

УДК 539.2:(535.34+535.37)

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ЦЕРИЕВЫХ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $Gd_2SiO_5:Ce$

© 2021 г. И. Нуритдинов¹, *, З. У. Эсанов¹, К. Х. Саидахмедов¹

¹Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, ул. Хуросон, 1,
Мирзо-Улугбекский район, п. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

*e-mail: izzatilloh@yahoo.com

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы спектры поглощения и люминесценции облученных гамма-лучами и нейтронами кристаллов оксиортосиликатов гадолиния, легированных ионами церия $Gd_2SiO_5:Ce$. Показано, что при облучении кристаллов происходит удаление ионов кислорода из кислородных девятикоординированных структур, окружающих ионы церия, что приводит к увеличению количества семикоординированных структур и преобразованию центров Ce1 в Ce2.

Ключевые слова: кристаллы $Gd_2SiO_5:Ce$, облучение, гамма-лучи, нейтроны, поглощение, люминесценция, вакансия кислорода, девятикоординированная и семикоординированная структуры

DOI: 10.31857/S0002337X21100092

ВВЕДЕНИЕ

В ядерной физике в качестве детекторов для регистрации высокоэнергетических частиц широко применяются кристаллы силикатов редкоземельных элементов (РЗЭ) $R_2O_3-SiO_2$ ($R - Y, Lu, Gd$), активированные церием. Одним из достоинств этих материалов является их конверсионная способность. Кристаллы с РЗЭ, максимально поглощая энергию ионизирующих излучений или энергию электронных возбуждений, эффективно преобразовывают ее в оптическое излучение. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов этого семейства наиболее подробно исследованы для оксиортосиликата иттрия (Y_2SiO_5) [1, 2]. В последнее время в этом семействе наиболее перспективными являются кристаллы оксиортосиликата гадолиния с примесью церия $Gd_2SiO_5:Ce$ (GSO:Ce), которые также широко применяются в качестве сцинтиллирующего элемента в детекторах в физике высоких энергий [3, 4].

Основные исследования, касающиеся этого материала, велись с целью улучшения сцинтилляционных характеристик, таких как световой выход (S), энергетическое разрешение (R) и спектры пропускания (T), зависящих от концентрации церия [5, 6]. Показано, что при концентрациях це-

рия 0.5–1.5 мол. % кристаллы обладают лучшими характеристиками в различных аспектах. В большинстве случаев основное внимание исследователей направлено на изучение энергетической эффективности и спектральной области люминесценции сцинтилляторов.

Вышеперечисленные параметры во многом зависят от внешних факторов, таких как вид и доза ионизирующего излучения (ИИ), рабочий температурный интервал и способность противостоять деструктивному действию ИИ.

Люминесценция непосредственно связана со сцинтилляционными свойствами материалов, поэтому актуально изучение люминесцентных свойств сцинтилляционных материалов под воздействием ИИ.

Целью настоящего исследования является изучение спектрально-люминесцентными методами локального изменения центров люминесценции в кристаллах силиката гадолиния $Gd_2SiO_5:Ce$ под воздействием ИИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ были выращены методом Чохральского в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков). Исходными материа-

