Влияние ионизирующего излучения на люминесцентные свойства кристаллов германата висмута

И. Нуритдинов, К.Х. Саидахмедов*

Институт ядерной физики АН РУз, пос. Улугбек, 100214, Ташкент, Узбекистан

Получена 10.12.2020

* Corresponding author: e-mail skhahramon@ yandex.ru

Исследовано влияние реакторного излучения на люминесцентные свойства и спектры поглощения монокристаллов германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO). Выявлено, что деградация люминесцентных свойств кристалла обусловлена появлением полос поглощения 300–400 нм в области возбуждения ионов Bi, т.е. снижением энергии электронных возбуждений (ЭЭВ) и образованием центров окрасок в области 500–600 нм, где люминесцируют ионы Bi, которые реабсорбируют излучение центрами окрасок.

Ключевые слова: монокристаллы германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), реакторное облучение, люминесценция, центры окраски, полоса поглощения, реабсорбция, F и F^+-центры, дырочные центры V-типа, автолокализованные экситоны.

The effect of reactor radiation on the luminescence properties and absorption spectra of single crystals of bismuth germanate $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) has been studied. It is revealed that the degradation of the luminescent properties of the crystal is due to the appearance of absorption bands at 300–400 nm in the excitation region of Bi ions, i.e. due to the decrease in the energy of electronic excitations (EEE) and the formation of color centers in the region of 500–600 nm, where Bi ions are luminescent, which reabsorb the radiation by the color centers.

Keywords: single crystals of bismuth germanate $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), n^0-γ- radiation, luminescence, color centers, absorption band, reabsorption, F- and F^+-centers, V-type hole centers, self-trapped excitons.

I. Введение

Монокристаллы германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) широко применяются в качестве негигроскопичного материала с высокими атомными номерами (Z_{Ge}=74), (Z_{Bi}=83) и плотностью (7.13 г/см^3) для электромагнитных калориметров и в экспериментах в физике высоких энергий. Детекторы на основе BGO имеют объем и массу меньше соответственно в 4–10 и 5–7 раз, чем сцинтилляторы с щелочными галоидами. BGO-детекторы характеризуются высоким энергетическим разрешением в диапазоне энергий 5–20 МэВ, относительно коротким временем затухания (τ~300 нс), высокой эффективностью регистрации высокоэнергетического (γ ≥ 5 МэВ) и электронного излучений [1]. Сцинтилляторы BGO широко используются для рентгеновского излучения и позитронной компьютерной томографии. Кристаллы BGO являются самоактивированными люминофорами, и одними из наиболее широко используемых сцинтилляционных материалов оксидного типа, его параметры остаются стабильными вплоть до доз 5×10^4 Гр.

Основные исследования, касающиеся этого монокристалла, велись с целью улучшения сцинтилляционных характеристик, таких как световыход *S*, энергетическое разрешение *R*, спектры отражения (*T*, %) и пропускания, завися-

щие от технологии изготовления (выращивания) и качества кристалла, при воздействии ионизирующего излучения [2]. В [3] люминесцентно-оптическим методом изучены стабильные радиационные дефекты, возникающие в BGO при облучении их быстрыми электронами, нейтронами, протонами, γ-излучением. Влияние различных примесей на спектрально-люминесцентные свойства и радиационную устойчивость кристаллов BGO исследовано в работе [4]. В частности, показано, что добавка примесей Cr, Mn, Fe и Pb существенно ухудшает радиационную стойкость кристаллов, тогда как примеси Al, Ca, Cu и Si не оказывают влияния на радиационную стойкость. Кроме того, показано, что кристаллы, выращенные с избытком Bi, более радиационно стойкие, чем кристаллы, выращенные с избытком Ge. В то же время некоторые добавки, например, Nb, Eu улучшают радиационную стойкость кристаллов BGO [5]. BGO сцинтилляторы в процессе эксплуатации в качестве детекторов в полях радиации подвергаются интенсивному ионизирующему излучению. Известно, что эти процессы, особенно при воздействии радиации, непосредственно связаны с образованием центров захвата на биографических дефектах с образованием центров окраски (ЦО). Кроме того, могут образоваться структурные дефекты, преобразующие излучательные центры в неактивное состояние, тем самым уменьшая концентрацию центров люминесценции. Образовавшиеся дефекты могут оказаться ЦО, поглощающими люминесценцию и уменьшающими энергетический выход излучения. Все эти перечисленные факторы существенным образом влияют на спектрально-люминесцентную характеристику сцинтиллятора. Поэтому изучение спектрально-люминесцентных свойств сцинтиллятора в полях повышенной радиации имеет важное значение.

