

Stanisław WARKOCKI
Aleksander PIECUCH

Badanie dozymetrycznych własności różnie domieszkowanych monokryształów tlenku bizmutowo-germanowego i bizmutowo-krzemowego

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań dawkomierzy wytworzonych z różnie domieszkowanych monokryształów tlenku bizmutowo-germanowego (BGO) i tlenku bizmutowo-krzemowego (BSO) umieszczanych w polu promieniowania fotonowego i w polu prędkich neutronów. Wykazano, że ekspozycja monokryształów BGO i BSO w polu promieniowania rentgenowskiego, gamma i prędkich neutronów wywołuje w nich dobrze obserwowalny efekt radiofotokromowy. Domieszkowane monokryształy BGO i BSO charakteryzuje zróżnicowanie czułości dawkowej w zależności od rodzaju i energii promieniowania jonizującego oraz rodzaju domieszki i grubości badanych próbek.

Słowa kluczowe: radiofotokromizm, monokryształy tlenkowe, dawkomierz radiofotokromowy, czułość dawkowa

1. WPROWADZENIE

Skutki oddziaływania promieniowania jonizującego na organizmy żywe są powszechnie znane. W związku z tym nie budzi wątpliwości konieczność szacowania wartości dawki pochłoniętej przez organizm człowieka w celu stosowania skutecznej ochrony radiologicznej. Mimo iż obecnie znane są metody oraz detektory służące celom dozymetrii promieniowania fotonowe-

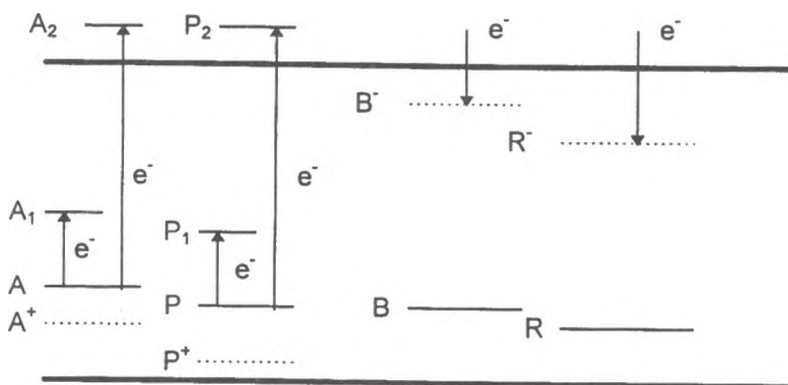
go i korpuskularnego, to w dalszym ciągu poszukuje się nowych materiałów mogących mieć zastosowanie w dozymetrii indywidualnej, awaryjnej lub wojennej. Nowym materiałom stawia się następujące wymagania:

- 1) zwiększona czułość,
- 2) duża dokładność pomiarowa,
- 3) szeroki zakres pomiarowy dawki,
- 4) liniowość charakterystyki dawkowej,
- 5) równomierność charakterystyki energetycznej,
- 6) niezawodność,
- 7) możliwość wielokrotnego stosowania.

Należałoby wspomnieć, iż obecne normy ustanowione przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w przypadkach awaryjnych określają dolny próg rejestracji dawki pochłoniętej na 0,25Gy. Większość dawkomierzy obecnie stosowanych nie spełnia tego wymogu.

Jak wynika z analizy literatury przedmiotu pojawiła się możliwość wykorzystania nowych materiałów w dozymetrii awaryjnej lub wojennej. Są nimi monokryształy tlenku bizmutowo-germanowego $Bi_{12}GeO_{20}$ zwanego w skrócie **BGO** oraz monokryształy tlenku bizmutowo-krzemowego $Bi_{12}SiO_{20}$ zwanego w skrócie **BSO**. Monokryształy BGO i BSO charakteryzuje tzw. efekt fotochromowy będący następstwem absorpcji promieniowania widzialnego [3,4]. Wspomniany efekt polega na zmianie zabarwienia monokryształu od barwy jasnożółtej charakterystycznej dla monokryształu nienapromieniowanego do barwy ciemnobrązowej dla monokryształu napromieniowanego. Analogiczne zjawisko zaobserwowano podczas ekspozycji próbek monokryształów BGO i BSO w polu promieniowania jonizującego, np.: gamma, rentgenowskiego oraz neutronów prędkich. Poprzez analogię zjawisko fotochromowe wywołane oddziaływaniem promieniowania jonizującego z monokryształami BGO i BSO zostało nazwane zjawiskiem **radiofotochromowym**. Ponadto zaobserwowano, iż stopień zabarwienia próbek monokryształów radiofotochromowych zależy od wartości dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego. Obserwowane zmiany były możliwe do zarejestrowania na drodze pomiarów przepuszczalności (**transmisji**) światła odczytującego przez próbkę badanego monokryształu. Mechanizm zjawiska radiofotochromowego sprowadza się do zjawisk przenoszenia ładunku elektrycznego pomiędzy głębokimi, zlokalizowanymi poziomami domieszkowymi. Model efektu radiofotochromowego pokazano na rys. 1 [1,2].

