

Stanisław WARKOCKI
Marian SŁOMA

Charakterystyki dawkowe domieszkowanych polikryształów i szkieł czteroboranu litu umieszczonych w polu promieniowania fotonowego

Streszczenie

W artykule przedstawiono charakterystyki dawkowe oryginalnych, polskich materiałów radiotermoluminescencyjnych. W szczególności przebadano charakterystyki dawkowe próbek różnie aktywowanych szkieł i polikryształów czteroboranu litu, umieszczając je w polu promieniowania fotonowego. Wykazano wpływ rodzaju i stężenia domieszki na wydajność dawkową dawkomierza radiotermoluminescencyjnego. Stwierdzono przydatność dawkomierza $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{BeO}$ do celów dozymetrii indywidualnej.

Słowa kluczowe: luminofor, termoluminescencja, dawkomierz radiotermoluminescencyjny, charakterystyka dawkowa

1. WPROWADZENIE

Wysoka czułość dawkomierza termoluminescencyjnego, szeroki zakres pomiarowy dawki, długotrwałość zachowywania informacji dozymetrycznej i szybkość pomiaru, to między innymi cechy, które zadecydowały, że dozymetria radiotermoluminescencyjna (TL) znalazła praktyczne zastosowanie w radiologii, radiobiologii i w wojsku [1,2,3].

Chociaż istnieją naturalne minerały wykazujące zjawisko TL w stopniu mogącym mieć zastosowanie w dozymetrii, to jednak w celu zapewnienia

wysokiej powtarzalności wyników pomiarów świadomie dąży się do ich sztucznego otrzymywania, stawiając im następujące wymagania:

- a) wrażliwość wyłącznie na promieniowanie jonizujące;
- b) wysoka wydajność luminescencji;
- c) liniowa zależność natężenia luminescencji od dawki w szerokim zakresie wartości dawki;
- d) bardzo niski poziom zaniku informacji dozymetrycznej;
- e) prosta struktura krzywej jarzenia (ideałem jest istnienie jednego piksu w temperaturze 473 K - 523 K);
- f) mała zależność wartości sygnału TL od energii i mocy dawki promieniowania;
- g) emisja światła TL o długości fali około 450 nm;
- h) prosta procedura wyżarzania przed ponownym zastosowaniem detektora;
- i) niewrażliwość na światło dzienne;
- j) stabilność chemiczna i odporność na wpływ środowiska;
- k) taniość i powtarzalność produkcji.

Luminoforu spełniającego idealnie wszystkie te wymagania do dziś nie znaleziono. Dotychczas nie opracowano metody świadomego wytwarzania nowego luminoforu o żądanych właściwościach, więc poszukuje się go na drodze licznych eksperymentów zarówno w zakresie rodzaju związku chemicznego, jak i stosowanych domieszek oraz wykorzystując do tego celu różne procedury chemiczne i fizyczne [4,5].

W niniejszej publikacji przedstawiono wyniki badań nad wybranymi związkami różnie domieszkowanego czteroboranu litu w zakresie:

- badania liniowości wzrostu wartości sygnału TL w zależności od dawki pochłoniętej oraz odporności radiacyjnej,
- badania wartości sygnału TL po ekspozycji próbki na promieniowanie gamma cezu -137 o zróżnicowanej wartości mocy dawki, a takich samych wartościach dawek,
- badania wartości sygnału TL po ekspozycji próbki w polu promieniowania gamma cezu -137 i kobaltu - 60,
- badania addytywności sygnału termoluminescencji, jako odpowiedzi na dawki parcjalne.

