

УДК 539.2 (535.34+535.37)

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ UPS-923A ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. Ш. Ирисов¹, И. Нуритдинов^{1,*}, К. Х. Саидахмедов¹, З. У. Эсанов^{1,**},
иностраннный член РАН, академик АН Узбекистана Б. С. Юлдашев¹

Поступило 09.08.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принято к публикации 06.12.2023 г.

Исследовано влияние гамма- и электронного облучения на оптическое и инфракрасное поглощения, а также на фотолюминесценцию образцов с полистирольной PS-основой и добавками рТР и РОРОР. Обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции облученных образцов в областях 300–380 нм и 380–500 нм, которое коррелирует с изменениями спектров инфракрасного поглощения образцов, что связано с деградацией структуры ароматического бензольного кольца в матрице полимерной основы и деструкцией добавок.

Ключевые слова: гамма-облучение, электронное облучение, оптическое поглощение, люминесценция, полистирол, рТР, РОРОР, ароматическое бензольное кольцо, ИК-спектроскопия, структурные повреждения

DOI: 10.31857/S2686740024010023, EDN: OUSJXG

Органические пластиковые сцинтилляторы из-за таких уникальных свойств, как высокое оптическое пропускание, быстрое время нарастания и затухания сцинтилляционного сигнала, широко используются как одни из базовых в детекторах высокоэнергичных ядерных частиц во всех современных ускорителях, а также в астрофизических и нейтринных экспериментах [1, 2], где генерация быстрых импульсов сигнала обеспечивает эффективный сбор данных. В связи с большой модернизацией ЛНС, строительством таких новых ускорителей, как NICA, FAIR, FCC и др., в последние годы интерес к исследованиям радиационно-стимулированных характеристик органических пластиковых сцинтилляторов (ОПС) сильно вырос [2]. Сцинтилляционные детекторы используются для определения энергий и восстановления пути частиц через процесс люминесценции за счет взаимодействия

ионизирующего излучения со сцинтиллятором. По сравнению с неорганическими детекторами, органические пластиковые детекторы легко изготавливаются и, следовательно, экономически выгодны при покрытии больших площадей, например, детекторы ATLAS [3].

В процессе прохождения ионизирующей частицы через ОПС частица теряет свою энергию на ионизацию основы сцинтиллятора, а также на возбуждение молекул основы сцинтиллирующего материала. Энергия ионизирующих излучений через π -электроны передается молекулам основы, переводя их в более высокоэнергетические (возбужденные) состояния. Обратные переходы молекул из возбужденного в основное состояние, как правило, происходят через синглетное S_1 - и, очень редко, через триплетное T_1 -состояние. В первом случае испускается флюоресценция — люминесценция с быстрым временем распада ($\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ с), а во втором — фосфоресценция — люминесценция с медленным временем распада ($\tau \sim 10^{-4}$ с) [2].

Обычно применяемые матрицы для ОПС — полистирол PS (C_8H_8)_n или поливинилтолуол

¹Институт ядерной физики
Академии наук Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
*E-mail: izzatilloh@yahoo.com
**E-mail: esanov@inp.uz