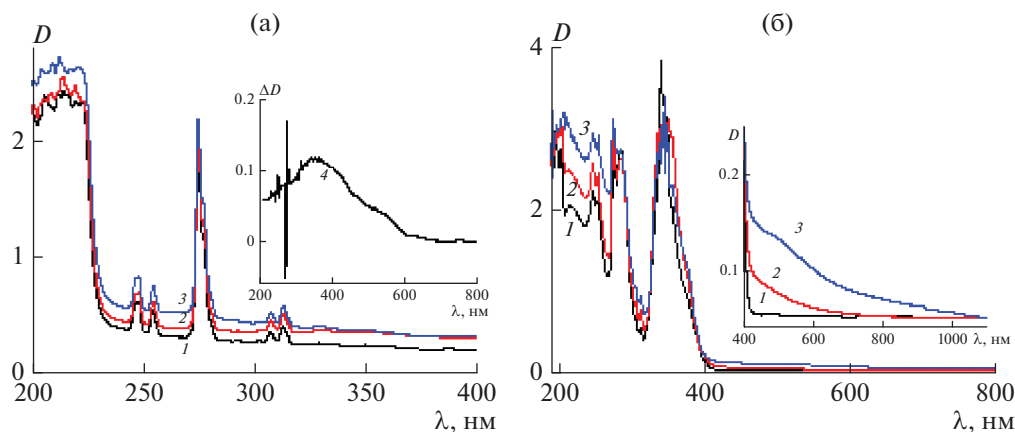


Рис. 1. Спектры поглощения нелегированного (а) и легированного ионами церия кристаллов Gd_2SiO_5 (б): 1 – исходного, 2 – гамма-облученного дозой 10^8 рад, 3 – нейтронно-облученного флюенсом 10^{17} н/см²; на вставках – разность спектров 2 и 1 (а) и спектры поглощения в видимой области (б).

лами для роста кристаллов служили оксиды Gd_2O_3 и SiO_2 чистотой не хуже 99.99%. Концентрация церия в кристаллах составляла примерно 0.5 мол. %. Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм.

Образцы облучались гамма-лучами источника ^{60}Co в гамма-установке бассейнового типа в пределах дозы 10^5 – 10^9 рад и нейтронами в реакторе ВВР–СМ ИЯФ АН РУз с интегральными потоками в пределах 10^{15} – 10^{18} н/см².

Люминесценцию образцов исследовали в диапазоне длин волн 200–800 нм, в температурном интервале от 77 до 300 К. Для регистрации свечения использовалась ФЭУ-100. Фотолюминесценция (ФЛ) в кристаллах возбуждалась ксеноновой лампой в области длин волн 200–400 нм. Спектры возбуждения записывались с помощью монохроматора СДЛ-12, а спектры люминесценции измерялись монохроматором СРМ-2. Гамма-люминесценция (ГЛ) возбуждалась γ -квантами источника ^{60}Co и регистрировалась монохроматором МДР-12.

Спектры оптического поглощения образцов измерялись на спектрофотометре “Лямбда 35” фирмы Перкин–Элмер. Все измерения проводились при температуре 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В УФ-области спектра нелегированного кристалла Gd_2SiO_5 (GSO) имеются линии поглощения с максимумами 302, 308 и 313 нм (рис. 1а, кривая 1), которые приписывают переходам из основного состояния $^8S_{7/2}$ в три возбужденных со-

стояния $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$ и $^6P_{3/2}$ трехвалентных ионов гадолиния. Группа линий поглощения при $\lambda = 275$ нм обусловлена переходами из основного состояния $^8S_{7/2}$ в возбужденное состояние 6I_J с компонентами мультиплета $J = 7/2, 9/2, 17/2, 11/2, 15/2$ и $13/2$. Полоса поглощения при 254 нм обусловлена переходом из основного состояния $^8S_{7/2}$ в возбужденное состояние 6D_J с $J = 9/2$, пик при 247 нм – переходом из основного состояния $^8S_{7/2}$ в возбужденное состояние 6D_J с $J = 1/2, 7/2, 3/2$ и $5/2$. Небольшой пик при 203 нм обусловлен переходом из основного состояния $^8S_{7/2}$ в возбужденное состояние 6G_J с $J = 7/2, 9/2, 11/2$ и $5/2$ [7]. Исходные нелегированные кристаллы GSO прозрачны в видимой области спектра при $\lambda > 330$ нм (рис. 1а).

При облучении γ -лучами дозой больше 10^6 рад и нейтронным потоком больше 10^{14} н/см² наблюдаются перераспределение интенсивности отдельных линий поглощения ионов Gd^{3+} , особенно в области 275 нм, и некоторый подъем спектра в УФ-области (рис. 1а). В разностных спектрах поглощения облученных и исходных образцов явно видно увеличение интенсивности одних линий и уменьшение интенсивности других линий поглощения ионов Gd^{3+} , а также появление полос дополнительного поглощения с максимумами при 360, 400, 450, 550 и 750 нм (см. рис. 1а, кривая 4 на вставке). Интенсивности этих полос увеличиваются с увеличением дозы γ -облучения, при этом не наблюдается их насыщения, что свидетельствует о создании структурных дефектов в кристаллах Gd_2SiO_5 не только при облучении нейтронами, но также под действием γ -лучей. Этот факт показывает, что в кристаллах Gd_2SiO_5