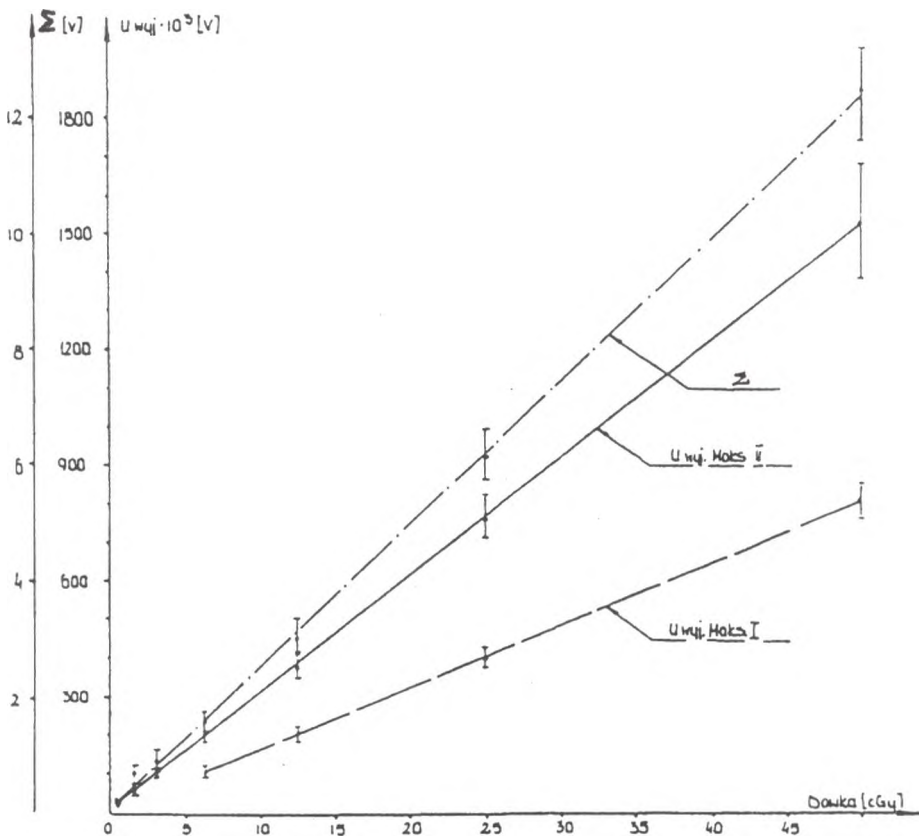
Zastosowane materiały luminescencyjne są oryginalnymi polskimi luminoforami opartymi na różnie domieszkowanym czteroboranie litu w postaci szkielek i polikryształów, których technologię produkcji opracowano na potrzeby innych prac w Wojskowej Akademii Technicznej.

2. PREZENTACJA WYNIKÓW BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

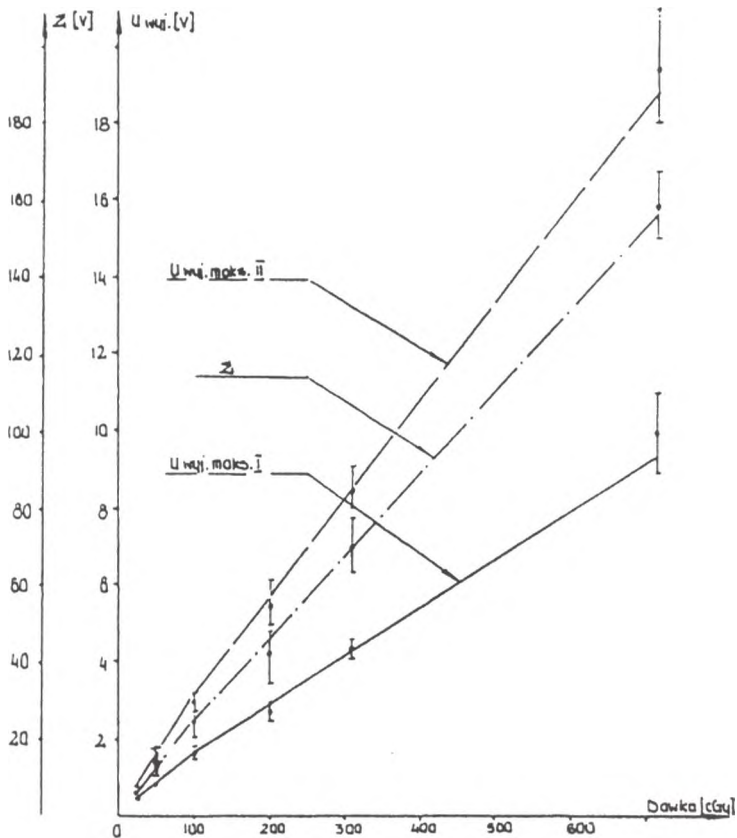
2.1. Badanie liniowości wzrostu wartości sygnału TL w zależności od dawki pochłoniętej oraz odporności radiacyjnej

Promieniowanie pochłaniane przez luminofory w czasie ekspozycji powoduje zawsze pewne zmiany w ich strukturze, co przejawia się zmianą liniowości wzrostu wartości sygnału wraz ze wzrostem dawki.

