

Glinian litu – nowy detektor dozymetryczny

Streszczenie. Optycznie stymulowana luminescencja (OSL) jest luminescencją emitowaną przez napromieniowany izolator lub półprzewodnik podczas stymulacji światłem o odpowiedniej energii. Intensywność sygnału OSL jest funkcją dawki promieniowania jonizującego, jaka została pochłonięta i dlatego też jest techniką coraz częściej wykorzystywaną w dozymetrii. Wytworzono techniką Micro–Pulling–Down (MPD) nowy detektor OSL glinianu litu o dobrej powtarzalności, wysoko czuły na promieniowanie jonizujące oraz wykazujący znacznie lepszą czułość niż komercyjnie stosowany tlenek aluminium. W celu lepszego poznania jego własności luminescencyjnych przeprowadzono badania termoluminescencji rozdzielczej widmowo.

Abstract. Optically stimulated luminescence (OSL) is the luminescence emitted from irradiated insulator or semiconductor during stimulation with light of appropriate energy. The OSL intensity is a function of the dose of absorbed ionizing radiation and therefore is a technique increasingly used in dosimetry. New lithium aluminate OSL detector was fabricated using a Micro–Pulling–Down (MPD) technique. The detector has good reproducibility and is highly sensitive to ionizing radiation, having a much better sensitivity than commercially used aluminum oxide detectors. Spectrally resolved thermoluminescence studies were performed to better understand its luminescence properties. (*Lithium aluminate – new OSL detector*).

Słowa kluczowe: detektory OSL, glinian litu, optycznie stymulowana luminescencja (OSL), termoluminescencja (TL), dozymetria.

Keywords: OSL detectors, optically stimulated luminescence (OSL), thermoluminescence (TL), dosimetry.

Wstęp

Wraz ze zmianami cywilizacyjnymi rośnie społeczne zainteresowanie potencjalnymi zagrożeniami związanymi ze stosowaniem promieniowania jonizującego, co stymuluje potrzebę rozwoju i doskonalenia metod dozymetrycznych służących ochronie radiologicznej. Istnieje zapotrzebowanie na detektory i dawkomierze o coraz lepszych parametrach, to znaczy bardziej stabilne i mierzące coraz niższe dawki w szerokim zakresie energetycznym. Jednocześnie oczekuje się by dawkomierze były proste i tanie, co na przykład umożliwiłoby stosowanie ich na masową skalę. Tego warunku nie spełniają wyrafinowane, a przez to kosztowne dawkomierze elektroniczne, a jedynym rozwiązaniem są dawkomierze bierne. W chwili obecnej zdecydowanie najpowszechniej na świecie stosowane są w tym celu metody oparte na zjawisku luminescencji: termoluminescencji (TL) i ostatnio na optycznie stymulowanej luminescencji (OSL). Opisane zapotrzebowanie na nowe dawkomierze i detektory powoduje, że w licznych laboratoriach na świecie trwają poszukiwania technik i materiałów, które pozwolą na oczekiwane udoskonalenie metod pomiaru dawki. Dużego postępu w szczególności można spodziewać się w dziedzinie OSL, najmłodszej z głównych metod dozymetrii pasywnej [1]. Jedynym obecnie komercyjnie dostępnym detektorem OSL jest $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, który nie jest pozbawiony wad. Między innymi nie jest materiałem tkankopodobnym ($Z_{\text{eff}} = 11,3$) co skutkuje tym, że jego odpowiedź na promieniowanie X jest silnie zależna od dawki tego promieniowania oraz nie jest czuły na neutrony. W ramach niniejszej pracy prowadzone były badania nad własnościami luminescencyjnymi glinianu litu LiAlO_2 , w perspektywie zastosowania go jako detektora OSL w opracowywanych kasetach dozymetrycznych. Materiał ten ma mniejszą efektywną liczbę atomową ($Z_{\text{eff}} = 10,7$), jest bardziej czuły od $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ oraz jest duża szansa na możliwości wykorzystania go w detekcji neutronów [2].