происходит радиационное дефектообразование. То, что под действием ионизирующего излучения в кристаллах Gd_2SiO_5 возбуждается люминесценция автолокализованных экситонов (АЛЭ) [8, 9], означает, что радиационные дефекты при облучении γ -лучами создаются при безызлучательном распаде АЛЭ. Учитывая наличие изолированных кремний-кислородных ортотетраэдров в структуре всех кристаллов R_2SiO_5 [10], а также аналогию полученных для Gd_2SiO_5 экспериментальных данных с результатами исследования поглощения облученных кристаллов Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 [11–13], полосы с максимумами 240 и 270 нм в облученных кристаллах Gd_2SiO_5 идентифицированы как поглощение F^+ - и F -центров соответственно. Полосы поглощения, наблюдаемые в видимой области спектра с максимумами при 400, 450, 550 и 750 нм, обусловлены поглощением дырочных V -подобных центров.

Все вышеприведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в нелегированных кристаллах Gd_2SiO_5 в процессе облучения γ -лучами или нейтронами образуются кислородные вакансии в кремний-кислородных тетраэдрах. Следует отметить, что в структуре кристаллов Gd_2SiO_5 атомы гадолиния занимают две кристаллографические позиции относительно атомов кислорода – девятикоординированные и семикоординированные [14–16]. Поскольку ионы Се в кристалле GSO занимают положение атомов Gd, они также будут иметь семи- и девятикоординированные относительно атомов кислорода.

В спектрах исходных кристаллов $Gd_2SiO_5:Ce$, кроме линий поглощения ионов Gd^{3+} , обнаружены полосы поглощения с максимумами при 220, 255, 275 и 340 нм (рис. 16), обусловленные $f-d$ -переходами ионов Ce^{3+} . После гамма- или нейтронного облучения происходит увеличение поглощения в УФ-области спектра (рис. 16, кривые 2, 3). На фоне изменения спектров ионов Gd^{3+} и Ce^{3+} нам не удалось обнаружить полосы поглощения, связанные со структурными дефектами в УФ-области после нейтронного и гамма-облучения, хотя образование структурных дефектов в кремнекислородном тетраэдре SiO_4 не исключено. В области 400–1000 нм, как и в нелегированных кристаллах, обнаружена широкая элементарная полоса поглощения (рис. 16, кривая 2), обусловленная, по-видимому, перекрытием нескольких полос поглощения дырочных центров (скорее всего, V -подобных).

При возбуждении кристаллов $GSO:Ce^{3+}$ на полосах поглощения ионов Ce^{3+} возбуждаются по-

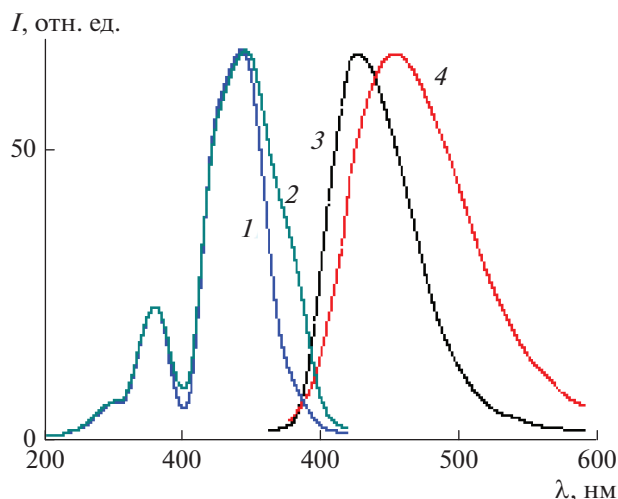


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ на длинах волн 425 (1), 500 нм (2) и спектры ФЛ, возбуждаемые на длинах волн 350 (3), 380 нм (4), исходного кристалла $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$.

лосы ФЛ, спектры возбуждения которых соответствуют спектру поглощения ионов Ce^{3+} . Наблюдается интенсивная полоса ФЛ с максимумом при 425 нм, которая возбуждается в полосе 350 нм, и полоса свечения с максимумом 460 нм, возбуждаемая в полосе 380 нм (рис. 2). В спектрах возбуждения обеих полос ФЛ наблюдаются полосы с максимумами в областях 220, 255, 275 и 340 нм. Кроме того, в спектре возбуждения люминесценции на хвосте полосы 425 нм (на длине волны 500 нм) наблюдается изгиб (структура) в области 380 нм (рис. 2, кривая 2).

При облучении кристаллов в реакторе происходит уменьшение интенсивности ФЛ, при этом на полосе возбуждения люминесценции (на длине волны 500 нм) вклад полосы в области 380 нм увеличивается (рис. 3). Исследуя спектрально-люминесцентные свойства оксиортосиликата гадолиния, авторы [15] также обнаружили полосу ФЛ с максимумом при 425 нм, которая возбуждается при 284 и 345 нм, а также полосу 480 нм, возбуждаемую на полосах 300 и 378 нм. Первая полоса ФЛ авторами приписывается Се1-центрам, обусловленным девятикоординированными по кислороду ионами Ce^{3+} , вторая – Се2-центрам, связанным с семикоординированными по кислороду ионами Ce^{3+} .

Аналогичные изменения после реакторного облучения наблюдаются и в спектрах ГЛ кристаллов. В спектре необлученных образцов при комнатной температуре обнаружена полоса люминесценции с максимумом при 440 нм (рис. 4б,

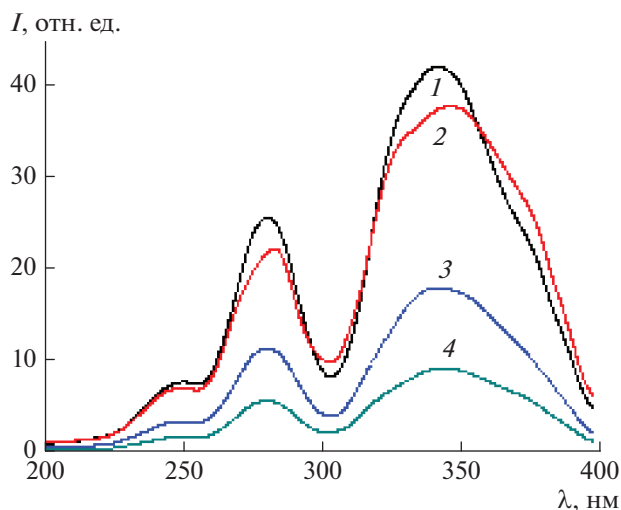


Рис. 3. Спектры возбуждения ФЛ исходных (1) и n^0 -облученных флюенсами 10^{15} (2), 10^{16} (3) и 10^{17} н/см² (4) кристаллов GSO:Ce³⁺ на длине волны ФЛ при 500 нм.

кривая 1). При понижении температуры интенсивность свечения уменьшается и в спектре явно выделяются максимумы при 440 и 465 нм (рис. 4а, кривая 1), обусловленные Ce1- и Ce2-центрами соответственно. Некоторое смещение максимумов в спектрах ГЛ по сравнению с ФЛ обусловлено суперпозицией этих двух полос. Кроме вышеуказанных полос, обнаруживается еще одна малоинтенсивная полоса с максимумом при 350 нм (вставка на рис. 4а), приписываемая авторами [8, 9] свечению АЛЭ в Gd₂SiO₅.

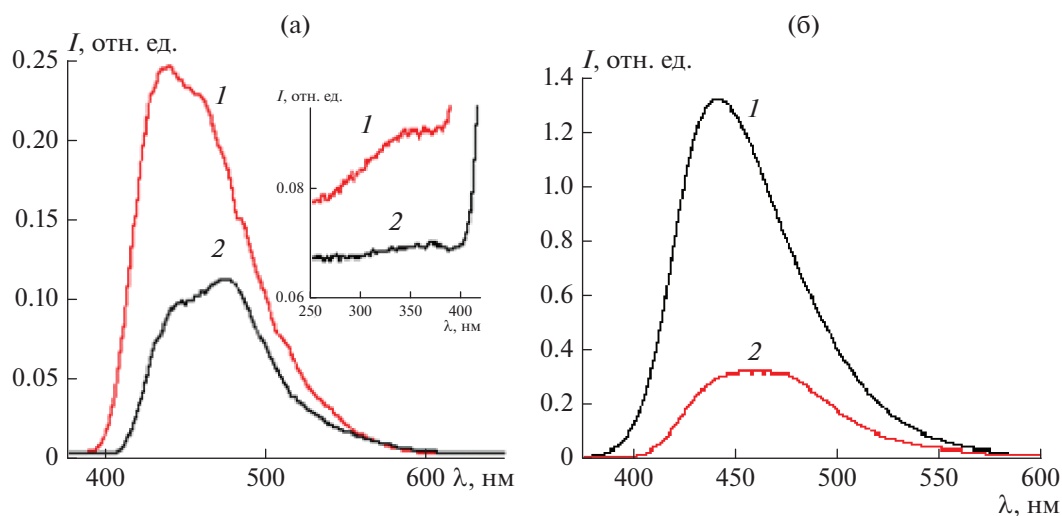


Рис. 4. Спектры ГЛ исходного (1) и нейтронно-облученного флюенсом 10^{17} н/см² (2) кристаллов Gd₂SiO₅:Ce³⁺ при температурах 77 (а) и 300 К (б); на вставке показана УФ-область спектра.

При нагреве охлажденных до 77 К образцов, начиная с температуры ~ 100 К, интенсивность свечения Ce1-центров в ГЛ увеличивается (рис. 5), а интенсивность свечения АЛЭ уменьшается, что можно объяснить подвижностью АЛЭ и связанным с ней увеличением вероятности передачи энергии АЛЭ для возбуждения люминесценции ионов Ce³⁺ [8, 9]. При облучении кристаллов нейтронами происходит общее уменьшение интенсивности ГЛ ионов Ce³⁺. При этом происходит перераспределение интенсивностей Ce1- и Ce2-центров: вклад свечения Ce2-центров в спектрах облученных образцов, так же как в спектрах ФЛ, увеличивается (см. рис. 4а и 4б, кривые 2). С увеличением потока нейтронов интенсивности полос ГЛ уменьшаются, а при потоке 10^{18} н/см² образцы вовсе теряют сцинтилляционные свойства. Эти результаты показывают, что при нейтронном облучении кристаллов Ce2-центры преобразуются в Ce1-центры. Подобная картина наблюдалась при исследовании влияния окислительно-восстановительного отжига и γ -облучения на спектры поглощения кристаллов оксиортосиликата гадолиния. Наблюдалось изменение соотношения интенсивностей полос возбуждения Ce1- и Ce2-центров [17], которое также косвенно указывало на уменьшение количества девятикоординированных и увеличение числа семикоординированных цериевых центров при восстановительной термообработке кристаллов. При этом в работе [17] механизм преобразования не был достаточно изучен.

Для объяснения обнаруженного эффекта предлагается следующий механизм. Как отмечалось вы-

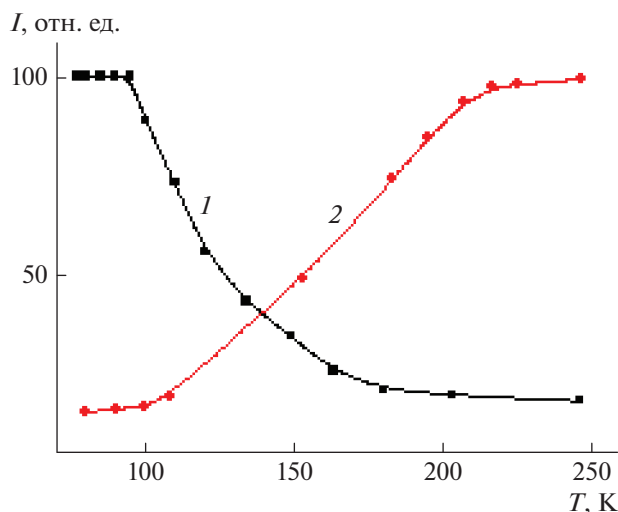


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности ГЛ для кристаллов $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$ на максимумах полос свечения при 350 (1), 440 нм (2).

ше, в структуре кристаллов $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ трехвалентные ионы церия при изовалентном замещении атомов гадолия занимают два типа центров: Ce1-центры обусловлены девятикоординированными по кислороду ионами Ce^{3+} , а Ce2-центры – семикоординированными [14–16]. Эти центры соединяются между собой через кремний-кислородные тетраэдры (рис. 6а). Семикоординированные ионы Ce^{3+} соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами только через общие вершины, тогда как девятикоординированные с тремя кремний-кислородными тетраэдрами соединяются через общие ребра (см. рис. 6а). Из-за близкого расположения катионов смежных полиэдров и усиления кулоновского отталкивания наличие общих ребер между координационными полиэдрами понижает устойчивость структуры кристаллов (третье правило Полинга), поэтому девятикоординированные ионы Ce^{3+} относитель-

но неустойчивы и при облучении их покидают слабосвязанные ионы кислорода. При этом девятикоординированные ионы превращаются в восьмикоординированные и в соседнем кремнекислородном тетраэдре создаются кислородные вакансии (см. рис. 6б). При повторном попадании нейтронов на этот полиэдр выбивается еще один слабосвязанный через общее ребро кислород и восьмикоординированные ионы превращаются в семикоординированные (см. рис. 6в). С увеличением дозы облучения все больше девятикоординированных ионов Ce^{3+} становится семикоординированными, что приводит к уменьшению поглощения и люминесценции Ce1-центров и увеличению поглощения и люминесценции Ce2-центров.

Аналогичная картина наблюдалась ранее при исследовании влияния ионизирующего излучения и восстановительного термического отжига на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ и $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ [12, 13, 18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении γ -лучами в нелегированных кристаллах Gd_2SiO_5 происходит дефектообразование, обусловленное безызлучательным распадом АЛЭ.

Показано, что полосы поглощения с максимумами 240 и 270 нм в облученных кристаллах Gd_2SiO_5 обусловлены F^+ - и F -центрами соответственно.

При облучении кристаллов большими дозами гамма-излучения и нейтронов происходит преобразование Ce2-центров в Ce1-центры.

Установлено, что преобразование Ce2-центров в Ce1-центры обусловлено превращением части девятикоординированных по кислороду ионов церия в семикоординированные при выбивании ионов кислорода, т.е. локальным изменением структуры кристалла GSO.

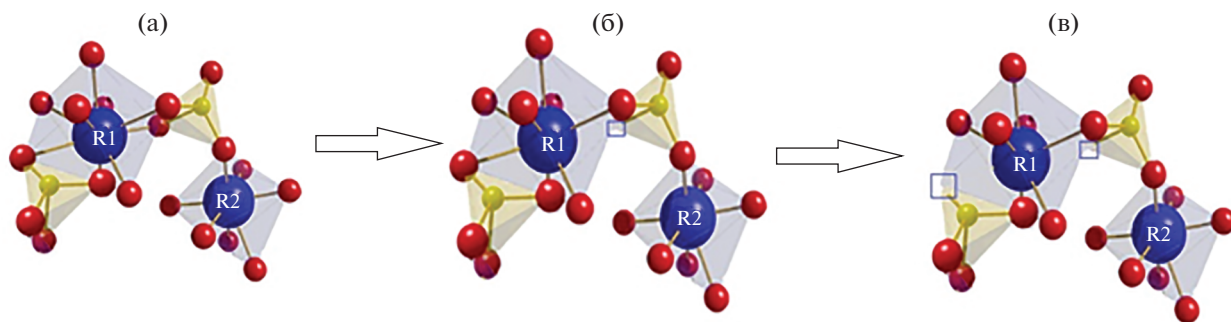


Рис. 6. Локальное изменение структуры монокристалла Gd_2SiO_5 при облучении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х. Структурные дефекты кристаллов Y_2SiO_5 , наведенные нейтронным облучением // Узб. физ. журн. 2016. Т. 4. № 18. С. 264–268
2. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J. Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Undoped and Eu^{3+} -doped Y_2SiO_5 Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. № 1. P. 126–130.
3. Valais I., Kandarakis I., Nikolopoulos D., Michail C., David S., Loudos G., Cavouras D., Panayiotakis G.S. Luminescence Properties of (L;Y) $_2SiO_5$:Ce and Gd_2SiO_5 :Ce Single Crystal Scintillators under X-Ray Excitation, for Use in Medical Imaging Systems // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2007. V. 54. № 1. P. 11–18.
4. Makino Y., Adriani O., Berti E., Bonechi L., Bonghi M., Castellini G., D'Alessandro R., Haguenaue M., Ito Y., Iwata T., Kasahara K., Masuda K., Matsubayashi E., Menjo H., Muraki Y., Papini P., Ricciarini S., Sako T., Suzuki T., Tamura T., Tiberio A., Torii S., Tricomi A., Turner W.C., Ueno M., Zhou Q.D. The Performance for the TeV Photon Measurement of the LHCf Upgraded Detector Using Gd_2SiO_5 (GSO) Scintillators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2017. V. 845. P. 490–493.
5. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидрахмедов К.Х. Исследование влияния восстановительной термообработки и облучения на световыход кристаллов $YSO:Ce^{3+}$ и $GSO:Ce^{3+}$ // Вестн. молодых ученых. 2019. Т. 1. № 3. С. 93–96.
6. Bondar V.G., Gavriljuk V.P., Konevskii V.S., Krivosov E.V., Martynov V.P., Savvin Yu.N. GSO:Ce $^{3+}$ Scintillator with a High Energy Resolution // Optoelectronics. 2001. V. 4. № 2. P. 131–133.
7. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Peterson C.A., Schweitzer J.S. The Role of Gadolinium in the Scintillation Processes of Cerium-Doped Gadolinium Oxyorthosilicate // Nucl. Instrum. Methods. A. 1994. V. 346. № 3. P. 510–521.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90586-X](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90586-X)
8. Таксенбаев Б.Ж., Васильченко Е.А., Жунусбеков А.М., Лущик А.Ч., Нагирный В.П., Нурахметов Т.Н., Савихин Ф.А. Люминесценция катионных экситонов в кристаллах Gd_2SiO_5 // Вестн. Нац. академии наук Республики Казахстан. 2009. № 3. С. 10–13.
9. Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А., Мазуренко В.В., Шульгин Б.В. Собственная люминесценция редкоземельных оксиортосиликатов // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1628–1634.
10. Rey-García F., Ben Sedrine N., Soares M.R., Fernandes A.J.S., Lopes A.B., Ferreira N.M., Monteiro T., Costa F.M. Structural and Optical Characterization of Gd_2SiO_5 Crystalline Fibres Obtained by Laser Floating Zone // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. № 3. P. 868–879.
11. Ашууров М.Х., Гасанов Э.М., Ким Ген Чан, Нуритдинов И., Саидрахмедов К.Х. Спектры оптического поглощения облученных кристаллов силиката гадолиния Gd_2SiO_5 // Proceedings of 12th Int. conf. on radiation physics and chemistry of inorganic materials (September 23–27, 2003). Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2003. P. 441–445.
12. Nuritdinov I., Esanov Z.U., Saidakhmedov K.Kh. On the Structure of Luminescent Centers in Lu_2SiO_5 :Ce Crystals // Phys. At. Nucl. 2018. V. 81. № 10. P. 1426–1431.
13. Ashurov M.Kh., Nuritdinov I., Esanov Z.U., Saidakhmedov K.Kh. Effect of Heat Treatment in a Reducing Atmosphere on Absorption and Luminescence Spectra of Y_2SiO_5 :Ce Crystals // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 8. P. 815–819.
14. Смолин Ю.И., Ткачев С.П. Определение структуры оксиортосиликата гадолиния $Gd_2O_3-SiO_2$ // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 1. С. 22–25.
15. Kobayashi M., Ieiri M., Kondo K., Tsukuba M. et al. Radiation Hardness of Cerium-Doped Gadolinium Silicate Gd_2SiO_5 :Ce Against High Energy Protons Fast and Thermal Neutrons // Nucl. Instrum. Methods Res. Sect. A. 1993. V. 330. № 1–2. P. 115–120.
16. Shinde S., Ghosh M., Singh S.G., Sen Sh., Gadkari S.C., Gupta S.K. Structural and Optical Properties of Gd_2SiO_5 Prepared from Hydrothermally Synthesized Powder // J. Alloys Comp. 2014. V. 592. P. 12–18.
17. Нуритдинов И., Саидрахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения γ -лучами на оптические свойства кристаллов силиката гадолиния (GSO) // Узб. физ. журн. 2014. Т. 16. № 3. С. 225–230.
18. Nuritdinov I., Islamov A.Kh., Esanov Z.U., Saidakhmedov K.Kh., Salikhbaev U.S., Melcher S.L. Spectroscopic Investigation of two types of Ce^{3+} Centers in Crystals $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ and $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ // Book of abstracts international conference “Nuclear Science and Its Application (September 25–28 2012).” Samarkand. 2012. P. 233.