Przeprowadzono badania liniowości wzrostu sygnału TL próbek w zależności od wartości dawki pochłoniętej w zakresie od 0,75 cGy do 5950 cGy. Próbki nie wykazały zjawiska utraty odporności radiacyjnej i większość z nich nie wykazała nadliniowości.



Rys. 1. Zależność wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej. Zakres od 0,75 cGy do 50 cGy. Próbka – polikryształ $Li_2B_4O_7 : Yb_2O_3 : BeO$



Rys. 2. Zależność wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej. Zakres od 25 cGy do 730 cGy. Próbka – polikryształ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{BeO}$

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wyniki badań próbki polikryształu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{BeO}$. Jak wynika z prezentowanych charakterystyk, badany luminofor zachowuje liniowość wzrostu wartości maksimum sygnału TL w zakresie dawki (0,75 - 100) cGy, a od 100 cGy do 5950 cGy wykazuje niewielką podliniowość w stosunku do zakresu (0,75 - 100) cGy. Wzrost wartości maksimum sygnałów TL jest szybszy dla wysokotemperaturowego piku II, a wolniejszy dla niskotemperaturowego piku I.

Dla lepszej oceny przydatności badanych luminoforów wprowadzono dodatkową wielkość, a mianowicie wydajność dawkową.

Pod pojęciem wydajności dawkowej rozumiemy iloraz powstały z przeliczenia wartości sygnału TL, czyli wartości zmierzonego napięcia wyjściowego fotopowielacza dla maksimum piku w [V] przypadający na 1 cGy dawki i 1 mm² powierzchni próbki. Wprowadzona wielkość pozwala na porównanie

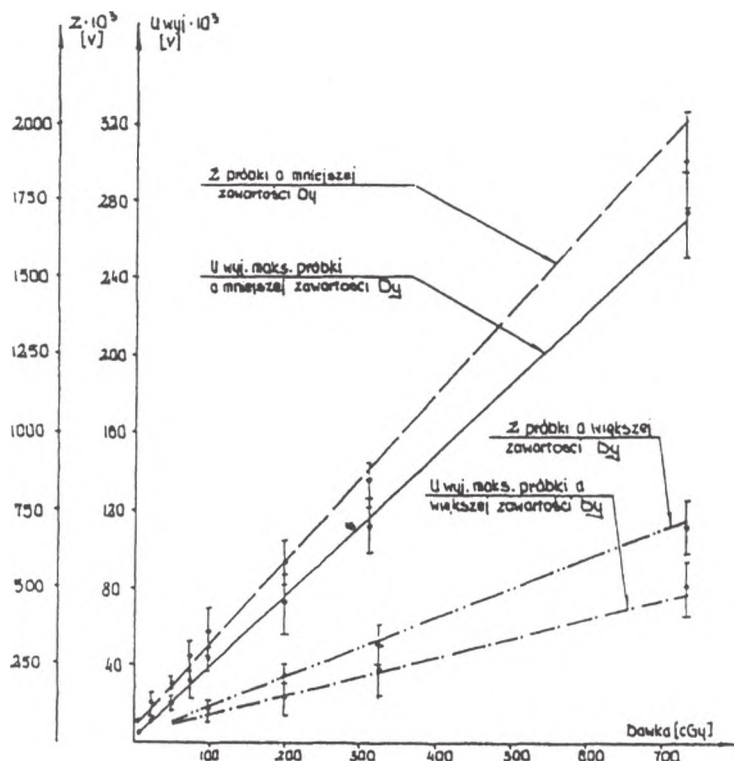
jakości badanych luminoforów i ocenę ich przydatności do mierzenia dawki promieniowania fotonowego.