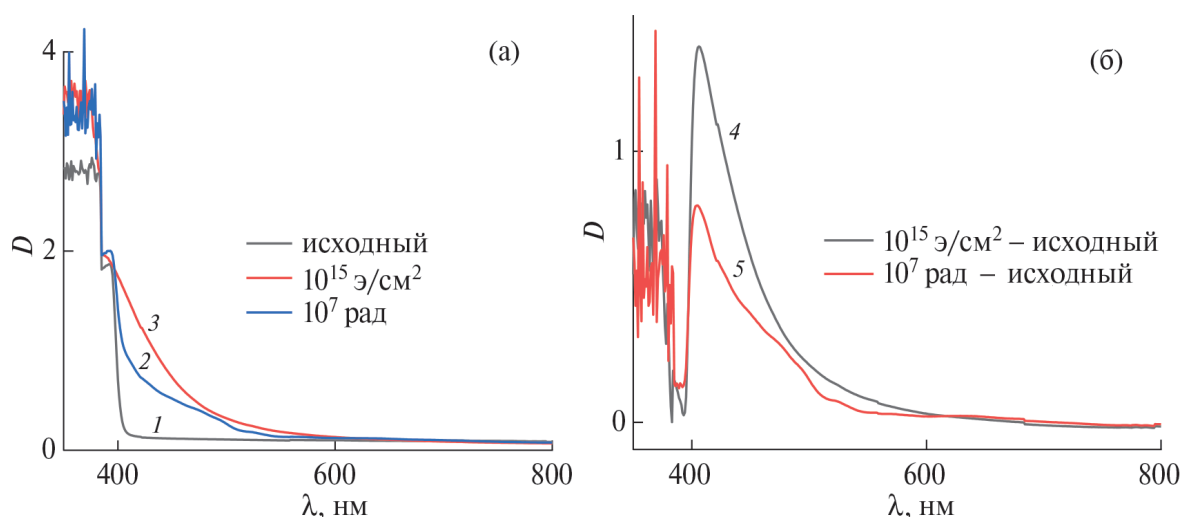


Рис. 1. Спектры поглощения исходного (1) и облученного электронами $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (2) и гамма-лучами дозой 10^7 рад (3) образцов UPS (а); разностные спектры (б) для 2 и 1 (4), 3 и 1 (5).

PVT (C_9H_{10})_n — характеризуются большим самопоглощением, т.е. испускаемая люминесценция почти полностью поглощается в самой матрице, и по этой причине для возбуждения сцинтилляции в матрицу добавляются активаторы — люминесцирующие добавки (ЛД). Энергия возбужденных молекул основы благодаря диполь-дипольным взаимодействиям безызлучательно передается молекулам активатора, в результате чего активаторы переходят в возбужденное состояние.

Наиболее часто применяемыми ЛД являются 1–2% РРО ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$), рТР ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}$) и РВД ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$). При возвращении возбужденных молекул активатора в основное состояние испускаются фотоны люминесценции в области спектра около 370 нм. Однако их свечение расположено в неудобной для регистрации области спектра. Поэтому для смещения сцинтилляционного свечения в удобную для регистрации область используют спектросмещающие добавки типа 0.01–0.04% РОРОП ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$), области возбуждения люминесценции которых перекрываются с областью свечения активаторов [2].

Взаимодействие ионизирующего излучения в полях радиации с пластиковыми сцинтилляторами приводит к деградации их свойств [4–6]. Согласно Сонкаваде и др. [7], в процессе облучения свойства сцинтилляторов существенно изменяются в зависимости от структуры материала мишени, плотности потока энергии, характера и вида излучения. Некоторые из этих

структурных модификаций представляют собой разрыв полимерной цепи, усиление поперечного сшивания, разрыв существующих и образование новых химических связей. Эти повреждения приводят к значительному снижению светового выхода сцинтиллятора и, как следствие, к ошибкам в получаемых результатах.

Целью данной работы является исследование влияния гамма- и электронного облучения на оптическое и инфракрасное поглощения, а также на фотолюминесценцию (ФЛ) образцов органических сцинтилляторов UPS-923А, широко эксплуатируемых в физике высоких энергий в качестве детекторов, а также в других сферах науки и техники.

ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые пластиковые сцинтилляторы состоят из полистироловой (C_8H_8)_n (PS) основы, легированной люминесцирующей добавкой 2% п-терфенилом $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (рТР) и спектросмещающей добавкой 0.03% дифенилоксазолилбензолом $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (РОРОП) [2, 8]. Основа полистиролов представляет собой синтетическую структуру ароматических бензольных колец, которые влияют на сцинтилляционные свойства пластмассы. Образцы были приготовлены в Институте сцинтилляционных материалов (ИСМА, Харьков). Они были вырезаны и отшлифованы до размеров 3.2×3.2 см при толщине 2 мм.

