

ТЕРМОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА ДОЗИМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТКАНИНО-ЕКВІВАЛЕНТНИХ ЛЮМІНОФОРІВ

М.В. Ігнатович

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Проведено комплексне термолюмінесцентне (ТЛ) дослідження зразків нелегованого та легovanого міддю монокристалічного тетраборату літію (ТБЛ) в умовах дії γ -випромінювання, теплових та швидких нейтронів. Порівняно дозиметричні характеристики синтезованих зразків з чутливістю широкоживаних промислових дозиметричних матеріалів TLD-100 (LiF:Mg, Ti) та TLD-700 ($^7\text{LiF:Mg, Ti}$) виробництва фірми Harshow (США).

Показано, що ТЛ чутливість до γ -випромінювання у ТБЛ:Си в 5 разів вища за ТЛ-чутливість широкоживаного промислового (Harshow USA) ТЛ дозиметра LiF:Mg,Ti. Висока чутливість нелегованого ТБЛ до теплових нейтронів робить використання пари ТБЛ - ТБЛ:Си перспективним для селективної дозиметрії в змішаних гамма-нейтронних полях.

Вступ

Проблема перетворення об'єкта «Укриття» в екологічно безпечну споруду, що передбачає вивантаження та захоронення значних мас високорадіоактивного палива, вимагає візуалізації та швидкого детектування високоенергетичних «жорстких» видів іонізуючого випромінювання (ІВ) з надзвичайно високими значеннями доз та потужностей доз ($10^5 - 10^6$ Гр/с). Отже, і після 25 років з часу аварії на ЧАЕС залишається актуальною розробка дозиметричних матеріалів, придатних до роботи в екстремальних умовах.

Впродовж багатьох років нами досліджувались радіолюмінесцентні властивості (при потужностях доз $10^5 - 10^6$ Гр/с) полікристалічних європейських кристалічних фосфорів галогенідного фосфатного та оксидного типів, які виявили:

1) високу конверсійну ефективність – здатність перетворювати поглинену енергію «жорстких» видів ІВ в інтенсивне світлове випромінювання в широкому діапазоні від фіолетового до червоного;

2) лінійну залежність інтенсивності радіолюмінесценції від потужності дози в інтервалі 3–45 МГр/с;

3) високу радіаційну та термічну стабільність – збереження випромінювальних характеристик при тривалій дії ІВ (до 10000 Гр) та високих температурах (до 500 °С).

Ці результати засвідчують перспективність використання даних матеріалів для дозиметрії «жорстких» видів ІВ в екстремальних умовах: при аварійних викидах та в місцях захоронення високоактивних та радіоактивних відходів [1].

Разом з цим радіаційний моніторинг «зони відчуження» та дозиметрія персоналу вимагають прецизійної дозиметрії в інтервалі значно нижчих значень доз ($10^{-3} - 10^{-1}$ Гр). При цьому важливим для матеріалів персональної та клінічної дозиметрії є умова їх тканино-еквівалентності. Цим вимогам ідеально відповідають легovanі тетраборати літію, для яких здатність до поглинання ІВ $Z_{\text{еф}}$ дорівнює 7,3 і є найбільш близькою до такої для м'язових тканин $Z_{\text{еф}}=7,42$ [2].

Тканино-еквівалентність ТБЛ-матеріалів зумовлює їх успішне використання в персональній та клінічній дозиметрії (зокрема, в радіотерапії), яке базується на методиці ТЛ. Серед легованих ТБЛ-матеріалів монокристалічних та полікристалічних найкращі показники виявили ТБЛ-монокристали, леговані міддю (ТБЛ: Cu) або одночасно міддю та сріблом (ТБЛ: Cu, Ag) [3–4]. Перевагами термолюмінофора ТБЛ:Cu є висока радіаційна стабільність, лінійність дозової залежності у широкому інтервалі (10^{-3} – 10^3 Гр), незначна енергетична залежність в діапазоні енергій (10 кеВ – 2 МеВ) [5].