Wydajność dawkowa próbki polikryształu czteroboranu litu domieszkowanego iterbem i berylem wynosi:

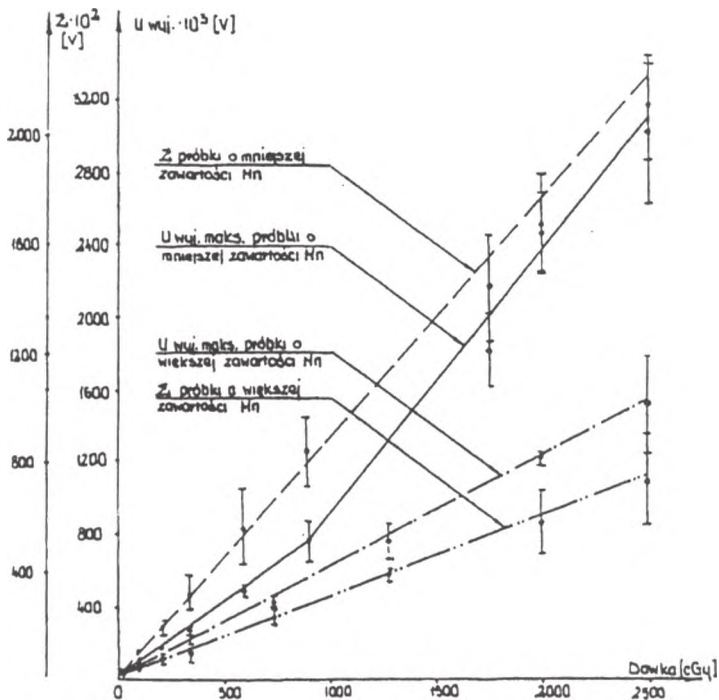
- dla maksimum pików I – około $1240 \cdot 10^{-7}$ [V·cGy⁻¹·mm⁻²],
- dla maksimum pików II – około $2980 \cdot 10^{-7}$ [V·cGy⁻¹·mm⁻²].

Na rysunku 3 przedstawiono zależność liniowości wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej dla próbek szkła Li₂B₄O₇ : Dy₂O₃; jednej o mniejszej zawartości dysprozu i drugiej o większej zawartości dysprozu. Liniowość sygnału TL przebadano w przedziale (6,25 - 4000) cGy dawki pochłoniętej promieniowania gamma. Jak widać, wzrost ten jest dla obu próbek w całym badanym zakresie praktycznie liniowy. Wydajność dawkowa wynosi:

- dla próbki o mniejszej zawartości dysprozu – $280 \cdot 10^{-7}$ [V·cGy⁻¹·mm⁻²],
- dla próbki o większej zawartości dysprozu – $480 \cdot 10^{-7}$ [V·cGy⁻¹·mm⁻²].



Rys. 3. Zależność wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej. Zakres od 6,25 cGy do 730 cGy. Próbki – szkło Li₂B₄O₇ : Dy₂O₃ o mniejszej i większej zawartości dysprozu

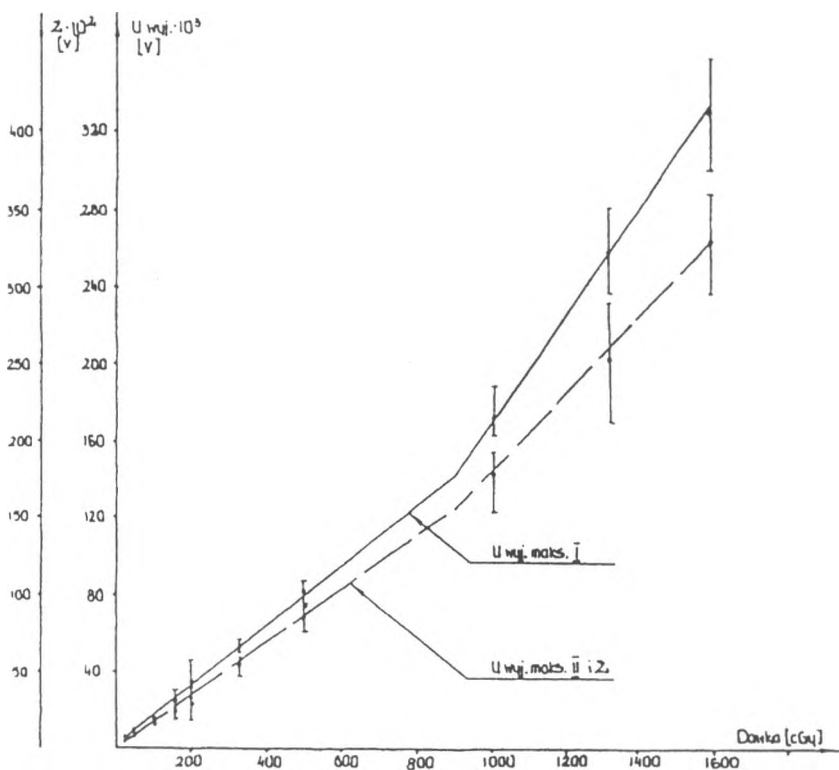


Rys. 4. Zależność wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej. Zakres od 12,5 cGy do 2500 cGy. Próbki – szkło $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{MnO}$ o mniejszej i większej zawartości dysprozu

