związanych. Potwierdzeniem tego jest również zależność natężenia tych linii od temperatury. Powyżej temperatury 30K linie te znikają.



$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 5297 \text{ \AA} \\ \lambda_0' &= 5246 \text{ \AA} \\ \lambda_0'' &= 5239 \text{ \AA} \\ \lambda_1 &= 5310 \text{ \AA} \\ \lambda_2 &= 5321 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Rys. 3. Widmo absorpcji monokryształu HgJ₂ w temperaturze 4.2 K dla $E \parallel c$. [13]

Wiadomo, że energia E_n stanu ekscytonowego opisana jest zmodyfikowanym równaniem Rydberga [14]

G - energia wiązania ekscytonu

$n = 1, 2, 3, \dots$

E_g - energia przerwy wzbronionej.

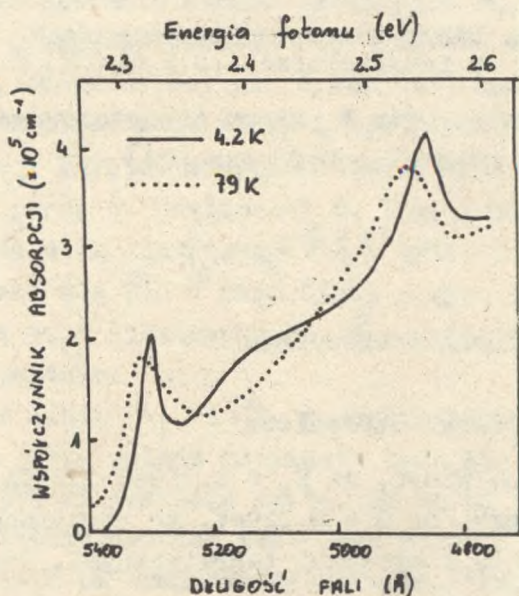
Z widm absorpcji widać, że $E_g = 2,369 \text{ eV}$ (5230 Å).

Jeżeli przyjmiemy, że $G = 0,029 \text{ eV}$, to otrzymane z pomiarów dane zgadzają się z wynikami teoretycznymi. Przedstawia to tabela.

Linia absorpcji	$\lambda [\text{\AA}]$	$E_n [\text{eV}]$	
		exp.	teor.
n=1	5296,8	2,340	2,340
n=2	5246,1	2,362	2,361
n=3	5236,3	2,365	2,366

Wykorzystując powyższe zależności oraz związki między nimi można znaleźć masę efektywną i promień ekscytonu w stanie podstawowym - $m^* = 0,13m_0$, $r_{ex} = 25\text{\AA}$.

K. Kanzaki, I. Imai [15] w obszarze absorpcji podstawowej otrzymali dla cienkich warstw HgJ_2 widmo przedstawione na rys. 4.



Rys. 4. Widmo absorpcji HgJ_2 w temperaturze 4.2K (linia ciągła) i 79K (linia kropkowana) w pobliżu brzegu absorpcji podstawowej [15]

Przedstawione widmo jest zgodne z widmem odbicia otrzymanym przez tych samych autorów.

WIDMO ODBICIA HgJ_2

Wyżej wymienieni autorzy [] badali widmo odbicia kryształów HgJ_2 dla trzech różnych konfiguracji wektorów \vec{E} (natężenia pola elektrycznego), \vec{q} (propagacji fali świetlnej) \vec{c} (głównej osi optycznej kryształu), mianowicie:

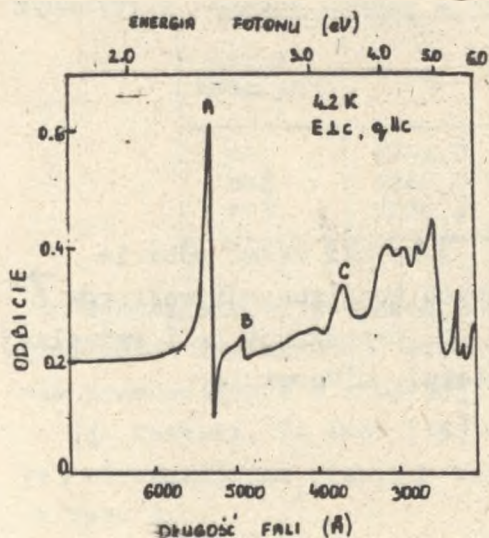
1. $\vec{E} \perp \vec{c}$ i $\vec{q} \perp \vec{c}$
2. $\vec{E} \parallel \vec{c}$ i $\vec{q} \perp \vec{c}$
3. $\vec{E} \perp \vec{c}$ i $\vec{q} \parallel \vec{c}$

Otrzymane wyniki przedstawia rys. 5a,b. Wynika z niego, że dla $\vec{E} \perp \vec{c}$ i $\vec{q} \perp \vec{c}$ lub $\vec{q} \parallel \vec{c}$ widoczne są ostre piki dla energii: 2,33eV (A), 2,53 8eV (B), 3,35eV (C) w temperaturze 4,2K, zaś dla $\vec{E} \parallel \vec{c}$ znika pierwszy wyraźny pik A.

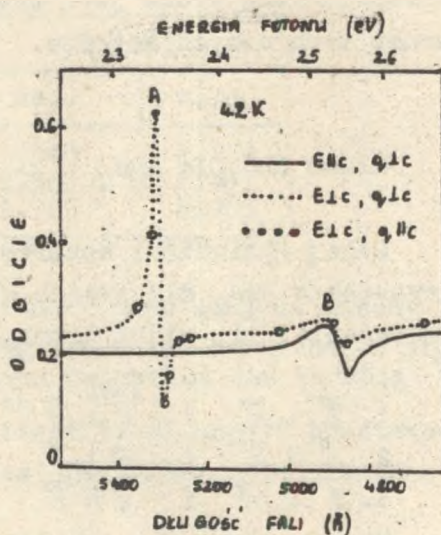
Różnica energii pomiędzy pikiem A i C wynosi 1,1012eV w temperaturze 4,2 oraz 0,986eV w temperaturze 79K. Wartości te są prawie równe rozszczepieniu spin-orbita obserwowane dla wielu jodków. HgJ_2 jest kryształem jonowym. W stanie podstawowym kryształu konfiguracja elektronowa J^- jest $5p^6$ i $\text{Hg}^{++}6s^0$.

Pasmo przewodnictwa i walencyjne powstają z liniowej kombinacji orbitali typu s i p. W punkcie pasmo przewodnictwa jest typu s (stan M_6^+ w D_{4h}) zaś walencyjne typu p ($M_7^- + M_6^-$ w D_{4h}). Wpływ pola sieci krystalicznej powoduje rozszczepienie stanu p na dwa stany M_7^- i M_6^- , zaś oddziaływanie spin-orbita oddzielenie tych stanów od najniższego M_6^- (rys. 6).

Przejścia między tymi stanami i stanem pasma przewodnictwa ograniczone są regułami wyboru dla przejść dipolowych. Z tych właśnie reguł wynika brak pierwszego pik dla $\vec{E} \parallel \vec{c}$.



Rys. 5a



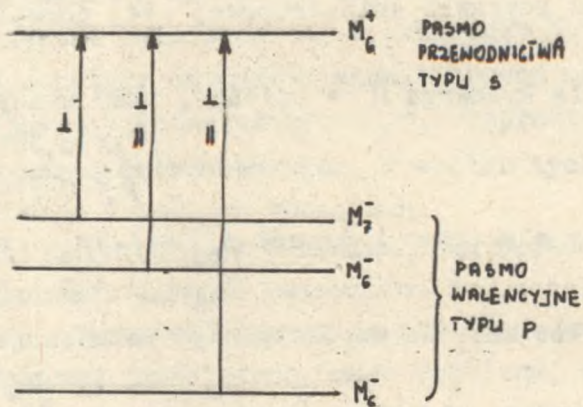
Rys. 5b

Rys. 5. Widmo odbicia HgJ_2 w temperaturze 4.2K [15]