Jeżeli do materiału zostaną wprowadzone dwa rodzaje odpowiednio dobranych domieszek lub samoistnych defektów **A** i **B**, to w obszarze przerwy energetycznej pojawią się poziomy energetyczne związane z tymi domieszkami lub defektami, tzw. centra **A** i **B**. Zakładamy, że promieniowanie jonizujące generuje w przerwie energetycznej centra **P** i **R**. Zakłada się, że przejścia



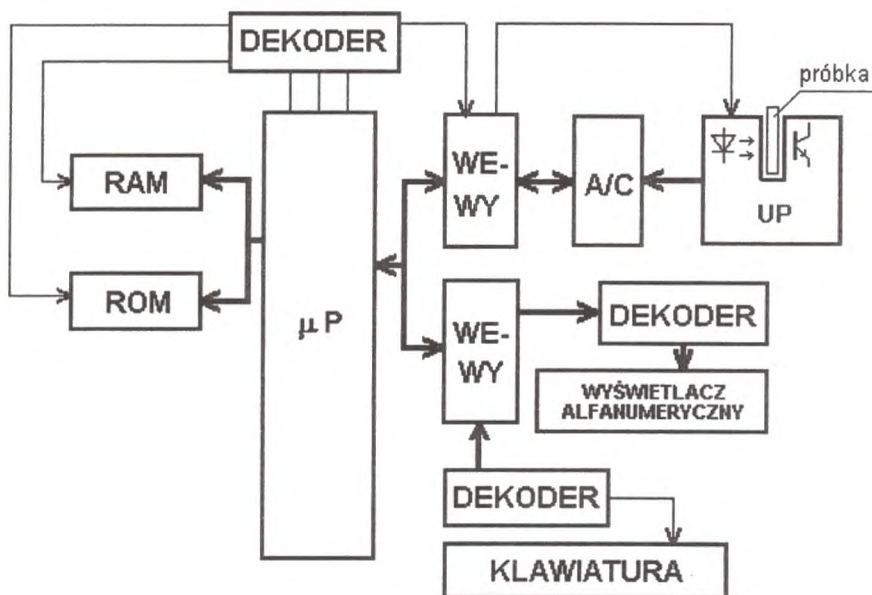
Rys. 1. Model zjawiska radiofotochromowego

z poziomów A i P do poziomów A₁ i A₂ oraz P₁ i P₂ są przejściami dozwolonymi, natomiast tego typu przejścia z poziomów B i R są przejściami zabronionymi. Przejścia typu A - A₂ i P - P₂ powodują zwiększenie koncentracji swobodnych elektronów w paśmie przewodnictwa, z którego mogą zostać wychwycone przez centra B lub R. Absorpcja energii promieniowania fotonowego lub prędkich neutronów w domieszkowanych monokryształach BGO i BSO prowadzi do przekształcenia centrów A w A⁺ i P w P⁺ oraz centrów B w B⁻ i R w R⁻, co wiąże się ze zmniejszeniem transmisji (radiofotochromowe zabarwienie) napromieniowanych monokryształów BGO i BSO. Jakkolwiek dozwolone są przejścia A - A₁ i P - P₁, to nie wiąże się z nimi zwiększanie koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa, co powoduje zmniejszenie wydajności procesu radiofotochromowego zabarwienia.

2. APARATURA POMIAROWA

Do badań wykorzystano dwa fabryczne urządzenia firmy Carl- Zeiss Jena, a mianowicie jednostrumieniowy spektrofotometr SPECOL 10 i dwustrumieniowy spektrofotometr SPECORD UV-VIS oraz optoelektroniczny miernik własnej konstrukcji. Zasada działania spektrofotometru jednostrumieniowego i dwustrumieniowego jest znana i nie wymaga dodatkowych objaśnień. Schemat blokowy miernika własnej konstrukcji przedstawiono na rys. 2.

Miernik składa się z trzech zasadniczych bloków: jednostki centralnej, bloku pomiarowego oraz bloku komunikacji z użytkownikiem za pomocą wyświetlacza alfanumerycznego i klawiatury. W mierniku zastosowano źródło światła odczytującego w postaci diody elektroluminescencyjnej.