Eksperyment

Kryształy LiAlO_2 wytwarzane były stosując unikalną aparaturę do wysokotemperaturowej hodowli monokryształów metodą micro-pulling-down, zainstalowaną w IFJ PAN w 2011 roku (rys. 1). Jest to drugie, po Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, tego typu stanowisko w Polsce. Aparatura składa się z

generatora o mocy 20 kW oraz pieca indukcyjnego firmy Cyberstar, w którym uzyskuje się temperatury aż do 2100°C (rys. 2). Micro–Pulling–Down (MPD) to metoda wzrostu kryształów, polegająca na stopieniu w piecu indukcyjnym materiału wsadowego w specjalnie skonstruowanym tyglu, posiadającym kapilarny otwór na dnie, gdzie materiał po zapełnieniu kapilary styka się z zarodkiem, znajdującym się pod tygłem i poprzez ruch zarodka w dół rozpoczynany jest wzrost kryształu (rys. 3). Metoda MPD jest odwróceniem dobrze znanej metody Czochralskiego, w której zarodek po zetknięciu się ze stopionym materiałem jest wyciągany w górę, ciągnąc za sobą rosnący kryształ.



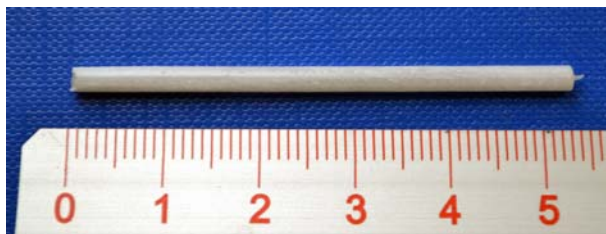
Rys. 1. Wygląd zewnętrzny aparatury MPD w IFJ PAN Kraków



Rys. 2. Wnętrze komory pieca indukcyjnego aparatury MPD w IFJ PAN Kraków



Rys. 3. Tygiel Ir.



Rys. 4. Przykład kryształku glinianu litu LiAlO_2 wyhodowanego metodą micro-pulling-down

Wzrost kryształku może odbywać się w próżni lub w dowolnej atmosferze gazowej. System pozwala na wyciąganie kryształków w postaci cienkich prętów o średnicy do 3 mm. Metoda MPD jest stosunkowo nową techniką hodowania kryształków, opracowaną w latach dziewięćdziesiątych XX wieku [3]. Pozwala ona na wzrost kryształków z prędkościami od kilku mm/h do kilku mm/min, czyli jest bardzo szybką metodą wytwarzania małych kryształków na potrzeby laboratoryjne, w przeciwieństwie do metody Czochralskiego, gdzie wyhodowanie masywnego kryształku trwa kilka dni. Metoda MPD jest zatem idealną techniką do szybkiego wytwarzania kryształków w ramach badań materiałowych, kiedy celem jest modyfikowanie składu stechiometrycznego i orientacji poprzez szybką zmianę małej ilości materiału wsadowego, zarodka, odpowiednich warunków temperaturowych i atmosfery gazowej. Jako materiał startowy zastosowano mieszaninę Al_2O_3 i Li_2CO_3 z 4% nadwyżką tego ostatniego. Mieszanina była podgrzewana w atmosferze argonu do temperatury ok. 2050°C w celu stopienia obu składników. Następnie temperaturę obniżano do temperatury krystalizacji glinianu litu (1625°C), w której następował wzrost kryształku lub po schłodzeniu otrzymywano materiał polikrystaliczny, który proszkowano (rozmiar ziaren $25\ \mu\text{m}$). Przykład kryształku glinianu litu LiAlO_2 wyhodowanego metodą MPD przedstawia rysunek 4. Próbkę kryształku do pomiarów TL i OSL cięto diamentową piłą drutową na plastry o grubości około 1 mm. Masy kryształków wynosiły około 50 mg [4].

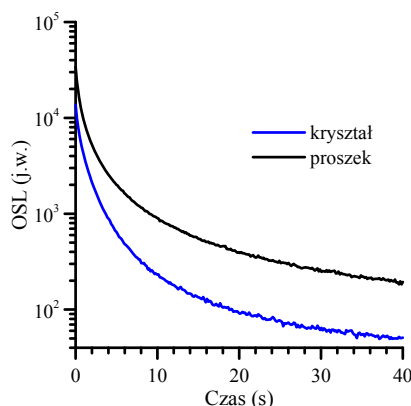
Pomiary OSL przeprowadzono przy użyciu czytnika Risø DA-20. Stymulacja optyczna realizowana jest przez 28 niebieskich diod LED (maksimum emisji 470 nm). Do detekcji sygnału emisyjnego OSL stosowany jest filtr pasmowy (Hoya U-340) umożliwiający rejestrację widma w zakresie 300-400 nm. Czytnik wyposażony jest w źródła promieniowania beta (Sr-90/Y-90) oraz promieniowania alfa (Am-241), jak również tarczę obrotową umożliwiającą automatyczny pomiar 48 próbek. Przed pomiarami OSL próbki były wygrzewane w czytniku Risø do temperatury 400°C w celu usunięcia wszelkiego sygnału.