Целью настоящего исследования является изучение влияния реакторного облучения на фотолюминесцентные спектры (ФЛ) и спектры поглощения (СП) монокристаллов BGO и выяснение причины деградации люминесцентных свойств под воздействием нейтронного облучения.

II. Образцы для исследования и методика эксперимента

Для исследования были использованы монокристаллы германата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$, выращенные методом Чохральского (Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков), которые имели форму пластинок с размерами 10×10×1.5 мм^3. Облучение нейтронами проводили на реакторе ВВР-СМ, ИЯФ АН РУз, флюенсами 10^{15}–10^{18} н/см^2. Люминесцентные свойства измерены при температуре 300 К на установке, построенной на базе двух монохроматоров СФ-4 и ЗМР-3 с автоматической разверткой спектра. Источником возбуждения являлись дейтериевая лампа ДДС-30 и лампа накаливания. Для регистрации свечения использовали ФЭУ-82, сигнал с которого через усилитель постоянного тока ЕК6-11 подавался на двухкоординатный самописец типа Н-307/1. Спектры оптического поглощения (ОП) снимали на спектрофотометре «Lambda-35» фирмы Perkin Elmer в диапазоне от 200 до 1100 нм ($D_{опт.плот}$=4) при температуре 300 К.

III. Результаты и их обсуждение

Исходные кристаллы бесцветные. В необлученных образцах в полосе возбуждения $\lambda_{воз}$=301 нм наблюдается люминесценция с максимумом λ≈490–500 нм (рис. 1, кривая 1), после нейтронного облучения образцы приобретают коричневую окраску, и с увеличением флюенса облучения плотность окраски увеличивается, в спектрах люминесценции наблюдается уменьшение интенсивности свечения с максимумом λ=490 нм (рис. 1, кривые 2,3,4,5). Следует отметить, что люминесцентные свойства BGO, как показали исследования, подобны таковым для кристаллов, содержащих висмут.

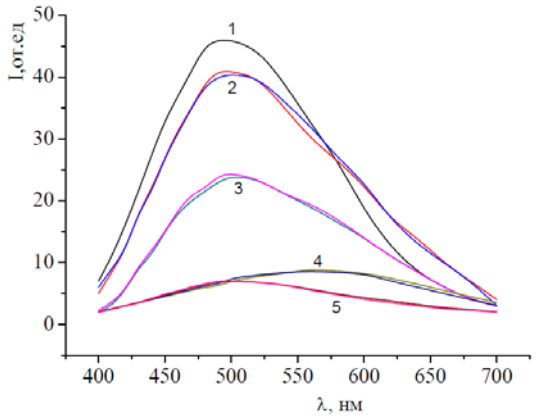


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов BGO, облученных в реакторе различными флюенсами нейтронов: *1* – исходный; *2* – 10^{15} н/см^2; *3* – 10^{16} н/см^2; *4* – 10^{17} н/см^2; *5* – 10^{18} н/см^2.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

Существует несколько механизмов свечения ионов висмута. Рассмотрим некоторые предлагаемые модели возникновения люминесценции, характерные для кристаллов и стекол, содержащих висмут.

Например, авторы работы [6], исходя из измерений оптического поглощения, отражения и спектров люминесценции, сделали вывод, что люминесценция BGO обусловлена переходами между уровнями $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ иона Bi^{3+}, которая наблюдается в спектрах ФЛ в области λ=490–500 нм. В работах [7-8], исследуя температурную зависимость люминесценции и анализируя возможные их модели, авторы пришли к выводу, что люминесценция обусловлена прямым возбуждением Bi и Ge центров или экситонным механизмом. Предпочтение отдается экситонному механизму, в котором возбужденные состояния молекулярных ионов $(GeO_4)^{4-}$, $(BiO_6)^{9-}$, $Bi(GeO_4)_6^{21-}$ могут быть описаны как экситоны Френкеля.

Отметим, что структура $Bi_4Ge_3O_{12}$ состоит из германиевых тетраэдров GeO_4 и висмутовых октаэдров BiO_6. Каждый ион Ge^{4+}находится в окружении четырех ионов кислорода, а каждый ион Bi^{3+} находится в окружении 6 ионов кислородов. В качестве структурных единиц кристалла BGO естественно рассматривать кластеры $[GeO_4]^{4-}$ и $[BiO_6]^{9-}$, а верхний индекс можно рассматривать как эффективный заряд молекулярных ионов (или кластеров).

