

Właściwości spektralne i dozymetryczne polikrystalicznego chlorku sodu – naturalnego detektora promieniowania jonizującego

Streszczenie. Luminescencja długożyciowa jest często wykorzystywana do pomiaru dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego. Rolę detektora pełnią odpowiednio przygotowane kryształy dielektryczne. Takim materiałem może być również chlorek sodu (NaCl), który występuje powszechnie w formie soli kuchennej a także naturalnych minerałów (halit). Badania kryształów chemicznie czystego NaCl wykonano metodą optycznie stymulowanej luminescencji oraz spektralnie rozdzielczej termoluminescencji. Wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania NaCl w dozymetrii retrospektywnej oraz datowaniu luminescencyjnym.

Abstract. Long-lived luminescence is often used to measure the dose of absorbed ionizing radiation. The detectors are properly prepared dielectric crystals. This also applies to sodium chloride (NaCl). The material is commonly found in the form of table salt and natural minerals (halite). The article presents the results of radiation-induced luminescence studies in chemically pure sodium chloride crystals. The measurements were performed using optically stimulated luminescence and spectrally resolved thermoluminescence. The results confirm the possibility of using NaCl in retrospective dosimetry and luminescence dating. (**Spectral and dosimetric properties of polycrystalline sodium chloride - the natural detector of ionizing radiation**).

Słowa kluczowe: chlorek sodu (NaCl), optycznie stymulowana luminescencja (OSL), spektralnie rozdzielcza termoluminescencja (SR-TL), pułapki nośników ładunku, centra rekombinacji

Keywords: sodium chloride (NaCl), optically stimulated luminescence (OSL), spectrally resolved thermoluminescence (SR-TL), charge carrier traps, recombination centers.

Wstęp

Wiele krystalicznych izolatorów, wśród nich halogenki metali alkalicznych, znanych jest jako materiały, które wykazują silną luminescencję długożyciową. Luminescencją tą można obserwować w formie termoluminescencji (TL) lub optycznie stymulowanej luminescencji (OSL). Warunkiem obserwacji tych zjawisk jest uprzednie poddanie materiału działaniu promieniowania jonizującego np. promieniowania rentgenowskiego, gamma lub beta. Z tego powodu zjawiska TL i OSL używane są od wielu lat do określenia dawki pochłoniętej promieniowania [1-4].

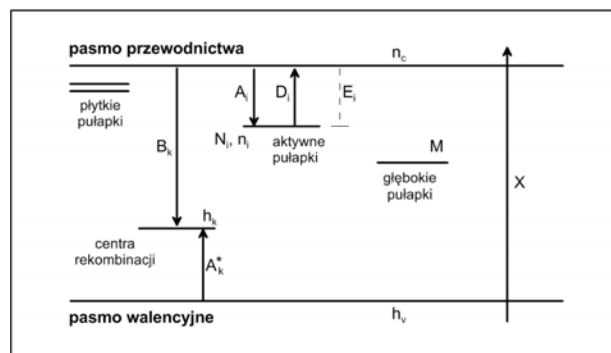
Dozymetria TL i OSL jest powszechnie stosowana wszędzie tam, gdzie może wystąpić narażenie ludzi i środowiska na promieniowanie jonizujące, a więc w medycynie, przemyśle, w zakładach zajmujących się sterylizacją produktów żywnościowych, badaniach naukowych i innych. Niewielkie natężenie promieniowania jonizującego pochodzi też ze źródeł naturalnych: śladowych ilości pierwiastków promieniotwórczych obecnych w glebie, wodzie i powietrzu oraz promieniowaniu, które dociera do Ziemi z kosmosu. Komponent „kosmiczny” jest szczególnie istotny dla ludzi odbywających częste podróże lotnicze, a zwłaszcza dla pilotów i załóg samolotów.