W celu wyznaczenia widma świecenia glinianu litu LiAlO_2 przeprowadzone zostały pomiary spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (TL). Do pomiarów wykorzystano krystal (Janis) pozwalający uzyskać temperatury w zakresie 72-700K, spektrograf SP150 (Acton Research) wraz z chłodzoną termoelektrycznie kamerą CCD PIXIS 256E (Princeton Instruments) [5, 6]. W celu zminimalizowania wpływu, na rejestrowane widmo, pojawiającego się dla

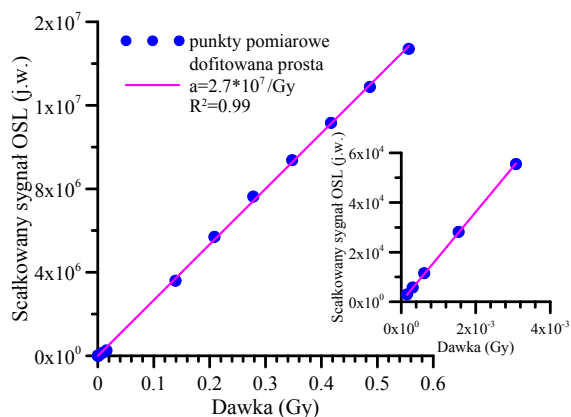
wysokich temperatur promieniowania podczerwonego zastosowano filtr KG5 (Schott). Niestety filtr ten w sposób znaczący obcina widmo w obszarze UV (poniżej 350 nm). Proszek oraz kryształ LiAlO_2 do badań TL poddano działaniu promieniowania beta dawkami odpowiednio 375 Gy i 750 Gy. Próbkę były przechowywane w ciemności od początku napromieniania aż do pomiaru TL.

Wyniki

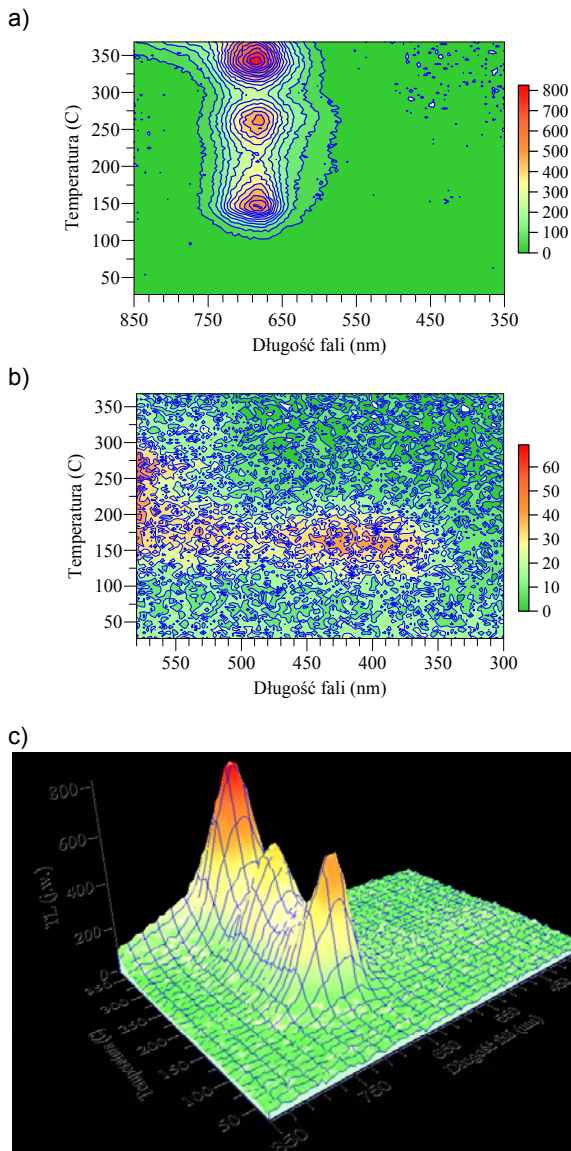
W celu poznania własności dozymetrycznych glinianu litu przeprowadzono badania optycznie stymulowanej luminescencji (OSL) i termoluminescencji rozdzielczej widmowo (TL). Zbadano podstawowe parametry dozymetryczne, takie jak powtarzalność sygnału i liniowość odpowiedzi z rosnącą dawką. Znormalizowane do masy próbki zaniki OSL dla glinianu litu w formie proszku oraz kryształku przedstawia rysunek 5. Kształt tych krzywych nie jest taki sam. Świadczy to o wpływie formy (kryształ, polikrystaliczny proszek) glinianu litu na zaniki sygnału OSL. Odpowiedzią dozymetryczną detektora OSL nazywamy całkowitą ilość zliczeń rejestrowaną podczas stymulacji, czyli wielkość proporcjonalną do pola powierzchni pod krzywą zaniku przedstawioną na rysunku 5. Zależność odpowiedzi dozymetrycznej detektora w czasie 40 s w funkcji pochłoniętej dawki promieniowania beta przedstawia rysunek 6. W badanym zakresie dawek, od 0,15 mGy do 0,56 Gy, dla kryształku glinianu litu jest ona liniowa ($R^2 = 0,99$). Dla glinianu litu pokazano również liniową zależność odpowiedzi dozymetrycznej od dawki w badanym zakresie od 90 mGy do 2,25 Gy [2].



