

А.В. КРЕЧ,¹ М.З. ГАЛУНОВ^{1,2}¹ Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
(Просп. Науки 60, Харків 61072; e-mail: antonkrech@gmail.com)² Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
(Пл. Свободи 4, Харків 61022)УДК 538.956
[537.572 + 535.376]**КОМПОЗИЦІЙНІ СЦИНТИЛЯТОРИ
ТА ОСОБЛИВОСТІ ЇХ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ**

У даний час композиційні сцинтилятори знаходять застосування для вирішення все більш широкого кола задач детектування іонізуючих випромінювань, адже композиційні сцинтилятори мають низку переваг у порівнянні з іншими сцинтиляційними матеріалами. З виникненням нової генерації прискорювачів, радіаційні навантаження на детектори в цих прискорювачах суттєво збільшились. Це зумовлює особливу важливість пошуку нових радіаційно-стійких сцинтиляційних матеріалів. Нами було запропоновано використовувати композиційні сцинтилятори, як радіаційно-стійкі матеріали. Найбільш важливим є те, що після опромінення характеристики сцинтиляційного матеріалу можуть суттєво змінюватися. Метою цієї роботи було вивчення особливостей можливих радіаційних руйнувань та перетворень у композиційних сцинтиляторах під дією іонізуючого випромінювання. Проведено порівняльний аналіз відносного світлового виходу, прозорості і спектрів люмінесценції в залежності від накопиченої дози для композиційних сцинтиляторів, що містять гранули органічних, або неорганічних монокристалів ($Gd_2SiO_5 : Ce$ (GSO), $Gd_2Si_2O_7 : Ce$ (GPS), $Al_2O_3 : Ti$, $Y_2SiO_5 : Ce$ (YSO) та $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ (YAG)). В роботі було досліджено та запропоновано можливі механізми і процеси радіаційних змін, які виникають в сцинтиляторах внаслідок опромінення, оскільки вони впливають на радіаційну стійкість композиційних сцинтиляторів.

Ключові слова: композиційні сцинтилятори, радіаційна стійкість.

1. Вступ

Розробка і створення нових сцинтиляційних матеріалів, як в Україні, так і в усьому світі є актуальною задачею. Ідея перспективності створення нового типу органічних сцинтиляційних матеріалів не у вигляді суцільного середовища, а у вигляді неоднорідного матеріалу, який містить хаотично орієнтовані сцинтиляційні монокристалічні гранули була доведена нами ще у роботах 1998–2003 років [1–3]. Тобто на відміну від органічних монокристалів, пластмас і рідин ці матеріали вже не є гомогенними, а гетерогенними матеріалами,

мікронеоднорідності яких визначають макрочарактеристики самого матеріалу. Такий матеріал можна виготовити як за рахунок з'єднання гранул гарячим пресуванням, коли гранули спікаються між собою, або за рахунок введення гранул у прозору гель-композицію (тобто зафіксувати гранули подібно тому, як горішки фіксують у шоколадці). Перший тип матеріалів (ван-дер-ваальсова кераміка) ми назвали органічними полікристалами, а другий композиційними сцинтиляторами. Ці ідеї більш активно почали вивчатися після 2011 року, коли було доведено, що унікальні властивості мають композиційні сцинтилятори не тільки ті, що містять гранули органічних сцинтиляторів, а й ті,

що мітять гранули неорганічних сцинтиляційних кристалів [3–11]. В той самий час, після наших перших публікацій цю проблему почали активно розробляти наші колеги з Голландії, Республіки Корея (Південна Корея), Польщі, та Російської федерації. Окрім останньої із перерахованих країн, в основному, це були спільні роботи закордонних науковців із нами [3–5, 7, 9, 10, 12].

Композиційні сцинтилятори мають ряд переваг у порівнянні з іншими сцинтиляційними матеріалами:

1. Композиційний сцинтилятор більш дешевий і більш простий у виробництві, ніж монокристали. У ряді випадків, можна оминати дорогу стадію росту монокристалу, або використовувати відходи, що виникають в результаті обробки монокристалів. Основна втрата сцинтиляційного матеріалу, яка з'являється під час його механічної обробки, відсутня, оскільки обробка не потрібна.

2. Можливо створювати великі, майже нескінченні площі. Спеціально підготовлена гель-композиція може з'єднувати окремі частини сцинтилятора в один єдиний зразок [13]. Технологічні обмеження на кількість таких з'єднань відсутні.

3. Можливо варіювати не тільки розмір зразка, а й розміри гранул, що підвищує можливості корегування властивостями матеріалу і впливає на селективність детектування іонізуючого випромінювання [7, 8].

Раніше було запропоновано технологію створення нового типу органічних сцинтиляційних матеріалів для ефективного реєстрації швидких і теплових нейтронів. Це дозволило створювати детектори без обмежень на площу та форму вхідного вікна [5, 7]. Отримані сцинтиляційні матеріали і детектори на їх основі характеризуються універсальністю, простотою їх використання та можливістю їх застосування для широкого спектра проблем, пов'язаних із виявленням і ідентифікацією іонізуючого випромінювання.

Нещодавно нас зацікавило нове використання цих унікальних за своїми властивостями об'єктів. З виникненням нової генерації прискорювачів, дозові навантаження на детектори в цих прискорювачах суттєво збільшились. Наприклад, в експериментах на Великому адронному колайдері, доза опромінювання для сцинтиляційних детекторів може досягати $\sim 10\text{--}100$ Мрад, і в майбутньому (згідно з ЛНС планами модернізації) буде ще біль-

ше (див., наприклад, [14]). Це зумовлює особливу важливість пошуку нових радіаційно-стійких сцинтиляційних матеріалів.

Після опромінення сцинтиляційний матеріал може виявити деградацію своїх характеристик. Тому визначимо, що ми розуміємо під терміном “радіаційно-стійкий матеріал”. Радіаційна стійкість не є сталим критерієм для конкретної дози опромінення D , це складна система співвідношення характеристик до ($D = 0$) та після опромінення для кожної окремої дози D та матеріалу для тієї чи іншої задачі. В нашому ж випадку дотримується класичного визначення Біркса, будемо вважати радіаційно-стійким при дозі опромінення D сцинтилятор, для якого відношення деякого основного параметра A_D , що отримано для цієї дози, до його значення до опромінення A_0 змінюється менше ніж у два рази [15]. Тобто для значення:

$$A_{\text{rel}} = A_D/A_0 \geq 0,5. \quad (1)$$

Критерій (1) будемо використовувати для значень відносного світлового виходу L_{rel} і відносного оптичного пропускання T_{rel} . Ці величини розраховувано відповідно до (1) на основі експериментальних даних, які отримані для відповідних доз опромінення D і дози $D = 0$.

Таким чином, ця робота присвячена аналізу та обговоренню особливостей прояву радіаційної стійкості композиційних сцинтиляторів та можливих механізмів радіаційних руйнувань та перетворень у сцинтиляторах під дією іонізуючого випромінювання за результатами, які отримано у наших попередніх роботах.

Зразки, що вивчались, було створено шляхом подрібнення кристалів (залишки при виробництві монокристалів) та введення, отриманих гранул, у гель-композицію з подальшою витримкою до повної полімеризації. Опромінення проводилось електронами із енергією 10 MeV на лінійному прискорювачі ННЦ ХФТІ у місті Харкові. Світловий вихід визначали по результатах вимірів спектрів амплітуд сцинтиляції, похибка становила 5%. Для перевірки лінійності амплітудної шкали використовувались радіонуклідні джерела ^{241}Am (17 keV), ^{137}Cs (32,7 keV), ^{152}Eu (41 keV), ^{241}Am (59,6 keV), ^{152}Eu (77,9 keV), ^{152}Eu (122,0 keV). Значення відносного світлового виходу було отримано як відношення амплітуд сцинтиляцій для досліджува-

ного і еталонного зразків при опроміненні фотонами гамма-випромінювання ^{137}Cs , альфа частинками від ^{239}Pu , та фотонами від ^{241}Am . У ролі еталонного зразка було вибрано монокристал того ж хімічного складу, що й гранули композиційного сцинтилятора. Оптичне пропускання вимірювалось на двоканальному спектрофотометрі Shimadzu-2450, канал порівняння залишався порожнім, отже оптичне пропускання вимірювалось відносно повітря, похибка дорівнювала 0,5%. Спектри люмінесценції були зняті на спектрофлуориметрі Varian Cary Eclipse.

2. Вибір та дослідження на радіаційну стійкість основи композиційного сцинтилятора

У роботі [16] досліджувались сцинтилятори на основі полідиметил-со-діфенілсилоксану та поліметилфеніл-со-метилгідроксилоксану. Ці дослідження показали, що такі системи, активовані молекулами деяких органічних люмінофорів, мають більш високу радіаційну стійкість (до 30 Мрад), ніж пластмасові сцинтилятори на основі стандартних матриць, таких як полістирол.