Rys. 2. Miernik transmisji i dawki promieniowania

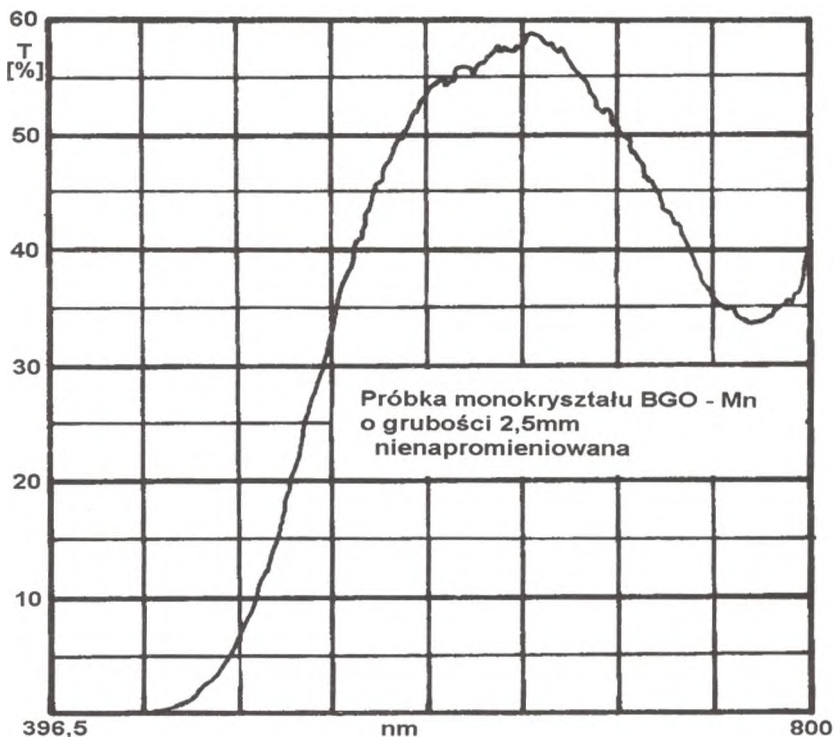
3. ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA STOSOWANE DO BADAŃ

W celu określenia wpływu rodzaju i energii promieniowania jonizującego na proces radiofotochromowego zabarwienia monokryształów posłużono się czterema źródłami tego promieniowania:

- 1) zamkniętym źródłem promieniowania gamma Cs-137 o średniej energii fotonów 661keV,
- 2) zamkniętym źródłem promieniowania gamma Co-60 o średniej energii fotonów 1250keV,
- 3) aparatem rentgenowskim typu TUR – 20,
- 4) cyklotronem U-120 Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie umożliwiającym wyprowadzenie wiązki neutronów o średniej energii 5,5MeV.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OPRACOWANIE