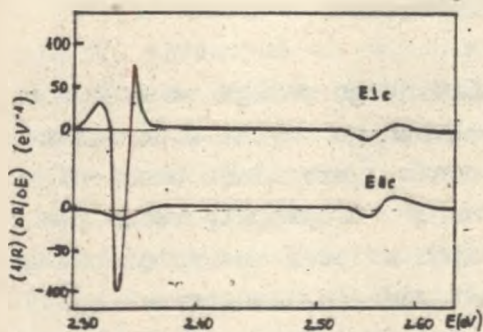
- a) $\vec{E} \perp \vec{c}$; $\vec{q} \parallel \vec{c}$
 b) $\vec{E} \parallel \vec{c}$; $\vec{q} \perp \vec{c}$ (linia ciągła)
 $\vec{E} \perp \vec{c}$; $\vec{q} \perp \vec{c}$ (linia kropkowana)
 $\vec{E} \perp \vec{c}$; $\vec{q} \parallel \vec{c}$ (linia w kółka)

Zakłada się, że pik A należy do formacji ekscytonów, a pozostałe piki występujące po C do osobliwości pasma energetycznego HgJ_2 .

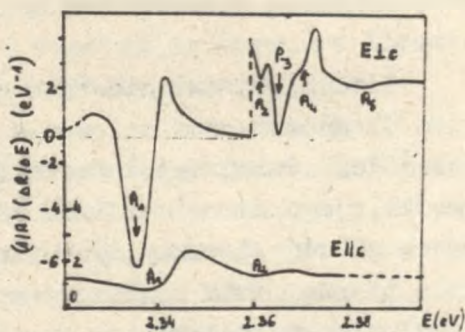
O ile wyniki badań widma absorpcji HgJ_2 przedstawione przez różnych autorów są prawie zgodne, to wyniki otrzymane dla widma odbicia dla tego związku znacznie się różnią. Modyfikacje metod pomiaru powodują uzyskanie bogatszego widma, a tym samym dokładniejszych informacji o związku. Przykładem może być pomiar odbicia światła w HgJ_2 z wykorzystaniem me-



Rys. 6. Struktura pasmowa HgJ_2 w punkcie [15]



Rys. 7a



Rys. 7b

Rys. 7. a) Widmo odbicia HgJ_2 przy wykorzystaniu modulacji długości fali
 b) Seria ekscytonowa HgJ_2 [16]

to modulatorych [16]. Badano widmo ekscytonowe wykorzystując odbicie światła modulowane długością fali. W temperaturze 2K otrzymano wynik przedstawiony na rys. 7a,b. Analiza

widma ekscytonowego z wykorzystaniem poprawki na komórkę centralną oraz poprawki anizotropowej [14] pozwoliła obliczyć:

efektywną stałą Rydberga $R_e = 0,166\text{eV}$, masy ekscytonu

$$\mu_1 = 0,35m_0,$$

$$\mu_n = 0,51m_0$$

efektywne masy elektronu i dziury $m_{e\perp} = 1,7m_0$, $m_{h\perp} = 0,42m_0$

$$m_{e\parallel} = 1,4m_0 \quad m_{h\parallel} = 0,79m_0$$

Wyznaczono także wartość współczynnika załamania:

$$n_{\perp} = 3.39, \quad n_{\parallel} = 2.23,$$

oraz wartość stałej dielektrycznej: $\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel} = 28$, $\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_n} = 1.15$

dla $E_g = 2.397\text{eV}$.