Одним із недоліків таких систем є наявність бензольних кілець, оскільки останні мають тенденцію легко руйнуватись під впливом опромінення, у той же час ймовірність їх самовідновлення низька. Але основне у цьому питанні є те, що мова йде про псування і відновлення тих центрів, які можуть безпосередньо впливати на процес люмінесценції основної речовини сцинтилятора. Це погіршує оптичні властивості такого основного матеріалу, в той час як основа сцинтилятора має бути стійкою до впливу великих потоків іонізуючого випромінювання.

На відміну від інших сцинтиляторів, основа композиційних сцинтиляторів не має сцинтилювати. Радіолюмінесценція виникає в сцинтиляційних гранулах, які знаходяться всередині нелюмінесцентного матеріалу основи. Завдяки цій особливості композиційних сцинтиляторів, ми отримали шанс зробити найбільш важливий крок у напрямку виробництва радіаційно-стійких сцинтиляторів. Ми перейшли від основ, які містять бензольні кільця, до полісилоксанів, які не містять їх. Оскільки основа наших композиційних сцинтиляторів не є люмінесцентною, то впливати на люмінесценцію композиційного сцинтилятора вона може лише че-

рез зміну прозорості основи в смузі люмінесценції гранул.

У експериментах, які будуть аналізуватися нижче, нами була вибрана діелектрична гель-композиція Sylgard-184 на основі полідиметилсилоксану, яка є радіаційно-стійкою в усьому діапазоні значень $D \leq 90$ Мрад, що були використані нами у експериментах щодо відбору гель-композицій [17]. Прозорість цієї гель-композиції для світла із довжинами хвиль $\lambda \geq 390\text{--}400$ нм (що відповідає смузі люмінесценції, яка притаманна для гранул, які ми використовували) при опроміненні із усіма D ($D \leq 90$ Мрад) зменшилась лише із 90% до 87%, тобто на 3%. Для більших значень довжини хвилі світла λ це зменшення залишається таким, або стає ще меншим. Більш детальне дослідження та обґрунтування вибору діелектричної гель-композиції можна знайти в роботі [17].

3. Радіаційна стійкість органічних матеріалів

3.1. Органічні кристали, полікристали, композиційні та пластичні сцинтилятори

Композиційні сцинтилятори на основі гранул органічних монокристалів є ефективними матеріалами для реєстрації альфа-частинок, швидких нейтронів, а також у комбінованих детекторів нейтронів для роздільного виявлення швидких та теплових нейтронів на фоні гамма-випромінювання [7, 18]. Ці матеріали є дуже перспективними для задач радіоекології.

Однак дослідження радіаційної стійкості органічних монокристалів, полікристалічних та композиційних сцинтиляторів (рис. 1) на основі гранул молекулярних монокристалів показали, що такі сцинтилятори не є радіаційно-стійкими, навіть при дозі близько 0,5 Мрад [13].

На рис. 1 наведено відносний світловий вихід композиційних сцинтиляторів на основі монокристалічних гранул: криві 1 і 2 – композиційні сцинтилятори із розміром гранул 0,5–1 мм і 2–2,5 мм відповідно, крива 3 полікристал, який отримано гарячим пресуванням тонких (менше 1 мм) лусочок, що вирощені із розчину.

У стандартних пластмасових сцинтиляторів сцинтиляційний сигнал зменшується більш ніж у два рази, коли доза опромінення становить менше

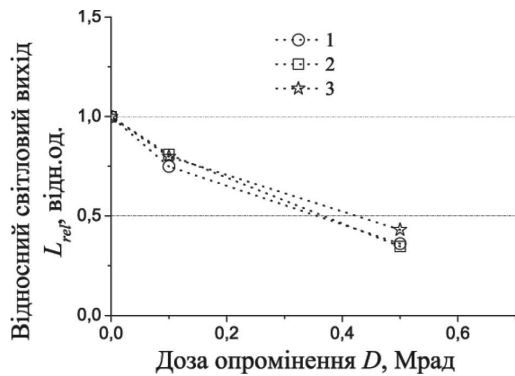


Рис. 1. Відносний світловий вихід L_{Tel} органічних скінтіляторів в залежності від акумульованої дози D

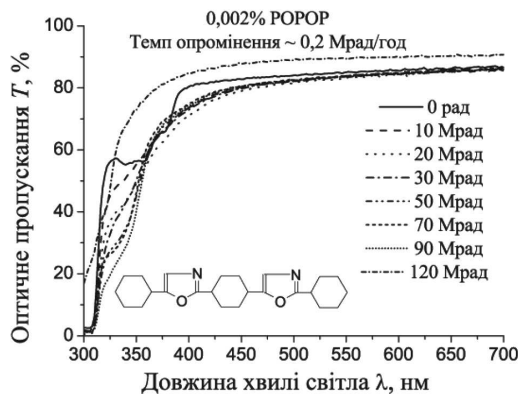


Рис. 2. Оптичне пропускання T зразків із введеними у концентрації 0,002% молекулами POROP (1,4-бис-(2-(5-фениллоксазоліл)) – бензолу) у Sylgard-184 в залежності від довжини хвилі світла λ для різних доз опромінення D

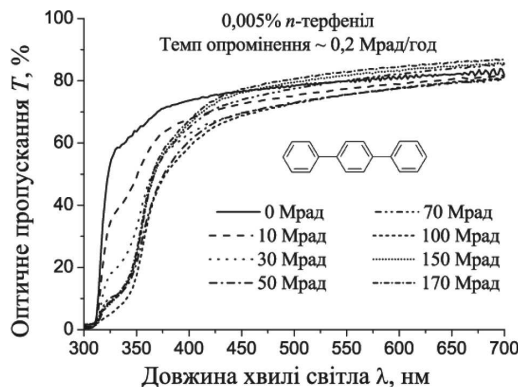


Рис. 3. Оптичне пропускання T зразків із введеними у концентрації 0,005% молекулами n -терфенілу у Sylgard-184 в залежності від довжини хвилі світла для різних доз опромінення

10 Мрад [13], що повністю узгоджується з даними, які отримано в роботах [16, 19].

3.2. Органічні люмінофори в надмалих концентраціях

Оскільки композиційні скінтілятори, які містять гранули органічних кристалів, не є радіаційно-стійкими, то було вирішено ввести в гель-композицію молекули органічних люмінофорів у надмалих концентраціях та дослідити такі системи на радіаційну стійкість. У такому разі ймовірність безпосередньої взаємодії іонізуючого випромінювання із молекулами люмінофорів буде вкрай мала, і радіаційна стійкість буде визначатися характеристиками основної за її концентрацією речовини. Ці системи, до речі, можуть використовуватись як світловоди. Значення оптичного пропускання таких систем наведені на рис. 2 та 3.

На рис. 2 та 3 показано, що такі системи є достатньо радіаційно-стійкими по показнику оптичного пропускання, оскільки в області люмінесценції цих люмінофорів коефіцієнт оптичного пропускання не падає навіть у 2 рази. Також на цих рисунках бачимо, що в короткохвильовій області оптичне пропускання зменшується, це пов'язано із половою поглинання молекул люмінофорів, введених в гель-композицію. Виходячи з цих вимірювань можна стверджувати, що такі системи з молекулами люмінофорів, n -терфеніл є радіаційно-стійкими до доз не менше 170 Мрад, а із введеними молекулами POROP до 120 Мрад.

Дослідження спектрів люмінесценції цих систем наведені на рис. 4 та 5.

На рис. 4 та 5 видно, що зі збільшенням акумульованої дози D з'являється нова безструктурна смуга люмінесценції в більш довгохвильовій частині спектра. Згідно з нашою гіпотезою таке зміщення може спостерігатися внаслідок утворення хімічних димерів між молекулами люмінофорів і основою. У випадку руйнування або відриву бензольних кілець спостерігалось би гіпсохромне зміщення, в нашому ж випадку спостерігається протилежне, а саме батохромне зміщення, що також може свідчити про утворення димерів. У статті [16] авторами було доведено що полісілоксани мають схильність під дією іонізуючого випромінювання утворювати димери з молекулами люмінофорів, тобто ексиплекси.

Отримані результати по матеріалах, які можуть бути використані як спектрозміщуючі світловоди (дуже мала концентрація домішки і тому реабсорбція є нескінченно малою), свідчать про те, що РОРОР радіаційно-стійкий до доз 105–110 Мрад, а *n*-терфеніл до доз не менше 170 Мрад.

4. Радіаційна стійкість неорганічних композиційних сцинтиляторів

Як було зазначено вище, органічні сцинтилятори не є радіаційно-стійкими матеріалами при опроміненні навіть до дози $D \sim 10$ Мрад. Тому було вирішено провести дослідження композиційних сцинтиляторів на основі гранул неорганічних монокристалів $Gd_2SiO_5:Ce$ (GSO), $Gd_2Si_2O_7:Ce$ (GPS), $Al_2O_3:Ti$, $Y_2SiO_5:Ce$ (YSO) та $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG).