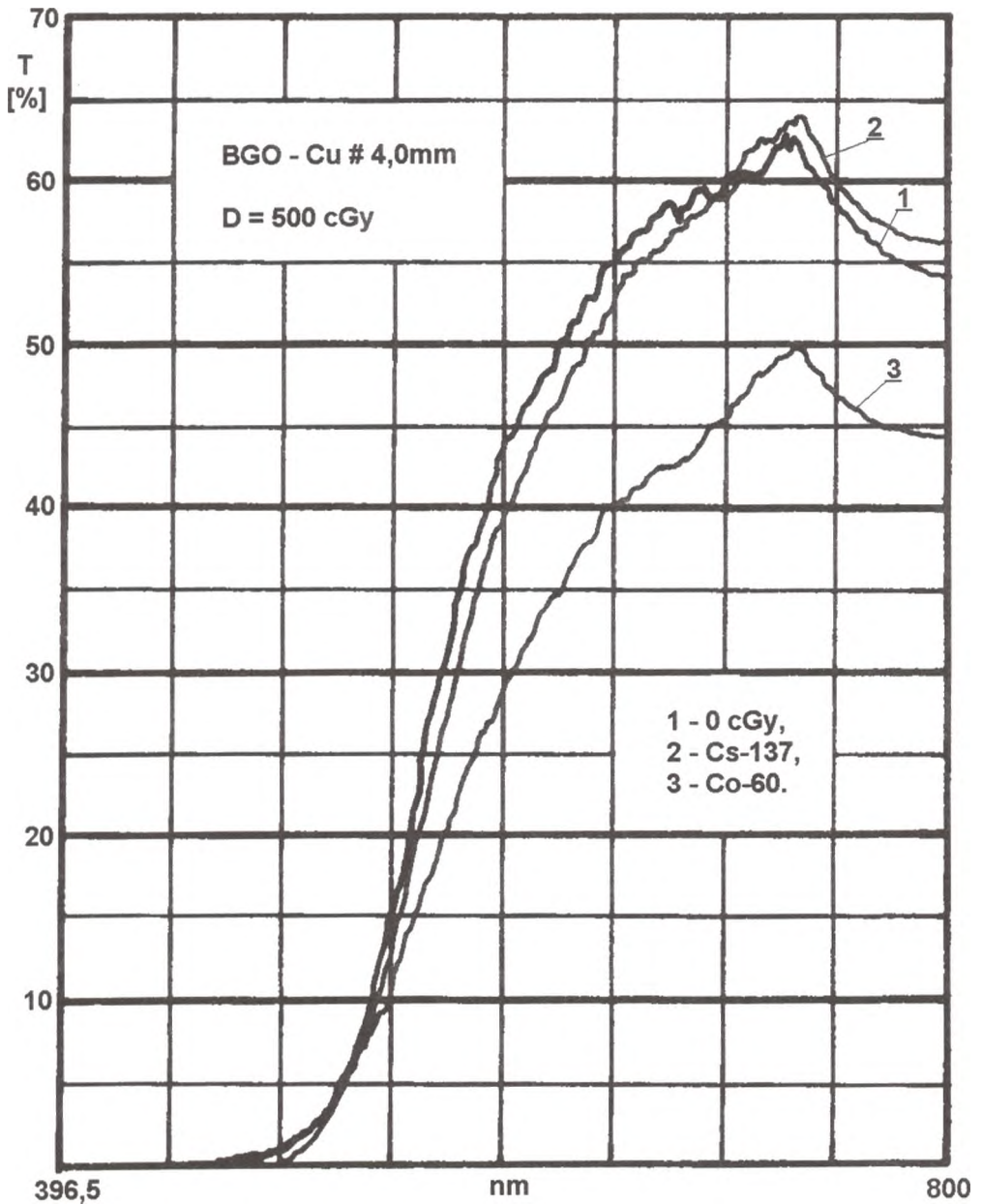
W celu opracowania metodologii badań wpływu promieniowania jonizującego na wartość transmisji światła odczytującego przez badaną próbkę monokryształu dla wszystkich materiałów wykreślono charakterystyki widmowe w zakresie promieniowania widzialnego. Przykładową charakterystykę widmową pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Charakterystyka widmowa domieszkowanego monokryształu BGO-Mn nienapromieniowanego

Z analizy kształtu wykreślonych charakterystyk widmowych wynika, że monokryształy BGO i BSO są nieprzezroczyste dla długości fali mniejszej od 423 nm. Charakteryzuje je występowanie w rozpatrywanym przedziale maksimum transmisji światła odczytującego dla długości fali około 670 nm, co odpowiada barwie czerwonej. W kolejnym etapie badań próbki monokryształów poddano procesowi napromieniowania fotonami gamma Cs-137 i Co-60, dawką 500 cGy i ponownie wykreślono charakterystyki widmowe. Reprezentatywną charakterystykę widmową pokazano na rys. 4.

Z prezentowanej charakterystyki widmowej wynika, że oddziaływanie promieniowania fotonowego z badanymi monokryształami nie powoduje przesunięć maksimów w widmie transmisji. Ponadto można wnioskować, że korzystniejszy jest pomiar transmisji światłem odczytującym o długości fali krótszej niż 670 nm, co w szczególności widać na przykładzie monokryształu BGO - Cu #4. 0 mm. W dalszych badaniach wykorzystywano zatem źródła światła odczytującego o długości fali około 520 nm. Kolejne badania dotyczyły wpływu promieniowania fotonowego i prędkich neutronów na kształt



Rys. 4. Charakterystyka widmowa monokryształu BGO-Cr # 3,0 mm napromieniowanego fotonami gamma Cs-137 i Co-60

charakterystyk transmisyjno-dawkowych domieszkowanych monokryształów BGO i BSO. W badaniach szczególny nacisk położono na określenie wpływu domieszki oraz grubości badanych materiałów radiofotochromowych na pro-