Впродовж останніх років ми систематично вивчаємо фундаментальні спектральні характеристики монокристалічних та склоподібних ТБЛ-матеріалів, легованих Cu, Eu, Ag, Mn з використанням методик фотолюмінесценції, радіолюмінесценції, оптичного поглинання та ЕПР. Згідно одержаних даних, названі характеристики ТБЛ-матеріалів визначаються природою, зарядовим станом та локальною симетрією легуючої домішки та станом ТБЛ-матриці [6–8].

Слід однак підкреслити, що експлуатаційні характеристики ТБЛ-люмінофорів, отриманих різними авторами, часом суттєво відрізняються залежно від технології отримання зразків. Тому задачею даного дослідження є вивчення ТЛ-характеристик синтезованих нами монокристалічних зразків нелегованого та легованого ТБЛ:Cu порівняно зі зразками найбільш широко вживаних промислових термолюмінофорів.

Зразки та методики термостимульованої люмінесценції

Монокристали нелегованого ТБЛ та ТБЛ: Cu отримували за методикою Чохральського. Легування міддю проводили, додаючи певні кількості CuO, або Cu₂O у вихідну шихту для вирощування монокристалів. Вміст Cu в зразках визначався методом атомно-абсорбційної спектроскопії і був в межах $7 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^2$ % мас.

При дослідженні ТЛ-характеристик використовувались пластинки монокристалів розмірами $5 \times 5 \times 1$ мм (по 5 пластин кожної концентрації). Для порівняння в абсолютно аналогічних умовах вивчались таблетки розмірами $3 \times 3 \times 0,9$ мм полікристалічних промислових термолюмінофорів: TLD-100 (LiF:Mg, Ti); TLD-700 (⁷LiF:Mg, Ti); TLD-700H (⁷LiF:Mg, Cu, P) виробництва фірми Harshow (США) та D-3 (Al₂O₃: Mg, Y) виробництва Угорщини. Перед опроміненням та реєстрацією кривих термовисвічування всі зразки відпалювались протягом 4 год при температурі 300 °С. Гамма-фотонне опромінювання здійснювалось з використанням джерел ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co; нейтронне та змішане гамма-нейтронне опромінення зразків проведено на дослідному реакторі. Криві термовисвічування записані з використанням обладнання Harshow 3500 та Harshow 2000. Зчитування кривих ТЛ здійснювалось при програмованій швидкості нагріву зразків 5°С/с. Для перевірки відтворюваності результатів кожен дослід опромінення-зчитування повторювався 10 разів. Подані на рис. 1 та 4 дані є репрезентативними.

Тривимірні спектри термолюмінесценції (3В-ТЛ), що одночасно відтворюють залежність інтенсивності ТЛ як від температури, так і довжини хвиль, записані експериментально в відділі матеріалознавства Університету міста Мілан (Італія).

Термолюмінесцентні характеристики

На рис. 1 типові криві термовисвічування при опроміненні зразків дозою 1 Гр. Слід зазначити, що характер кривих зберігається і при інших дозових навантаженнях (20, 55, 117, 230, 455 мГр), отриманих за різний час опромінення в інтервалі 15 – 240 хв. Максимуми на кривих термовисвічування знаходяться в інтервалі 200 – 260 °С.

Дані рис. 1 та таблиці свідчать, що ТЛ-чутливість до гамма-опромінення у ТБЛ:Cu в 5 разів перевершує ТЛ-чутливість промислового зразка TLD-700. Важливо також, що ТЛ-чутливість ТБЛ:Cu в 50 разів вища за ТЛ-чутливість нелегованого ТБЛ.

Такий результат свідчить про визначальну роль легуючої домішки Cu для ТЛ-чутливості щодо гамма-фотонів.