Rys. 5. Krzywa zaniku świecenia kryształku i proszku glinianu litu (LiAlO_2) znormalizowana do masy próbki po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 200 mGy), podczas stymulacji światłem niebieskim (470 nm)



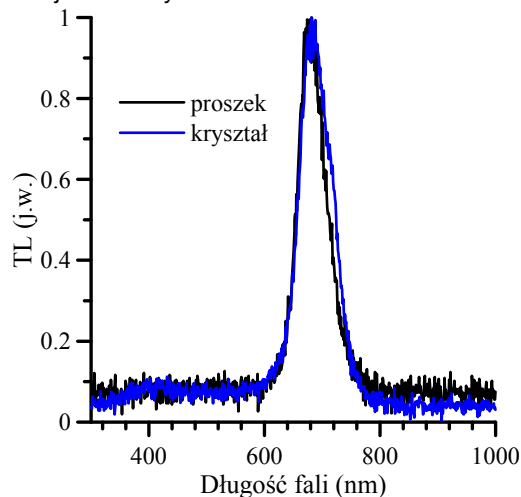
Rys. 6. Charakterystyka dawkowa sygnału OSL kryształku glinianu litu (LiAlO_2) w zakresie emisji światła 300-400 nm



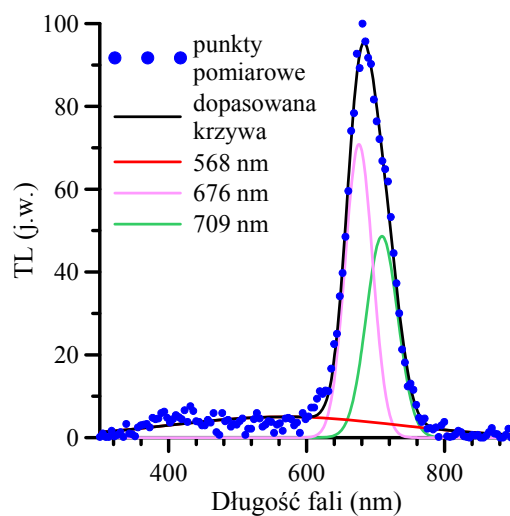
Rys. 7. TL rozdzielcza widmowo kryształu LiAlO_2 po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 750 Gy, masa i grubość próbek odpowiednio 50 mg i 1,3 mm). Podczas pomiaru próbki znajdowały się w próżni. Szybkość grzania 0,6 K/s. Zastosowano filtr KG5 (Schott). Diagramy (a) i (b) przedstawiają wykresy konturowe TL w zakresach długości fal odpowiednio 350-850 nm i 300-580 nm oraz wykres (c) TL-3D

W celu zbadania zakresu spektralnego, w jakim glinian litu po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 750 Gy) emituje światło, przeprowadzono badania termoluminescencji rozdzielczej widmowo. Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do 368°C . Na rysunku 7a wyraźnie widoczne są trzy piki o maksimach dla długości fali około 679 nm. Dodatkowo w widmie TL znajduje się pik o maksimum około 400 nm, który nie jest widoczny na rysunku 7a ponieważ ma on bardzo małą intensywność i pokazano go na rysunku 7b. Największą intensywność świecenia ma pik o maksimum w temperaturze około 350°C (rys. 7c). Twardak i inni [7] pokazali, że krzywe jarzenia LiAlO_2 w badanym zakresie długości fali 300-400 nm i zakresie temperatur 30-450 C mają dwa maksima temperaturowe 85°C i 165°C przy szybkości grzania 5/s. Wynik ten koresponduje z uzyskanymi rezultatami. Pik w temperaturze 85°C nie został zarejestrowany, ponieważ odpowiada on płytkim pułapkom, których zostały opróżnione zanim nastąpił pomiar rozdzielczej widmowo TL.