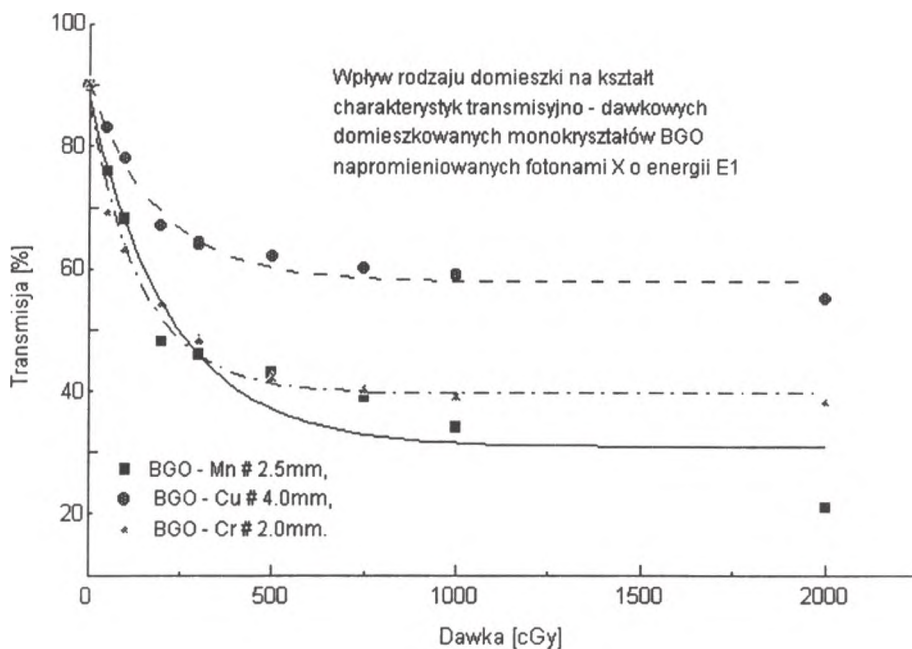
ces radiofotochromowego zabarwienia. Eksperyment przeprowadzono na monokryształach BGO i BSO o różnej grubości i domieszkowanych atomami różnych pierwiastków. Ogółem przebadano kilkadziesiąt próbek monokryształów eliminując z dalszych badań monokryształy o słabych właściwościach radiofotochromowych. W pierwszym etapie badań stwierdzono, że własności radiofotochromowe są ściśle związane z rodzajem domieszki wprowadzonej do monokryształu BGO i BSO w procesie jego krystalizacji. Przykładowe wyniki pomiarów zebrano i pokazano w tabeli 1.

Tabela 1

DAWKA [cGy]	MONOKRYSTAŁ											
	BGO - Mn #2.5mm				BGO - Cu #4.0mm				BGO - Cr #2.0mm			
	T [%]	T _{SR} [%]	S _A [%]	ΔT [%]	T [%]	T _{SR} [%]	S _A [%]	ΔT [%]	T [%]	T _{SR} [%]	S _A [%]	ΔT [%]
0		100,0				100,0				100,0		
50	86,0	86,0	0,2	0,8	93,4	93,0	0,3	1,25	79,0	79,2	0,1	0,43
	85,7				92,5				79,5			
	86,3				92,5				79,1			
100	78,1	78,0	0,2	0,8	88,1	87,7	0,2	0,8	73,1	73,0	0,1	0,43
	77,7				87,3				72,9			
	78,2				87,7				73,1			
200	58,1	58,0	0,2	0,8	77,0	77,0	0,1	0,43	64,1	63,9	0,1	0,43
	57,8				76,8				63,7			
	58,1				77,1				63,9			
300	55,6	56,0	0,2	0,8	74,0	74,1	0,1	0,43	58,0	58,1	0,1	0,43
	56,3				74,0				58,0			
	56,1				74,3				58,4			
500	53,2	53,1	0,1	0,45	72,0	71,6	0,2	0,8	52,1	52,0	0,1	0,43
	52,8				71,2				51,8			
	53,2				71,6				52,1			
750	49,3	49,1	0,1	0,45	70,1	69,9	0,1	0,43	50,2	50,0	0,1	0,43
	49,2				69,7				49,9			
	48,9				69,8				50,1			
1000	43,8	44,0	0,1	0,45	69,3	69,1	0,1	0,43	49,6	49,2	0,2	0,8
	44,1				69,0				48,9			
	44,1				69,1				49,1			
2000	31,3	31,2	0,1	0,45	65,2	65,0	0,2	0,8	48,0	48,1	0,1	0,43
	31,4				64,7				48,4			
	31,0				65,1				47,9			

Prezentowane wyniki zostały unormowane do wspólnej wartości 100% transmisji początkowej. Tabela zawiera wyniki trzech kolejnych odczytów wartości transmisji (T) dla danej wartości dawki pochłoniętej, średnią arytmetyczną.