Nieco odmiennie zachowuje się podczas badania liniowości wzrostu wartości sygnału TL ze zwiększaniem dawki pochłoniętej szkło $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{MnO}$, co przedstawiono na rysunku 4. Próbka zachowuje liniowość sygnału TL do dawki pochłoniętej około 900 cGy, natomiast powyżej tej wartości występuje wyraźnie obserwowalna nadliniowość dla maksimum piku. Podczas badań liniowości wzrostu sygnału TL ze zwiększaniem dawki pochłoniętej próbki czteroboranu litu domieszkowanego manganem, o większej niż w poprzednio omówionej próbce zawartości manganu zaobserwowano, że w zakresie dawki pochłoniętej promieniowania gamma od 12,5 cGy do 2500 cGy próbka zachowuje pełną liniowość.

Wydajność dawkowa wynosi:

- dla próbki o mniejszej zawartości manganu – $260 \cdot 10^{-7} [\text{V} \cdot \text{cGy}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}]$,
- dla próbki o większej zawartości manganu – $460 \cdot 10^{-7} [\text{V} \cdot \text{cGy}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}]$.



Rys. 5. Zależność wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej. Zakres od 25 cGy do 1580 cGy. Próbka – szkło $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}_2\text{O}_3$

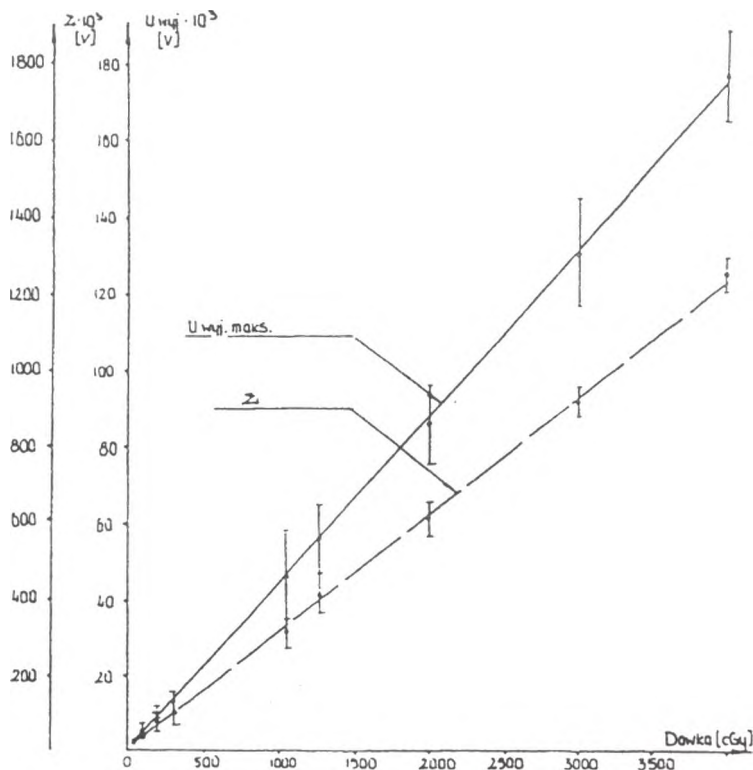
Na rysunku 5 przedstawiono zależność wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej dla szkła $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}_2\text{O}_3$. Sygnał ten jest w zakresie dawek pochłoniętych od 25 cGy do około 900 cGy liniowy, zaś od 900 cGy do 1600 cGy nadliniowy w stosunku do poprzedniego zakresu dawki. Odczytów wartości sygnału TL dokonano ponadto dla dawek pochłoniętych do wartości 4000 cGy, obserwując nadal nadliniowość.

Rysunek 6 przedstawia wynik badania wzrostu sygnału TL polikryształu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ wraz ze zwiększaniem dawki pochłoniętej od 50 cGy do 4000 cGy; wzrost ten jest w całym badanym zakresie liniowy.