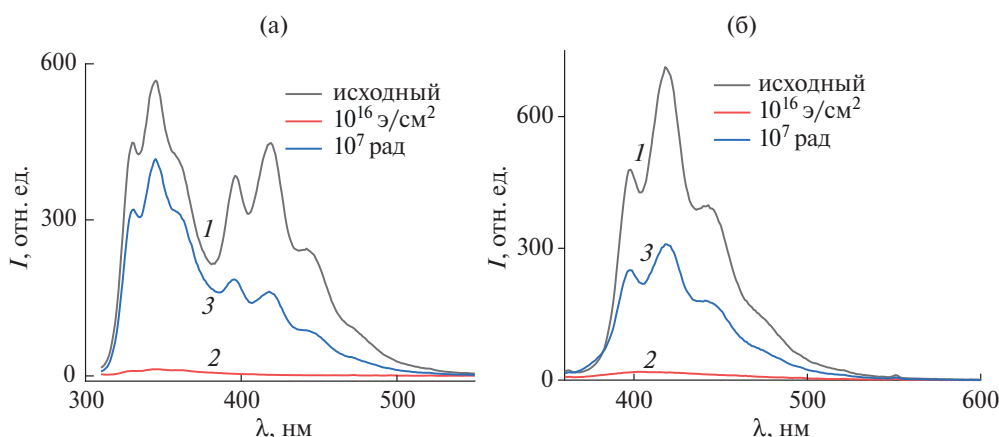


Рис. 2. Спектры ФЛ, возбужденные на полосе 300 нм (а) и 350 нм (б) исходного (1), электронно-облученного с флюенсом 10^{16} э/см² (2) и гамма-облученного дозой 10^7 рад (3).

Образцы облучались гамма-лучами источника ^{60}Co в гамма-установке бассейнового типа в пределах дозы 10^5 – 10^9 рад и электронами на ускорителе “Электроника У-003” с энергией электронов 2 МэВ (энергия электронов выбиралась с учетом толщины образца) и плотностью тока пучка $0.085 \mu\text{A}/\text{см}^2$, при флюенсах электронов $f \sim 10^{16}$ э/см². Оба облучения проведены в Институте ядерной физики АН РУз. Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer, США). Измерения спектров люминесценции проведены на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse в спектральной области 190–1100 нм. Спектры инфракрасного (ИК) поглощения регистрировали в спектральной области 400–4000 см⁻¹ на спектрометре (iS50 Nicolet, Thermoscientific). Все измерения проведены при температуре 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения (ОП) всех исследуемых образцов до и после облучения представлены на рис. 1, край поглощения находится около 400 нм.

После гамма- и электронного облучения происходит увеличение интенсивности поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра в виде широкой неэлементарной полосы поглощения (рис. 1а). На разностных

спектрах гамма-облученных и исходных образцов обнаружены полосы поглощения с максимумами при 405, 470–500 и 520 нм (рис. 1б).

В спектрах ФЛ образцов UPS-923A в области длин волн 300–380 нм и 380–500 нм наблюдаются группы полос свечения (рис. 2а, б), относящихся к флуоресценции ЛД 2% п-терфенила $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (рТР) и спектросмещающей добавки 0.03% дифенилоксазолилбензола $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (РОРОР) соответственно [2, 9]. Установлено, что после гамма- и электронного облучения образцов интенсивности обеих групп люминесценции уменьшаются, что может быть обусловлено деградацией структуры ароматического бензольного кольца в матрице полимерной основы и деструкцией структуры добавок.

Сопоставление спектров люминесценции необлученных и облученных образцов при возбуждении на 300 и 350 нм показало (рис. 3), что после облучения образцов ОПС гамма-лучами и электронами происходит уменьшение интенсивности люминесценции ЛД в области 300–380 нм и спектросмещающих добавок в области 380–500 нм. При этом свечение спектросмещающих добавок уменьшается сильнее, чем свечение ЛД.

Как известно [10], молекулы РРО и РОРОР содержат два ароматических кольца, соединенных мостовой группой, и две фенильные группы (C_6H_5) на каждом кольце. Фенильные группы обуславливают поглощение света, а мостовая

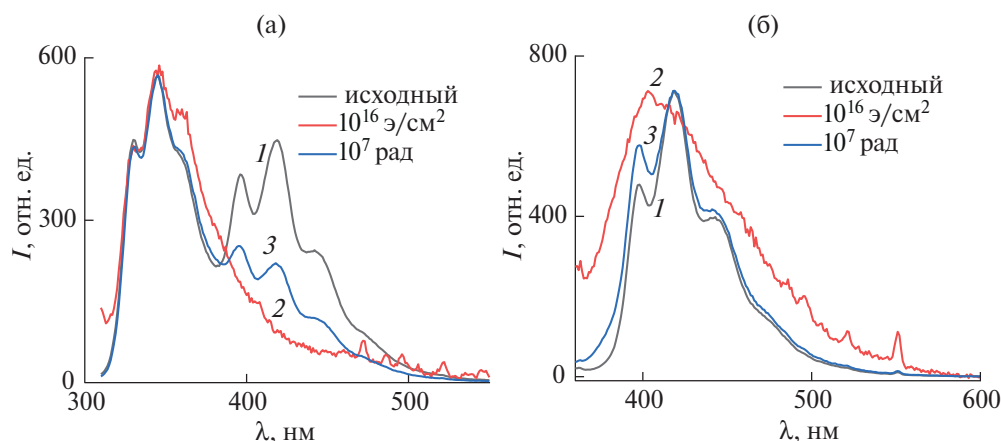


Рис. 3. Нормированные спектры фотолюминесценции, возбужденные на полосе 300 нм (а) и 350 нм (б) исходного (1), электронно-облученного флюенсом 10^{16} э/см² (2) и гамма-облученного дозой 10^7 рад (3).

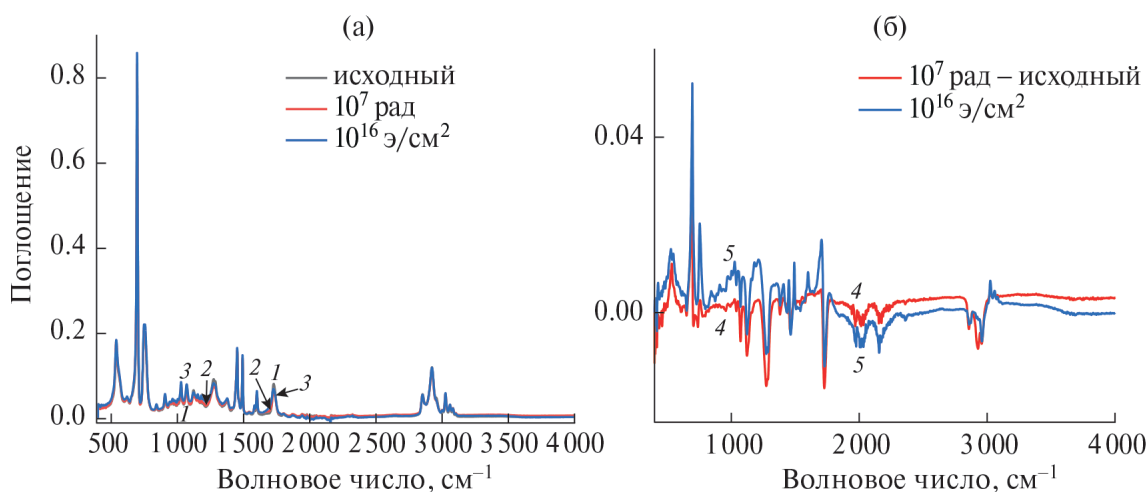


Рис. 4. ИК-спектры исходного (1), гамма-облученного дозой 10^7 рад (2) и электронно-облученного флюенсом 10^{16} э/см² (3) образцов UPS – 923A (а); разности спектров 2 и 1 (4), 3 и 1 (5) (б).

группа облегчает перенос возбужденного состояния на другие части молекулы. Кроме того, при облучении полимеров PS, РТР и РОРОР наблюдается разрыв преимущественно химической связи C=N как в группах CH_3 и $-\text{CH}=\text{CH}_2$, так и в бензольных кольцах с образованием различных радикалов [2, 9]. Эти радикалы отчетливо проявляются в ИК-спектрах.

На рис. 4 приведены ИК-спектры облученных образцов. В разностных спектрах поглощения облученного и исходного образцов эти изменения четко видны, т.е. увеличение интенсивности одних линий и уменьшение других линий (рис. 4б). В облученных образцах видно увеличение интенсивности пика в диапазоне $450\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Пик при $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$ соответствует пику колебаний алициклической или

алифатической цепи (C–H) [11]. Рост интенсивности пика в диапазоне $450\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ после облучения образцов может быть связан с увеличением числа связей C–H в результате возможного нарушения структур ароматического бензольного кольца в матрице полимерной основы.

Эти повреждения, объясняющие причину снижения выхода люминесценции, более подробно описаны в работе Л. Торриси [12]. Повреждение бензольного кольца матрицы и добавки напрямую влияют на процесс сцинтилляции в материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, после гамма- и электронного облучения наблюдаются уменьшение интенсивности полос люминесценции в области

300–380 нм и 380–500 нм. Это связано с деградацией структур ароматического бензольного кольца в матрице полимерной основы и деструкцией в составе добавок. Нормированные спектры люминесценции показывают, что интенсивность свечения добавки (380–500 нм) уменьшается более сильно, чем свечение полистирола (300–380 нм) после облучения. Повреждение структур бензольного кольца и добавок приводит к снижению выхода люминесценции и может оказывать прямое влияние на процесс сцинтилляции в материале. ИК-спектры облученных образцов показывают, что изменение в спектрах поглощения может быть обусловлено увеличением числа радикальных связей, создаваемых в результате облучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Х.Т. Назарову за помощь в регистрации спектров ИК-поглощения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках бюджетной темы по Программе НИР Института ядерной физики АН РУз, Приложение №. 1 к Указу Президента Республики Узбекистан № 1. ПП-4526 от 21.11.2019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knoll G.F.* Radiation detection and measurement. Michigan: John Wiley & Sons, 1999. P. 220–222.
2. *Khazhiev Y.N.* Radiation hardness of scintillation detectors based on organic plastic scintillators and optical fibers // *Physics of Particles and Nuclei*. 2019. V. 50. P. 42–76.
<https://doi.org/10.1134/S1063779619010027>
3. *Baranov V. et al.* Effects of neutron radiation on the optical and structural properties of blue and green emitting plastic scintillators // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2018. V. 436. P. 236–243.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.10.002>
4. *Afanasiev S.V. et al.* Light Yield Measurements of “Finger” Structured and Unstructured Scintillators after Gamma and Neutron Irradiation // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2016. V. 818. P. 26–31.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.02.045>
5. *Afanasiev A.Y. et al.* Changes in the Characteristics of Y-11 and O-2 Re-Emitting Fibers under Gamma Irradiation // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. №. 12. P. 2081–2084.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X2012084X>
6. *Afanasev S.V. et al.* Optical Characteristics of Gamma-Radiated Polymeric Scintillators // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. №. 9. P. 1359–1363.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X20090271>
7. *Sonkawade R.G. et al.* Effects of gamma ray and neutron radiation on polyaniline conducting polymer // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2010. V. 48. P. 453–456.
8. *Artikov A. et al.* Properties of the Ukraine polystyrene-based plastic scintillator UPS 923A // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2005. V. 555. № 1/2. P. 125–131.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.09.021>
9. *Chakraborty S., Harris K., Huang M.* Photoluminescence properties of polystyrene-hosted fluorophore thin films // *AIP Advances*. 2016. V. 6. № 12. P. 125113.
<https://doi.org/10.1063/1.4972989>
10. *Torrissi L.* Radiation damage in PVT (polyvinyltoluene) induced by energetic ions // *Radiation effects and defects in solids*. 1998. V. 145. № 4. P. 271–284.
<https://doi.org/10.1080/10420159808223995>
11. *Silverstein R.M., Bassler G.C.* Spectrometric identification of organic compounds // *J. Chemical Education*. 1962. V. 39. № 11. P. 546.
<https://doi.org/10.1021/ed039p546>
12. *Torrissi L.* Radiation damage in polyvinyltoluene (PVT) // *Radiation Physics and Chemistry*. 2002. V. 63. № 1. P. 89–92.
[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00487-X](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00487-X)

SPECTRAL AND LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF ORGANIC SCINTILLATORS UPS-923A IRRADIATED WITH IONIZING RADIATION

**Sh. Irisov^a, I. Nuritdinov^a, K. Kh. Saidahmedov^a, Z. U. Esanov^a,
Foreign Member of the RAS, Academician of the AS RUz B. S. Yuldashev^a**

^aInstitute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

The effect of gamma and electron irradiation on optical and IR absorption, as well as on photoluminescence of samples with a PS polystyrene base and pTP and POPOP additives, has been studied. A decrease in the luminescence intensity of irradiated samples in the ranges of 300–380 nm and 380–500 nm was found, which correlates with changes in the IR absorption spectra of the samples, which is due to the degradation of the structure of the aromatic benzene ring in the matrix of the polymer base and the destruction of additives.

Keywords: gamma irradiation, electron irradiation, optical absorption, luminescence, polystyrene, pTP, POPOP, aromatic benzene ring, IR spectroscopy, structural damage