При этом люминесценция в области λ≈490–500 нм интерпретируется как свечение автолокализованных экситонов (АЛЭ). Этот вывод поддерживают также авторы работы [9], однако они не исключают возможности рекомбинационной люминесценции. Это во многом зависит от чистоты кристаллов с ненарушенной стехиометрией. Если кристалл характеризуется нарушенной стехиометрией, то имеется вероятность связи этого свечения с проявлением рекомбинационной люминесценции локализованных электронов и дырок на дефектах биографического характера. К настоящему времени лишь одна модель была подтверждена – это модель «одиночного» иона Bi^{3+} [10]. Механизм появления синей люминесценции в этом случае представляет собой оптические переходы между энергетическими уровнями одиночного иона Bi^{3+}($^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$, возбуждение; $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$, люминесценция), как показано на рис. 2 [11].

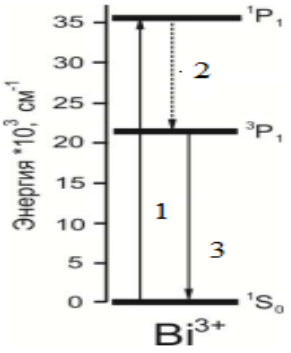


Рисунок 2. Схема энергетических уровней и оптических переходов иона Bi^{3+} [по данным работы [11]]: *1* – $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ – поглощение (возбуждение); *2* – $^1P_1 \rightarrow {}^3P_1$ – безызлучательный переход; *3* – $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ – синяя люминесценция.

Помимо изучения только спектрально-люминесцентных свойств висмут содержащих материалов проводились работы по изучению структуры излучательного центра (пространственное положение, степень окисления висмута в решетке кристалла). В работе [12] структура центров люминесценции в кристалле $LaPO_4$:Bi изучалась с помощью метода EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения). Найдено, что висмут действительно замещает в решетке кристалла ионы La^{3+}, что приводит к некоторому искажению локального окружения (расположения лигандов рядом с ионом висмута). Полученные результаты сравнивались с результатами для кристалла $BiPO_4$. Результаты указывают только на присутствие ионов трехвалентного висмута (не было данных о наличии парных ионов или кластеров висмута), что полностью подтверждало гипотезу о происхождении синей люминесценции от иона Bi^{3+}.

Как отмечалось выше, спектры люминесценции кристаллов BGO наблюдаются в области λ≈490–500 нм при возбуждении $\lambda_{воз}$≈301 нм (рис. 1, кривая 1). При флюенсе нейтронов 10^{18} н/см^2 в спектрах ФЛ интенсивность свечения сильно уменьшается (рис. 1, кривые 2-5). Структурные дефекты как точечные, так и их скопления, образующиеся при нейтронном облучении, могут переводить излучательные центры в неактивное со-

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г

стояние и уменьшать концентрацию центров люминесценции [13]. Эти дефекты могут быть и центрами окраски, поглощающими люминесценцию. Для выяснения причин уменьшения интенсивности ФЛ кристаллов были изучены спектры оптического поглощения нейтронно-облученных кристаллов BGO.

Как видно из рис. 3 (исходные образцы были бесцветными и прозрачными), в спектре их оптического поглощения в области 300–1000 нм не было обнаружено полос поглощения (ПП) (рис. 3, кривая *1*). После облучения нейтронами флюенсом 10^{15} н/см^2 наблюдается слабо заметная ПП в области 350–400 нм с максимумом при 365 нм. С увеличением флюенса нейтронов интенсивность данной полосы увеличивается и наблюдается увеличение интенсивности УФ края поглощения. При флюенсе 10^{17} н/см^2, помимо этой полосы, появляется новая ПП в области 394 нм, интенсивность которой также увеличивается с ростом флюенса нейтронов. Когда величина флюенса достигает 10^{18} н/см^2, дополнительно появляется широкая ПП в области 500–600 нм с максимумом при λ= 525 нм (рис. 3, кривая *5*).