DETEKCJA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

Detekcja promieniowania jonizującego polega na wykrywaniu obecności promieniowania połączonego zwykle z uzyskiwaniem dokładniejszej informacji o nim, jak: ilość promieniowania, jego energia i inne własności. Odbywa się to za pomocą układów detekcyjnych złożonych z detektora promieniowania i urządzenia pomiarowo-rejestrującego. Podstawowe zjawiska związane z detekcją promieniowania jądrowego zachodzą w detektorze, w którym pod wpływem promieniowania powstaje odpowiedni sygnał. W pozostałej części układu detekcyjnego sygnał ten może być wzmacniany, wyodrębniany, mierzony lub rejestrowany. Detekcja cząstek naładowanych odbywa się przez wykorzystanie jonizacji i wzbudzenia atomów. W przypadku detekcji cząstek nie naładowanych, takich jak fotony, neutrony i inne cząstki obojętne, zawarty w detektorze materiał detekcyjny spełnia w pierwszej kolejności rolę radiatora, któ-

rego oddziaływanie z mierzonym promieniowaniem prowadzi do powstania cząstek naładowanych. W przypadku fotonów działanie radiatora polega na wykorzystaniu trzech następujących procesów: zjawiska fotoelektrycznego, rozpraszania Comptona i tworzenia par elektron-pozyton. W wyniku tych zjawisk powstają elektrony o różnych energiach.

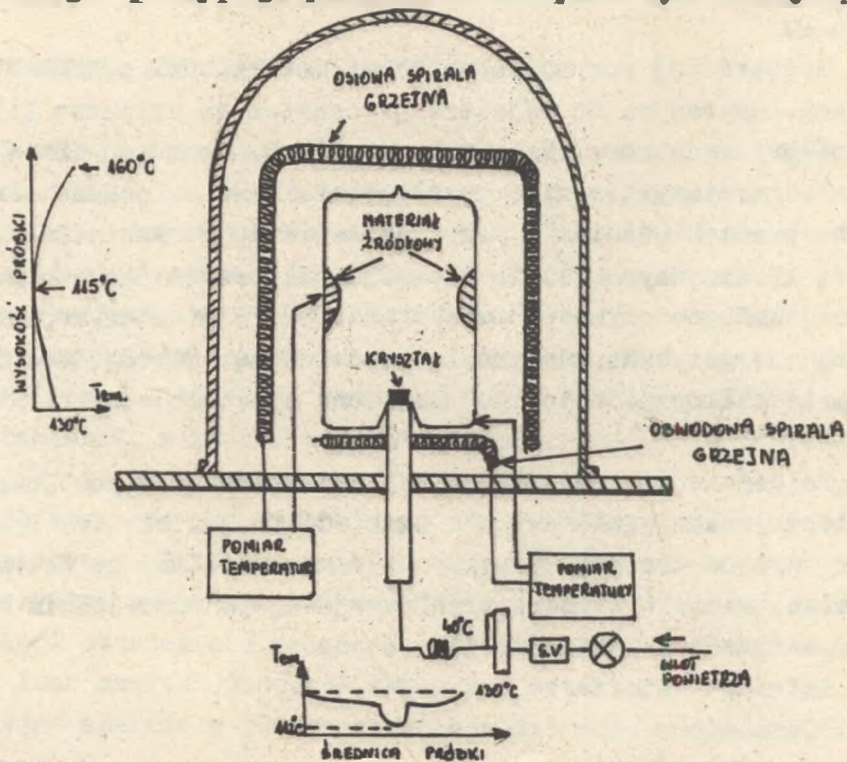
Wydażność detektora jest uzależniona przede wszystkim od rodzaju i grubości użytego materiału. Najczęściej stosuje się detektory półprzewodnikowe, bo posiadają one dużą energetyczną zdolność rozdzielczą, małe rozmiary, straty energii na wytworzenie pary elektron - dziura są w zasadzie niezależne od energii i rodzaju cząstki, czas zbierania ładunków warunkujący czas narastania impulsu jest rzędu 10^{-6} do 10^{-10} sekundy.