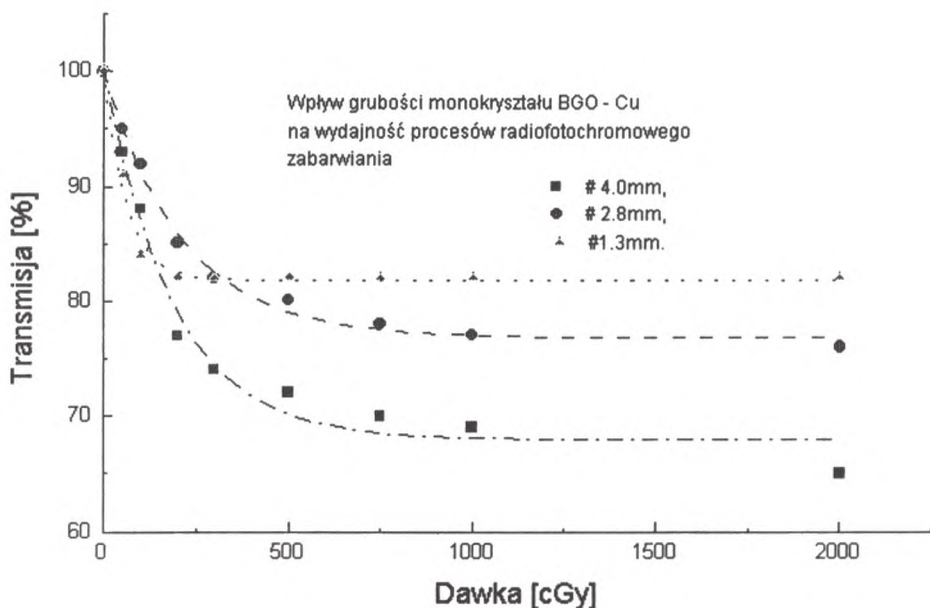
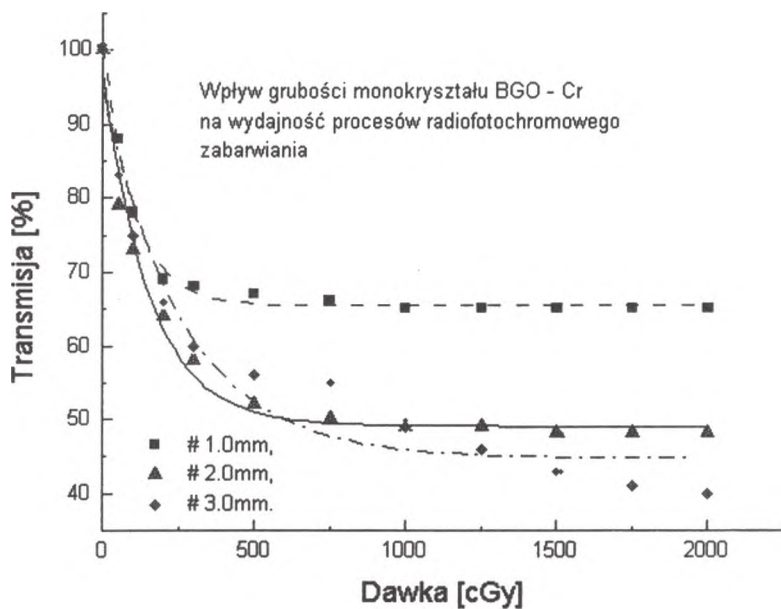
tyczną pomiarów (T_{SR}), średni błąd kwadratowy średniej arytmetycznej (S_A) oraz przedział ufności (ΔT). Oszacowania wyników pomiarów dokonano posługując się rozkładem t-Studenta na poziomie istotności 0.95. Odpowiadające tabeli 1 charakterystyki transmisyjno-dawkowe pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Wpływ rodzaju domieszki na kształt charakterystyk transmisyjno-dawkowych

