

УДК 539.2:(535.34+535.37)

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДОЗ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© 2021 г. И. Нуритдинов¹, К. Х. Саидахмедов¹, *

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

*e-mail: skhahramon@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 04.06.2021 г.

Исследовано влияние высоких доз γ -облучения и мощности дозы облучения на световыход кристаллов ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Определено, что изменение световыхода кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при больших дозах γ -облучения связано с образованием центров окраски и центров захвата, которые приводят к деградации спектрометрических свойств.

Ключевые слова: γ -излучение, световыход, центры окраски, центры захвата, спектры поглощения, термолюминесценция, ион-активатор

DOI: 10.31857/S0002337X21100109

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) в последнее время широко используются в физике высоких энергий как сцинтилляционные материалы детекторов. Кроме того, они используются в медицине и других отраслях науки и техники. Основными преимуществами кристаллов BGO являются высокая эффективность регистрации высокоэнергетического γ - и электронного излучений. В отличие от широко используемых и известных сцинтилляторов, таких как NaI(Tl) , BGO имеет относительно невысокий световыход – до 12–16% от чистоты кристалла. Тем не менее, благодаря высокому эффективному атомному номеру ($Z_{\text{Ge}} = 74$, $Z_{\text{Bi}} = 83$) они обладают высокой конверсионной и тормозной способностью. Применение BGO считается особенно перспективным при достаточно высоких энергиях γ -квантов. Монокристалл характеризуется высокой плотностью и радиационной стойкостью, негигроскопичностью, достаточно малой величиной постоянной времени высвечивания: $\tau \sim 300$ нс, при $T = 300$ К (табл. 1). Кроме того, этот монокристалл является самоактивированным люминофором. В отличие от активированных сцинтилляционных кристаллов (например, NaI(Tl) , CsI(Tl)) кристаллы BGO имеют лучшую однородность световыхода по объему, т.к. в активированных кристаллах однородность световыхода определяется равномерностью вхождения активатора.

Данному монокристаллу посвящено немало количество работ [1–5]. Например, в работе [3] люминесцентно-оптическими методами изучены радиационные дефекты, возникающие при облучении быстрыми электронами, нейтронами, протонами, а также γ -излучением. На основе анализа экспериментальных результатов авторы пришли к выводу, что при γ -излучении в кристаллах BGO не создаются стабильные радиационные дефекты. В процессе эксплуатации кристалла под воздействием ионизирующих излучений сцинтилляционная эффективность монокристалла и спектрально-люминесцентные свойства во многом определяются его радиационной стойкостью. Радиационная стойкость сцинтилляционных кристаллов актуальна в связи с их применением в ядерной физике и физике высоких энергий, в частности, в электромагнитных калориметрах. Они должны сохранять свои спектрометрические параметры в течение многих лет работы калориметра, выдерживая накопленную дозу облучения до 10^6 рад и больше [6]. Поэтому изучение влияния высоких доз γ -облучения на спектрометрические свойства кристаллов очень важны.

Цель данной работы – изучение влияния высоких доз γ -облучения и мощности дозы облучения на световыход (S) кристаллов BGO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы монокристаллы германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, выра-

Таблица 1. Сравнительные характеристики ортогерманата висмута и других традиционно применяемых сцинтилляторов

Кристалл	NaI(Tl)	BGO	CWO	CeF	BaF	GSO
Эффективный атомный номер, Z	50	74	65	53	54	59
Плотность, г/см ³	3.67	7.13	7.90	4.64	4.89	6.71
Длина волны в тах излучения, нм	410	480	540	390	225/310	430
Световыход, отн. %	100	12	39	5	13	20
Энергетическое разрешение (¹³⁷ Cs), %	9	11	9	25	13	10
Время высвечивания, нс	230	300	5000	5	0.8/620	60
Гигроскопичность	Да	Нет	Нет	Да	Очень мала	Нет

щенные методом Чохральского (Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков). Использовались образцы размером $10 \times 10 \times 1(1.5)$ мм, отполированные до оптического качества.