Najbardziej rozpowszechnionymi detektorami półprzewodnikowymi, używanymi do rejestracji cząstek są krzemowe liczniki półprzewodnikowe. Mała wartość liczby atomowej ($Z=14$) i małe rozmiary licznika powodują, że jest on prawie nieczuły na promieniowanie γ . Przy zastosowaniu germanu ($Z=32$) zamiast krzemu uzyskuje się liczniki półprzewodnikowe o zwiększonej wydażności na promieniowanie γ , charakteryzujące się dobrą energetyczną zdolnością rozdzielczą. Niedogodnością tych liczników jest to, że muszą one być chłodzone ciekłym azotem.

Do detekcji promieniowania γ w temperaturze pokojowej najlepiej nadają się związki GaAs, Cd Te, jak również HgJ_2 . Czerwony jodek rtęci HgJ_2 może być wykorzystany do detekcji promieniowania w temperaturze pokojowej po odpowiednim wyhodowaniu monokryształu i jego obróbce.

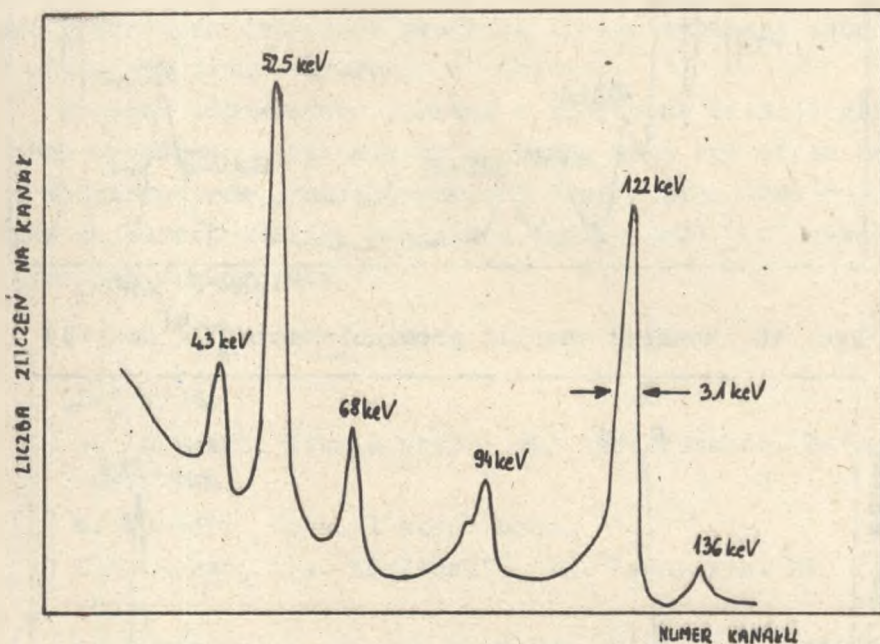
WYKORZYSTANIE HgJ_2 DO DETEKCCJI PROMIENIOWANIA γ

Użyty do detekcji promieniowania γ w temperaturze pokojowej monokryształ HgJ_2 został wyhodowany z fazy gazowej w układzie zamkniętym w komorze z próżnią dynamiczną (rys. 8) [19]. Zapewnia to lepszą jednorodność i czystość materiału niż hodowla z roztworu acetonu. Otrzymuje się kryształ o masie około 200 g. Z kolei kryształ ten tnie się na kawałki i szlifuje na suknie zwilżonym roztworem KJ otrzymując próbki o grubości 0,1-3 mm. Na dwóch stronach każdej z próbek naporowuje się w próżni elektrody germanowe, palladowe lub węglowe. Tak przygotowana próbka w połączeniu z odpowiednim układem zasilającym i rejestrującym służy do pomiaru rozkładu energii padającego promieniowania γ . Przy detekcji pro-



