

Termoluminescencja kryształu chlorku potasu jako detektora promieniowania jonizującego

Streszczenie. Halogenki metali alkalicznych znane są jako materiały, które wykazują silną luminescencję długożyciową obserwowaną w formie termoluminescencji (TL) lub optycznie stymulowanej luminescencji (OSL). Z tego powodu wykorzystywane są często jako detektory promieniowania jonizującego. Właściwości radioluminescencyjne tych materiałów wciąż nie są dobrze znane. W artykule przedstawiono wyniki badań radiacyjnie indukowanej TL w kryształach chemicznie czystego chlorku potasu. Badania wykonano metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SR-TL) wyznaczając pasma emisji luminescencyjnej tego materiału.

Abstract. Alkali halides are known as materials exhibiting strong long-lived luminescence observed in the form of thermoluminescence (TL) or optically stimulated luminescence (OSL). For this reason they are often used as detectors of ionizing radiation. Radioluminescent properties of these materials are still not well known. The article presents results of radiation-induced TL in chemically pure crystals of potassium chloride. The study was performed using spectrally resolved thermoluminescence (SR-TL) determining luminescence emission band of this material. (*Thermoluminescence of crystalline potassium chloride as a detector of ionizing radiation*).

Słowa kluczowe: chlorek potasu (KCl), termoluminescencja (TL), dozymetria luminescencyjna, pułapki nośników ładunku, centra rekombinacji.

Keywords: potassium chloride (KCl), thermoluminescence (TL), luminescence dosimetry, trap charge carriers, recombination centers.

Wprowadzenie

Współczesna dozymetria promieniowania jonizującego jest oparta głównie na zjawisku radiacyjnie indukowanej luminescencji długożyciowej, jaką możemy obserwować w niektórych materiałach – przede wszystkim w formie krystalicznej. Podstawową grupą takich materiałów są np. halogenki metali alkalicznych. Jedne z pierwszych detektorów były oparte na fluorku litu (LiF). Dobre właściwości luminescencyjne wykazują już czyste kryształy, jednak można je zdecydowanie polepszyć poprzez odpowiednie domieszkowanie. Najbardziej znane, komercyjnie dostępne detektory to LiF:Mg,Ti oraz LiF:Mg,Cu,P [1-3].

Stosunkowo niedawno duże zainteresowanie wzbudziła silna luminescencja kryształów chlorku sodu (NaCl). Ze względu na dużą powszechność (sól kuchenna) materiał ten można użyć do tzw. dozymetrii retrospektywnej lub awaryjnej. W sytuacji zaistnienia zdarzenia radiacyjnego, tam, gdzie nie umieszczono specjalnych detektorów, do szacunkowego określenia dawki pochłoniętego promieniowania jonizującego możemy użyć niektórych przedmiotów użytku codziennego, w tym soli kuchennej.

Pokrewnym chemicznie i strukturalnie materiałem jest chlorek potasu (KCl). Badań chlorku potasu w zakresie radioluminescencyjnym wykonano bardzo mało, w dodatku były to głównie kryształy domieszkowane, najczęściej europem (Eu). Związek KCl:Eu znalazł zastosowanie w dwuwymiarowym obrazowaniu rentgenowskim i obrazowaniu UV a także jako dozymetr w radioterapii [4, 5]. KCl występuje naturalnie z domieszkami NaCl (np. sylwin). Pasma wzbudzone KCl jest rzędu 8,5 - 8,7 eV [6].

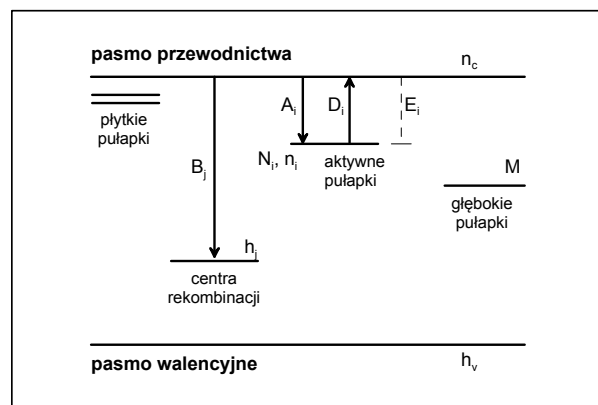
W praktyce dozymetrycznej wykorzystywane są dwa zjawiska luminescencyjne – termoluminescencja (TL) oraz optycznie stymulowana luminescencja (OSL). Oba zjawiska są dwuetapowe – po napromienieniu detektor może być przechowywany, praktycznie przez dowolnie długi okres czasu. Uwalnianie luminescencji następuje pod wpływem czynnika zewnętrznego. W przypadku TL czynnikiem tym jest ciepło – detektor jest podgrzewany, zazwyczaj liniowo ze stałą szybkością. Podczas ogrzewania rejestrujemy (przeważnie za pomocą fotopowielacza) tzw. krzywą jarzenia (*glow curve*). W technice OSL napromieniony detektor poddaje się stymulacji bardzo silnym światłem o długości fali λ_s (np. światło zielone). Światło to powoduje

emisję luminescencji. Jej część w zakresie krótkofalowym $\lambda < \lambda_s$ można zarejestrować, odcinając się od bardzo silnej składowej λ_s odpowiednio dobranym układem filtrów. Niedawno w kryształach KCl odkryto występowanie bardzo interesującego zjawiska regeneracji sygnału OSL [7], którego natura nie jest dotychczas znana.

W artykule przedstawiono wyniki badań radiacyjnie indukowanej TL w kryształach chemicznie czystego chlorku potasu. Badania wykonano metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (*spectrally resolved TL*, SR-TL) wyznaczając pasma emisji luminescencyjnej tego materiału.

Podstawy teoretyczne

Jednym z najprostszych i najczęściej stosowanych modeli opisujących zjawiska TL i OSL jest tzw. prosty model pułapkowy (STM – *the simple trap model*) [1]. Schemat energetyczny STM pokazany jest na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat poziomów energetycznych pułapek nośników ładunku i centrów rekombinacji w modelu STM (*the simple trap model*)

Każdy detektor TL lub OSL jest dielektrykiem. W przerwie energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa istnieją zlokalizowane poziomy metatrwałe – pułapki i centra rekombinacji, związane zwykle z defektami strukturalnymi materiału (np. domieszki). Początkowy proces wzbudzenia (eksycytacji) generuje przejścia pasmo-pasmo, a więc pary dziura-elektron, które ob-sadzają odpowiednie poziomy. Głębsze poziomy pułapkowe są metatrwałe, więc nośniki ładunku mogą tam

przebywać bardzo długi czas, jeśli tylko próbka znajduje się w temperaturze początkowej T_0 znacząco niższej niż zakres, w którym zachodzi termoluminescencja. W modelu powyżej przyjęto, że nośnikami aktywnymi, czyli uwalnianymi w trakcie ogrzewania, są elektrony, które rekombinują z dziurami zlokalizowanymi w centrach rekombinacji.

W trakcie ogrzewania prawdopodobieństwo termicznego uwolnienia elektronów z pułapek gwałtownie wzrasta. Część uwolnionych elektronów rekombinuje z dziurami w centrach rekombinacji generując fotony, które mogą być mierzone w eksperymencie.

W tzw. rozszerzonym modelu STM, składającym z wielu poziomów pułapkowych i centrów rekombinacji, równania kinetyczne opisujące TL przyjmują następującą postać:

$$(1a) \quad \frac{dn_i}{dt} = -D_i(t)n_i + A_i n_c (N_i - n_i)$$

$$(1b) \quad \frac{dn_c}{dt} = \sum_i [D_i(t)n_i - A_i n_c (N_i - n_i)] - n_c \sum_j B_j h_j$$

$$(1c) \quad \frac{dh_j}{dt} = -B_j n_c h_j$$

gdzie: N_i – koncentracja stanów pułapkowych, n_i – koncentracja elektronów w pułapkach, h_j – koncentracja dziur w centrach rekombinacji, A_i – współczynnik gęstości prawdopodobieństwa wychwycenia elektronu do pułapki, B_j – współczynnik gęstości prawdopodobieństwa rekombinacji promienistej, n_c – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa. Indeksy i, j odnoszą się odpowiednio do konkretnego poziomu pułapkowego i centrum rekombinacji. Wielkość $D_i(t)$ określa prawdopodobieństwo wzbudzenia nośnika do pasma przewodnictwa w danej temperaturze T , i jest zdefiniowana jest następująco:

$$(2) \quad D_i(t) = v_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT(t)}\right)$$

gdzie: v_i – czynnik częstotliwościowy, k – stała Boltzmanna, E_i – energia aktywacji, oraz $T(t)$ – funkcja zależności temperatury od czasu (zazwyczaj liniowa). Rozwiązanie powyższego układu równań różniczkowych pozwala na znalezienie wartości natężenia promieniowania optycznego (luminescencji) w chwili t z zależności:

$$(3) \quad L_j(t) = B_j h_j n_c$$

Każda składowa luminescencji związana jest z konkretnym typem centrów rekombinacji. Ogólnie, układ równań (1) jest układem nieliniowym i nie posiada prostych rozwiązań analitycznych. Można jednak wykazać, że w tzw. przybliżeniu słabego powtórzonego pułapkowania (*retrapping*) otrzymujemy tzw. rozwiązanie Randalla-Wilkinsa. W przypadku wielu aktywnych poziomów pułapkowych równanie to ma postać [1, 8]:

$$(4) \quad L(T) = \sum_{i=1}^n J_{0i} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \exp\left[-\frac{v_i}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right]$$

Często jednak do opisu TL i OSL musimy stosować bardziej złożone modele [9, 10].

Eksperyment

Kryształy chlorku potasu (KCl) wyhodowano poprzez rekryształizację rozpuszczonego w destylowanej wodzie analitycznie czystego proszku KCl (99,5%) (Chempur). Przykładowy kryształ przedstawia rysunek 2. Badane kryształy były wygrzewane w powietrzu przez 1 h w temperaturze 650 C i następnie gwałtownie schłodzone. Proces napromieniowania przeprowadzono w ciemności w temperaturze pokojowej wykorzystując źródło promienio-

wania beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ o aktywności 2,8 GBq. Próbkę od chwili włożenia do komory, w której były napromieniowywane aż do chwili pomiaru spektralnie rozdzielczej termoluminescencji pozostawiały bez dostępu światła.

Pomiary SR-TL odbywały się w kriostacie z opcją wysokotemperaturową posiadającym okna kwarcowe. Zakres temperatur w kriostacie można zmieniać od temperatury ciekłego azotu do 650 K. Zmiana temperatury w czasie odbywała się liniowo z szybkością 0,7 K/s. Dzięki stosunkowo wolnej szybkości grzania unika się znacznego gradientu temperatury w badanej próbce. Kryształy w czasie pomiaru SR-TL znajdowały się w próżni.

Luminescencja była rejestrowana z wykorzystaniem spektrografu SP150 firmy Acton Research połączonego w kamerą PIXIS 256E chłodzoną termoelektrycznie firmy Princeton Instruments, której chip ma format 1024x256 pixeli i pracuje w zakresie spektralnym 190–1080 nm. Na torze detekcyjnym zastosowano filtr KG-5 (Schott) w celu eliminacji termicznego promieniowania podczerwonego pojawiającego się podczas ogrzewania próbki. Uzyskane widma były numerycznie kalibrowane z uwzględnieniem charakterystyki spektralnej układu pomiarowego.

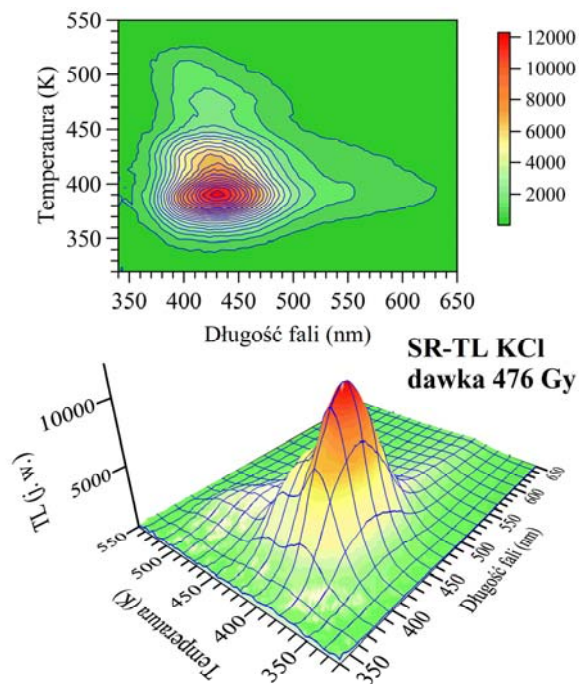


Rys. 2. Przykładowe kryształy KCl wyhodowane metodą rekryształizacji z analitycznie czystego proszku

Wyniki

Przykładowy wynik pomiaru SR-TL kryształu KCl o wadze 17 mg, napromieniowanego dawką promieniowania be-ta o wartości 476 Gy pokazany jest na rys. 3. Wykresy przedstawione w postaci trójwymiarowej oraz w formie przedkonturowej. Jak widać z wykresu, przy prędkości ogrzewania 0,7 K/s termoluminescencja zanika w temperaturze ok. 540 K. Maksimum świecenia obserwujemy w temp. ok. 390 K. Tak niska temperatura emisji wskazuje na to, że pułapki odpowiedzialne za wychwyt nośników są stosunkowo płytkie, co może powodować dość szybką utratę sygnału luminescencyjnego TL i OSL. Luminescencja jest emitowana w bardzo szerokim zakresie 350 – 680 nm z maksimum przypadającym na zakres niebieski ok. 440 nm. Dokładniejszej analizy można dokonać po wykonaniu przekrojów temperaturowych i spektralnych otrzymanego widma SR-TL.

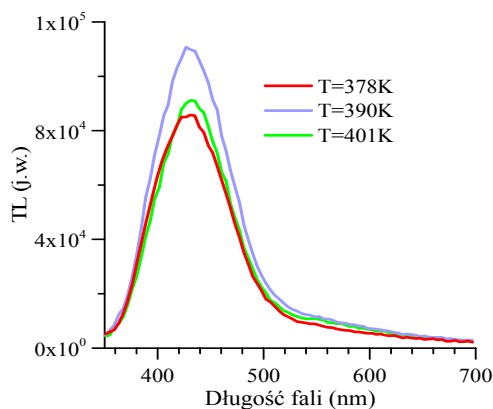
Na rysunku 4 pokazano trzy przekroje spektralne wykonane w okolicy maksimum emisji, w temperaturach 378, 390 i 401 K. Jak widać kształt otrzymanych krzywych jest bardzo zbliżony. Charakter widma wskazuje, że w procesie TL aktywny udział biorą, co najmniej dwa lub trzy centra rekombinacyjne. Informacji o pułapkach nośników ładunku mogą dostarczyć krzywe temperaturowe. Krzywą temperaturową, scałkowaną po długości fali w zakresie 300 – 700 nm przedstawia rysunek 5. Charakter tej krzywej jest dość skomplikowany i wymaga złożonej analizy numerycznej w oparciu o układ równań (1). Wstępnie można stwierdzić, że w procesie TL zaangażowane są, co najmniej trzy poziomy pułapkowe. Pewne nadzieje dozymetryczne rokuje najbardziej wysokotemperaturowy pik posiadający maksimum w ok. 480 K.



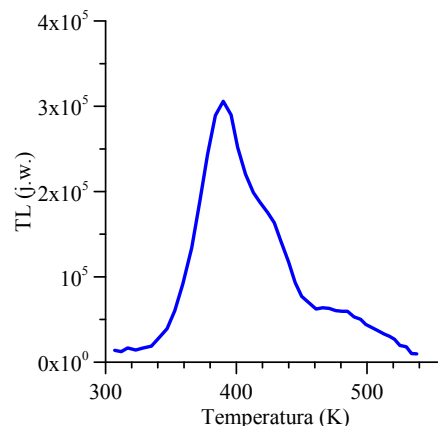
Rys. 3. Spektralnie rozdzielcza termoluminescencja kryształu KCl mierzona w próżni po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 476 Gy, masa 17 mg). Szybkość grzania 0,7 K/s. Zastosowano filtr KG-5 (Schott). Diagramy górny i dolny przedstawiają odpowiednio: wykresy konturowy 2D oraz wykres 3D

Wnioski

Chlorek potasu jest jednym z podstawowych halogenków alkalicznych, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w dozymetrii promieniowania jonizującego. Prezentowane badania, przeprowadzone na czystych niedomieszkowanych kryształach, potwierdzają taką możliwość. Badania wykonane metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji wskazują na występowanie co najmniej dwu typów centrów rekombinacji i trzech poziomów pułpkowych. Znaczna część luminescencji pochodzi z płytkich stanów pułpkowych, które są mało stabilne termicznie. Istnieje jednak szansa, że poprzez odpowiednie domieszkowanie uda się wytworzyć odpowiednio głębokie i stabilne stany pułpkowe. W czystym chemicznie kryształach KCl luminescencja jest emitowana w zakresie 350 – 680 nm z maksimum w obszarze niebieskim ok. 440 nm.



Rys. 4. Przekroje spektralne SR-TL kryształu KCl po ekscytacji promieniowaniem beta (dawka 476 Gy). Szybkość grzania 0,7 K/s wykonane w temperaturach 378K, 390K, 401K; rozdzielczość 14 nm



Rys. 5. Krzywa jarzenia TL kryształu KCl po ekscytacji promieniowaniem beta otrzymana z widma SR-TL (dane takie jak na rys. 3) poprzez scałkowanie go w zakresie długości fali 300-700 nm

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2012-2016 jako projekt badawczy PBS1/A9/4/2012.

Autorzy: dr Ewa Mandowska, mgr inż. Renata Majgier, dr hab. Arkadiusz Mandowski, Akademia im. Jana Długosza, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Fizyki, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, E-mail: e.mandowska@ajd.czest.pl, a.mandowski@ajd.czest.pl.

LITERATURA

- [1] Chen R., McKeever S.W.S., Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, *World Scientific*, Singapore, 1997
- [2] McKeever S.W.S., Moskovitch M., Townsend P.D., Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses, *Nuclear Technology Publishing*, Ashford, Kent TN23 1YW, England, 1995
- [3] Biłski P., Lithium fluoride: from LiF:Mg,Ti to LiF:Mg,Cu,P, *Radiat. Prot. Dosim.* 100(1-4), (2002), 199-206
- [4] Nanto H., Murayama K., Usuda Y., Taniguchi S., Takeuchi N., Optically stimulated luminescence in KCl: Eu single crystals, *Radiat. Prot. Dosim.* 47(1-4), (1993), 281-284
- [5] Han Z., Driewer J.P., Zheng Y., Low D.A., Li H.H., Quantitative megavoltage radiation therapy dosimetry using the storage phosphor KCl: Eu²⁺, *Med. Phys.* 36 (8), (2009), 3748
- [6] Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G., Alkali Halides: A Handbook of physical properties, (Vol. 49). *Springer Science & Business Media*, (2013), and references therein
- [7] Majgier R., Biernacka M., Mandowski A., Influence of thermal treatment on OSL regeneration in potassium chloride crystals, *Radiat. Meas.*, doi:10.1016/j.radmeas.2016.01.019, 2016 (in press)
- [8] Mandowski A., Semi-localized transitions model. General formulation and classical limits, *Radiat. Measur.* 43, (2008), 199-202
- [9] Mandowski A., The model of semi-localized transitions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, (2005), 17-21
- [10] Mandowski A., Topology-dependent thermoluminescence kinetics, *Radiat. Prot. Dosim.* 119, (2006), 23-28