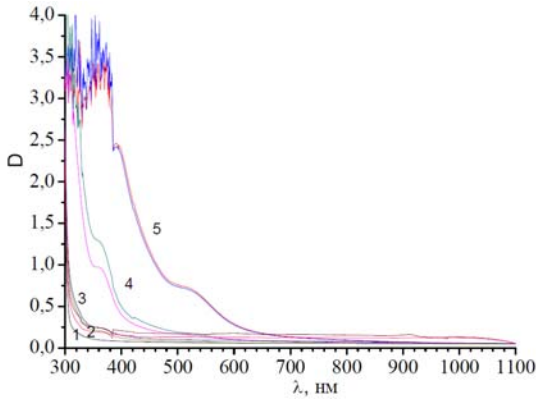


Рисунок 3. Спектры оптического поглощения кристаллов BGO, облученных в реакторе различными флюенсами нейтронов: *1* – исходный; *2* – 10^{15} н/см^2; *3* – 10^{16} н/см^2; *4* – 10^{17} н/см^2; *5* – 10^{18} н/см^2.

На рис. 4 приведены разностные спектры монокристаллов BGO. (На вставке цифрами приведены разности спектров, которые обозначены соответственно на рис. 3).

Исследований спектров поглощения монокристаллов BGO после реакторного облучения в литературе не так много [2, 14]. С другой стороны, кристаллы BGO являются структурными аналогами силикатных кристаллов BSO, где вместо

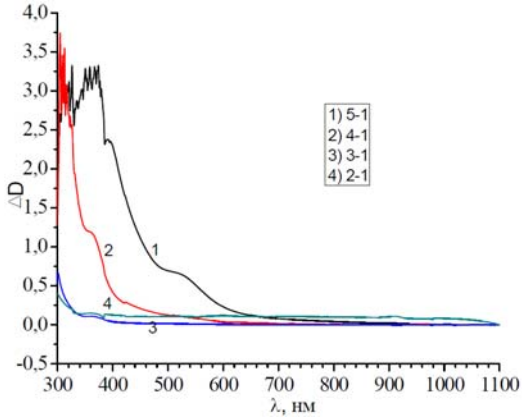


Рисунок 4. Разностные спектры поглощения кристаллов BGO: *1* – 10^{18} н/см^2 (исх.), *2* – 10^{17} н/см^2 (исх.), *3* – 10^{16} н/см^2 (исх.), *4*– 10^{15} н/см^2 (исх.).

GeO_4 тетраэдров в BSO сидят SiO_4 тетраэдры [15]. Можно предположить, что дефектообразование происходит в отмеченных выше структурных элементах. Если учесть, что количество кислородных ионов в элементарной ячейке BGO больше катионов [15], можно предположить, что под действием реакторного облучения возникает множество структурных дефектов в виде смещенных атомов кислорода: O^0, O^- O^{2-} и вакансий кислорода. Это обусловлено тем, что ионы кислорода, расположенные в регулярных узлах, имеют меньшую атомную массу, чем катионы, и, вероятно, при нейтронном облучении кислород смещается в виде нейтральных атомов (O^0). При этом смещение атомов кислорода происходит намного легче, чем ионов O^{2-} и O^-, во-первых, за счет их нейтральности, во-вторых, из-за малого атомного радиуса (атомный радиус Bi – 1.63 Å, Ge – 1.52 Å, Si^{4+} – 1.46 Å, O^{2-} – 1.40 Å, O^0 – 0.66 Å). Анализ литературных данных [16] показал, что схожие ПП наблюдаются и в оксидах щелочноземельных металлов. Исходя из этого, можно допустить, что ПП в областях 350–400 и 500–650 нм связаны с дырочными центрами *V*-типа. В частности, это могут быть V^{2-} (ион O^- рядом с катионной вакансией), V^- (катионная вакансия с одной локализованной дыркой), V^0 (катионная вакансия с двумя локализованными дырками). При наличии примесей в оксидах меняется природа дырочных центров. Все указанные центры, по существу, представляют собой дырочные центры, которые включают в свой состав ион O^-, находящийся в различном