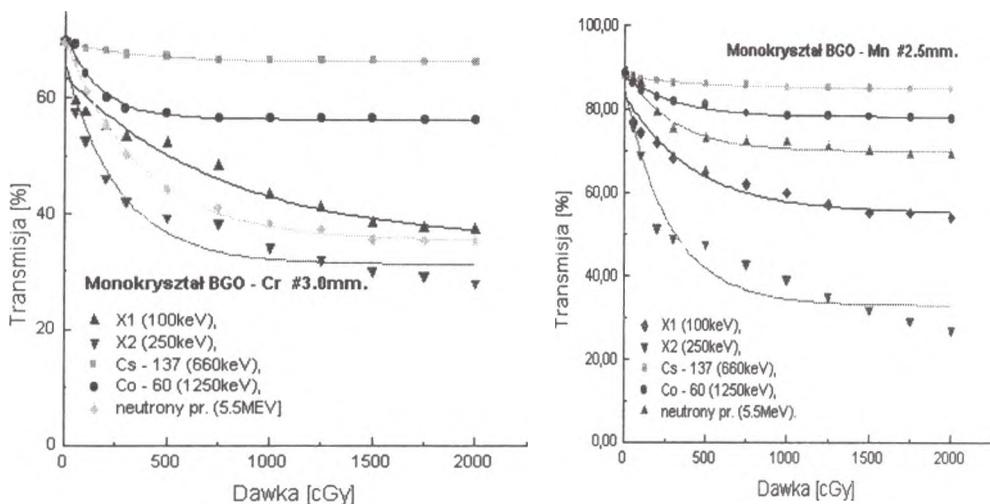
Za materiały radiofotochromowe uznano monokryształy BGO-Cu, BGO-Ag, BGO-Mn, BGO-Cr, BGO-Au. Do materiałów o znikomych własnościach fotochromowych zaliczono BGO-Dy, BGO-Fe, BGO-Gd, BGO-Mo, BGO-Ce, BGO-Pb, BGO-Tb, BSO-Cr, BSO-Pb, BSO-Mo, BGO-Sm. Jak się okazuje, nie mniej ważnym czynnikiem decydującym o procesie radiofotochromowego zabarwienia jest grubość próbki badanego monokryształu [3]. Sytuację tę prezentują charakterystyki transmisyjno-dawkowe pokazane na rys. 6.

Jak wynika z przedstawionych charakterystyk transmisyjno-dawkowych wydajność procesów radiofotochromowych jest większa dla próbek grubszych, co można tłumaczyć zwiększoną koncentracją centrów generowanych przez promieniowanie jonizujące w objętości monokryształu. W konsekwencji prowadzi to do większych zmian transmisji. Kolejny etap dotyczył badania wpływu energii promieniowania na kształt charakterystyk transmisyjno-dawkowych. W tym celu poddano badane monokryształy napromieniowaniu fotonami X, fotonami gamma Cs-137 i Co-60 oraz neutronami prędkimi. Uzyskane wyniki



Rys. 6. Wpływ grubości monokryształu
na kształt charakterystyk transmisyjno-dawkowych

pomiarowe zobrazowano w postaci charakterystyk transmisyjno-dawkowych i przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Charakterystyki transmisyjno-dawkowe monokryształów napromieniowanych fotonami: X; gamma oraz neutronami prędkimi

Zróznicowanie energii fotonów X osiągnięto poprzez zmianę warunków zasilania lampy rentgenowskiej.

Wszystkie badane monokryształy charakteryzuje wspólna cecha osiągnięcia transmisji nasycenia przy określonych wartościach dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego [2,4,5]. Z prezentowanych charakterystyk transmisyjno-dawkowych wynika, że osiągnięcie przez badany materiał radiofotocromowy transmisji nasycenia jest zależne od rodzaju domieszki, grubości próbki monokryształów, energii promieniowania oraz wartości dawki pochłoniętej. Z punktu widzenia możliwości aplikacji omawianych materiałów w dozymetrii istotne są początkowe odcinki charakterystyk transmisyjno-dawkowych, dla których transmisja nie osiąga wartości transmisji nasycenia. W większości przypadków początkowe odcinki charakterystyk można przybliżyć funkcją liniową o postaci:

$$T = T_n + mD$$

gdzie: T – transmisja próbki monokryształu napromieniowanego,
 T_n – transmisja charakterystyczna dla próbki monokryształu nienapromieniowanego,
 D – wartość dawki ,

m – współczynnik kierunkowy posiadający sens $\frac{\Delta T}{\Delta D}$

W większości przypadków materiałów radiofotochromowych za zakres zmian liniowych można przyjąć przedział (0-200)cGy. O przydatności badanych materiałów w dozymetrii decyduje czułość dawkomierza. Jak wynika z analizy wyników pomiarowych czułość dawkowa materiałów radiofotochromowych jest zróżnicowana i zależy od energii promieniowania jonizującego, co w formie tabelarycznej przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Próbka monokryształu	Czułość dawkowa			
	Cs-137	Co-60	X	neutrony prędkie
BGO-Ag #1.5mm	$2.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$11 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$7 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$
BGO-Cr #3.0mm	$0.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$11 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$11.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$10.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$
BGO-Cu #4.0mm	$3 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$11 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$0.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$
BGO-Mn #2,5mm	$0.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$3.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$21 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$0.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$
BSO-Cu #1,5mm	$0.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$13 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$	$0.5 \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$