Powszechność i względna stałość tła radiacyjnego stwarza możliwość datowania niektórych obiektów archeologicznych przy użyciu metod TL i OSL. W ten sposób można wyznaczyć wiek np. naczyń ceramicznych czy cegieł. W podobny sposób wyznacza się też wiek osadów czwartorzędowych w geologii wykorzystując luminescencyjne właściwości kwarcu i skaleni potasowych. Bardzo dobre właściwości luminescencyjne posiada też halit – naturalny minerał, złożony głównie z chlorku sodu (NaCl) [5,6]. Zaletą tego minerału jest również powszechność. W każdym gospodarstwie domowym znajduje się sól kamienna (sól kuchenna), dzięki czemu może być wykorzystana w dozymetrii retrospektywnej i awaryjnej (wypadkowej). Z sytuacją taką możemy mieć do czynienia wtedy, gdy na jakimś obszarze dojdzie do niespodziewanego zdarzenia radiacyjnego. Brak profesjonalnego sprzętu do pomiaru promieniowania na miejscu i w czasie zdarzenia możemy zrekomensować

badaniem materiałów, które pełnią rolę naturalnych detektorów promieniowania jonizującego. Sól kuchenna bardzo dobrze się do tego nadaje. Właściwości radioluminescencyjne kryształów NaCl są wciąż badane. W dalszej części przedstawimy wyniki badań radiacyjnie indukowanej OSL w kryształach chemicznie czystego chlorku sodu. Badania TL wykonano metodą spektralnie rozdzielczą (SR-TL spectrally resolved thermoluminescence) wyznaczając pasma emisji luminescencyjnej kryształów NaCl [7].

Mechanizm TL i OSL

Charakterystyczną cechą detektorów luminescencyjnych TL i OSL jest ich pasywność – informacja o zaabsorbowanej dawce promieniowania jonizującego jest zapamiętywana i (zapisywana) w strukturze materiału bez konieczności stosowania jakiegokolwiek elektroniki lub/i zasilania. Uproszczony mechanizm przejść elektronowych zachodzących podczas zapisywania i odczytu zaabsorbowanej dawki pokazany jest na rysunku 1.



Rys.1. Schemat poziomów energetycznych pułapek aktywnych nośników ładunku i centrów rekombinacji w modelu zdelokalizowanym

Typowy detektor TL lub OSL jest krystalicznym dielektrykiem z szeroką przerwą energetyczną [8]. 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 (ekscytacji) oznaczony na rysunku 1 przez X, generuje przejścia pasmo-pasmo, a więc powstanie par dziura-elektron. Swobodne dziury i elektrony częściowo rekombinują ze sobą. Część z nich dostaje się też do pułapek (przejścia A_i oraz A^*_k). Poziomy pułapkowe są na tyle głębokie, że nośniki ładunku mogą tam przebywać bardzo długi czas, jeśli tylko próbka znajduje się w temperaturze otoczenia T_0 . Średni czas życia może sięgać nawet milionów lat. Uwolnienie nośnika może nastąpić jedynie podczas stymulacji termicznej (w procesie TL) lub optycznej (w procesie OSL). Na rysunku 1 pokazano przypadek, w którym nośnikami aktywnymi, uwalnianymi podczas stymulacji do pasma przewodnictwa, są elektrony. Uwolniony termicznie lub optycznie elektron (przejście D_i) może wrócić z powrotem do pułapki (przejście A_i – retrapping) lub zrekombinować z zapuławkowaną dziurą (przejście B_k). W tym przypadku pułapki dziur nazywamy centrami rekombinacji dla elektronów. W znacznej części przypadków energia uwolniona podczas rekombinacji jest emitowana w formie fotonów, które są obserwowane w eksperymencie.

Eksperyment

Pastyłki NaCl przygotowano z analitycznie czystego proszku (99.9% (Chempur) stosując ciśnienie około 20 MPa. Próbki były napromieniane za pomocą dwóch źródeł promieniowania beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ o aktywnościach 37 MBq oraz 2,9 GBq. Proces napromieniania przeprowadzany był w ciemności.

Pomiary OSL wykonano przy użyciu czytnika OSL „HELIOS-1” [9]. Czytnik składa się z wymiennych modułów do stymulacji w postaci pięciu diod LED z soczewkami optycznymi o maksymalnej mocy 5x5 W. Długość fali stymulacji odpowiada barwie zielonej (520-532 nm) z filtrami odcinającymi GG495 i OG515. Detekcja luminescencji dokonywana jest w zakresie UV (300–380 nm, filtry Schott UG11) za pomocą zintegrowanego modułu zliczania fotonów H7360 (Hamamatsu) z oknem kwarcowym oraz układu elektronicznego zliczającego impulsy i interfejsu komputera. Dodatkowy fotosensor stosowany jest w celu kontroli emisji diod LED.

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. Pastyłki w czasie pomiaru SR-TL znajdowały się w próżni.

Luminescencja była rejestrowana z wykorzystaniem spektrografu SP150 firmy Acton Research połączonego z 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.

Charakterystyki dawkowe OSL

Zależność całkowitego sygnału OSL zmierzono dla pastylek NaCl w zakresie 5 mGy–5000 Gy. W tym zakresie

zależność dawkowa nie ma jednolitego charakteru. Poszczególne odcinki dopasowano zależnością:

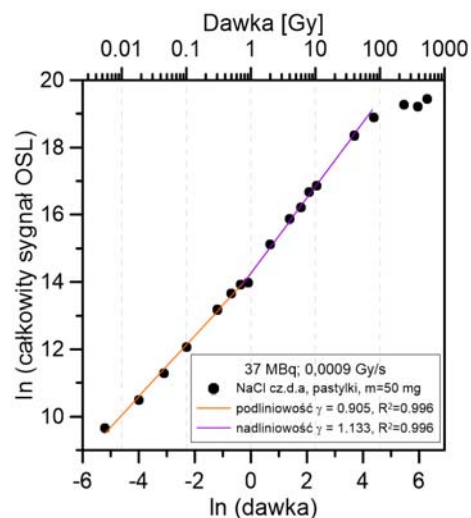
$$(1) \quad J_{OSL} = C_0 D^\gamma$$

gdzie D oznacza dawkę zaabsorbowanego promieniowania, C_0 jest wielkością stałą.

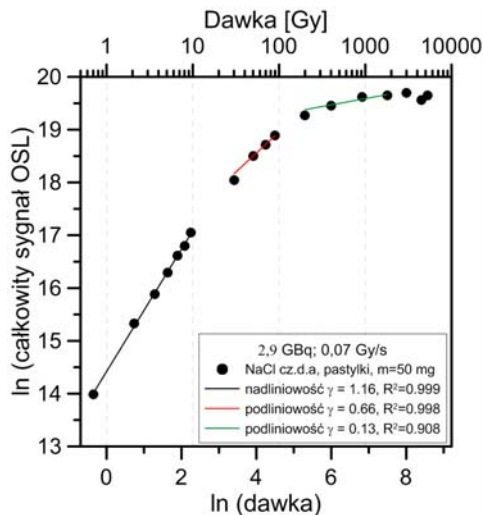
Zależność liniowa odpowiada współczynnikowi $\gamma=1$. Ze względu na zastosowania w dozymetrii jest to najbardziej pożądana zależność. Niemniej, w niektórych detektorach, najczęściej w początkowym obszarze charakterystyki obserwuje się zależność nadliniową ($\gamma>1$). Dla bardzo dużych dawek charakterystyka staje się podliniowa ($\gamma<1$), po czym przechodzi w zakres nasycenia.

Charakterystyki dawkowe dla pastylek NaCl przedstawiono na rysunku 2. Ze względu na szeroki zakres dawek wykorzystano dwa źródła promieniowania o różnej aktywności. Wyniki dla obu źródeł przedstawiono na rysunku 2.

A)



B)



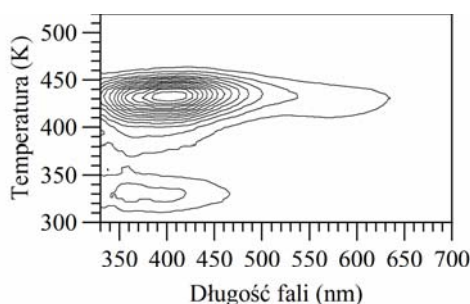
Rys.2. Charakterystyki dawkowe OSL dla pastylek NaCl o masie 50 mg wykonane przy użyciu dwu źródeł promieniowania beta o aktywnościach (A) 37 MBq i (B) 2,9 GBq

W zakresie małych dawek (5 mGy–30 Gy, rys. 2A) charakterystyka jest zbliżona do liniowej. Niewielką podliniowość ($\gamma=0,905$) zaobserwowano dla zakresu dawek 5 mGy–1 Gy. Nieco dalej charakterystyka staje się lekko nadliniowa ($\gamma=1,133$), po czym widać wyraźne załamanie. Sygnał OSL mierzony dla znacznie silniejszego źródła 2,9 GBq (rys. 2B) wykazywał charakterystykę nadliniową

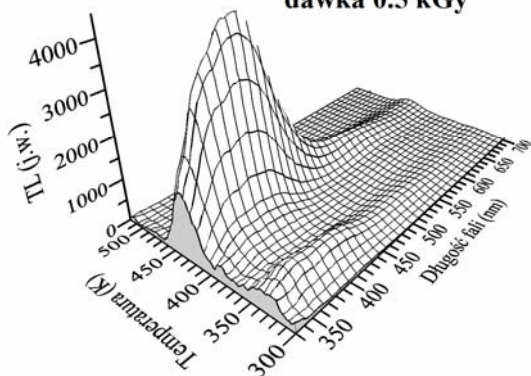
($\gamma=1,16$) w zakresie 0,7 Gy–10 Gy, po czym następuje wyraźne załamanie charakterystyki. Na wykresie udało się dopasować jeszcze dwa podliniowe odcinki w zakresie 20 Gy–90 Gy ($\gamma=0,66$) i w zakresie 20 Gy–2000 Gy ($\gamma=0,13$). Tym niemniej, już od 1000 Gy obserwujemy wejście w obszar saturacji. Różnice w obszarze pokrywanym przez obie charakterystyki są niewielkie. Mogą one występować nie tylko z powodu normalnych niepewności pomiarowych, lecz również z faktu różnego czasu przebywania próbek w napromieniaczach, co przy występowaniu choćby małego efektu zaniku sygnału (fading) może mieć znaczenie dla końcowych pomiarów. W literaturze rozważano też możliwość występowania zależności obsadzenia pułapek od absorbowanej mocy dawki promieniowania (dose rate effect [8]). Nie został on jednak jednoznacznie potwierdzony doświadczalnie.

Spektralnie rozdzielcza termoluminescencja (SR-TL)

Mechanizm powstawania luminescencji w procesach OSL i TL jest podobny.



SR-TL NaCl
dawka 0.5 kGy



Rys.3. Wykres spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SR-TL) pastylki NaCl ($m=148$ mg) napromienionej dawką 500 Gy przy użyciu źródła beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ o aktywności 2,9 GBq

W obu przypadkach rekombinacja promienista zachodzi po uwolnieniu aktywnych nośników z pułapek o bardzo długim czasie życia. Choć różny jest sposób stymulacji powodującej uwolnienie nośników, to możemy oczekiwać, że rekombinacja jest podobna i dotyczy podobnych, a często tych samych centrów. Dlatego można oczekiwać, że rozkład widmowy OSL jest bardzo podobny do TL. To ważne, gdyż pomiar spektralnie rozdzielczej termoluminescencji jest prostszy niż spektralnie rozdzielczej OSL ze względu na brak konieczności usuwania składowej stymulacyjnej z widma rejestrowanej emisji. Wyniki pomiarów SR-TL pokazano na rysunku 3.

Jak widać, emisja SR-TL tworzy szeroki pik rozciągający się od ultrafioletu (poniżej 330 nm) do podczerwieni (ok. 700 nm) z maksimum w okolicach 400 nm. W zakresie

temperaturowym, dającym informację o rozkładzie energetycznym poziomów pułapkowych, możemy wyodrębnić kilka pików, z których dwie grupy pojawiają się w zakresie 310-360 K oraz 380-460 K.

Podsumowanie

Kryształy chlorku sodu mogą być wykorzystane w dozymetrii awaryjnej promieniowania jonizującego ze względu na dobre właściwości radioluminescencyjne. Zastosowanie to jest oczywiste, gdyż kryształy NaCl występują powszechnie w otoczeniu człowieka – przede wszystkim w formie soli kuchennej i naturalnego minerału – halitu. Chlorek sodu jest też dobrze tolerowany przez organizmy żywe, stąd naturalny jest pomysł wykorzystania tego materiału także w dozymetrii medycznej.

Charakterystyka dawkowa kryształów i pastylek NaCl mierzona metodą OSL wykazuje zależność zbliżoną do liniowej w zakresie ok. 5 mGy–100 Gy. Obszar wzrostowy rozciąga się jeszcze do ok. 1000 Gy, po czym przechodzi w fazę saturacji. Efektywny zakres możliwy do wykorzystania w dozymetrii jest zatem bardzo duży.

Widmo emisyjne pastylek NaCl zmierzono metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji. Emisja SR-TL rozciąga się w szerokim zakresie UV-VIS-NIR, jednak najsilniejsza emisja przypada na zakres 300-500 nm z maksimum ok. 400 nm. Informacje te są istotne dla lepszej optymalizacji pomiarów OSL dla tego materiału. Przy obecnej konfiguracji czytnika OSL rejestrujemy emisję z zakresu ok. 300-380 nm. Potencjalnie istnieje więc możliwość poszerzenia zakresu rejestrowanej luminescencji i poprawienia dolnej granicy detekcji dla tego detektora. Wymaga to jednak zmiany układu filtrów optycznych i optymalizacji układu stymulacji optycznej czytnika.

Autorzy: dr hab. Ewa Mandowska, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza, Instytut Fizyki, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, E-mail: e.mandowska@ujd.edu.pl; dr Magdalena Biernacka, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza, Instytut Fizyki, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, E-mail: m.biernacka@ujd.edu.pl; dr hab. Arkadiusz Mandowski, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza, Instytut Fizyki, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, E-mail: a.mandowski@ujd.edu.pl.

LITERATURA

- [1] McKeever S. W. S., Moskovich M., Townsend P. D., *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*, Nuclear Technology Publishing, Ashford, Kent TN23 1YW, England (1995)
- [2] Bøtter-Jensen L., McKeever S. W. S., Wintle A. G., *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Elsevier, Amsterdam (2003)
- [3] Yukihiro E. G., McKeever S. W. S., *Optically stimulated luminescence fundamentals and applications*, Wiley (2011)
- [4] Bilski P., *Lithium fluoride: from LiF:Mg,Ti to LiF:Mg,Cu,P*, Radiat. Prot. Dosim. 100(1-4) (2002), 199–206
- [5] Bailey R. M., Adamiec G., Rhodes E.J., *OSL properties of NaCl relative to dating and dosimetry*, Radiat. Meas., 32(5) (2000), 717-723
- [6] Biernacka M., Majgier R., Maternicki K., Liang M., Mandowski A., *Peculiarities of optically stimulated luminescence in halite*, Radiat. Meas., 90 (2016), 247-251
- [7] Mandowska E., Bilski P., Ochab E., Świątek J., Mandowski A., *TL emission spectra from differently doped LiF:Mg detectors*, Radiat. Prot. Dosim. 100 (2002), 451–454
- [8] Chen R., McKeever S. W. S., *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, Singapore (1997)
- [9] Mandowski A., Mandowska E., Kokot L., Bilski P., Olko P., Marczevska B., *Mobilny system wykrywania zagrożenia radiacyjnych przy użyciu mikrodetektorów OSL*, Elektronika: konstrukcje technologie i zastosowania, 51 (2010), nr. 2, 136-138