4.1. Композиційні сцинтилятори на основі GSO та GPS

Світловий вихід монокристала GSO прийнято оцінювати у 8000–12000 фотонів/MeB (відношення світлового виходу монокристалів GSO і NaI (Tl) знаходиться в діапазоні від 0,2 до 0,25). Світловий вихід монокристала GPS знаходиться в межах 30000–40000 фотонів/MeB [8]. Світловий вихід композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO та GPS відносно монокристалів того самого хімічного складу становить близько 90 і 60% відповідно. Час згасання для композиційних сцинтиляторів становить 40–45 нс [20]. Відповідно до результатів, отриманих М. Танака із соавторами у роботі [21], може відбуватися активація монокристалів GSO. Дослідження активації GSO та GPS є дуже цікавою проблемою. Тим не менш, це не проста задача, яка складається із декількох частин, в залежності від типу випромінювання (заряджені частинки, нейтрони), концентраціями Ce, які можуть активуватись зарядженими частинками і т.д. Таким чином, це дійсно вимагає окремого ретельного дослідження.

Максимуми збудження люмінесценції композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO і GPS знаходяться в області $\lambda \sim 360\text{--}390$ нм і $360\text{--}380$ нм, відповідно. Довжина хвилі максимумів люмінесценції для кристалів GSO і GPS становить 440 і 395 нм відповідно [22]. Спектри фотолюмінесценції

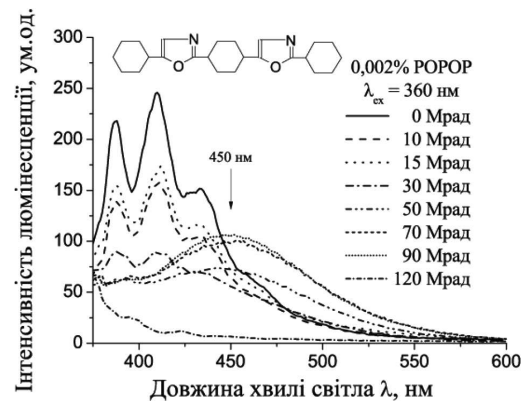


Рис. 4. Спектри люмінесценції зразків із введеними у концентрації 0,002% молекулами РОРОР у Sylgard-184 при збудженні світлом із довжиною хвилі 360 нм, для різних доз опромінення

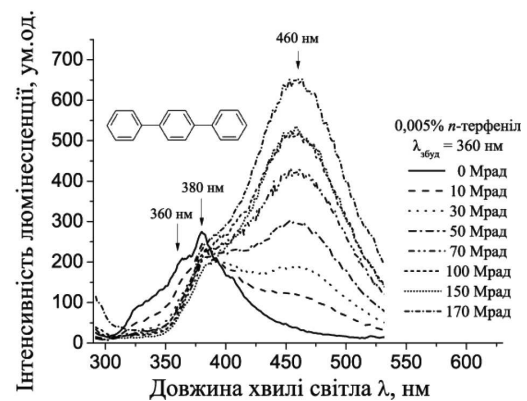


Рис. 5. Спектри люмінесценції зразків із введеними у концентрації 0,005% молекулами *n*-терфеніл у Sylgard-184 при збудженні світлом із довжиною хвилі 280 нм, для різних доз опромінення

ції для композиційних сцинтиляторів, що містить гранули GSO або GPS, до та після опромінення не змінювались. Отриманий результат свідчить про те, що на відміну від композиційних сцинтиляторів на основі органічних гранул [13] для сцинтиляторів на основі гранул GSO і GPS нові люмінесцентні центри не з'являються після опромінення.

На рис. 6, як приклад, наведені спектри оптичного пропускання світла для композиційних сцинтиляторів із товщиною 4 мм на основі гранул GSO до та після опромінення.

Залежності T від λ , при $\lambda < 440$ нм (GSO) та для $\lambda < 395$ нм (GPS) практично повторює форму такої залежності для чистої гель-композиції.

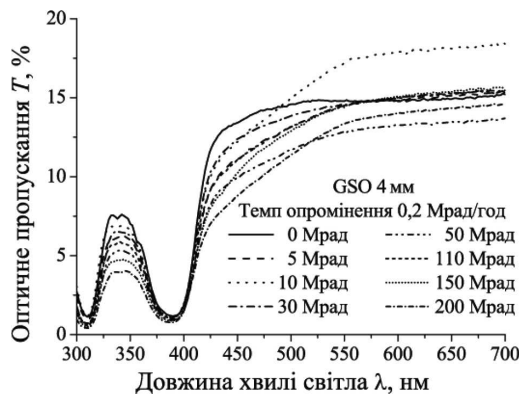


Рис. 6. Коефіцієнт оптичного пропускання T для композиційного сцинтилятора діаметром 17 мм та висотою 4 мм, що містять гранули GSO до опромінення ($D = 0$) та після опромінення із темпом опромінення 0,2 Мрад/год

Таблиця 1. Значення відносного світлового виходу L_{rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO при дозі D (Мрад) після опромінення із темпом 1500 Мрад/год

D	L_{rel1}	Δ_1	L_{rel2}	Δ_2
0	1,00	0,05	1,00	0,05
5	1,00	0,05	0,79	0,04
10	1,03	0,05	0,8	0,04
15	1,03	0,05	–	–
20	1,00	0,05	–	–
30	0,98	0,05	0,62	0,03
50	1,00	0,05	0,67	0,03
70	1,03	0,05	0,62	0,03
90	0,97	0,05	0,65	0,03
100	0,97	0,05	0,66	0,03
110	0,94	0,05	0,66	0,03
130	0,92	0,05	0,63	0,03
150	0,88	0,04	0,65	0,03
160	0,88	0,04	0,62	0,03
170	0,90	0,05	0,61	0,03
200	0,92	0,05	0,55	0,03
225	0,92	0,05	0,60	0,03
250	0,94	0,05	0,46	0,02

L_{rel1} та L_{rel2} – відносний світловий вихід одношарового та висотою 4 мм композиційного сцинтилятора на основі гранул GSO, відповідно (від.од.); Δ_1 та Δ_2 – абсолютні значення похибок для L_{rel1} та L_{rel2} , відповідно, у відсотках від величини відносного світлового виходу.

Ці значення відповідають смузі низької прозорості гель-композиції, в якій значення T зростає із λ до його насичення. Для смуги пропускання чистої гель-композиції ($\lambda \geq 390$ нм), значення T – близь-

ко 80–90% [17]. Проте, залежності пропускання демонструють не тільки мінімальне значення T , яке відповідає $\lambda \sim 310$ нм (максимум поглинання гель-композиції [17], а й мінімуми поблизу $\lambda \sim 360$ –380 нм (поглинання для гранул GPS) і $\lambda \sim 360$ –390 нм (поглинання для гранул GSO). Поширення сцинтиляційного світла в основному відбувається в діапазоні довжин хвиль $\lambda \sim 440$ нм (GSO) і $\lambda \sim 395$ нм (GPS), де, як було сказано раніше, основа має оптичне пропускання світла, яке становить близько 80–90%.

При темпі опромінення 0,2 Мрад/год і довжинах хвиль світла $\lambda \geq 440$ нм (для GSO) та $\lambda \geq 395$ нм (для GPS) коефіцієнт оптичного пропускання T зменшується менше ніж в два рази, навіть після опромінення дозою $D = 200$ Мрад. Наприклад, для $\lambda = 500$ нм (що відповідає смузі пропускання чистої гель-композиції) значення T одношарового сцинтилятора та сцинтилятора завтовшки 4 мм, які містять гранули GSO, знаходяться в межах 33–51% і 11–15%, або можуть бути представлені у вигляді $42 \pm 9\%$ і $13 \pm 2\%$, відповідно. Для GSO при темпі опромінення 1500 Мрад/год значення T (при $\lambda = 500$ нм) одношарового сцинтилятора і сцинтилятора висотою 4 мм знаходяться в межах 30–48% і 11–15%, або $39 \pm 9\%$ і $13 \pm 2\%$, відповідно. А для сцинтиляторів, які містять гранули GPS, при опроміненні із темпом 0,2 Мрад/год, значення T (також при $\lambda = 500$ нм) для одношарового сцинтилятора і сцинтилятора висотою 4 мм знаходяться в межах 39–52% і 11–17%, або можуть бути представлені у вигляді $45,5 \pm 6,5\%$ і $15 \pm 4\%$, відповідно.

Вимірювання відносного світлового виходу L_{rel} для композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO і GPS до і після опромінення представлені в табл. 1 та 2. За одиницю нами було вибрано значення світлового виходу до опромінення.