Powyższe zestawienie odzwierciedla możliwości zastosowań dawkomierzy radiofotochromowych do rejestracji wartości dawki pochłoniętej. Wynika stąd, że nie istnieją monokryształy „uniwersalne”, przy pomocy których możliwe byłoby rejestrowanie wartości dawek z porównywalną dokładnością przy różnych wartościach energii promieniowania jonizującego. Obserwowane zróżnicowanie czułości dawkowej materiałów radiofotochromowych nie dyskwalifikuje tych materiałów jako dawkomierzy. Monokryształy BGO i BSO charakteryzuje dobra „pamięć” o pochłoniętej dawce. Monokryształy napromieniowane i przechowywane w szczelnych kasetach chroniących je przed dostępem światła i w temperaturze pokojowej, po około półrocznym okresie przechowywania dawały takie same odczyty wartości transmisji. Dodatkowym walorem omawianych materiałów jest możliwość ich wielokrotnego stosowania. Istnieje możliwość przywrócenia monokryształom ich pierwotnego zabarwienia charakterystycznego dla monokryształu nienapromieniowanego poprzez wygrzewanie w piecu rezystancyjnym w temperaturze około 500 K przez ok. 5 minut. Ponadto charakteryzuje je powtarzalność wyników pomiarowych.

5. WNIOSKI

1. Ekspozycja monokryształów BGO i BSO w polu promieniowania rentgenowskiego, gamma oraz neutronów prędkich wywołuje w nich dobrze obserwowalny efekt radiofotochromowy.

2. Wydajność procesów radiacyjnego zabarwiania jest ściśle związana z rodzajem domieszki wprowadzonej w trakcie krystalizacji. Do materiałów

o dobrych własnościach radiofotochromowych można zaliczyć: BGO-Mn, BGO-Cu, BSO-Cu, BGO-Cr, BGO-Ag.

3. Promieniowanie jonizujące generuje w objętości monokryształów BGO i BSO centra radiofotochromowe, które spełniając funkcję centrów barwnych sterują procesami radiofotochromowego zabarwiania.

4. Domieszkowane monokryształy BGO i BSO charakteryzuje zróżnicowanie czułości dawkowej. Dla promieniowania fotonowego zawiera się ona w przedziale $(0,5-21,0) \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$ w zależności od energii fotonów i rodzaju domieszki, a dla neutronów prędkich w przedziale $(0,5-10) \cdot 10^{-4} \text{cGy}^{-1}$ w zależności od rodzaju domieszki.

5. Istnieje możliwość wykorzystania materiałów BGO i BSO w dozymetrii w postaci pojedynczych kryształów do rejestracji dawki promieniowania jonizującego o określonej energii lub pakietów złożonych z monokryształów BGO lub BSO, z których każdy rejestruje dawkę promieniowania w innym przedziale energii fotonów lub cząstek.

6. Optymalna grubość dawkomierza radiofotochromowego powinna zawierać się w przedziale (2-4) mm.

7. Możliwe jest wielokrotne wykorzystanie dawkomierza radiofotochromowego, po uprzednim jego wyżarzeniu w piecu rezystancyjnym w temperaturze około 500K przez ok. 5 minut.

8. Istnieje możliwość skonstruowania miernika wartości dawki pochłoniętej pracującego na zasadzie pomiarów transmisji światła odczytującego przechodzącego przez badany dawkomierz radiofotochromowy.

6. LITERATURA

- [1] Łukasiewicz T.: *Technologia monokrysztalizacji tlenku bizmutowo-germanowego z domieszkami metali przejściowych i jego własności fotochromowe*. Dodat. do Biul. WAT Nr 11(339), Warszawa 1980.
- [2] Warkocki S.: *O efektach radiofotochromowych obserwowanych i domieszkowanych monokryształach tlenku bizmutowo-germanowego ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)*. Biul. WAT nr 4/1986.
- [3] Piecuch A.: *O wpływie promieniowania fotonowego i prędkich neutronów na kształt charakterystyk transmisyjno-dawkowych w domieszkowanych monokryształach BGO*. Mat. z symp. nauk. WSO-TK 25 X 1995. Wrocław 1996.
- [4] Warkocki S., Żmija J., Łukasiewicz T.: *O możliwości zastosowania monokryształów BGO ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) jako dawkomierzy promieniowania gamma*. Mat. konf. Jurata 83. Komunikaty, WAT wewn. 1441/84.
- [5] Warkocki S.: *Wytwarzanie i parametry radiofotochromowych dawkomierzy promieniowania gamma i prędkich neutronów*. Mat. konf. Jurata 1987. WAT, Warszawa 1988, 114-128.