Облучение γ -лучами производилось источником изотопа ⁶⁰Co со средней энергией $E_\gamma \sim 1.25$ МэВ при мощностях 17, 1100 и 2100 Р/с, экспозиционными дозами от 10^3 до 5×10^9 Р. Сцинтилляционные параметры измеряли на базе экспериментальной установки с многоканальным амплитудным анализатором ICA-70 (Венгрия). В качестве фотоумножителя использовался ФЭУ-118 с областью спектральной чувствительности 300–800 нм. Измерительная ячейка была собрана на базе серийного сцинтилляционного блока БДГ. Для получения оптического контакта поверхность входного окна смазывалась глицерином. Возбуждение проводилось образцовым стандартным γ -источником – ¹³⁷Cs активностью ~ 120 кБк, который располагался над образцом, причем излучение попадало на образец через коллиматор.

Световыход (S) измерялся в относительных величинах по амплитуде сцинтилляций, соответствующей номеру канала, на который приходится максимум пика свечения. Спектры оптического поглощения (ОП) измерялись на спектрофотометре Lambda-35 фирмы Perkin Elmer в диапазоне от 200 до 1100 нм (оптическая плотность $D = 4$) при температуре 300 К. Термолюминесценция (ТЛ) образцов измерялась в диапазоне температур 25–450°C (300–750 К) при скорости нагрева 0.1°C/с (6°C/мин). Регистрация свечения производилась фотоумножителем ФЭУ-39, сигнал с которого записывался на двухкоординатный самописец типа Н-307/1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость световыхода (S) кристаллов BGO от дозы и от мощности дозы γ -излучения. Видно (рис. 1, кривая 1), что в интервале 10^3 – 10^4 Р наблюдается снижение световыхода, потом наступает насыщение. Последую-

щее увеличение дозы γ -облучения до 10^7 Р не приводит к изменению интенсивности световыхода. Это может быть обусловлено окончанием процесса накопления зарядов на ловушках (т.е. на дефектах биографического происхождения). Под действием γ -облучения в оксидных кристаллах образование новых структурных дефектов маловероятно, образование радиационных дефектов обусловлено локализацией зарядов на структурных дефектах. В качестве последних могут выступать примеси или дефекты структуры (т.е. дефекты биографического характера). Так как концентрация дефектов в исходных кристаллах ограничена, то обычно кинетика накопления радиационных дефектов, связанных с локализацией зарядов на имеющихся дефектах структуры, имеет вид кривой с насыщением. Это относится к участку 10^4 – 10^8 Р, где наблюдается плато (рис. 1, кривые 1–3). Затем тот же образец отжигался при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ и вновь проводилось измерение при больших мощностях дозы γ -облучения. Следует подчеркнуть, что после отжига при $\sim 400^\circ\text{C}$ спектральные свойства почти восстанавливаются. При повторном облучении при мощности 1100 Р/с и дозе облучения 10^5 Р S снизился до $\sim 83\%$ от исходного (рис. 1, кривая 2).

Последующее увеличение дозы γ -облучения до 10^7 Р также не приводит к изменению интенсивности (величины) световыхода. С увеличением дозы γ -облучения $\geq 10^8$ Р интенсивность световыхода снижается. Предполагалось, что это обусловлено различием в мощности дозы и увеличением дозы облучения. Поэтому был измерен другой образец, предварительно не облученный и не отожженный (рис. 1, кривая 3). Видно, что в этом случае также наблюдается снижение интенсивности световыхода до дозы 10^4 Р, до $\sim 10^7$ Р наблюдается плато, с повышением дозы γ -облучения $\geq 10^8$ Р световыход уменьшается. Таким образом, мощность дозы γ -облучения не сказывается на величине относительного изменения световыхода, а повышение дозы облучения в обоих случаях уменьшает свето-

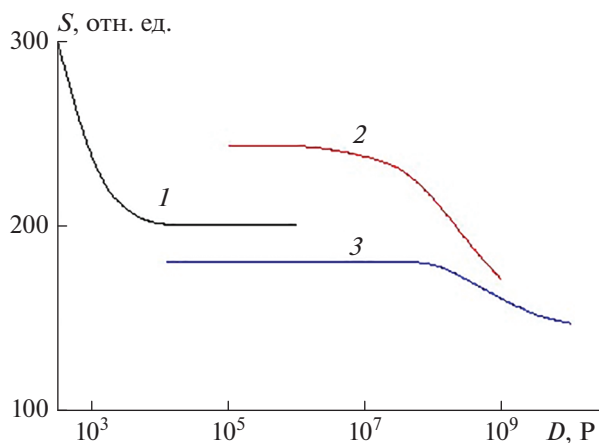


Рис. 1. Зависимости световыхода кристаллов ВГО от дозы и от мощности γ -облучения: 1 – $P = 17$ P/c; 2 – облученный при 400°C и облученный при 1100 P/c; 3 – $P = 2100$ P/c.

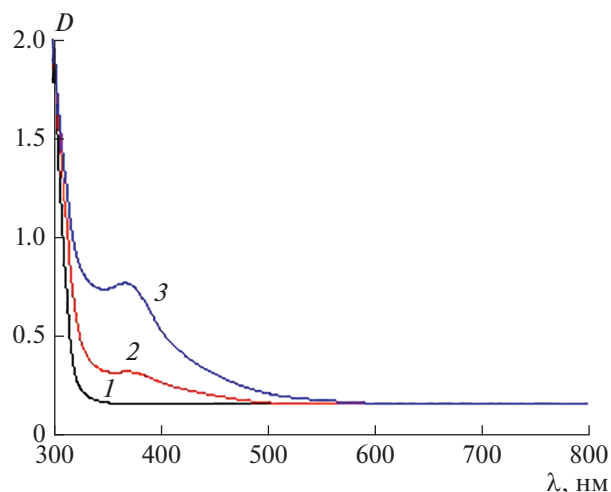


Рис. 2. Спектры ОП кристаллов ВГО: 1 – исходный; 2 – γ -облученный дозой 9×10^8 P; 3 – γ -облученный дозой 5×10^9 P.

выход. Для выяснения причины такого поведения световыхода были изучены спектры ОП и ТЛ кристаллов ВГО.

На рис. 2 приведены спектры ОП монокристаллов ВГО. Видно, что в исходном состоянии явно выраженных полос не наблюдается, с увеличением дозы γ -облучения происходит общий подъем интенсивности длин волн в интервале от 300 до 700 нм, но явно выраженных полос поглощения не обнаруживается. Начиная с дозы $\geq 10^8$ P в УФ-области появляется полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 365\text{--}370$ нм, интенсивность которой увеличивается с повышением дозы γ -облучения, не выходя на насыщение (рис. 2, кривые 2, 3).

На рис. 3 приведена дозовая зависимость интенсивности полосы поглощения при $\lambda \sim 365$ нм. Видно, что интенсивность полосы поглощения увеличивается начиная с дозы облучения 10^8 P, что коррелирует с уменьшением интенсивности световыхода (рис. 1, кривые 2, 3). В таком случае можно предположить, что уменьшение световыхода связано с появлением центров окраски (ЦО), которые поглощают энергию электронных возбуждений (ЭЭВ) в области возбуждения ионов Bi^{3+} [7]. Примесные или структурные дефекты, усиливающие наведенное поглощение (т.е. ЦО), проявляются и в усилении ТЛ. Это подтверждает природу ЦО, образованных радиационно-индуцированными дефектами, присоединившими электрон; при повышении температуры электрон диссоциирует и возбуждает люминесценцию. Для установления корреляции между проявлением структурных дефектов в усилении наведенного поглощения и в спектрах ТЛ было исследовано влияние высоких доз γ -облучения на ТЛ кристаллов ВГО (рис. 4). На кривых ТЛ в температурном

интервале $30\text{--}400^\circ\text{C}$ ($300\text{--}700$ K), исследованных кристаллов обнаружен пик с максимумом при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ ($328\text{--}333$ K). Дозовая зависимость интенсивности пика ТЛ показала, что до дозы $\sim 10^6$ P наблюдается рост интенсивности со смещением максимума пика в высокотемпературную область с последующим насыщением. С повышением дозы γ -облучения ($\geq 10^8$ P) пик с максимумом, как отмечалось выше, смещается в высокотемпературную область 110°C (383 K) и появляется более интенсивный пик с максимумом при 180°C (453 K). Интенсивности пиков ТЛ растут с повышением дозы γ -облучения, не выходя на насыщение. Следует отметить, что в некоторых образцах были обнаружены дополнительные пики ТЛ в области 325°C (598 K). Это, вероятно, связано с дефектами биографического характера в монокристаллах или условиями их выращивания. В большинстве исследованных нами образцов обнаружены пики ТЛ с максимумами при 383 и 453 K. Таким образом, увеличение интенсивности полос поглощения с максимумом при $\lambda = 365$ нм, пика ТЛ с максимумом при 180°C (453 K) и уменьшение световыхода при высоких дозах γ -облучения, вероятно, связано с образованием структурных дефектов в монокристалле ВГО. Известно, что в некоторых оксидах было обнаружено подпороговое дефектообразование с участием безызлучательного распада электронных возбуждений, если $E_e > E_d$ (E_e – энергия электронных возбуждений, E_d – энергия образования дефекта). Приведенные экспериментальные результаты также указывают на дефектообразование в монокристалле ВГО.

Процесс дефектообразования может происходить либо по ударному, либо по неударному механизму. По первому механизму γ -кванты выбива-

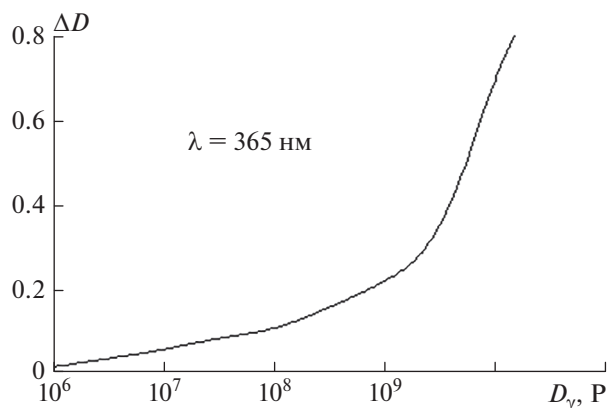


Рис. 3. Дозовая зависимость изменения (интенсивности) оптической плотности в максимуме полосы поглощения при $\lambda = 365$ нм.

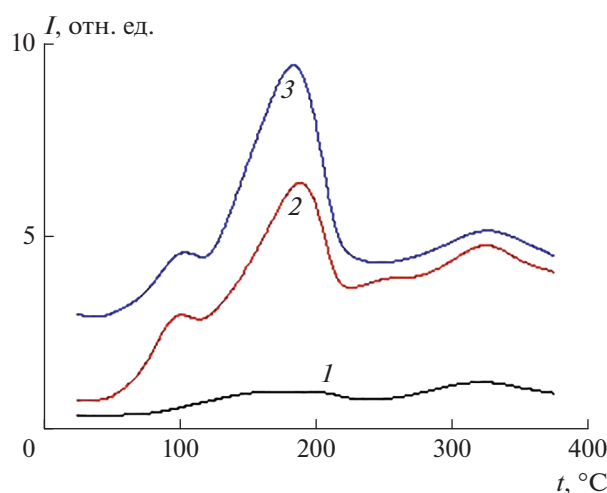


Рис. 4. Кривые ТЛ γ -облученных кристаллов ВГО: 1 – 10^8 Р; 2 – 3×10^9 Р; 3 – 5×10^9 Р.

ют из материала электроны с достаточно высокими энергиями, которые способны смещать атомы из узлов решетки при упругом взаимодействии. Основными результатами взаимодействия γ -квантов сравнительно малых энергий ($E_\gamma \leq 10$ МэВ) с веществом являются фотоэффект, комптон-эффект и образование электронно-позитронных пар. В случае γ -излучения радиоактивного ^{60}Co преобладающую роль играет комптоновское рассеяние [7]. Другие эффекты составляют лишь несколько процентов. При комптоновском рассеянии энергии выбитых электронов сравнимы с энергиями γ -квантов. Эти электроны теряют основную часть своей энергии за счет неударных взаимодействий с атомами тормозящей среды. Комптоновские электроны при упругом рассеянии могут передавать энергию, превосходящую пороговую энер-

гию смещения E_d , вследствие чего наблюдается удаление атома из узла кристаллической решетки. В литературе имеются работы, которые указывают, что при высоких дозах γ -облучения в оксидах, образуются радиационные дефекты или центры захвата. Высокая температура отжига (термическая стабильность) этих дефектов указывала на природу их структурного происхождения [8–10].

Тогда можно предположить, что уменьшение световыходов или изменение (деградация) спектрометрических свойств кристаллов ВГО при высоких дозах γ -облучения ($\geq 10^8$ Р) связаны с двумя причинами: 1) образованием ЦО в области $\lambda = 365$ –370 нм, что близко к области возбуждения ионов Вi (300 нм) [11], т.е. снижением передачи ЭЭВ иону-активатору Вi; 2) образованием центров захвата. Обнаруженное нами подпороговое дефектообразование в этих кристаллах с образованием дефектов структуры [12–14] может приводить к локальному изменению окружения иона-активатора Вi (т.е. образованию кластеров $(\text{BiO}_6)^{9-}$, $(\text{GeO}_4)^{4-}$, $\text{Bi}(\text{GeO}_4)_6^{21-}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно предположить, что изменение спектрометрических свойств кристаллов ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при высоких дозах γ -облучения ($\geq 10^8$ Р) обусловлено образованием структурных дефектов, т.е. возникновением ЦО в области возбуждения иона-активатора Вi и появлением центров захвата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульгин Б.В., Полупанова Т.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. Ортогерманат висмута. Екатеринбург: Внешторгиздат, 1992. 170 с.
2. Kobayashi M., Kondo K., Hirobayashi H., Kurokawa S., Taino M., Yamamoto A., Sh.Sugimoto., Yoshida H., Wada T., Nakagawa Y., Ogawa M., Ishii M., Akiyama S., Ishibashi H. Radiation damage of BGO Crystals Due to Low Energy γ -Rays, High Energy Protons and Fast Neutrons // Nucl. Instrum. Methods. 1983. V. 206. № 1–2. P. 107–117. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)91247-4](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91247-4)
3. Пустоваров В.А., Кружалов А.В., Крымов А.Л., Шульгин Б.В. Оптическое поглощение и люминесценция радиационных дефектов в кристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // ЖПС. 1990. Т. 3. № 52. С. 400–404.
4. Zhu R.Y., Stone H., Newman H., Zhou T.Q., Tan H.R., He C.F. A study on Radiation Damage in Doped BGO Crystals // Nucl. Instrum. Methods. 1991. V. 302. № 1. P. 69–75. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(91\)90493-A](https://doi.org/10.1016/0168-9002(91)90493-A)
5. Vasiliev Ya.V., Akhmetshin R.R., BorovlievYu.A. BGO Crystals Grown by a Low Thermal Gradient Czochralski Technique // Nucl. Instrum. Methods. 1996. V. 379.

- № 3. P. 533–535.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(96\)00613-4](https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00613-4)
6. Глобус М.Е., Гринев Б.В., Любинский В.Р., Ратнер М.А., Гринева Т.Б. Пути повышения радиационной стойкости неорганических сцинтилляционных кристаллов для физики высоких энергий // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 6. С. 89–97.
 7. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. М.: ИЛ, 1960. 320 с.
 8. Убизский С.Б., Матковский А.О., Сучак Д.Ю., Холявка Р.М., Улманис У.А., Витрук Л.Е., Литвиненко В.И., Копко Б.Н. Радиационные дефекты в оксидах $A_3B_5O_{12}$ и ABO_3 // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1989. № 6. С. 12–18.
 9. Гасанов Э.М., Ким Ген Чан, Саидахмедов К.Х. Воздействие большой дозы γ -облучения на стеатитовую керамику СК-1 // Атомная энергия. 1996. Т. 80. Вып. 2. С. 123–125.
 10. Саидахмедов К.Х. Радиационное дефектообразование в стеатитовой керамике СК-1: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент. 2011. С. 15.
 11. Петров С.А., Четвергов Н.А., Нуриев Э.И. Некоторые особенности фотолюминесценции ортогерманата висмута // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 11. С. 3540–3541.
 12. Nuritdinov I., Saidakhmedov K.Kh. Influence of High Dose γ -Irradiation on Thermoluminescence Properties of Bismuth Orthogermanate $Bi_4Ge_3O_{12}$ // Book of Abstracts International Conference “Problems of Nuclear Physics and Nuclear Technologies” (September 24–27). Tashkent. 2019. P. 265–266. web-сайт: <http://conference.inp.uz/en/node/37>
 13. Саидахмедов К.Х., Нуритдинов И. Подпороговое дефектообразование в кристаллах ортогерманата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) // VIII Int. Conf. Semipalatinsk (September 11–13). 2018. P. 156–157. web-сайт: www.nnc.kz/conferences/viii-mejdunarodnaya-konf
 14. Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Исмоилов Ш.Х. Воздействие γ -облучения на оптические и спектрометрические свойства кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) // Тр. XXX Междунар. конф. “Радиационная физика твердого тела”. Севастополь, (24–29 августа) 2020. С. 352–353. web-сайт: www.niipmt.ru.