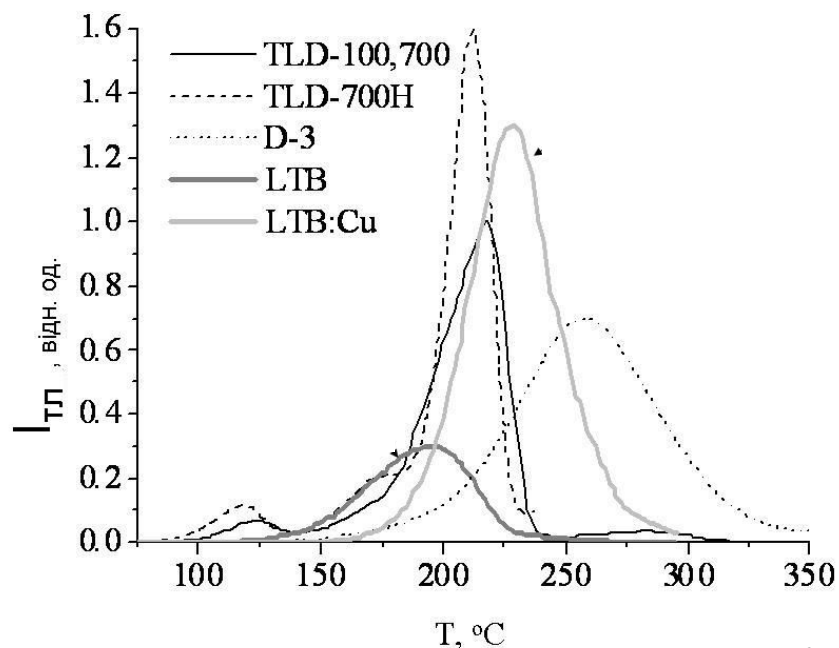


Рис. 1. Криві термовисвічування зразків, опромінених гамма-фотонами Co^{60} , доза 1Гр.

Таблиця 1. Чутливість термолюмінесценції зразків ТЛБ та ТЛБ: Cu у порівнянні з промисловим зразком TLD-700.

Зразки	Чутливість термолюмінесценції (відн.од) при опроміненні	
	гамма-фотони Co^{60}	термонеutronи, $10^{11}/cm^2$
LTB нелегований тетраборат	0,1	429±3
LTB:Cu тетраборат, легований Cu	5,0	84±6
TLD-700 LiF:Mg, Ti (Harshaw USA)	1,0	28±2

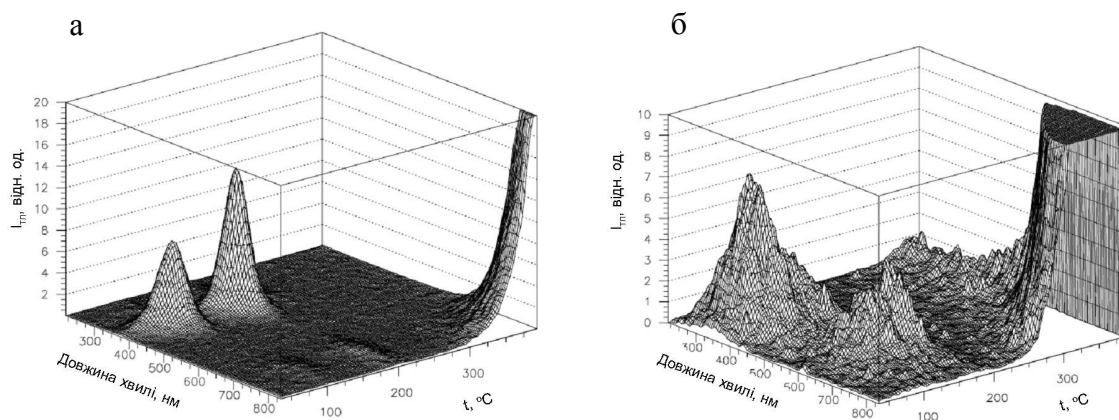


Рис. 2. – Тривимірні спектри термолюмінесценції зразків ТБЛ:Cu (а) та ТБЛ (б).

Наведені на рис. 2 (а,б) тривимірні спектри термолюмінесценції (3В–ТЛ) однозначно показали суттєво різний характер спектрів 3В–ТЛ для зразків нелегованого ТБЛ та ТБЛ:Cu. У випадку ТБЛ:Cu в ТЛ-спектрі спостерігаються два чітко розділені піки з максимумом в області 370 нм, що є характерним для емісії одновалентної міді. ТЛ-випромінювання нелегованого ТБЛ (рис. 2б) суттєво відмінне як за формою спектра, так і за інтенсивністю. Саме ця обставина може пояснювати надзвичайно низьку (в 50 разів меншу) чутливість нелегованого ТБЛ щодо гамма-випромінювання.