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

окружении. Вследствие различного окружения энергия термической ионизации дырок в таких центрах может быть разной из-за различного искажения дырочных ловушек. Соответственно из-за этого ПП также могут отличаться по длине волны [16]. Кроме того, могут образоваться *F*-центры удалением кислорода при нейтронном облучении по ударному механизму. Если кислород удаляется, оставляя один электрон, то могут образовываться F^+-центры [16]. Поэтому ПП в области 350–400 нм можно связать с дырочным центром *V*-типа, захватившим одну или две дырки. Таким центром могут являться дырки, локализованные на ионах O^{2-}, рядом с катионной вакансией. Аналогичные полосы наблюдались в окси-орто-силикате иттрия, гадолиния (Y_2SiO_5, Gd_2SiO_5) и иттрий алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$) [17, 18]. Малая интенсивность полосы поглощения с максимумом 350–400 нм при меньших флюенсах показывает малую эффективность образования дырочных центров *V*-типа, примыкающих к области возбуждения ионов Bi^{3+}. С увеличением флюенса нейтронов эффективность образования этих центров соответственно увеличивается. О полосе поглощения в области 500–650 нм с максимумом λ=525 нм можно сказать следующее: такие ПП наблюдается во многих кристаллических и стеклообразных силикатных соединениях в области λ~550 нм. Так как эта ПП появляется и после нейтронного облучения, то она также связана со структурными дефектами в структуре BGO [15]. Возможно, что она также обусловлена дырочными центрами типа O^0. В работе [17] при исследовании спектров поглощения облученных кристаллов силикатов иттрия Y_2SiO_5 были обнаружены аналогичные ПП, в корунде (Al_2O_3) также было доказано образование таких ПП после облучения, связанных с дырочными центрами типа O^0. Учитывая соответствие областей полос поглощения, наблюдаемую ПП в области λ~550 нм в кристаллах BGO можно связать с дырочными центрами типа O^0.

Полоса возбуждения люминесценции BGO находится в области $\lambda_{воз}$=301 нм. В данной области спектра и ближе к ней образуются ПП, и с увеличением флюенса нейтронов интенсивность их растет. Вследствие этого в области возбуждения ФЛ наблюдается перераспределение энергии электронных возбуждений (ЭЭВ), т.е. возбуждающего излучения. Образование центров окраски (ЦО) в области люминесценции приводит к реабсорбции части излучения, которая способствует уменьшению центров люминесценции ионов Bi. В результате энергия фотонов, соответствующих областям возбуждения центров свечения, передается центрам свечения не полностью, так как часть свечения реабсорбируется центрами окраски, что приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. С другой стороны, в СП нейтронно-облученных кристаллов появляется ПП в области 500–650 нм с максимумом при λ=525 нм, а полоса люминесценции находится в области λ=480–500 нм, т.е. эти две полосы частично перекрываются, и, по всей видимости, здесь происходит излучательно-реабсорбционный процесс (реабсорбция излучения центрами окраски, появляющихся после нейтронного облучения).

Таким образом, исследование воздействия нейтронного облучения на люминесцентные свойства кристаллов BGO показало, что тушение люминесценции в области λ=480–500 нм обусловлено сдвигом края УФ поглощения кристалла (а также появлением малоинтенсивных ПП в данной области спектра; значительный сдвиг УФ области в сторону больших длин волн при флюенсах нейтронов 10^{17}–10^{18} н/см^2 показывает большую концентрацию дефектов, связанную с отмеченными выше ПП), что уменьшает поглощение возбуждающего излучения, а образовавшиеся ПП в области 500–650 нм реабсорбируют излучения ионов Bi^{3+} ($\lambda_{воз}$=301 нм, $\lambda_{люм}$=480–500 нм).

Метаданные

Influence of ionizing radiation on the luminescent properties of bismuth germinate crystals

I. Nuritdinov, K.X. Saidaxmedov

[1]Institute of Nuclear Physics, Uzbekistan Academy of Sciences, Ulugbek, 100214, Tashkent, Uzbekistan

The effect of reactor radiation on the luminescence properties and absorption spectra of single crystals of bismuth germanate $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) has been studied. It is revealed that the degradation of the luminescent properties of the crystal is due to the appearance of absorption bands at 300–400 nm in the excitation region of Bi ions, i.e. due to the decrease in the energy of electronic excitations (EEE) and the formation of color centers in the region of

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г

500–600 nm, where Bi ions are luminescent, which reabsorb the radiation by the color centers.