Podsumowując należy stwierdzić, że w zakresie dawek awaryjnych i wojennych wszystkie badane luminofory zachowują liniowość wzrostu wartości sygnału TL wraz ze zwiększaniem dawki pochłoniętej. Liniowość ta z pewnością będzie ułatwiać sporządzanie krzywych kalibracyjnych do pomiarów dawki

pochłoniętej w przypadku zastosowania badanych związków jako materiałów do wykonania dawkomierzy.

Badane luminofory do wartości dawki pochłoniętej 4000 cGy, a w przypadku próbki $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{BeO}$ do 5950 cGy nie wykazały objawów zniszczenia radiacyjnego i mogły być stosowane do dalszych badań.



Rys. 6. Zależność wzrostu wartości sygnału TL od wartości dawki pochłoniętej. Zakres od 50 cGy do 4000 cGy. Próbka – szkło $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Eu}_2\text{O}_3$

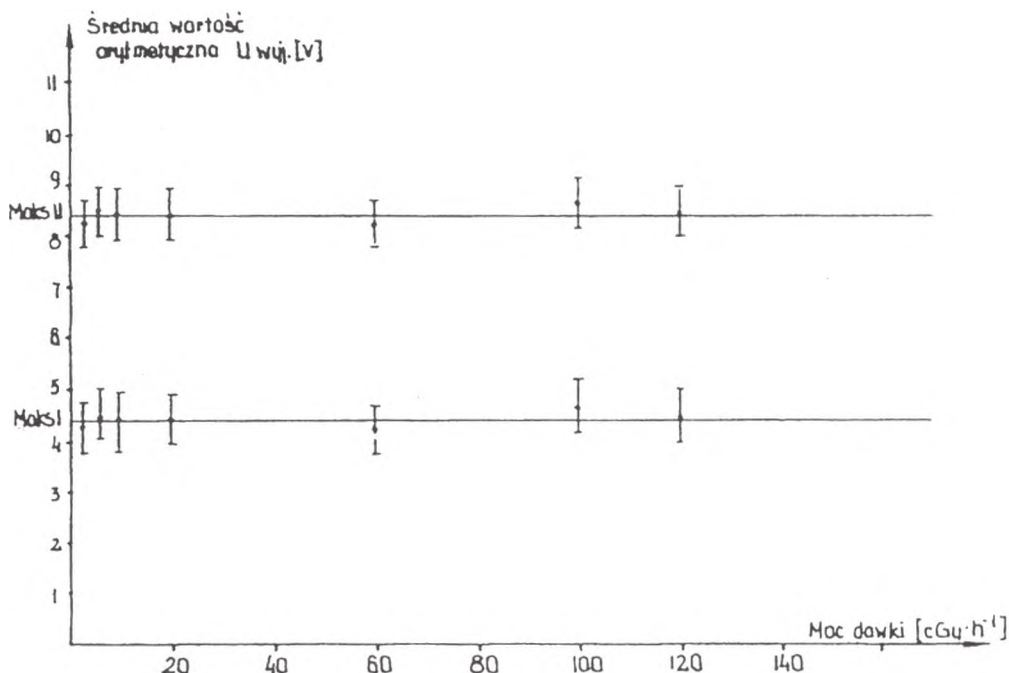
2.2. Badanie wartości sygnału TL po ekspozycji próbki na promieniowanie gamma cezu – 137 o zróżnicowanej wartości mocy dawki

Badanie przeprowadzono źródłem legalizacyjnym cezu-137 stosując do ekspozycji próbek moce dawek od $3,7 \text{ cGy} \cdot \text{h}^{-1}$ do $118,71 \text{ cGy} \cdot \text{h}^{-1}$. Ekspozycje takimi mocami dawek związane są z różnymi czasami napromienienia, praktycznie od 2 h do 1 doby, więc w celu wyeliminowania wpływu

fadingu na wyniki pomiaru stosowano zawsze taki sam czas odczytu po ekspozycji.

Przykładowo, wyniki badań polikryształu czteroboranu litu domieszkowanego iterbem i berylem przedstawiono na rysunku 7.

Jak widać rejestrowane wyniki dla takiej samej wartości dawki pochłoniętej różnią się jedynie w granicach błędów pomiarowych, co prowadzi do wniosku, że rejestrowana przez próbki badanych luminoforów dawka pochłonięta promieniowania gamma w przebadanym zakresie nie zależy od mocy dawki. Identyczne wyniki zastosowano także dla innych badanych luminoforów.