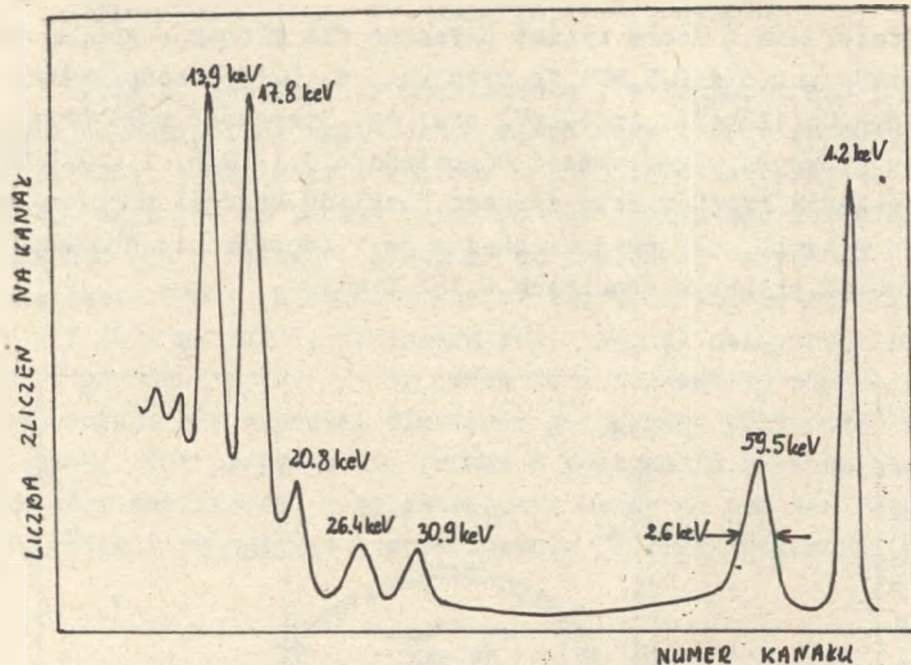
Rys. 8. Schemat pieca do produkcji kryształów HgJ_2 [19]

mieniowania γ dobre wyniki uzyskano dla próbek o grubościach mniejszych niż 0,5 mm. Na rysunkach 9,10,11 przedstawiono widma Co(122keV), Am(60keV) oraz Ag. Szerokość połówkowa dla głównych pików wynosi odpowiednio 3,1, 2,6, 2 keV. Dla uzyskania rzeczywiście dobrego rozkładu energii promieniowania w temp. pokojowej niezbędna jest odpowiednio dobrana grubość próbki w granicach 0.5-1.0 mm.

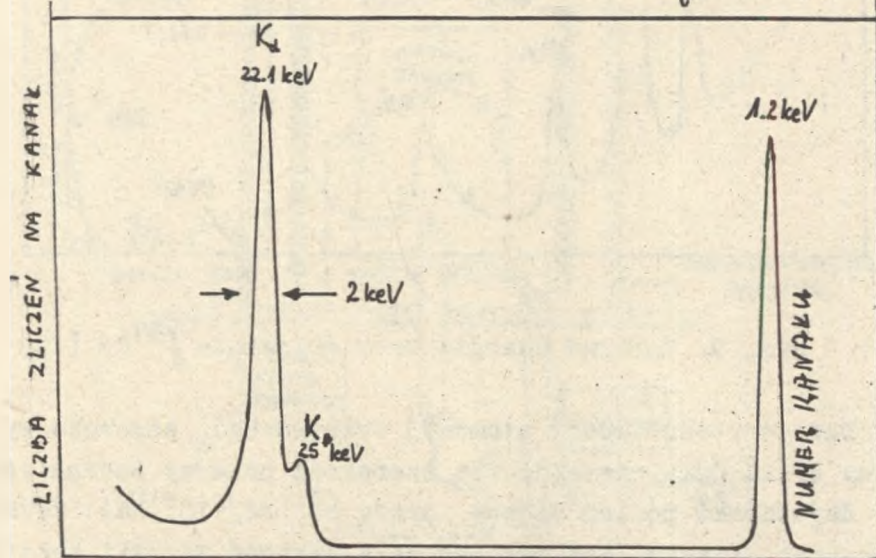


Rys. 9. Rozkład energii promieniowania $\gamma^{57}\text{Co}$ [19]

Duża wartość liczby atomowej związku HgJ_2 zapewnia wyraźny efekt Comptona. Znaczna szerokość przerwy energetycznej daje niski poziom szumów (prądy poniżej 10^{-10}A). Cechą charakterystyczną jest również mała wartość energii kreacji pary elektron-dziura (4.2eV), która wynika ze struktury akscytonowej tego związku.