Keywords: single crystals of bismuth germanate $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), n^0-γ- radiation, luminescence, color centers, absorption band, reabsorption, F- and F^+-centers, V-type hole centers, self-trapped excitons

Литература (References)

[1] V. Shulgin, T.I. Polupanova, A.V. Krujalov, V.M. Skorikov. Ortogermanat vismuta. (Vneshtorgizdat, Sverdlovsk: Uralskoye otdeleniye, 1992).
[2] M. Kobayashi, K. Kondo, H. Hirobayashi, S. Kurokawa, M. Taino, A. Yamamoto, Sh. Sugimoto, H. Yoshida, T. Wada, Y. Nakagava, M. Ogawa, M. Ishii, S. Akiyama, H. Ishibashi. Nucl. Instr. and Meth. A **206**, 107 (1983).
[3] V.A. Pustovarov, A.V. Krujalov, A.L. Krymov, B.V. Shulgin. Jurnal Prikladnoy Spektrometrii **3**, No.52, 400 (1990).
[4] R.Y. Zhu, H. Stone, H. Newman, T.Q. Zhou, H.R. Tan, and C.F. He. Nucl. Instr. and Meth. A **302**, No.1. 69 (1991).
[5] Ya.V. Vasiliev, R.R. Akhmetshin, Yu.A. Borovliev. Nucl. Instrum. and Methods A **379**, No.3, 533 (1996).
[6] M.J. Weber, R.R. Monchamp. J. Appl. Phys. **44**, No.12, 5495 (1973).
[7] R. Moncorge, B. Jacquier, G. Boulon, F. Gaume-Mahn, and J. Janin. Journal of Luminescence **12/13**, 467 (1976).
[8] R. Moncorge, B. Jacquier, G. Boulon. Journal of Luminescence **14**, 337 (1976).
[9] V.Yu. Ivanov, A.V. Krujalov, Yu.F. Kargin, V.A. Pustovarov, V.M. Skorikov, Yu.A. Shumilov, B.V. Shulgin. FTT **28**, No.5, 1479 (1986).
[10] L. Chen, H. Zheng., J. Cheng., P. Song., G. Yang., G. Zhang., C. Wu. Journal of Luminescence **128**. No.12, 2027 (2008).
[11] Sh. Zhou, N. Jiang, B. Zhu, H. Yang, S. Ye, G. Lakshminarayana, J. Hao, J. Qiu. Adv. Funct. Mater. **18**, No.9, 1407 (2008).
[12] F.B.M. Van Zon, D.C. Koningsberger, E.W.J.L. Oomen, G. Blasse. J. Solid State Chemistry. **71**, No.2, 396 (1987).
[13] Dj. Dins., Dj. Viniard. Radiatsionnie effekty v tverdykh telakh (Moskva, Inostrannaya literature, 1960).
[14] D.J. Segal, R.P. Santoro, R.E. Newnham. Zeitschriffuer Kristallographia. Bd 123. (Baza dannykh ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, 1966).
[15] N.A. Mironova, U.A. Ulmanis. Radiatsionnie defekty i iony metallov gruppy jeleza v oksidakh (Riga, Zinatne, 1988).
[16] Z.U. Esanov. Vzaimosvyaz' i vzaimoobuslovlennost' strukturnykh i primesnykh defektnykh tsentrov v nekotorykh silikatnykh kristallakh. Avtoreferat dissertatsii doktora filosofii (RhD) po fiziko-matematicheskim naukam (Tashkent, 2019).
[17] M.X. Ashurov, E.M. Gasanov, Kim Gen Chan, I. Nuritdinov, K.X. Saidaxmedov. 12-th International Conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials. (Tomsk, Russia. Tomsk Polytechnic Institute Publishing House, 2003. September 23-27).
[18] I. Nuritdinov, K.X. Saidaxmedov. Materialy nauchno-tekhnicheskogo simpoziuma «Scientific and methodological problems of engineering physics» (Tashkent, TGTU, 2017, 8-9 sentyabr).

Ионлаштирувчи нурларнинг BGO кристалларининг люминесценциявий хоссаларига таъсири

И. Нуритдинов, К.Х. Саидахмедов

ЎзР ФА Ядро физикаси институти, Улуғбек шаҳарчаси, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

Реактор n^0-γ-нурланишиниг $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) монокристалларини люминесценциявий ва оптик хоссаларига таъсири тадқиқот қилинди. Аниқландики, люминесценциявий ва оптик хоссаларининг ўзгариши, уйғотиш энергиясининг пасайиши, уйғотиш соҳасида рангланиш марказларининг пайдо бўлиши ва нурланишни рангланиш марказлари қайта ютилиши билан боғлиқ экан.

Калит сўзлар: германат висмут монокристаллари $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), n^0-γ-нурланиши, люминесценция, рангланиш марказлари, ютилиш соҳалари, реабсорбция, F- ва F^+-марказлари, V-турдаги ғовак марказлари, автолокаллашган экситонлар.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.