Rys. 7. Wartości sygnału TL po ekspozycji próbki polikryształu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{BeO}$ na promieniowanie gamma cezu-137 o różnicowanej wartości mocy dawki.
Dawka 300 cGy

2.3. Badanie wartości sygnału TL po ekspozycji próbki w polu promieniowania gamma cezu – 137 i kobaltu – 60

Badania wartości sygnału TL luminoforów czteroboranu litu po ekspozycjach w polu promieniowania cezu-137 i kobaltu-60 są w zasadzie badaniami

nad wpływem różnej energii promieniowania gamma na uzyskiwane wyniki pomiaru dawek pochłoniętych metodą termoluminescencji. Cez-137 emituje fotony gamma o energii 0,66 MeV, zaś kobalt-60 o energiach 1,17 MeV i 1,33 MeV, średnio 1,25 MeV. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 1.

Analiza tych wyników pozwala stwierdzić, że badane luminofory w zakresie energii promieniowania gamma od 0,66 MeV do 1,33 MeV nie wykazują zmiany amplitudy maksimum pików na krzywych jarzenia oraz wartości sumy świetlnej.

2.4. Badanie addytywności sygnału luminescencji, jako odpowiedzi na dawki parcjalne

W dozymetrii indywidualnej monitorowana osoba otrzymuje niezwykle rzadko dawkę promieniowania jonizującego w jednorazowej ekspozycji, a przeważnie odbywa się to w pewnym czasie i w kilku ekspozycjach. W prowadzonych badaniach postanowiono choćby częściowo zbadać wpływ dawek parcjalnych na wartość sygnału TL badanej grupy luminoforów. W tym celu poddano luminofory następującym ekspozycjom:

I – ekspozycja jednorazowa 3-dobowa;

II – ekspozycja składana w ciągu 3 dób: krótka, krótka (po 2 godziny na dobę), długa (16,5-godzinna).

III – ekspozycja składana w ciągu 3 dób: długa (16,5-godzinna), krótka, krótka (po 2 godziny na dobę);

Dla uniknięcia określania wpływu fadingu na otrzymywane wyniki, pomiarów dokonywano zawsze po dwóch godzinach od ostatniej ekspozycji.

Wyniki badań zamieszczono w tabeli 2. Analizując je można zauważyć, że wartości uzyskiwane dla dawek składanych są od 4% do 11% wyższe niż dla ekspozycji jednorazowej przy takiej samej wartości dawki całkowitej.

Biorąc pod uwagę wyniki badań nad fadaniem zawartej w luminoforach informacji dozymetrycznej, teoretycznie należało się spodziewać mniejszych wartości dla ekspozycji składanych, ponieważ występują w nich dwa okresy przechowywania w domkach światłoszczelnych po 22 godziny. Tymczasem w dawkach składanych zjawisko fadingu niejako zanika, a nawet obserwuje się pewien wzrost sygnału TL dla tych samych dawek. Wydaje się zatem, iż mamy tu do czynienia z uczulaniem się luminoforów po pierwszej ekspozycji na kolejne ekspozycje.

Za takim wytłumaczeniem zjawiska przemawia także to, że największe wartości uzyskuje się dla dawki składanej, której ostatnim etapem jest ekspozycja długa (16,5-godzinna). Ogólnie można stwierdzić, że dawki sumują się, a niewielki wzrost w przypadku dawek składanych w czasie 3 dób nie prowadzi do dużego błędu pomiarowego, który należałoby uwzględnić w pomiarach rutynowych.

3. PODSUMOWANIE

W trakcie doświadczeń przebadano odpowiedź TL dwunastu rodzajów substancji. Próbkę występowały w postaci szkła - 9 i polikryształu - 3. Przewodzone badania porównawcze wartości sygnałów po ekspozycjach próbek takimi samymi wartościami dawek w polu promieniowania gamma cezu-137 i kobaltu-60 pozwoliły stwierdzić, że rejestrowane dawki nie zależą od energii fotonów.

Również ekspozycje próbek prowadzone w polach promieniowania fotonowego o zróżnicowanych wartościach mocy dawki w zakresie od $3,7 \text{ cGy} \cdot \text{h}^{-1}$ do $118,7 \text{ cGy} \cdot \text{h}^{-1}$ nie wykazały różnic w rejestrowanej wartości sygnału TL, a tym samym także w wartościach mierzonej dawki. Sumowanie dawek w kilku ekspozycjach prowadzi – w porównaniu z ekspozycją jednorazową – do wzrostu wartości sygnału TL, choć ujawnione zróżnicowanie wartości wyników pomiarów można praktycznie zaniedbać.