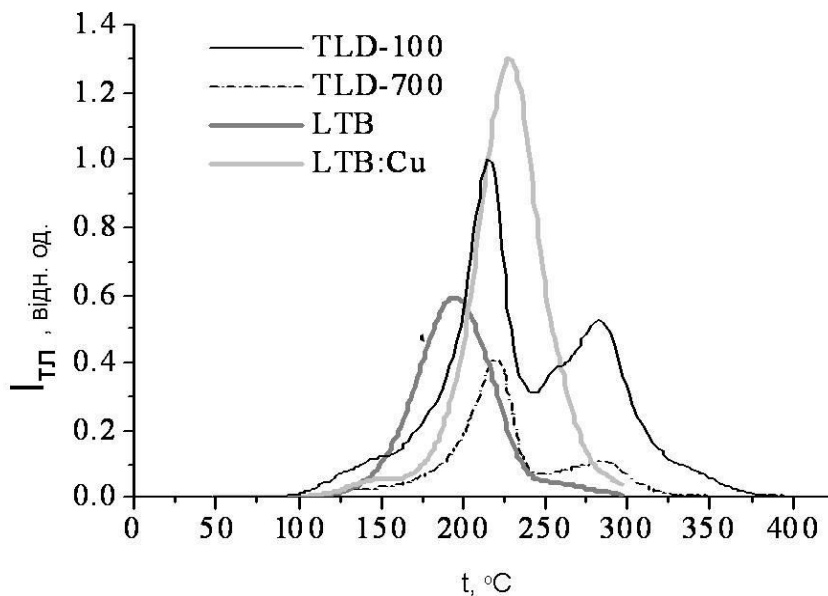


Рис. 3. Криві термовисвічування дозиметрів, опромінених у змішаному γ -термонейтронному полі (потік 10^{11} нейтрон/см²; доза 62 мГр).

На рис. 3 приведено криві термовисвічування досліджуваних зразків при опроміненні в змішаних гамма-нейтронних полях. В цьому випадку (див. табл.) ТЛ-чутливість ТБЛ:Cu теж виявляє кращі (в 2,5 рази) показники в порівнянні з промисловим зразком TLD-700. Однак найбільш важливим є виявлений факт високої ТЛ-чутливості нелегованого ТБЛ-монокристалла, яка в 5 разів перевершує ТЛ-чутливість ТБЛ: Cu.

Варто зазначити, що обидва монокристалічні зразки ТБЛ та ТБЛ:Cu виявили незмінність ТЛ чутливості при тривалій дії видимого та УФ опромінення. Вказана характеристика вигідно відрізняє їх від полікристалічних тетраборатних аналогів [3, 4].

Нещодавно в спільному дослідженні з лабораторією дозиметричних матеріалів Інституту Руд'єр Бошковича (м. Загреб Хорватія) зразки монокристалів нелегованого ТБЛ та ТБЛ:Cu були протестовані в умовах опромінення швидкими нейтронами (з енергією 14,5 МеВ) та в змішаному (n+ γ) полі.

Отримані дані представлено на рис. 4. Результати засвідчують лінійну залежність в інтервалі малих доз (1-50 мГр) для обох зразків - ТБЛ та ТБЛ:Cu.

Цікаво, що при опроміненні швидкими нейтронами енергією 14,5 МеВ та в змішаному (n+ γ) полі більшу (~1,55 разів) ТЛ чутливість показали зразки легovanого ТБЛ:Cu в порівнянні з нелегованим ТБЛ, на відміну від поведінки цих зразків у полі теплових нейтронів.

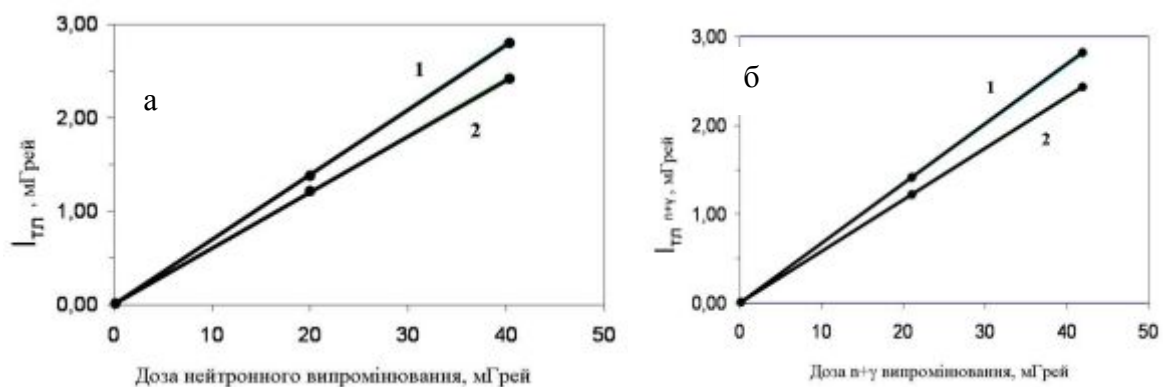


Рис. 5. Дозова залежність зразків ТБЛ:Cu (1) та ТБЛ (2): а) при опроміненні швидкими нейтронами 14,5 МеВ; б) в змішаному (n+γ) полі.

Подяка

Дане дослідження є частиною спільних проектів з Інститутом електронної фізики НАН України (м. Ужгород), Інститутом ізотопів АН Угорщини (м. Будапешт) та Інститутом Рудьєр Бошковича (Хорватія, м. Загреб). Автор висловлює подяку за плідну співпрацю д-ру Вадиму Головею, Маргарет Ошвай, Марії Раногаєц – Комор та Саветі Мілянчич.

Література

1. Ignatovych Magdalyna, Kelemen Andras. Europium-doped luminophors for radiation monitoring in the wide-dose ranges // Proc. Int. Conf. "25 years after Chernobyl Accident. Safety for Future" (April 20-22, 2011, Kyiv, Ukraine). – P.112–116.
2. McKeewer S.W.S, Moscovitch M., Townsend P.D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. – Ashford, England: Nuclear Technology Publishing, 1995. – 204 p.
3. Prokic M. Lithium Borate Solid TL Detectors // Radiat. Meas. – 2001. – V. 33. – P. 393–396.
4. Prokic M. Dosimetric characteristics of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag, P}$ solid TL detectors // Radiat. Prot. Dosim. – 2002. –V.100. – P. 265–268.
5. Takenaga M., Yamamoto O., Yamashita T. Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ phosphor // Nuclear Instruments and Methods. – 1980. – V. 175. – P. 77–78.
6. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Chuiko O. Luminescence characteristics of Cu- and Eu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Radiat. Meas. – 2004. – V.38. – P. 567–570.
7. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A. UV and electron radiation-induced luminescence of Cu- and Eu-doped lithium tetraborates // Radiat. Phys. Chem. – 2003. – V. 67. – P.587–591.
8. Ignatovych M., Holovey V., Vidóczy T. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study // Func. Mater. – 2005. – V. 12. – P. 313–316.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТКАНЕ-ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

М.В. Игнатович

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Приведены результаты сравнительной характеристики синтезированных монокристаллических образцов нелегированного и легированного медью тетрабората по отношению к промышленным образцам TLD-100 и TLD-700 фирмы Harshow (США). Показано, что при гамма-облучении образцы ТБЛ:Си примерно в 50 раз более чувствительны по сравнению с образцами нелегированного ТБЛ и в 5 раз – TLD-100 и TLD-700. В то же время ТЛ чувствительность нелегированного ТБЛ в поле термонейтроннов в 5 раз превосходит чувствительность ТБЛ:Си. Это позволяет использовать пару ТБЛ - ТБЛ:Си для селективной дозиметрии в смешанных гамма-нейтронных полях.

THERMOLUMINESCENT AND DOSIMETRIC CHARACTERISTICS OF TISSUE-EQUIVALENT LUMINOPHORS

M. Ignatovych

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

A comparative characterization of undoped lithium tetraborate (LTB) and Cu-doped (LTB:Cu) single crystals to commercially produced TLD-100 and TLD-700 dosimeters is reported. The result shows that LTB:Cu is approximately 50 times more sensitive to gamma-radiation than LTB and 5 times as compared to TLD-100 and TLD-700. At the same time LTB is 5 times more sensitive to thermal neutrons which suggests the application of paired LTB and LTB:Cu for mixed gamma-neutron field dosimetry.