Відповідно до табл. 1 та 2, значення L_{rel} істотно не змінюється зі збільшенням D до $D = 200$ Мрад. Це вказує на високу радіаційну стійкість композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO і GPS.

Значення вимірювання відносного світлового виходу L_{rel} , які представлені у табл. 1 та 2, показують, що композиційні сцинтилятори на основі гранул GSO і GPS є радіаційно-стійкими до доз, не менших 250 Мрад та 200 Мрад при темпі опромінення 1500 Мрад/год та 0,2 Мрад/год, відповідно.

Табл. 1 та 2 демонструють й те, що після опромінення із темпом, що дорівнює 1500 Мрад/год і

0,2 Мрад/год, відносний вихід світла $L_{\text{rel}} > 0,5$. Відповідно до табл. 1, середнє значення L_{rel} має слабку тенденцію до зниження зі збільшенням значення дози D для композиційних сцинтиляторів із гранулами як GSO, так і GPS. Це доводить, що із збільшенням D ефект незворотного пошкодження центрів люмінесценції стає все більш і більш важливим, і для більш високих доз ($D > 250$ Мрад) L_{rel} може бути нижче 0,5. Табл. 2 показує, що дані, отримані для потужності дози 0,2 Мрад/год, мають більший розкид значень L_{rel} , ніж для потужності дози, що дорівнює 1500 Мрад/год. Таким чином, композиційні сцинтилятори на основі гранул GSO або GPS є радіаційно-стійкими сцинтиляторами. Результати доводять це твердження для $D \geq 200$ Мрад і $D \geq 250$ Мрад при потужності дози 0,2 Мрад/год і 1500 Мрад/год, відповідно.

Із табл. 1 та 2 видно, що значення відносного світлового виходу L_{rel} можуть коливатися зі збільшенням D . Це повторює результати, отримані для значення оптичного пропускання T (див. вище). Такі коливання можливі внаслідок того, що радіолюмінесценція сцинтилятора, чий люмінесцентні центри пошкоджені опроміненням, не може бути описана монотонно спадаючою функцією, оскільки зміна властивостей сцинтиляційного матеріалу після опромінення відбувається не лише за рахунок незворотного руйнування її основної речовини, а й під впливом інших (вторинних) факторів, які виникають внаслідок опромінення. Виходячи із важливості цього питання для розуміння механізмів, які визначають радіаційну стійкість сцинтилятора, розглянемо його окремо у розділі 5, де буде проведено порівняльний аналіз характеристик композиційних сцинтиляторів, що містять гранули різних монокристалів.

4.2. Композиційні сцинтилятори на основі $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$

Кристали на основі Al_2O_3 леговані Ce, Pb, Ca, Tl, Ti і т.п. широко використовуються в ролі сучасних лазерних матеріалів, в термолюмінесцентних дослідженнях та дозиметрії радіаційного захисту, також вони були запропоновані як кандидата на методи виявлення Темної Матерії і т.ін. [23–33]. Світловий вихід кристала, активованого Ti, приблизно дорівнює 0,3 від світлово-

го виходу монокристала CsI:Ti. Час згасання люмінесценції кристалів, активованих Ti, приблизно 3,4 мкс [30].

Відповідно до [33], кристали $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}$ мають широку смугу поглинання із максимумом при $\lambda = 490$ нм, а також сильне поглинання в УФ області поблизу 300 нм з плечем у 240 нм, яка пов'язана із парами $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ (див. нижче). Автори роботи [33] повідомили про те, що збудження світлом із довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 232$ нм (або 266 нм) викликає фотолюмінесценцію в спектральному діапазоні $\lambda = 400-410$ нм. Згідно з [23–26, 29] і [27, 28, 31] максимумами спектрів такої фотолюмінесценції можуть відповідати довжинам хвиль світла $\lambda_{\text{max}} = 420$ нм, 425 нм і 430 нм, відповідно. Ця люмінесценція з'являється у центрах, які містять іони Ti^{4+} , тобто коли Ti^{3+} іон віддає один ($\text{Ti}^{4+}-\text{F}^+$ центр), або два електрони ($\text{Ti}^{4+}-\text{F}$ центр) на кисневу вакансію. Таку люмінесценцію, що пов'язана із дефектами криста-

Таблиця 2. Значення відносного світлового виходу L_{rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул GSO та GPS при дозі D (Мрад) після опромінення із темпом 0,2 Мрад/год

D	L_{rel1}	Δ_1	L_{rel2}	Δ_2	L_{rel3}	Δ_3	L_{rel4}	Δ_4
0	1,00	0,05	1,00	0,05	1,00	0,05	1,00	0,05
5	1,00	0,05	1,01	0,05	0,75	0,04	0,78	0,04
10	0,94	0,05	1,05	0,05	0,63	0,03	0,92	0,05
15	1,00	0,05	1,00	0,05	0,53	0,03	0,67	0,03
20	0,94	0,05	1,04	0,05	0,48	0,02	0,63	0,03
30	1,02	0,05	0,82	0,04	0,88	0,04	0,78	0,04
35	0,92	0,05	0,87	0,04	0,78	0,04	0,74	0,04
50	1,31	0,07	0,8	0,04	1,05	0,05	0,76	0,04
75	1,10	0,06	0,96	0,05	0,91	0,05	0,73	0,04
90	–	–	0,95	0,05	0,95	0,05	0,67	0,03
110	1,16	0,06	0,83	0,04	0,95	0,05	0,73	0,04
130	–	–	0,83	0,04	0,92	0,05	0,92	0,05
150	1,00	0,05	0,97	0,05	0,80	0,04	0,84	0,04
175	–	–	0,69	0,04	0,83	0,04	0,46	0,02
200	0,96	0,05	0,51	0,03	0,80	0,04	0,52	0,03

L_{rel1} та L_{rel2} – відносний світловий вихід одношарового та висотою 4 мм композиційного сцинтилятора на основі гранул GSO, відповідно (від. од.); L_{rel3} та L_{rel4} – відносний світловий вихід одношарового та висотою 4 мм композиційного сцинтилятора на основі гранул GPS, відповідно (від. од.); Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 та Δ_4 – абсолютні значення похибок для L_{rel1} , L_{rel2} , L_{rel3} та L_{rel4} , відповідно, у відсотках від величини відносного світлового виходу.

лів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, часто об'єднують під однією назвою "синя смуга люмінесценції" [29, 31]. Іони Ti^{3+} дають ближню інфрачервону (ІЧ) люмінесценцію в спектральному діапазоні 650–800 нм з максимумом, близьким до 750 нм [23–25, 30–33]. Це, як правило, пов'язано з переходом ${}^2\text{E}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ [31, 33].

Збудження світлом із $\lambda_{\text{ex}} \sim 490$ нм композиційних сцинтиляторів на основі гранул $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, викликає люмінесценцією, що має довжину хвилі $\lambda_{\text{max}} = 725$ нм (люмінесценція іонів Ti^{3+}) [34]. Опромінення на лінійному прискорювачеві композиційних сцинтиляторів, що містить гранули $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, не викликало зміни спектрів фотолюмінесценції в смугі 725 нм. В той самий час, суттєва зміна спектрів фотолюмінесценції в синій смугі (310–600 нм) спостерігається при збудженні світлом із довжиною хвилі 230 або 260 нм. Зупинимось на цьому більш детально.

Пік люмінесценції $\lambda = 425$ нм, який присутній у спектрах монокристала $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, відсутній у композиційних сцинтиляторів. Люмінесценцію із максимумом $\lambda = 425$ нм зазвичай відносять до люмінесценції іонів Ti^{4+} [23, 29, 31, 33]. Тому це вказує на те, що під час дроблення монокристала, коли виникає його деформація, може відбуватися перехід від Ti^{4+} до Ti^{3+} .

При опроміненні сцинтиляторів із темпом опромінення 1500 Мрад/год були отримані такі результати.

У спектральній області довжин хвиль 310–350 нм, для значень $D \leq 350$ Мрад, інтенсивність люмінесценції зростає зі збільшенням D . Для $350 \leq D \leq 450$ Мрад, інтенсивність люмінесценції зменшується зі збільшенням D . $450 \leq D \leq 550$ Мрад, інтенсивність люмінесценції знов зростає зі збільшенням D .

У спектральному діапазоні довжин хвиль 380–500 нм, ситуація змінюється. Для значень $D \leq 350$ Мрад, інтенсивність люмінесценції композиційного сцинтилятора значно зростає із D та досягає рівня люмінесценції монокристала. Для доз $350 \leq D \leq 550$ Мрад інтенсивність люмінесценції зменшується зі збільшенням D до інтенсивності люмінесценції для неопроміненого зразка.