Analizując wyniki powyższych badań oraz wyniki badań liniowości i wydajność dawkowej można stwierdzić, że z przebadanej grupy na szczególną uwagę zasługują próbki szkła czteroboranu litu domieszkowanego dysprozem, domieszkowanego manganem, próbki polikryształu domieszkowanego europem, a przede wszystkim polikryształu domieszkowanego iterbem i berylem.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że luminofor ten może być wykorzystany do wykonania polskiego dawkomierza TL i to nie tylko dla celów dozymetrii awaryjnej i wojennej, ale jest w stanie spełnić zalecenia Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej co do dolnej granicy rejestracji dawki pochłoniętej w dozymetrii indywidualnej.

Tabela 1

Zestawienie wartości średniej maksymów pików i sum świetlnych po ekspozycjach tą samą dawką w polach promieniowania cezu-137 i kobaltu-60

Luminofor	Dawka [cGy]	kobalt-60						cez-137		
		Wartość średnia [M]		Błąd średni kwadratowy [M]		Wartość średnia [M]		Błąd średni kwadratowy [M]		
		Maksimum piku	Suma świetlna	Maksimum piku	Suma świetlna	Maksimum piku	Suma świetlna	Maksimum piku	Suma świetlna	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Dy}_2\text{O}_3$	100	0,0423	0,2991	0,0014	0,0096	0,0435	0,3022	0,0017	0,0107	
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{MnO}$ 25g : 0,1g	300	0,0769	0,3487	0,0036	0,0242	0,0746	0,3431	0,0031	0,0217	
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{MnO}$ 15g : 0,1g	100	0,0727	0,4116	0,0067	0,0231	0,0697	0,4039	0,0092	0,0323	
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}_2\text{O}_3$	200	0,0294 0,0166	0,2107	0,0023 0,0005	0,0159	0,0279 0,0152	0,2032	0,0025 0,0015	0,0181	
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{BeO}$	200	2,1634 5,9630	45,150	0,1079 0,3432	2,8390	2,1094 5,5595	43,522	0,1445 0,3061	3,1670	
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Eu}_2\text{O}_3$	300	0,0103	0,0752	0,0005	0,0041	0,0100	0,0729	0,0005	0,0026	

Zestawienie wartości średniej maksimumów pików krzywych jarzenia
po ekspozycjach składanych

Luminofor	Dawka [cGy]	Wartość średnia maksimumów Uwyj. dla rodzaju ekspozycji [V]		
		I	II	III
1	2	3	4	5
Li ₂ B ₄ O ₇ : Yb ₂ O ₃	300	0,0154	0,0198	0,0197
		0,0347	0,0379	0,0355
		0,0159	0,0179	0,0185
Li ₂ B ₄ O ₇ : Dy ₂ O ₃	200	0,0449	0,0507	0,0465
Li ₂ B ₄ O ₇ : MnO	100	0,0604	0,0650	0,0624
Li ₂ B ₄ O ₇ : Er ₂ O ₃	300	0,0409	0,0432	0,0415
		0,0270	0,0313	0,0293
Li ₂ B ₄ O ₇ : Yb ₂ O ₃ : BeO	100	2,4813	2,6282	2,5750
		5,4646	5,8272	5,7954
Li ₂ B ₄ O ₇ : Eu ₂ O ₃	300	0,0103	0,0124	0,0110

LITERATURA

- [1] Niewiadomski T.: *Dozymetria termoluminescencyjna w praktyce*. Wyd. IFJ, Kraków 1991.
- [2] Sims C.S. i inni: *TLD-700 gamma measurements in mixed neutron-gamma radiation fields*. Radiation Protection Dosimetry, vol.12, N° 4, 1986.
- [3] Carny P. i inni: *CMEA intercomparison of enviromental thermoluminescence dosimeter materials*. Radiation Protection Dosimetry, vol.27, No 2, 1989.
- [4] Bahbout S., Furetta C.: *Comparison between two thermoluminescence dosimeter materials*. Radiation Protection Dosimetry, vol.4, N° 1, 1993.
- [5] Koczyński A.: *Dozymetria termoluminescencyjna w zastosowaniu do badań środowiska*, CLOR, 1994.