Rys. 10. Rozkład energii promieniowania ^{241}Am [19]



Rys. 11. Rozkład energii promieniowania ^{259}Ag [19]

UWAGI KONCOWE

Pomimo długiego okresu badań struktura pasmowa jodku rtęci nie jest określona. Badania optyczne pozwoliły określić szerokość przerwy wzbronionej, która (podawana przez różnych autorów) mieści się w przedziale 2.1 - 2.36 eV. Brak jest jednoznacznej interpretacji widma ekscytonowego.

Kryształy HgJ_2 można hodować z roztworu, jednak otrzymane próbki są stosunkowo małe i kruche. Nie można w nich otrzymać płaszczyzn optycznie gładkich i stąd wynikają trudności w pomiarach widma absorpcji i odbicia.

Poprzez odpowiednio dobraną i kosztowną technologię można wyhodować kryształy HgJ_2 , które mogą być użyte do budowy spektrometrów promieniowania X oraz radiometrów pracujących na bardzo niskich energiach (kilka keV) [20] wykorzystywanych w medycynie.

LITERATURA

- [1] J. Lubarski, Teoria grup i jej zastosowanie. Warszawa 1961, PWN.
- [2] W. Wyckoff, Crystal structures.
- [3] E.F. Gross, A.A. Kaplanskij, Zh. Tekh. Fiz. 25, (1955) 2061.
- [4] S. Nikitine, M. Sieskind, Compt. Rend. 240 (1955) 1324.
- [5] S. Nikitine, L. Couture, M. Sieskind, Compt. Rend. 238 (1954) 1786.
- [6] M. Sieskind, J. Grun, S. Nikitine, Journal Phys. Radium 22 (1961) 777.
- [7] S. Nikitine, Progress in Semiconductors, 6 (1962) 269.
- [8] V. Novikow, M. Pimonenko, Sov. Phys. Semicond. 4 (1971) 1785.

- [9] E.F. Gross, A.A. Kaplanskiĵ, Sov. Phys. Dokł. 1 (1956) 582.
- [10] F. Sakuma, H. Fukutani, Journal Phys. Soc. of Japan 45 (1978) 910.
- [11] W. Puschert, H. Scholz, Applied Phys. Letters 28 (1976) 357.
- [12] J.S. Gorban, C.H. Rudko, Optika i Spekr. 12 (1962) 610.
- [13] B. Novikow, M. Pimonenko, Phys. and Techn. of Semicond. 4 (1970) 207.
- [14] L.D. Dexter, R.S. Knox, Ekscytony. Warszawa 1968, PWN.
- [15] K. Kanzaki, I. Imai, Journal of Phys. Soc. of Japan 32 (1972) 1003.
- [16] A. Anedda, F. Raga, Nuovo Cimento, 38 (1977) 439.
- [17] G. Kurtze, C. Klingshrin, Solid State Comm. 28 (1978) 337-339.
- [18] W.R. Willig, Nucl. Instr. and Meth. 96 (1971) 615.
- [19] H. Scholz, Acta Electron. 17 (1974) 69.
- [20] French Patent 74 24 079.

M. Nowakowska-Malczyk

Hg J₂ - crystal properties
and their application to detection.
of radiation

A b s t r a c t

This paper present the optical spectra of red tetragonal HgJ₂ single crystal were investigated at 4.2K and 79K in 2 - 6eV region of photon energy and application obtain results in construction Υ -ray detectors.