У спектральному діапазоні 500–600 нм, інтенсивність люмінесценції зменшується ($D \leq 350$ Мрад) і після цього збільшується ($350 \leq D \leq 550$ Мрад) зі збільшенням D .

В ІЧ-області зі збільшенням дози D , інтенсивність люмінесценції спочатку зростає (до $D = 450$ нм), а потім падає.

При опроміненні сцинтиляторів із темпом набору дози 0,2 Мрад/год були отримані такі результати.

В області люмінесценції 310–350 нм, встановлено, що інтенсивність люмінесценції коливається зі збільшенням D .

В області 380–500 нм ($\lambda_{\text{max}} = 455$ нм), інтенсивність люмінесценції зростає в кілька разів при збільшенні накопиченої дози D та наближається до інтенсивності люмінесценції монокристала.

Для області 500–600 нм і ІЧ-області, інтенсивність люмінесценції зменшується зі збільшенням D .

Таким чином, при опроміненні з темпом 1500 Мрад/год або 0,2 Мрад/год в спектральному діапазоні люмінесценції (300–800 нм) будь-яка монотонна залежність від накопиченої дози D не спостерігається. Спільною рисою спостереження залежностей для обох дозових навантажень є таке. У синій смугі люмінесценції зі збільшенням D інтенсивність люмінесценції спочатку різко зростає, і після цього припиняє своє зростання або навіть значно знижується. Ця люмінесценція пов'язана з центрами, що містять іони Ti^{4+} . Зі збільшенням D інтенсивність люмінесценції в ІЧ-діапазоні спочатку падає із подальшим незначним збільшенням. ІЧ люмінесценцію дають іони Ti^{3+} .

Це нагтовхує нас на єдине правдоподібне пояснення. При низьких значеннях D , основний процес це процес утворення центрів, що містять іони Ti^{4+} , які виникають при іонізації іонів Ti^{3+} . Таким чином, концентрація центрів, що містять іони Ti^{4+} , зростає і ймовірність прямого впливу випромінювання на ці центри теж збільшиться. Тобто, із збільшенням дози D зростає ймовірність не тільки іонізації іонів Ti^{3+} , а і ймовірність руйнування центрів, що містять іони Ti^{4+} . Опромінення може привести до переходу між іонами Ti^{3+} і Ti^{4+} , а для значних доз опромінення до зворотного переходу від Ti^{4+} до Ti^{3+} .

В області $\lambda \geq 400$ нм, яка відповідає прозорості гель-композиції та області люмінесценції $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, значення оптичного пропускання світла T не змінювалось більше ніж у 2 рази, навіть після опромінення дозою 550 Мрад. Оптичне пропускання для композиційних сцинтиляторів, які мі-

стять гранули $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, також як і для сцинтиляторів на основі гранул GSO та GPS, проявляє випадкові коливання, які викликані зміною властивостей сцинтиляційного матеріалу під дією опромінення. Наприклад, в області $\lambda = 725$ нм, де спостерігається радіолумінісценція, значення оптичного пропускання одношарового сцинтилятора $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ при темпі опромінення 1500 Мрад/год та 0,2 Мрад/год становить 46–63% та 45–60%, або може бути представлена у вигляді $54,5 \pm 8,5\%$ та $52,5 \pm 7,5\%$, відповідно.

Залежність T від λ для $\lambda < 390$ нм подібна тій, що характерна для гель-композиції із мінімумом $\lambda \sim 310$ нм, однак це не єдиний мінімум для залежності T від λ , також має місце мінімум у сму-

Таблиця 3. Значення відносного світлового виходу L_{rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ при дозі D (Мрад) після опромінення із темпом 1500 Мрад/год

D	L_{rel1}	Δ_1	L_{rel2}	Δ_2	L_{rel3}	Δ_3
0	1,00	0,05	1,00	0,05	1,00	0,05
5	1,00	0,05	1,01	0,05	1,00	0,05
10	0,95	0,05	0,97	0,05	0,96	0,05
20	1,02	0,05	0,97	0,05	1,08	0,05
30	0,96	0,05	0,97	0,05	0,99	0,05
70	0,71	0,04	0,79	0,04	0,71	0,04
100	0,88	0,04	0,87	0,04	0,94	0,05
110	0,91	0,05	0,95	0,05	0,94	0,05
120	1,01	0,05	0,88	0,04	0,77	0,04
140	0,81	0,04	0,83	0,04	1,05	0,05
170	0,77	0,04	0,80	0,04	0,90	0,05
180	0,99	0,05	0,83	0,04	0,73	0,04
190	0,51	0,03	0,76	0,04	0,82	0,04
200	0,74	0,04	0,75	0,04	0,72	0,04
230	0,74	0,04	0,77	0,04	0,73	0,04
250	0,70	0,04	0,70	0,04	0,84	0,04
280	0,91	0,05	0,80	0,04	0,67	0,03
300	0,70	0,04	0,76	0,04	0,76	0,04
350	0,73	0,04	0,72	0,04	0,74	0,04
400	0,71	0,04	0,70	0,04	0,74	0,04
450	0,67	0,03	0,49	0,02	0,64	0,03
500	0,57	0,03	0,52	0,03	0,51	0,03
550	0,50	0,03	0,52	0,03	0,59	0,03

L_{rel1} , L_{rel2} та L_{rel3} – відносний світловий вихід одношарового композиційного сцинтилятора на основі гранул $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ із розміром гранул 0,3–0,5, 0,5–1,0, 1,5–2,0 мм, відповідно (відн. од.); Δ_1 , Δ_2 та Δ_3 – абсолютні значення похибок для L_{rel1} , L_{rel2} та L_{rel3} , відповідно, у відсотках від величини відносного світлового виходу.

зі 480–500 нм, що пов'язано із поглинанням іонів Ti^{3+} у кристалах, або гранулах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$.

У роботі [34] світловий вихід монокристала $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ із товщиною 1,5 мм, які ми використовували при дослідженні в ролі еталонного сцинтилятора, становив близько 900 фотонів/МеВ. Для композиційних сцинтиляторів, що містять гранули $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ із розміром 0,3–0,5, 0,5–1,0 та 1,5–2,0 мм світловий вихід до опромінення становив 670 фотонів/МеВ, 690 фотонів/МеВ та 620 фотонів/МеВ, відповідно.

У табл. 3 та 4 наведені результати вимірювань відносного світлового виходу L_{rel} для композиційних сцинтиляторів на основі гранул $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ до та після опромінення, при темпі опромінення 1500 Мрад/год та 0,2 Мрад/год, відповідно.

Виходячи із результатів, наведених у табл. 3 та 4, композиційні сцинтилятори підпадають під термін радіаційно-стійкий сцинтилятор, адже відносний світловий вихід L_{rel} змінюється не істотно ($L_{\text{rel}} > 0,5$) зі збільшенням D до $D = 550$ Мрад і $D = 125$ Мрад при темпі опромінення 1500 Мрад/год і 0,2 Мрад/год, відповідно. Ці таблиці показують, що середнє значення L_{rel} має слабку тенденцію до зниження зі збільшенням накопиченої дози D для композиційних сцинтиляторів із гранулами $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$. Зниження L_{rel} зі збільшенням D вказує на те, що ефект від пошко-

Таблиця 4. Значення відносного світлового виходу L_{rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ при дозі D (Мрад) після опромінення із темпом 0,2 Мрад/год

D	L_{rel1}	Δ_1	L_{rel2}	Δ_2	L_{rel3}	Δ_3
0	1,00	0,05	1,00	0,05	1,00	0,05
5	0,70	0,04	0,64	0,03	0,68	0,03
10	0,49	0,02	1,05	0,05	1,21	0,06
15	0,96	0,05	1,05	0,05	1,15	0,06
50	0,51	0,03	0,53	0,03	0,55	0,03
70	0,62	0,03	0,60	0,03	0,65	0,03
100	0,51	0,03	0,56	0,03	0,63	0,03
125	0,60	0,03	0,60	0,03	0,69	0,03

L_{rel1} , L_{rel2} та L_{rel3} – відносний світловий вихід одношарового композиційного сцинтилятора на основі гранул $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ із розміром гранул 0,3–0,5, 0,5–1,0, 1,5–2,0 мм, відповідно (відн. од.); Δ_1 , Δ_2 та Δ_3 – абсолютні значення похибок для L_{rel1} , L_{rel2} та L_{rel3} , відповідно, у відсотках від величини відносного світлового виходу.

дження центрів люмінесценції у гранулах під дією опромінення зростає. Табл. 3 чітко показує, що для більш високих доз ($D > 550$ Мрад) L_{rel} може бути нижче, ніж 0,5. У табл. 4 показано, що дані, отримані при темпі опромінення 0,2 Мрад/год, мають більш швидке зниження значення L_{rel} , ніж дані, отримані при темпі опромінення 1500 Мрад/год.

Результати досліджень, які наведено у табл. 3 та 4, показують, що значення відносного світлового виходу L_{rel} може коливатися зі збільшенням D . Ці результати повторюють результати, одержані для сцинтиляторів на основі гранул GSO та GPS. Процеси, які можуть викликати такий ефект, будуть розглянуті у розділі 5.

4.3. Композиційні сцинтилятори на основі YSO та YAG

Світловий вихід монокристалу YSO прийнято оцінювати у 9200–10000 фотонів/МеВ. Значення часу згасання для монокристалів становить 42 нс [35]. Світловий вихід монокристалу YAG прийнято оцінювати у 9000–11000 фотонів/МеВ. Значення часу згасання для монокристалів становить 120 нс [36].

Максимуми збудження люмінесценції композиційних сцинтиляторів на основі гранул YSO і YAG знаходяться в області довжин хвиль 340–360 нм і 440–460 нм, відповідно. Довжина хвилі максимуму люмінесценції для композиційних сцинтиляторів YSO і YAG становить 415 і 535 нм відповідно [37]. Спектри фотолюмінесценції для композиційних сцинтиляторів, що містить гранули YSO або YAG, до та після опромінення не змінювали свою форму, тому отриманий результат свідчить про те,

Таблиця 5. Значення відносного світлового виходу L_{rel} композиційних сцинтиляторів на основі гранул YSO та YAG при дозі D (Мрад) після опромінення із темпом 1500 Мрад/год

D	L_{rel1}	Δ_1	L_{rel2}	Δ_2
0	1,00	0,05	1,00	0,05
50	1,06	0,05	0,87	0,04
100	1,15	0,06	0,86	0,04
150	1,11	0,06	0,85	0,04

L_{rel1} та L_{rel2} – відносний світловий вихід для композиційного сцинтилятора на основі гранул YSO та YAG, відповідно, (відн.од.); Δ_1 та Δ_2 – абсолютні значення похибок для L_{rel1} та L_{rel2} , відповідно, у відсотках від величини відносного світлового виходу.

що нові люмінесцентні центри не з'являються у результаті опромінення.

Коефіцієнт оптичного пропускання для композиційних сцинтиляторів на основі гранул YSO і YAG із висотою 4 мм щонайменше, для доз до $D = 150$ Мрад при темпі опромінення 1500 Мрад/год, в області люмінесценції $\lambda = 415$ нм для YSO та $\lambda = 535$ нм для YAG становить 9–13% та 11–13%, або може бути представлено у вигляді $11 \pm 2\%$ та $12 \pm 1\%$, відповідно.

У табл. 5 наведено результати вимірювань відносного світлового виходу L_{rel} для композиційних сцинтиляторів на основі гранул YSO та YAG до та після опромінення, при темпі опромінення 1500 Мрад/год.

Табл. 5 демонструє не тільки те, що значення L_{rel} змінюється менше ніж в 2 рази зі збільшенням акумульованої дози D . Це дає змогу стверджувати про високу радіаційну стійкість композиційних сцинтиляторів на основі гранул $Y_2SiO_5:Ce$ та $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Ці композиційні сцинтилятори є радіаційно-стійкими до доз не менше 150 Мрад при темпі опромінення 1500 Мрад/год. Як і у композиційних сцинтиляторів, розглянутих вище, не спостерігається монотонної залежності L_{rel} від акумульованої дози D .

5. Можливі механізми радіаційних руйнувань сцинтиляторів

Як видно із табл. 1–5 значення відносного світлового виходу L_{rel} може коливатися зі збільшенням D . Ці коливання, які мають випадкову складову, повторюють і значення оптичного пропускання T . Такі коливання можливі внаслідок того, що радіолюмінесценція сцинтилятора, чий люмінесцентні центри пошкоджені опроміненням, не може бути описана монотонно спадаючою функцією, оскільки зміна характеристик сцинтиляційного матеріалу після опромінення відбувається не лише із незворотнім руйнуванням її основної речовини, а й під впливом вторинних факторів, які виникають внаслідок опромінення.

Таким чином, зміна відносного світлового виходу L_{rel} , значення оптичного пропускання T і т. д. в результаті опромінення різних доз D має мати випадкову складову. Причиною таких випадкових складових можуть бути ефекти активації матеріалу, модифікація люмінесцентних центрів, зміна

ефективності гасіння домішкових центрів і іонів, і тимчасове пошкодження центрів люмінесценції гранул з подальшими їх швидким відновленням. Звичайно здатність матеріалу відновлювати свої характеристики після опромінювання буде безперервно зменшуватися із ростом дози D , бо відновлення вже не завжди буде встигати за пошкодженням центрів люмінесценції гранул, коли доза стає більш значною. Тобто, для насправді радіаційно-стійкого сцинтилятора з дуже швидким і ефективним відновленням для більш високих доз D , значення відносного світлового виходу L_{rel} , пропускання світла T мають повільно зменшуватися зі збільшенням накопиченої дози D .

Розглянемо два можливих процеси. Всі сцинтиляційні матеріали містять дефекти, домішкові іони, молекули, тощо, які здатні створювати в енергетичній діаграмі кристала рівні, що відповідають центрам гасіння. Опромінення руйнує і змінює не тільки основну речовину, а й центри гасіння також. Це може викликати тимчасове збільшення інтенсивності люмінесценції за рахунок зниження ефективності її гасіння всередині гранул. Характерною рисою такого процесу є те, що поки сцинтилятор ще здатен до люмінесценції її спектр не змінюється незважаючи величину D , бо не з'являються нові центри люмінесценції.

Альтернативний процес має іншу природу. Припустимо, що молекули, іони і т. ін. первинного люмінесцентного центру типу А пошкоджується під час опромінювання, внаслідок чого з'являється центри типу В. Якщо центри типу В є новими додатковими люмінесцентними центрами із більш високим світловим виходом, ніж світловий вихід центрів типу А, тоді інтенсивність люмінесценції сцинтилятора зростає після опромінення протягом часу існування центрів типу В і після цього має зменшуватися [13]. До цього типу процесів належать і ті, для яких під дією опромінення можливі як прямі, так і зворотні переходи між основними центрами і тими, які утворюються під дією радіації.

Отже, існує два можливих сценарія розвитку процесів після опромінення, які зумовляють стохастичну складову коливань інтенсивності люмінесценції. В першому випадку спектр люмінесценції сцинтилятора не змінює своєї форми для різних доз D , бо не з'являються нові центри люмінесценції. Альтернативний процес пов'язаний зі зміною

центрів люмінесценції під дією опромінення і має викликати зміни спектральних характеристик люмінесценції.

У наведених вище прикладах під дією іонізуючого випромінювання спостерігається один із цих процесів, і він є характерним для певного матеріалу. Для органічних сцинтиляторів спостерігається зміна спектрів люмінесценції і такі системи відносно не радіаційно стійкі (до 0,5 Мрад для органічних кристалів [13], до 10 Мрад пластмасові сцинтилятори [13, 16, 19], до 30 Мрад на основі полідиметил-со-діфенілсилоксану та поліметилфеніл-со-метилгідросилоксану [16]), але при введенні молекул органічних люмінофорів у надмалих концентраціях їх радіаційна стійкість збільшується (у випадку РОРОР до 105–110 Мрад та *n*-терфеніл не менше 170 Мрад). В той самий час для неорганічних сцинтиляторів може як спостерігатися зміна спектрів люмінесценції ($Al_2O_3:Ti$), так і не спостерігатися (GSO, GPS, YSO, YAG). Розглянемо кожен випадок окремо.

В органічних сцинтиляторах спектр люмінесценції може змінюватися внаслідок того, що у складі таких систем є наявність бензолних кілець (саме вони відповідають за люмінесценцію), і під дією іонізуючого випромінювання ці кільця руйнуються із низькою імовірністю відновлення. Це погіршує оптичні властивості такого основного матеріалу, в той самий час може утворитись нова органічна молекула з люмінесценцією в іншій області.

У композиційних сцинтиляторах на основі неорганічних гранул $Al_2O_3:Ti$ при опроміненні спостерігається зміна форми спектрів люмінесценції. При опроміненні з темпом 1500 Мрад/год або 0,2 Мрад/год в спектральному діапазоні люмінесценції (300–800 нм) будь-яка монотонна залежність від накопиченої дози D не спостерігається. Разом із тим, у синій смузі люмінесценції зі збільшенням D інтенсивність люмінесценції спочатку різко зростає, а після цього припиняє збільшуватись або навіть значно знижується. Ця люмінесценція пов'язана із центрами, які містять Ti^{4+} . Зі збільшенням дози D інтенсивність люмінесценції в ІЧ-діапазоні (люмінесцентні центри, які містять Ti^{3+}), спочатку падає, а потім або незначно збільшується або таке зменшення уповільнюється.

Це наштовхує нас на те, що при низьких значеннях D , основним процесом є утворення центрів, що містять іони Ti^{4+} , які виникають при іоніза-

ції Ti^{3+} . Таким чином, концентрація центрів, що містять Ti^{4+} зростає і ймовірність прямого впливу випромінювання на ці центри збільшується. Для більш високих доз D із збільшенням ймовірність іонізації Ti^{3+} , також збільшується ймовірність руйнування центрів, що містять Ti^{4+} . Останній із зазначених процесів під опроміненням може привести до зворотного переходу від Ti^{4+} до Ti^{3+} .

Для композиційних сцинтиляторів на основі $Al_2O_3:Ti$ під дією іонізуючого випромінювання може спостерігатися не лише зміна спектральних характеристик, а і процеси, пов'язані із руйнуванням центрів люмінесценції.

Для композиційних сцинтиляторів на основі неорганічних гранул GSO, GPS, YSO, YAG має місце інший варіант розвитку подій. Спектр люмінесценції таких систем не змінювався для різних D . Зростання люмінесценції діє тільки під час регенерації центрів гасіння. Таким чином, після цього відрізку часу, інтенсивність люмінесценції має зменшуватися через відновлення ефективності гасіння. Енергетичні рівні таких центрів знаходяться в захищеній зоні енергетичної діаграми монокристалічних гранул. Таким чином, ці центри в основному впливають на коефіцієнт пропускання T . Зміна характеристик люмінесценції, викликана радіаційними пошкодженнями гранул сцинтиляційного матеріалу, однак самовідновлення супроводжує всі процеси, що реалізується як складна варіація властивостей сцинтилятора. Таким чином, як було наведено вище зміна відносного світлового виходу L_{rel} , що виникає в результаті опромінення різними дозами D , повинна мати випадкову складову. Ця випадкова складова виникає внаслідок змін ефективності гасіння домішкових центрів і іонів, тимчасового ушкодження люмінесцентних центрів гранул із подальшим їх швидким відновленням. Для великих доз із збільшенням дози радіаційна стійкість матеріалу буде зменшуватися поступово на фоні стохастичних коливань, які пов'язані із вторинними процесами, поки ефект пошкодження люмінесцентних центрів не стане обмежувальною стадією і процеси відновлення гранул вже не будуть здані врятувати ситуацію.

Композиційні сцинтилятори на основі гранул GSO та GPS демонструють, що після опромінення з темпом опромінення, який дорівнює як 1500 Мрад/год, так і 0,2 Мрад/год відносний вихід світла $L_{rel} > 0,5$. При цьому середнє значення L_{rel}

має слабку тенденцію до зниження зі збільшенням значення дози D для композиційних сцинтиляторів із гранулами як GSO, так і GPS. Це доводить, що із збільшенням D ефект пошкодження центрів люмінесценції стає все більш і більш важливим, і для більш високих доз ($D > 250$ Мрад) L_{rel} може бути нижче 0,5. Дані, отримані при опроміненні із темпом 0,2 Мрад/год, мають більш високий розкид значень L_{rel} , ніж для потужності дози, що дорівнює 1500 Мрад/год. Таким чином, композиційні сцинтилятори на основі гранул GSO або GPS є радіаційно-стійкими сцинтиляторами. Результати доводять це твердження для $D \geq 200$ Мрад і $D \geq 250$ Мрад при потужності дози 0,2 Мрад/год і 1500 Мрад/год, відповідно.

Виходячи із наведеного вище неможливо одразу сказати, який механізм буде спостерігатися в тому чи іншому сцинтиляторі, тому це питання необхідно досліджувати в кожному окремому випадку. Разом із тим, критерій, пов'язаний із зміною форми спектра люмінесценції, чи її незмінності із збільшенням D , можна вважати доведеним.

6. Висновки

При дослідженні радіаційної стійкості композиційних сцинтиляторів були отримані такі результати:

- Сцинтилятори на основі гранул органічних монокристалів не є радіаційно-стійкими до дози в 1 Мрад.
- Композиційні сцинтилятори на основі гранул GSO:Ce і GPS:Ce радіаційно-стійкі до доз не менше 250 Мрад.
- Композиційні сцинтилятори на основі гранул $Al_2O_3:Ti$ радіаційно-стійкі до доз не менше 550 Мрад.
- Композиційні сцинтилятори на основі гранул YSO:Ce та YAG:Ce радіаційно-стійкі до доз не менше 150 Мрад.

Введення в надмалих концентраціях POPOP та *n*-терфеніл в Sylgard-184 показало, що можливо отримати радіаційно-стійкі матеріали для зміщення спектра люмінесценції в гель-композиціях. Ці матеріали, що можуть бути використані для створення світловодів, є радіаційно-стійкими до доз не менше 110–170 Мрад.

Було досліджено та запропоновано можливі механізми і процеси радіаційних змін, які виникають в сцинтиляторах внаслідок опромінення. Вивчено

як процеси впливають на радіаційну стійкість. Всі сцинтиляційні кристалічні матеріали містять дефекти, які можуть виступати в ролі центрів гасіння, або люмінесценції. Опромінення руйнує і змінює не тільки основну речовину, а й ці центри також. Це може викликати тимчасове збільшення інтенсивності люмінесценції. В такому випадку спектр люмінесценції сцинтилятора не змінює своєї форми для різних доз D , бо не з'являються нові центри люмінесценції. Інший процес, пов'язаний зі зміною люмінесцентних центрів, має привести до зміни спектральних характеристик люмінесценції.

Для органічних сцинтиляторів зміни, які приймаються внаслідок опромінення, пов'язані із зміною спектральних характеристик люмінесценції. У композиційних сцинтиляторах, які містять гранули неорганічних кристалів, зміна спектральних характеристик люмінесценції може як спостерігатися ($Al_2O_3:Ti$), так і не відбуватися ($GSO:Ce$, $GPS:Ce$, $YSO:Ce$ та $YAG:Ce$). Тому для встановлення можливих процесів радіаційних змін в сцинтиляторі, має сенс проведення таких спектральних досліджень до та після опромінення.

Автори статті висловлюють вдячність О.Ц. Сідлецькому, Я.В. Герасимову, Л.А. Литвинову за надання кристалів для створення композиційних сцинтиляторів, П.В. Сорокину, Л.Г. Левчуку, В.П. Попову за опромінення зразків, О.А. Тарасенко, Є.В. Мартиненко, Т.Є. Горбачову за проведення вимірювань світлового виходу, С.У. Хабусеву за проведення вимірювань спектрів поглинання та люмінесценції.

- N.Z. Galunov. New generation of high effective organic scintillators and their process technology. In *Transactions of International Technology Transfer Conference* (Iowa State University, USA, 1998), p. 124.
- S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, V.P. Seminozhenko. Some new approaches to obtain the organic crystals with high quality. In *Book of Lecture Notes of First International School on Crystal Growth Technology* (Beatenberg, Switzerland, 1998), p. 777.
- N.Z. Galunov, J.H. Baker, S.V. Budakovsky, O.A. Tarasenko, A.Yu. Rybalko, V.V. Yarychkin. Organic polycrystals as the new luminescent system for scintillation and ecology techniques. *J. Luminesc.* **102**, 464 (2003).
- S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, B.V. Grinyov, N.L. Karavaeva, J.K. Kim, Y.K. Kim, N.V. Pogorelova, O.A. Tarasenko. Stilbene crystalline powder in polymer base as the new fast neutron detector. *Radiat. Meas.* **42**, 565 (2007).
- S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, N.L. Karavaeva, J.K. Kim, Y.K. Kim, O.A. Tarasenko, E.V. Martynenko. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **54**, 2734 (2007).
- Н.Л. Караваєва, С.В. Будаковський, М.З. Галунов. Сцинтиляційний детектор на основі органічного сцинтилятора. Рішення №16937/1 від 17.12. 2008 р. (заявка №a200708433 від 23.07.2007р.) по патенту на винахід Пат. 86136 України, МПК G01T 1/20, G01T 3/00. №a200708433; заявл. 23.07.07; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.
- N.Z. Galunov, B.V. Grinyov, N.L. Karavaeva, J.K. Kim, Y.K. Kim, O.A. Tarasenko, E.V. Martynenko. Development of new composite scintillation materials based on organic crystalline grains. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **56**, 904 (2009).
- N.Z. Galunov, B.V. Grinyov, N.L. Karavaeva, Ya.V. Gerasyimov, O.Ts. Sidletskiy, O.A. Tarasenko. Gd-bearing composite scintillators as the new thermal neutron detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **58**, 339 (2011).
- S.K. Lee, Y.H. Cho, B.H. Kang, W.G. Lee, J.K. Kim, D.G. Kim, N.Z. Galunov, Y.K. Kim. Scintillation properties of composite stilbene crystal for neutron detection. *Prog. Nucl. Sci. Technol.* **1**, 292 (2011).
- J. Iwanowska, L. Swiderski, M. Moszynski, T. Szczesniak, P. Sibczynski, N.Z. Galunov, N.L. Karavaeva. Neutron/gamma discrimination properties of composite scintillation detectors. *J. Instrument.* **6**, 1 (2011).
- Н.Л. Караваєва, О.А. Тарасенко, М.З. Галунов, Я.В. Герасимов. Композиційний сцинтилятор, Патент України 94678, МПК G01T 1/20. Опубліковано: 25.05.2011, Бюл. № 10.
- S.K. Lee, J.B. Son, K.H. Jo, B.H. Kang, G.D. Kim, H. Seo, S.H. Park, N.Z. Galunov, Y.K. Kim. Development of large-area composite stilbene scintillator for fast neutron detection, *J. Nucl. Sci. Technol.* **51**, 37 (2014).
- Н.З. Галунов, Н.Л. Караваєва, А.В. Креч, І.В. Лазарев, Л.Г. Левчук, В.О. Михайленко, В.Ф. Попов, П.В. Сорокин. Особенности радиационной прочности органических сцинтиляторов. Тезисы докладов. XIII конференция по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям, 16-20 марта (2015), с. 99.
- CMS Collaboration. *Technical proposal for the upgrade of the CMS detector through 2020*, CERN-LHCC-2011-006, CMS-UG-TP-1, LHCC-P-004 (CERN, Geneva, 2011).
- J.B. Birks. *The Theory and Practice of Scintillation Counting* (Pergamon Press, 1967).
- A. Quaranta, S. Carturan, T. Marchi et al. Radiation hardness of polysiloxane rubbers. *Nucl. Instrum. Methods B* **268**, 3155 (2010).
- A.Yu. Boyarintsev, N.Z. Galunov, N.L. Karavaeva, A.V. Krech, I.V. Lazarev, L.G. Levchuk, T.A. Nepokupnaya, V.D. Panikarskaya, V.F. Popov, P.V. Sorokin, O.A. Tarasenko. Study of radiation-resistant gel bases for composite detectors. *Funct. Mater.* **20**, 471 (2013).

18. N.L. Karavaeva, Composite scintillators as new type of a scintillation material. *Probl. At. Sci. Technol. Ser. Nucl. Phys. Invest.* N 1, 91 (2014).
19. E. Biagtan, E. Goldberg, J. Harmon, R. Stephens. Effect of gamma radiation dose rate on the light output of commercial polymer scintillators, *Nucl. Instrum. Methods B* **93**, 296 (1994).
20. N.L. Karavaeva, N.Z. Galunov, E.V. Martynenko, A.V. Kosinova. Combined composite scintillation detector for separate measurements of fast and thermal neutrons, *Funct. Mater.* **17**, 549 (2010).
21. M. Tanaka, K. Haraa, S. Kim, K. Kondo *et al.* Applications of cerium-doped gadolinium silicate $Gd_2SiO_5:Ce$ scintillator to calorimeters in high-radiation environment. *Nucl. Instrum. Methods A* **404**, 283 (1998).
22. A.Yu. Boyarintsev, N.Z. Galunov, Ia.V. Gerasymov, N.L. Karavaeva, A.V. Krech, L.G. Levchuk, V.F. Popov, O.Ts. Sidletskiy, P.V. Sorokin, O.A. Tarasenko. Radiation-resistant composite scintillators based on GSO and GPS grains, *Nucl. Instrum. Methods A* **841**, 124 (2017).
23. A.Yu. Boyarintsev, N.Z. Galunov, Ia.V. Gerasymov, T.E. Gorbacheva, N.L. Karavaeva, A.V. Krech, L.G. Levchuk, L.A. Litvinov, V.F. Popov, O.Ts. Sidletskiy, P.V. Sorokin, O.A. Tarasenko. Radiation-resistant composite scintillators based on inorganic crystals ($GSO:Ce$, $GPS:Ce$ and $Al_2O_3:Ti$). *Probl. At. Sci. Technol. Ser. Nucl. Phys. Invest.* **105**, No. 5, 59 (2016).
24. R.C. Powell, Z. Alshaiab, J.M. Bowen, J.L. Caslavsky. Growth, characterization, and optical spectroscopy of $Al_2O_3:Ti(3+)$. *J. Appl. Phys.* **58**, 2331 (1985).
25. P. Lacovara, L. Esterowitz, M. Kokta. Growth, spectroscopy, and lasing of titanium-doped sapphire, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-21**, 1614 (1985).
26. A. Lupei, V. Lupei, C. Lonescu, H.G. Tang, M.L. Chen, Spectroscopy of $Ti^{3+}:\alpha-Al_2O_3$. *Opt. Commun.* **59**, 36 (1986).
27. R.C. Powell, G.E. Venikouas, Lin Xi, J.K. Tyminski, M.R. Kokta. Thermal effects on the optical spectra of $Al_2O_3:Ti^{3+}$. *J. Chem. Phys.* **84**, 662 (1986).
28. G. Blasse, J.W.M. Verweij. The luminescence of titanium in sapphire laser material. *Mater. Chem. Phys.* **26**, 131 (1990).
29. L.E. Bausa, I. Vergara, F. Jaque, J. Garcia-Sole. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 9919 (1990).
30. B. Macalik, L.E. Bausa, J. Garcia-Sole, F. Jaque, J.E. Munoz Santiuste, I. Vergara. Blue emission in Ti-sapphire laser crystals, *Appl. Phys. A* **55**, 144 (1992).
31. M. Globus, B. Grinyov, J.K. Kim, *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications* (Institute for single crystals, Kharkiv, 2005).
32. V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Balcerzyk, W. Czarnacki, M. Moszynski, M.S. Mykhaylyk, D. Wahl. Low-temperature spectroscopic and scintillation characterisation of Ti-doped Al_2O_3 . *Nucl. Instrum. Methods A* **546**, 523 (2005).
33. M. Luca, N. Coron, C. Dujardin, H. Kraus, V.B. Mikhailik, M.A. Verdier, P.C.F. Di Stefano. Scintillation and optical spectroscopy of $Al_2O_3:Ti$ for dark matter searching. *Nucl. Instrum. Methods A* **606**, 545 (2009).
34. H.H. Kusuma, Z. Ibrahim. UV-Spectroscopy and band structure of $Ti:Al_2O_3$. *Solid State Sci. Technol.* **20**, 41 (2012).
35. C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, C.A. Peterson, R.A. Manente, H. Suzuki. Crystal growth and scintillation properties of the rare earth orthosilicates. In *Inorganic Scintillators and Their Applications* (Delft University Press, 1996), p. 309.
36. E. Mihokova, M. Nikl, J.A. Mares, A. Beitlerova, A. Vedda, K. Nejezchleb, K. Blazek, C. D'Ambrosio. Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce single crystal and optical ceramics, *J. Luminesc.* **126**, 77 (2007).
37. Н.З. Галунов, Я.В. Герасимов, Т.Е. Горбачева, Б.В. Гринев, Н.Л. Каравасва, А.В. Креч, Л.Г. Левчук, Е.В. Мартыненко, В.Ф. Попов, О.Ц. Сидлецкий, П.В. Сорочкин, О.А. Тарасенко, С.У. Хабусева. Композиционные сцинтилляторы на основе неорганических гранул ($Y_2SiO_5:Ce$ и $Y_3Al_5O_{12}:Ce$). *Тезисы докладов XV конференции по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям, Харьков, Украина, 21–24 марта* (2017), с. 22.

Одержано 05.05.17

A. V. Krech, N. Z. Galunov

COMPOSITE SCINTILLATORS AND SOME FEATURES OF THEIR RADIATION RESISTANCE

S u m m a r y

Nowadays, composite scintillators find applications in a growing number of tasks dealing with the detection of ionizing radiation. They have several advantages in comparison with other scintillation materials. With the emergence of a new generation of accelerators, the radiation load on detectors is significantly increased. Therefore, the development of materials with high radiation resistance for radiation detectors becomes an important task. We propose to apply composite scintillators as radiation-resistant materials. The most important factor is that irradiation can significantly modify the characteristics of a scintillation material. The aim of this work was to study the specific features of possible radiation-induced damages and transformations in composite scintillators under the action of ionizing radiation. A comparative analysis of the relative light yield, transmittance, and luminescence spectra, as well as their dependences on the accumulated dose, is carried out for various composite scintillators containing grains of organic or inorganic single crystals, such as $Gd_2SiO_5:Ce$, $Gd_2Si_2O_7:Ce$, $Al_2O_3:Ti$, $Y_2SiO_5:Ce$, and $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Probable mechanisms of radiation-induced changes occurring in scintillators under irradiation are proposed, and the influence of those processes on the radiation resistance of composite scintillators is analyzed.