Rysunek 8 przedstawia znormalizowane widmo TL w maksimum intensywności pików glinianu aluminium w postaci proszku w temperaturze 135°C oraz kryształu w temperaturze 150°C po ekscytacji promieniowaniem beta dawkami odpowiednio 375 Gy i 750 Gy. Dla proszku jak i kryształu dominuje pik o długości fali około 679 nm. Przeprowadzono dekonwolucję pików TL kryształu LiAlO_2 krzywymi Gaussa w domenie energii otrzymując trzy piki 568 nm, 676 nm, 709 nm odpowiadające trzem centrom rekombinacji w badanym zakresie.



Rys. 8. Widmo TL proszku LiAlO_2 w temperaturze 135°C , po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 375 Gy, masa próbki 2 mg) oraz kryształu LiAlO_2 w temperaturze 150°C , po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 750 Gy, masa próbki 50 mg, grubość próbki 1,3 mm)



Rys. 9. Widmo TL kryształu LiAlO_2 w temperaturze 150°C , po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 750 Gy, masa próbki 50 mg, grubość próbki 1,3 mm) z trzema dopasowanymi pikami Gaussa

Wnioski

Prowadzone badania pokazują, że glinian litu LiAlO_2 jest materiałem, który potencjalnie może mieć zastosowanie jako luminescencyjny detektor promieniowania jonizującego. Materiał ten ma lepszą tkankopodobność niż komercyjnie stosowany tlenek aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Charakteryzuje się dużą czułością na promieniowanie jonizujące. W szerokim zakresie dawek odpowiedź sygnału OSL jest liniowa. Przeprowadzone badania spektralne TL

kryształu LiAlO₂ ujawniły złożoną strukturę widmową świadczącą o obecności przynajmniej trzech centrów rekombinacji w zakresie 350-1000 nm.

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2012-2015 jako projekt badawczy PBS1/A9/4/2012.

LITERATURA

- [1] Yuhikara E.G., McKeever S.W.S., Optically stimulated luminescence fundamentals and applications, Wiley, 2011
- [2] Lee J.I., Pradhan A.S., Kim J.L., Chang I., Kim B.H., Chung K.S., Preliminary study on development and characterization of high sensitivity LiAlO₂ optically stimulated luminescence material, *Radiat. Meas.* 47, 837–840, (2012)
- [3] Fukuda T., Chani V.I. (Eds), Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Technique, Springer-Verlag Berlin Heidelberg; ISBN 978-3-540-71294-7, (2007)
- [4] Twardak A., Bilski P., Marczevska B., Lee J.I., Kim J.L., Gieszczyk W., Mroziak A., Sądel M., Wróbel D., Properties of lithium aluminate for application as an OSL dosimeter, *Radiat. Phys. Chem.*, 104, 76-79, (2014)

- [5] Mandowska E., Mandowski A., Swiatek J., Ultraweak spectrally resolved thermoluminescence, *Macroml. Symp.* 212, 251-256, (2004)
- [6] Mandowska E., Bilski P., Obryk B., Mandowski A., Olko P., Kim J., Spectrally resolved thermoluminescence of highly irradiated LiF:Mg,Cu,P detectors, *Radiat. Meas.* 45, 579-582, (2010)
- [7] Twardak A., Bilski P., Marczevska B., Gieszczyk W., Analysis of TL and OSL kinetics of lithium aluminate, *Radiat. Meas.*, 71, 143-147, (2014)

Autorzy: dr Ewa Mandowska, Akademia im. Jana Długosza, Instytut Fizyki, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, E-mail: e.mandowska@ajd.czest.pl; dr hab. Arkadiusz Mandowski, Akademia im. Jana Długosza, Instytut Fizyki, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa; dr hab. Paweł Bilski, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; dr hab. Barbara Marczevska, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; mgr Anna Twardak, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; dr Wojciech Gieszczyk, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków.