

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK



**Opracowanie nowego materiału
luminescencyjnego na bazie LiMgPO_4 dla
potrzeb wysokoczułej dozymetrii
promieniowania jonizującego**

Dagmara Kulig

ROZPRAWA DOKTORSKA

wykonana pod kierunkiem **dr. hab. Barbary Marczewskiej**
w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii

Przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Jądrowej

Kraków, czerwiec 2020

Moim Rodzicom, Andrzejowi i Leosiowi

STRESZCZENIE

Pomimo postępu w technice odczytu materiałów luminescencyjnych wzbudzanych światłem oraz odkrywaniu nowych materiałów, jaki dokonał się po wdrożeniu techniki optycznie stymulowanej luminescencji (OSL) opartej na $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ i BeO do pomiarów w dozymetrii indywidualnej, wciąż nie ma konkurencyjnego względem tych substancji materiału, który mógłby je zastąpić.

Spośród licznych substancji, które posiadają właściwości luminescencyjne wymagane do zastosowania w OSL, duże nadzieje wiąże się z fosforanem magnezowo-litowym (LMP). Z jednej strony materiał ten charakteryzuje się relatywnie łatwą syntezą, z drugiej jednak niepożądaną jego cechą jest samoistna utrata sygnału luminescencyjnego po napromienieniu. Warunkiem wykorzystania tego materiału w dozymetrii promieniowania jest nadanie mu odpowiednich właściwości dozymetrycznych, które można osiągnąć poprzez zróżnicowane jakościowo i ilościowo domieszkowanie, zmianę parametrów fizykochemicznych procesu wytwarzania materiału, a także nadając mu odpowiednią formę fizyczną. W ramach prowadzonych badań, przedstawionych w niniejszej pracy, podjęto szereg działań mających na celu wytworzenia materiału o jak najwyższej czułości na promieniowanie, szerokim zakresie liniowej odpowiedzi na dawkę i jak najmniejszej utracie sygnału w czasie. W pierwszej części pracy, oprócz teoretycznego wprowadzenia, opisana została metoda wytwarzania domieszkowanych proszków LMP, z których następnie wytwarzano folie z polimerem lub kryształy. Druga część pracy została poświęcona результатам badań dotyczących wykorzystania metody termicznie oraz optycznie stymulowanej luminescencji w odniesieniu do materiałów przedstawionych w pierwszej części pracy. Pracę kończy rozdział zawierający podsumowanie i wnioski.

ABSTRACT

Despite advances in the read-out techniques of luminescence materials light-induced besides with discoveries of new materials that have been made following the implementation of the optical stimulated luminescence (OSL) based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ and BeO for measurements in personal dosimetry, there is still no competitive material to replace them effectively.

Of the numerous substances that have the luminescent properties required for use in OSL, magnesium lithium phosphate (LMP) is very much hoped for. On the one hand, this material is characterized by relatively easy synthesis, however, its undesirable feature is the spontaneous loss of luminescent signal after irradiation. The condition for the use of this material in radiation dosimetry is to give it appropriate dosimetric properties, which can be achieved through qualitatively and quantitatively doping, change of physicochemical parameters of the material manufacturing process, as well as giving it the appropriate physical form. The research presented in the doctoral thesis has undertaken a number of activities aimed at producing a material with the highest possible sensitivity to radiation, a wide range of linear response to the dose and the least signal loss over time. In the first part of the work, apart from the theoretical introduction, the method of manufacturing doped LMP powders was described, from which polymer films or crystals were subsequently made. The second part of the study was devoted to the results of research on the use of the thermally and optically stimulated luminescence methods in relation to the materials presented in the first part. The last chapter with a summary and conclusions concludes this work.

LISTA SKRÓTÓW UŻYTYCH W PRACY

ABS	Kopolimer akrylonitrylo–butadieno–styrenowy
CCD	Matryca CCD (<i>ang. Charge Coupled Device</i>)
CW–OSL	Optycznie stymulowana luminescencja w trybie ciągłym (<i>ang. Continuous Wave–Optically Stimulated Luminescence</i>)
ESR	Elektronowy rezonans spinowy (<i>ang. Electron Spin Resonance</i>)
ETFE	Etylen–tetrafluoroetylen–kopolimer
FOM	Parametr określający jakość wyników dekonwolucji (<i>ang. Figure of merit</i>)
IFJ PAN	Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
IRF	Indywidualny współczynnik czułości (<i>ang. Individual Response Factor</i>)
LM–OSL	Optycznie stymulowana luminescencja w trybie liniowym (<i>ang. Linearly Modulated Optically Stimulated Luminescence</i>)
LMP	Fosforan magnezowo–litowy, LiMgPO_4
MCP	Fluorek litu aktywowany Mg, Cu oraz P; LiF: Mg, Cu, P
MTS	Fluorek litu aktywowany Mg oraz Ti; LiF; Mg, Ti
MPD	Metoda mikrowyciągania (<i>ang. Micro–Pulling Down</i>)
NIST	Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii (<i>ang. National Institute of Standards and Technology</i>)
OSL	Optycznie stymulowana luminescencja (<i>ang. Optically Stimulated Luminescence</i>)
PET	Pozytonowa tomografia emisyjna (<i>ang. Positron Emission Tomography</i>)
PMT	Fotopowielacz (<i>ang. Photomultiplier Tube</i>)
POSL	Optycznie stymulowana luminescencja w trybie impulsowym (<i>ang. Pulsed Optically Stimulated Luminescence</i>)
RPL	Radiofotoluminescencja (<i>ang. Radiophotoluminescence</i>)
TL	Termoluminescencja (<i>ang. Thermally Stimulated Luminescence</i>)

SPIS TREŚCI

1	Wprowadzenie i cel pracy	9
2	Dozymetria promieniowania jonizującego	13
2.1	Podstawowe informacje, pojęcia i wielkości dozymetryczne zastosowane w pracy oraz ich jednostki.....	13
2.2	Obecny stan wiedzy na temat badanego materiału	23
3	Metody pomiarowe i aparatura stosowana w pracy.....	31
3.1	Metoda mikrowyciągania (MPD).....	31
3.2	Termoluminescencja (TL)	39
3.3	Optycznie stymulowana luminescencja.....	45
3.4	Aparatura.....	48
3.4.1	Czytnik TL/OSL (Risø TL/OSL model DA-20).....	48
3.4.2	Czytnik OSL Helios – 1	52
3.5	Źródła promieniotwórcze.....	53
3.6	Materiały wykorzystane w pracy	54
3.6.1	Luminofor LMP w postaci proszków.....	54
3.6.2	Folie LMP.....	57
3.6.3	Kryształy LMP	59
4	Przygotowanie materiałów LMP do pomiarów – dobór optymalnych warunków wybielania i wygrzewania	61
4.1	Wybielanie i wygrzewanie proszków oraz kryształów $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$	61
4.2	Wybielanie folii $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$	65
5	Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych dla fosforanu magnezowo-litowego w postaci proszków	69
5.1	Opis krzywych jarzenia TL luminoforu LMP w postaci proszku.....	71
5.2	Opis krzywych OSL luminoforów LMP w postaci proszku	80
5.3	Zanik sygnału OSL w czasie otrzymanych luminoforów LMP w postaci proszku	89
5.4	Właściwości dozymetryczne wybranych luminoforów LMP w postaci proszku .	91
5.5	Sygnał OSL po wygrzaniu TL oraz sygnał TL po stymulacji OSL.....	97
6	Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych dla folii LMP	101
6.1	Właściwości dozymetryczne folii LMP.....	101
6.2	Wpływ wstępnego wygrzewania oraz wybielania światłem podczerwonym na poziom sygnału OSL badanych folii LMP	105
7	Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych dla kryształów LMP....	109
7.1	Opis krzywych jarzenia TL wybranych kryształów LMP.....	109

7.2	Opis krzywych OSL dla wybranych kryształów LMP.....	114
7.3	Właściwości dozymetryczne niedomieszkowanych kryształów LMP.....	117
7.4	Właściwości dozymetryczne kryształów LMP z dwiema domieszkami (LiMgPO ₄ :Tb,B)	121
7.5	Właściwości dozymetryczne kryształów LMP z trzema domieszkami – LiMgPO ₄ :Tb,B,Er oraz LiMgPO ₄ :Tb,B,Eu.....	125
7.6	Wpływ wstępnego wygrzewania na właściwości dozymetryczne kryształów aktywowanych trzema domieszkami – LiMgPO ₄ :Tb,B,Me (gdzie Me= Eu, Er, Gd, Tm) .	130
7.7	Sygnal OSL po wygrzaniu TL oraz sygnal TL po stymulacji OSL.....	136
8	Podsumowanie i wnioski	143
	BIBLIOGRAFIA.....	147
	SPIS RYSUNKÓW I FOTOGRAFII	155
	SPIS TABEL	165
	DODATEK A Spis luminoforów LiMgPO₄ w postaci proszku wytworzonych i zbadanych w ramach pracy.....	167
	DODATEK B Parametry wzrostu kryształów LiMgPO₄ otrzymanych metodą MPD .	171

1 Wprowadzenie i cel pracy

Promieniowanie jest zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie. Szczególnym jego przypadkiem jest promieniowanie jonizujące, które wywołuje w obojętnej elektrycznie materii zmiany jej ładunku elektrycznego, czyli jonizację. Promieniowanie to dociera do nas z naturalnych źródeł, takich jak przestrzeń kosmiczna, skały, gleba, powietrze, ale także może być wytworzone sztucznie. Ten rodzaj promieniowania znajduje zastosowanie w nauce, technice, medycynie oraz przemyśle.

W medycynie na szeroką skalę wykorzystuje się promieniowanie jonizujące przede wszystkim w celach diagnostycznych, szczególnie do obrazowania struktur ciała człowieka. Jedną z najbardziej znanych technik obrazowania jest RTG (obrazowanie rentgenowskie). Promieniowanie rentgenowskie wykorzystywane jest również w innych specjalistycznych technikach obrazowania, m.in. w mammografii, tomografii komputerowej czy fluoroskopii. Medycyna posługuje się również innymi rodzajami promieniowania jonizującego, m.in. w scyntygrafii i pozytonowej tomografii emisyjnej – PET.

Promieniowanie jonizujące znalazło także swoje zastosowanie w technikach terapeutycznych. Strumień promieniowania gamma lub elektronów wykorzystuje się do napromieniania zmian nowotworowych w teleradioterapii. W brachyterapii zmianę nowotworową napromienia się poprzez umieszczenie źródła promieniowania w obrębie tej zmiany. Szczególnym przykładem rozwoju zastosowań promieniowania jonizującego w terapii jest powstałe w Krakowie, pierwsze w Polsce, centrum terapii nowotworów z wykorzystaniem wiązki protonów (Centrum Cyklotronowe Bronowice).

W przemyśle promieniowanie jonizujące wykorzystuje się w wielu urządzeniach i technikach, takich jak: mierniki izotopowe, urządzenia do profilowania odwiertów geologicznych oraz radiografy przemysłowe stosowane w badaniach nieniszczących, polegające na prześwietleniu badanego materiału i utrwaleniu jego obrazu. Stosowane jest przede wszystkim do badania spawów przy budowie rurociągów, w przemyśle stoczniowym, urządzeniach jonizacyjnych, wagach izotopowych czy miernikach poziomu w zbiornikach przemysłowych.

Istotną dziedziną, będącą w bezpośrednim związku z promieniowaniem, jest energetyka jądrowa i związany z nią przemysł. Obejmuje on wydobycie materiału promieniotwórczego (np. uranu naturalnego), jego konwersję i wzbogacanie, produkcję paliwa jądrowego, wykorzystanie energii jądrowej, przetwarzanie i składowanie odpadów jądrowych [Hrynkiewicz, 2001]. Warto zwrócić uwagę na to zagadnienie w związku z coraz bardziej realnymi planami wybudowania elektrowni jądrowej w Polsce.

We wszystkich wymienionych dziedzinach konieczne jest wdrożenie i przestrzeganie zasad ochrony radiologicznej, co pociąga za sobą ilościową ocenę narażenia radiacyjnego ludzi oraz monitorowanie dawek środowiskowych. W ochronie radiologicznej stosowane są dwojakiemu rodzaju detektory: aktywne i pasywne. Detektory pasywne to detektory nie wymagające zewnętrznego zasilania. Ich działanie oparte jest w przeważającej większości na zjawiskach luminescencyjnych, takich jak np.: termoluminescencja (TL) czy optycznie stymulowana luminescencja (OSL). Brak konieczności zewnętrznego zasilania umożliwia zarówno zmniejszenie rozmiarów detektorów, jak i znaczne wydłużenie czasu ich pracy. Za pomocą detektorów pasywnych można przechowywać informacje o zebranej dawce promieniowania przez odpowiednio długi czas.

W związku z coraz powszechniejszym zastosowaniem promieniowania jonizującego w wielu dziedzinach życia istnieje ogromne zapotrzebowanie na rozwój i doskonalenie nowych technik pomiaru dawek, jak również na opracowanie nowych typów detektorów i dawkomierzy.

Dlatego **celem niniejszej rozprawy** było opracowanie oraz zbadanie właściwości luminescencyjnych nowych materiałów otrzymanych na bazie fosforanu magnezowo-litowego (LMP) pod kątem wykorzystania ich w dozymetrii promieniowania jonizującego. Otrzymane materiały poddano analizie metodami termicznie oraz optycznie stymulowanej luminescencji (odpowiednio TL i OSL) w celu określenia ich właściwości luminescencyjnych. Przeprowadzone badania obejmowały pomiary:

- wielkości sygnału TL/OSL po napromienieniu określoną dawką,
- powtarzalności sygnału TL/OSL,
- stabilności sygnału TL/OSL w czasie,
- liniowej odpowiedzi w badanym zakresie dawek,
- wpływu wstępnego wygrzewania próbek na stabilność sygnału TL/OSL w czasie,
- wpływu światła i temperatury na mechanizmy TL i OSL.

W ramach pracy doktorskiej przebadano 30 proszków uzyskanych w wyniku reakcji syntezy na ciele stałym przy zastosowaniu różnych reagentów. Proszki te były niedomieszkowane lub domieszkowane dwoma (terbem, Tb i borem, B) lub trzema aktywatorami (Tb i B z dodatkiem innego metalu ziem rzadkich: tulu, Tm; gadolinu, Gd; europu, Eu; erbium, Er).

Na bazie wybranych proszków wytwarzano cienkie folie, łącząc aktywny proszek z kopolimerem ETFE, a następnie folie te badano pod względem ich właściwości dozymetrycznych oraz wydajności energetycznej.

Największą część pracy stanowiło badanie właściwości luminescencyjnych kryształów domieszkowanych dwoma lub trzema aktywatorami, które uzyskano na stanowisku do wytwarzania kryształów metodą mikrowyciągania. Łącznie przebadanych zostało 37 kryształów pod względem ich czułości na promieniowanie jonizujące, powtarzalności sygnału TL/OSL, liniowej odpowiedzi dawkowej oraz spadku sygnału TL/OSL w czasie po napromienieniu.

Badane kryształy LMP cechują się na ogół bardzo wysoką czułością na promieniowanie, a główną ich wadą jest stosunkowo duży samoistny spadek sygnału po napromienieniu. Dlatego też temu zagadnieniu, a zwłaszcza doborowi optymalnych warunków pomiarów, poświęcono w pracy stosunkowo dużo miejsca.

Wszystkie badane materiały (luminofor LMP w postaci proszków, folie oraz kryształy) wytworzone zostały w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN. Część eksperymentu polegająca na napromienieniu próbek we wzorcowych polach promieniowania w celu określenia charakterystyki energetycznej otrzymanych folii LMP zlecona została Instytutowi Medycyny Pracy w Łodzi.

Struktura pracy

Rozprawa doktorska składa się z części teoretycznej poprzedzonej zwięzłym wprowadzeniem wraz ze wskazaniem celu pracy. Po krótkim wstępie dotyczącym podstaw dozymetrii w pracy umieszczono opis wytwarzania kryształów metodą mikrowyciągania, zastosowanej aparatury pomiarowej oraz materiałów badanych w ramach pracy.

Zasadnicza część pracy przedstawiająca uzyskane wyniki podzielona jest na rozdziały poświęcone luminoforowi LMP w postaci proszków, folii oraz kryształów. Struktura każdego z rozdziałów dotyczących luminoforu LMP w postaci proszków i kryształów jest podobna: na początku prezentowane są krzywe jarzenia TL oraz krzywe zaniku OSL, a następnie właściwości dozymetryczne: powtarzalność sygnału, zanik sygnału w czasie i odpowiedź dawkowa, przy czym rozdział dotyczący kryształów podzielony został na podrozdziały dotyczące kryształów niedomieszkowanych, domieszkowanych dwoma aktywatorami oraz domieszkowanych trzema aktywatorami. Pracę doktorską kończy podsumowanie uzyskanych wyników wraz z dyskusją.

2 Dozymetria promieniowania jonizującego

2.1 Podstawowe informacje, pojęcia i wielkości dozymetryczne zastosowane w pracy oraz ich jednostki

Najprostszą definicją dozymetrii promieniowania może być stwierdzenie, że jest to dział fizyki jądrowej, który obejmuje metody pomiaru i obliczania dawek promieniowania oraz metody pomiaru aktywności promieniotwórczej preparatów, które mają wpływ na skutki jego oddziaływania z materią. Kluczowym zagadnieniem tej dziedziny jest więc odpowiedni dobór mierzonych wielkości i metod pomiarowych, tak, aby mogły one zostać wykorzystane w ochronie radiologicznej.

W pomiarach dozymetrycznych wykorzystywanych jest wiele urządzeń nazywanych ogólnie dozymetrami, które działają na różnych zasadach. Dzięki nim można rejestrować natężenie strumienia cząstek lub wielkość dawki pochłoniętej. Ze względu na sposób wykonania pomiaru i odczytu wskazań, detektory dzielimy na aktywne i pasywne. Z detektorami aktywnymi mamy do czynienia wówczas, gdy informacja odczytywana jest w czasie rzeczywistym. W przypadku detektorów pasywnych odzyskanie informacji jest możliwe dopiero po zakończeniu ekspozycji na promieniowanie. Niemniej jednak ich istotną zaletą jest niewielki rozmiar, co sprawia, że są praktyczniejsze w użytkowaniu [Hrynkiewicz, 2001].

Dozymetria promieniowania jonizującego obejmuje zagadnienia pomiarów i obliczeń dawek promieniowania, a także innych wielkości, które są związane z oddziaływaniem promieniowania jonizującego z materią.

Ogólnie, termin promieniowanie można zdefiniować jako strumień cząstek i fal wysyłanych i rozchodzących się w przestrzeni. Jak sama nazwa wskazuje, promieniowanie jonizujące to rodzaj promieniowania, które powoduje wybitcie elektronu lub elektrycznie nieobojętną cząsteczkę z materii, co prowadzi do jej jonizacji. Promieniowanie to może mieć rozmaite źródła, zarówno naturalne jak i sztuczne. Promieniowanie kosmiczne czy samorzutny rozpad pierwiastków promieniotwórczych jest naturalnym rodzajem promieniowania spotykanym powszechnie w przyrodzie. Z kolei sztucznymi źródłami promieniowania jonizującego są izotopy, które powstają w procesach rozpadów promieniotwórczych zainicjowanych przez człowieka [Jaracz, 2004; Ministerstwo Rozwoju (Gospodarki), 2015].

Ze względu na sposób oddziaływania z materią promieniowanie jonizujące dzieli się na dwie kategorie: promieniowanie bezpośrednio jonizujące (alfa (α) i beta (β)) oraz promieniowanie pośrednio jonizujące (fotony gamma (γ) i X oraz neutrony). Promieniowanie bezpośrednio jonizujące powoduje zmianę całkowitego ładunku ośrodka

materialnego głównie poprzez oddziaływanie kulombowskie, natomiast promieniowanie pośrednio jonizujące związane jest z oddziaływaniem fotonów z materią na drodze jednego z trzech zjawisk: fotoelektrycznego, Comptona oraz kreacji par. Promieniowanie wytwarzane przez neutrony generowane jest w wyniku utraty ich energii na drodze zderzeń z jądrami atomowymi [Attix, 1986].

Efektom końcowym w przypadku obu kategorii promieniowania jest przekazanie, częściowe lub całkowite, jego energii wywołujące jonizację ośrodka materialnego. Dodatkowym efektem tego oddziaływania może być również przeniesienie elektronów w atomach ośrodka absorbującego na wyższe poziomy energetyczne.

Cząstka *alfa* (α), będąca jądrem helu, składają się z dwóch protonów oraz dwóch neutronów, zatem równoważna jest dwuwartościowemu jonowi helu (${}^4_2\text{He}$). Masa cząstek alfa jest ponad siedem tysięcy razy większa od masy elektronu, dlatego zaliczamy je do ciężkich cząstek naładowanych. Ogólny schemat tzw. rozpadu alfa przedstawia się w następujący sposób:



gdzie:

A – liczba masowa,

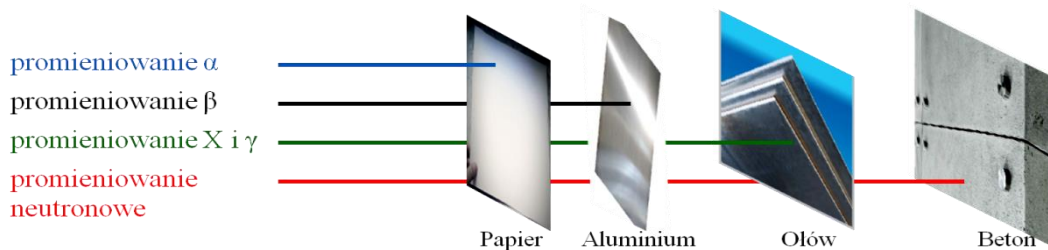
Z – liczba atomowa,

X – pierwiastek rozpadający się w wyniku rozpadu alfa,

Y – produkt rozpadu,

α – jądro helu (${}^4_2\text{He}$).

Promieniowanie alfa cechuje się słabą przenikliwością (rysunek 2.1). Już kilka centymetrów powietrza stanowi całkowitą osłonę przed tym rodzajem promieniowaniem, podobnie jak kartka papieru czy ludzki naskórek.



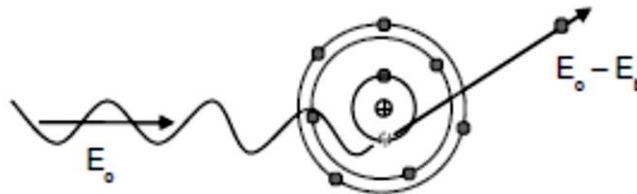
Rysunek 2.1 Rodzaje promieniowania i ich przenikliwość [rysunek własny].

Drugim rodzajem promieniowania bezpośrednio jonizującego jest promieniowanie *beta* (β), czyli strumień elektronów lub pozytonów. Powstaje ono w wyniku rozpadu jąder na drodze jednego z dwóch procesów: rozpadu β^- (strumień elektronów) i rozpadu β^+ (strumień pozytonów). W przemianie β^+ proton zamienia się w neutron, zaś w rozpadzie

β^- neutron zmienia się w proton. Przedstawione przemiany charakteryzują się zachowaniem liczby masowej (A) jądra, przy zmianie liczby atomowej (Z) o jeden. Promieniowanie beta jest nieco bardziej przenikliwe niż promieniowanie alfa, ale do jego zatrzymania wystarczy już blacha aluminiowa (rysunek 2.1).

Nośnikami oddziaływania pośrednio jonizującego są fotony gamma (γ) i X oraz neutrony. W porównaniu do promieniowania alfa i beta, promieniowanie gamma cechuje się największą przenikliwością (rysunek 2.1) [Strzałkowski, 1978]. Promieniowanie rentgenowskie wytwarzane jest w wyniku wyhamowywania elektronów na atomach o dużej liczbie atomowej ($Z > 20$), natomiast promieniowanie gamma wynika z przemian jądrowych albo zderzeń jąder lub cząstek subatomowych. Oddziaływanie promieniowania gamma z materią odbywa się na drodze trzech efektów – fotoelektrycznego, Comptona oraz kreacji par [Attix, 1986]. Prawdopodobieństwo zajścia danego efektu w materiale zależy między innymi od energii padającego promieniowania oraz liczby atomowej materiału.

Efekt fotoelektryczny to zjawisko polegające na przekazaniu energii fotonu elektronowi związanemu w atomie. W wyniku tego procesu elektron zostaje wybity z powłoki atomu w taki sposób, że całkowita energia fotonu jest przekazana elektronowi (częściowo na pokonanie energii wiązania, a częściowo w postaci energii kinetycznej), w wyniku czego foton zostaje całkowicie pochłonięty (rysunek 2.2).



Rysunek 2.2 Zjawisko fotoelektryczne, gdzie: E_0 – energia padającego fotonu, $E_0 - E_b$ – energia kinetyczna (E_k), E_b – energia wiązania [Mackiewicz, 2010].

Prawdopodobieństwo zajścia zjawiska fotoelektrycznego zależy od liczby atomowej absorbentu Z oraz od energii kwantu γ . Dla tego typu absorpcji powszechnie stosuje się empiryczny wzór:

$$\sigma_f = C \frac{Z^k}{E_\gamma^n} \quad (2.2)$$

gdzie:

σ_f – przekrój czynny określający prawdopodobieństwo zajścia procesu,

C – stała, niezależna od Z i E_γ ,

Z – liczba atomowa absorbentu,

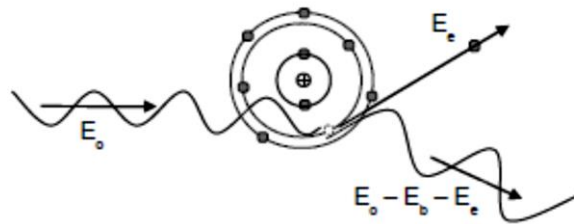
E_γ – energia fotonu [J],

$k = 4-5$, wykładnik zależny od energii fotonu,

$n = 1-3.5$.

Prawdopodobieństwo efektu fotoelektrycznego jest silnie zależne od absorbentu, bo aż z czwartą potęgą jego liczby atomowej Z . Dla energii niższych niż energie wiązania w kolejnych powłokach, krzywa przekroju czynnego na zjawisko fotoelektryczne w zależności od energii fotonu wykazuje nieciągłe skoki. Przykładem takich nieciągłych skoków może być krzywa przekroju czynnego dla ołowiu [Hrynkiewicz, 2001].

Efekt Comptona jest dominującym rodzajem oddziaływania fotonów z atomami ośrodka absorbującego dla określonych energii (25 keV – 25 MeV) promieniowania gamma [Hrynkiewicz, 2001; Nelson i Reilly, 1991; Lukirsky, 1928]. Polega na wybiciu elektronu z zewnętrznej powłoki atomu kosztem części energii padającego fotonu (rysunek 2.3).



Rysunek 2.3 Schemat rozpraszania Comptona, gdzie E_0 – energia fotonu padającego, E_e – energia odrzuconego elektronu, $E_0 - E_b - E_e$ – energia fotonu rozproszonego [Mackiewicz, 2010].

Padający foton nie zostaje całkowicie pochłonięty jak w przypadku efektu fotoelektrycznego, a jedynie zmienia swój kierunek oraz energię. Energie wiązania elektronów w zewnętrznych powłokach atomu są znacznie mniejsze niż energia fotonu padającego, stąd też można przyjąć, że rozpraszanie następuje na swobodnych elektronach, a energia fotonu rozproszonego jest mniejsza od energii fotonu padającego o wartość równą energii kinetycznej wybitego elektronu.

Zgodnie z zasadą zachowania energii i pędu, energia rozproszonego fotonu E' wyraża się wzorem [Shultis i Faw, 2000]:

$$E' = \frac{E}{1 + \left(\frac{E}{mc^2}\right)(1 - \cos \theta)} \quad (2.3)$$

gdzie:

m_e – masa spoczynkowa elektronu,

c – prędkość światła w próżni,

θ – kąt rozproszenia fotonu,

E – początkowa energia padającego fotonu.

Z powyższej zależności (2.3) wynika, że energia fotonu zmienia się wraz ze zmianą kąta rozproszenia (θ) fotonu. Kąt ten przyjmować może wartości od 0° do 180° , gdzie dla kąta 180° fotony rozpraszają się wstecznie [Hrynkiewicz, 2001]. Statystyczny efekt tego procesu będzie zależał od rozkładu prawdopodobieństwa rozpraszania fotonu w całym zakresie kątowym. Prawdopodobieństwo rozkładu kąтового rozproszonych kwantów gamma określa wzór Kleina– Nishiny [Hrynkiewicz, 2001]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left(\frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \left[1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta)[1 + \alpha(1 - \cos \theta)]} \right] \quad (2.4)$$

gdzie:

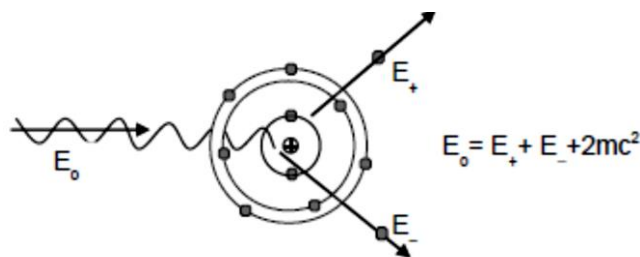
$$\alpha = h\nu/m_0c^2$$

$r_0 = 2,818 \cdot 10^{-15}$ m – klasyczny promień elektronu (promień Lorentza)

będący odpowiednią kombinacją stałych fizycznych [Rohrlich, 1981].

Ogólnie efekt Comptona prowadzi do dużych zmian energii, a także zmian kierunku fotonów rozpraszanych. Ze względu na jego duży udział w całkowitym prawdopodobieństwie oddziaływania promieniowania X i gamma z materią, można przyjąć, że efekt ten jest głównym źródłem oddziaływania promieniowania rozproszonego w przemysłowych badaniach radiograficznych.

Aby uzyskać pełny obraz zjawisk prowadzących do promieniowania rozproszonego trzeba wspomnieć także o zjawisku *kreacji par elektron – pozyton*. Polega ono na przemianie energii fotonu w parę cząstek elektron – pozyton [Shultis i Faw, 2000]. Zachodzi ono w dostatecznie silnym polu elektrycznym (na ogół w pobliżu jądra atomowego) o ile energia fotonu jest odpowiednio większa niż suma mas wytwarzanych cząstek (rysunek 2.4).



Rysunek 2.4 Schemat kreacji par elektron–pozyton w polu elektrycznym jądra atomowego, gdzie E_0 – energia fotonu padającego, E_+ – energia kinetyczna pozytonu, E_- – energia kinetyczna elektronu, mc^2 – energia spoczynkowa elektronu [Mackiewicz, 2010].

W wyniku tego procesu energia fotonu zostaje przekształcona na kreację dwóch cząstek, ulegających rozproszeniu w różnych kierunkach z określoną prędkością, tym większą, im większa energia początkowa fotonu wywołująca to zjawisko. Jeżeli energia padającego fotonu jest równa co najmniej sumie mas spoczynkowych wytworzonych cząstek, tj. $E_0 \geq 2m_e c^2 = 1.022 \text{ MeV}$, wówczas zostaje spełniony warunek konieczny do tego, aby zaszedł proces tworzenia par. Prawdopodobieństwo zajścia tego efektu wzrasta ze wzrostem energii fotonów, ale efekt ten staje się dominujący dopiero przy energiach rzędu kilku MeV. Jest on istotny w badaniach przy użyciu źródeł wysokoenergetycznych, np. betatronów lub akceleratorów liniowych.

Ostatnim omawianym rodzajem promieniowania jest promieniowanie *neutronowe* (rysunek 2.1). Jest to promieniowanie przenikliwe powstające podczas rozszczepienia jądra, rozpadu lub syntezy jądrowej. Emitowane są wówczas dwa rodzaje neutronów: neutrony prężkie (natychmiastowe) i neutrony opóźnione. Źródłem neutronów prężkich, emitowanych w czasie do 10 μs , może być reakcja rozszczepienia jąder pierwiastków ciężkich i reakcja syntezy deuteru z trytem lub tylko reakcja rozszczepienia. Rozszczepienie jądra atomowego prowadzi do jego niestabilności (silnego wzbudzenia), co w efekcie może prowadzić do emisji neutronu powolnego. Przeważająca część tego typu neutronów jest emitowana w ciągu pierwszych 10 s po reakcji rozszczepienia jądra. Całkowita energia tych neutronów stanowi od kilku do kilkunastu procent całkowitej energii neutronów natychmiastowych emitowanych w czasie reakcji rozszczepienia [Hrynkiewicz, 2001].

W celu określenia wpływu promieniowania jonizującego generowanego przez rozmaite rodzaje źródeł promieniotwórczych na materię, zostały wprowadzone konkretne parametry opisujące właściwości promieniowania i detektorów (tkanek) absorbujących to promieniowanie. Parametry te można określić jako *wielkości dozymetryczne*, będące miarami oddziaływania promieniowania na ludzi i środowisko. W dozymetrii promieniowania jonizującego można wyróżnić kilkadziesiąt wielkości dozymetrycznych charakteryzujących absorpcję energii promieniowania w materii. Wielkości te są zdefiniowane w wielu materiałach związanych z zagadnieniami dozymetrii promieniowania oraz samego promieniowania [Attix, 1986; Hrynkiewicz, 2001]. Ze względu na dużą liczbę tych pojęć, w tym podrozdziale omówiono jedynie wybrane stosowane w treści niniejszej rozprawy.

Do oceny wielkości promieniowania jonizującego stosuje się w różnych sytuacjach takie dawki jak: ekspozycyjną, pochłoniętą lub dawkę równoważną.

Dawka pochłonięta (D) jest jedną z podstawowych wielkości fizycznych mających zastosowanie w biologii radiacyjnej, radiologii oraz ochronie radiologicznej do wszystkich rodzajów promieniowania i dowolnej geometrii napromienienia. Dawka pochłonięta jest średnią energią, jaka zostaje zaabsorbowana przez materiał na jednostkę jego masy w wyniku ekspozycji na promieniowanie jonizujące:

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm} \quad (2.5)$$

gdzie:

$d\bar{E}$ – średnia energia dostarczona przez promieniowanie jonizujące [J],
 dm – masa materii zawarta w elemencie objętości, której ta energia została przekazana, [kg].

Jednostką dawki pochłoniętej w układzie SI jest $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ (grej). Dawka pochłonięta 1 Gy odpowiada sytuacji, kiedy promieniowanie jonizujące zdeponuje średnio w jednostce masy materiału 1 dżul energii.

Moc dawki pochłoniętej (\dot{D}) to stosunek dawki pochłoniętej do czasu w jakim była podana. Pojęcie to określa się odpowiednio w jednostkach dawki na jednostkę czasu, np. Gy/godz.

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (2.6)$$

gdzie:

\dot{D} – moc dawki pochłoniętej [Gy/godz],
 D – dawka pochłonięta [Gy].

Z kolei *dawką ekspozycyjną* (X) nazywamy zdolność jonizacji promieniowania jonizującego w powietrzu. Miarą dawki ekspozycyjnej jest sumaryczny ładunek jonów tego samego znaku wytworzonych przez promieniowanie w jednostce masy powietrza. Jednostką dawki ekspozycyjnej w układzie SI jest 1 C/kg (kulomb na kilogram) [Szepke, 1982].

$$X = \frac{Q}{m} \quad (2.7)$$

gdzie:

Q – ładunek jonów wytworzonych przez promieniowanie [C],
 m – masa napromienionego materiału [kg].

Przez *dawkę równoważną* ($H_{T,R}$) (ang. *equivalent dose* [ICRP 60, 1991]) rozumiemy dawkę pochłoniętą przez narząd lub tkankę (T) z uwzględnieniem skutków biologicznych

wywołanych przez różne rodzaje promieniowania (R). Jednostką dawki równoważnej jest 1 Sv (siwert). Jednostka ta ma taki sam wymiar, jak dawka pochłonięta, tj. grej (J/kg).

$$H_T = \sum_R w_R D_{T,R} \quad (2.8)$$

gdzie:

$D_{T,R}$ – średnia dawka (R) pochłonięta przez tkankę lub narząd (T)

w_R – bezwymiarowy współczynnik wagowy promieniowania R (zależny od rodzaju i energii promieniowania).

Wielkość charakteryzująca zależność pomiędzy organiczną strukturą człowieka a względnie prostą strukturą krystaliczną detektora TL/OSL to *efektywna liczba atomowa*, Z_{eff} . Efektywna liczba atomowa tkanki miękkiej wynosi $Z_{eff}=7.4$ i służy ona do określenia *tkankopodobności* materiału detektora i opisana jest równaniem [Furetta i Weng, 1998]:

$$Z_{eff} = \left(\sum_{i=1}^n p_i Z_i^x \right)^{1/x} \quad (2.9)$$

gdzie:

Z_{eff} – efektywna liczba atomowa zależna od względnego udziału poszczególnych pierwiastków,

p_i – zawartość i-tego pierwiastka o liczbie atomowej Z_i ,

Z_i – liczba atomowa pierwiastków wchodzących w skład materiału,

x – w obliczeniach zwykle przyjmuje wartość 3.6.

Im wartość Z_{eff} materiału jest bardziej zbliżona to wartości Z_{eff} tkanki miękkiej, tym wyższą tkankopodobność wykazuje materiał. Niemniej jednak w praktyce nie istnieje „idealny detektor” i zazwyczaj te o wysokiej tkankopodobności charakteryzują się niską czułością i na odwrót – bardzo czuły detektor posiada na ogół niską tkankopodobność.

Jeżeli stosuje się detektory TL lub OSL w celu oszacowania dawki promieniowania, to istotną ich cechą jest wysoka *czułość*. Definiuje się ją jako minimalną wartość energii padającego kwantu lub cząstki, która wystarcza do wytworzenia mierzalnego sygnału TL/OSL. Nie istnieją detektory TL/OSL, które wykazują jednakową czułość na każdy rodzaj promieniowania. Z uwagi na fakt, iż czułość detektorów jest zależna od szeregu czynników, tj. przekroju czynnego na oddziaływanie padających kwantów lub cząstek z materiałem czułym urządzenia, masy tego materiału, szumu oraz rodzaju obudowy, dany typ detektora jest przygotowywany pod kątem konkretnego rodzaju promieniowania w określonym zakresie energetycznym. Przekrój czynny oraz masa detektora określają prawdopodobieństwo, że energia (cała lub częściowa) zostanie zaabsorbowana

w detektorze, dając w rezultacie sygnał wyjściowy. Natomiast szum określa minimalną wartość energii wystarczającej do otrzymania sygnału większego od średniego poziomu szumu, czyli sygnału, który może być wykryty. Ostatni czynnik nakłada pewne ograniczenia, gdyż jedynie promieniowanie przechodzące przez obudowę detektora może być zarejestrowane. Przyjęło się określać względną czułość detektorów w odniesieniu do czułości detektorów najbardziej rozpowszechnionych w dozymetrii TL, tj. LiF:Mg,Ti oraz LiF:Mg,Cu,P, a także w dozymetrii OSL, tj. α -Al₂O₃:C.

W pomiarach dozymetrycznych stosuje się tzw. *odczyt zerowy*, czyli pomiar tła własnego. Jest to wartość sygnału nienapromienionego, odpowiednio przygotowanego do pomiarów detektora. Jego wartość wyrażona jest w jednostkach dawki, tj. w Gy. Zmierzona wartość tła własnego może różnić się dla różnych detektorów tego samego typu, a także zależy od parametrów stosowanej aparatury pomiarowej. Odczyt tła wykonuje się w celu ustalenia poziomu zerowego badanego materiału, lub równoważnie sygnał ten jest odejmowany od poziomu sygnału odczytanego po napromienieniu.

Istotnym aspektem procedury przygotowawczej detektorów do pomiarów jest ich *wygrzewanie* (anilacja) lub *wybielanie* (*ang. bleaching*). Zabiegi te mają na celu usunięcie dawki śladowej pozostałej po odczycie lub dawki pochodzącej z tła, jeżeli detektory nie były jeszcze używane. Wygrzewanie musi być zrealizowane w temperaturze na tyle wysokiej, aby opróżnić głębokie pułapki elektronowe w detektorze, a jednocześnie na tyle niskiej, żeby nie uszkodzić struktury detektora. Anilacja składa się z trzech etapów: podgrzewania, przetrzymywania detektora w danej temperaturze i chłodzenia. Podczas obu etapów należy przestrzegać wewnętrznie określonych, powtarzalnych procedur, aby nie modyfikować materiału zachowując powtarzalność odczytu, a stosowana procedura zależy od wykorzystywanego materiału.

Z kolei wybielanie to procedura usunięcia pozostałości dawki śladowej lub dawki pochodzącej z tła, która w warunkach laboratoryjnych polega na ekspozycji detektora na światło o określonej długości fali. W przypadku wybielania czas i długość fali świetlnej mają wpływ na skuteczność usunięcia dawki. Podobnie jak w przypadku anilacji, stosowana procedura wybielania zależy od wybielanego materiału.

Z punktu widzenia zastosowań detektorów TL lub OSL w dozymetrii promieniowania jonizującego istotnym i pożądanym jest, aby sygnał detektora był proporcjonalny do zaabsorbowanej dawki. Za sygnał dozymetryczny przyjmuje się zazwyczaj amplitudę pików głównego (TL) lub całkę pod krzywą TL/OSL. W pierwszym przybliżeniu dawkę (D) wyznacza się jako wartość dawki referencyjnej (D_{ref}) pomnożonej

przez stosunek wartości sygnału (I) otrzymanego z odczytu detektora i wartości sygnału (I_{ref}) detektora napromienionego dawką referencyjną:

$$D = \frac{I}{I_{ref}} D_{ref} \quad (2.10)$$

Wartość sygnału referencyjnego można również wyznaczyć za pomocą innych detektorów biorąc jednak pod uwagę różnice w ich czułościach. Do tego celu stosuje się tzw. *indywidualny współczynnik czułości, IRF (ang. Individual Response Factor)*. Współczynnik ten wyznaczany jest indywidualnie dla danego detektora z grupy poprzez napromienienie tej grupy detektorów jednakową dawką w identycznych warunkach. Indywidualny współczynnik czułości dla i -tego detektora jest definiowany wzorem:

$$IRF_i = \frac{I_i}{\bar{I}} \quad (2.11)$$

gdzie:

I_i – sygnał i -tego detektora,

\bar{I} – średni sygnał dla badanej grupy detektorów.

Istotną cechą detektorów TL i OSL jest ich *liniowa odpowiedź dawkowa*, jest to sytuacja, gdy zachowana jest proporcjonalność wyemitowanych kwantów światła do pochłoniętej dawki. Z reguły liniowość (liniowa odpowiedź detektora) obserwuje się w pewnym zakresie dawek, tj. od mikro Gy do kilku Gy i – jak pokazuje praktyka – jest to zakres, który w zupełności wystarcza do pomiarów dawek indywidualnych. Liniową odpowiedź detektora można określić przez tzw. *indeks liniowości $F(D)$* , gdzie odpowiedź detektora normalizowana jest do jego odpowiedzi dawkowej w obszarze odpowiedzi liniowej detektora. Indeks liniowości zdefiniowany jest jako [Horowitz, 1981]:

$$F(D) = \frac{\frac{I(D)}{D}}{\frac{I(D_0)}{D_0}} \quad (2.12)$$

gdzie:

$I(D)$ – intensywność sygnału np. OSL (całkowita liczba fotonów wyemitowanych na jednostkę objętości próbki),

D – dawka, dla której określana jest liniowość odpowiedzi detektora,

$I(D_0)$ – intensywność sygnału, np. OSL dla dawki D_0 ,

D_0 – dawka pochodząca z zakresu liniowości odpowiedzi detektora.

Przy tak przyjętej definicji $F(D)$ równe 1 oznacza liniową odpowiedź na dawkę, dla $F(D) > 1$ nadliniową, a $F(D) < 1$ podliniową.

Z kolei *najmniejsza mierzalna dawka* to parametr, który jest istotny przy ustaleniu zakresu liniowości danego materiału. Jest on zależny od poziomu tła promieniowania, efektywności wykrywania lub właściwości źródła promieniowania. Istnieją różne definicje najmniejszej mierzalnej dawki lub progu detekcji, które można spotkać w literaturze, jednak często spotykanym kryterium jest miara czysto statystyczna (tzw. reguła trzech sigm) podana przez Piesch i Burgkhardt (1984):

$$D_{LDL} = 3\sigma \quad (2.13)$$

gdzie:

σ – odchylenie standardowe tła nienapromienionego detektora.

Kolejnym z podstawowych parametrów stosowanych w praktyce w dozymetrii jest *zanik sygnału w czasie* (*ang. fading*) będący powszechnym, lecz niepożądanym zjawiskiem. Efekt ten na ogół wywoływany jest przez temperaturę lub światło w czasie między napromienieniem próbki a jej odczytem [Nikolovski i wsp., 2010].

W wielu materiałach (szczególnie tych wykazujących OSL) zanik sygnału spowodowany przez światło jest znaczny, stąd też napromienione próbki należy przechowywać w warunkach ograniczających wpływ światła i temperatury.

2.2 Obecny stan wiedzy na temat badanego materiału

W ciągu ostatnich kilku lat optycznie stymulowana luminescencja (OSL) stała się bardzo perspektywiczną metodą dozymetrii promieniowania jonizującego. Jedną z jej kluczowych zalet jest możliwość stosowania pasywnych detektorów. Ponadto czynnikiem stymulującym jest światło, które nie powoduje uszkodzeń badanego materiału. Stanowi to istotną przewagę nad metodą TL, w której wykorzystuje się energię termiczną jako czynnik stymulujący.

Bez wątplenia najbardziej rozpowszechnionym w ostatnich latach materiałem wykorzystywanym w dozymetrii OSL jest tlenek glinu domieszkowany węglem (α -Al₂O₃:C) ze względu na jego wysoką czułość na promieniowanie jonizujące (40 – 60 razy wyższą niż fluorku litu), liniową odpowiedź na dawkę (do 50 Gy) oraz możliwość ponownej analizy sygnału dozymetrów, z uwagi na niską stratę sygnału przy każdorazowym odczycie [Akselrod i wsp., 1998]. Innym materiałem wykorzystywanym w dozymetrii promieniowania jonizującego jest tlenek berylu (BeO). Materiał ten wykazuje liniową odpowiedź na dawkę w zakresie od μ Gy do 100 Gy. Cechuje go również znikomy zanik sygnału w czasie. Tlenek berylu jest materiałem o doskonałej odporności na czynniki pochodzące ze środowiska [Sommer i wsp., 2008].

Pomimo tego, iż na rynku można znaleźć powyższe materiały charakteryzujące się dobrymi właściwościami OSL, to w związku z rosnącym zainteresowaniem tą metodą w dozymetrii promieniowania jonizującego zwiększa się również zapotrzebowanie na poszukiwanie i opracowywanie nowych materiałów mogących konkurować z wyżej wymienionymi: tlenkiem glinu i tlenkiem berylu.

Z uwagi na to podjęto wiele wysiłków, aby opracować inne materiały OSL, takie jak np. KBr:Eu [Douguchi i wsp., 1999], który poddany ekspozycji na promieniowanie rentgenowskie wykazuje intensywny sygnał OSL, a także dobrą odpowiedź dawkową. Głównymi wadami tego materiału jest szybki zanik sygnału OSL w czasie oraz względnie wysoka efektywna liczba atomowa ($Z_{eff}=31.5$).

Innym materiałem wykazującym luminescencję zarówno przy stymulacji termicznej, jak i optycznej jest tlenek magnezu domieszkowany terbem ($MgO:Tb^{3+}$) [Bos i wsp., 2006]. Przy zastosowaniu metody termicznie stymulowanej luminescencji materiał ten wykazuje główny pik w temperaturze 315°C. Najwyższy sygnał OSL uzyskano dla stymulacji światłem zielonym (o długości fali 500–570 nm). Materiał ten wykazuje liniową odpowiedź na dawkę w zakresie do 10 Gy. Główną wadą tlenku magnezu ($MgO:Tb^{3+}$) jednak jest duży zanik sygnału w czasie. W przypadku pomiarów TL piki niskotemperaturowe zanikały o 28%, natomiast sygnał OSL zanikał o 43%, w ciągu 36 godzin od napromienienia. Przedstawiona różnica w zaniku sygnału w czasie pomiędzy TL i OSL prawdopodobnie jest spowodowana istnieniem pułapek, które odgrywają rolę w OSL, lecz nie biorą udziału w procesie TL.

Glinian magnezu domieszkowany terbem ($Al_2MgO_4:Tb^{3+}$) przebadany przy użyciu metody termicznie stymulowanej luminescencji wykazał piki w temperaturach: 120°C, 220°C i 340°C. Sygnał OSL zaobserwowano przy stymulacji światłem o długości fali 470 nm. Wyniki pomiarów fotoluminescencji tego materiału pokazały, że Tb^{3+} działa jak centrum luminescencji [Alagu Raja i wsp., 2009]. Materiał ten cechuje bardzo duży zanik sygnału w temperaturze pokojowej [Yoshimura and Yukihiro, 2006.a, b].

Wstępne badania OSL nad glinianem litu domieszkowanym terbem ($LiAlO_2:Tb$) lub cerem ($LiAlO_2:Ce$) wskazały na fakt, że czułość tych materiałów jest 200 razy niższa niż tlenku glinu domieszkowanego węglem ($Al_2O_3:C$, Landauer, Inc) przy stymulacji światłem niebieskim o długości fali 470 nm. Obydwa luminofory wykazują liniową odpowiedź na dawkę w zakresie dawek od 1 Gy do 3 kGy. Czyni je to potencjalnymi materiałami, które można zastosować w dozymetrii wysokich dawek [Dhabekar i wsp., 2008]. Największą wadą tych materiałów okazał się duży zanik sygnału w czasie, gdyż oszacowano go na 30–40% w ciągu 20 godzin od napromienienia [Mittani i wsp., 2008].

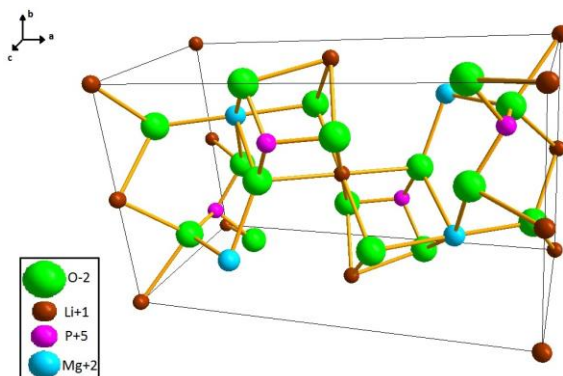
Obiecujące właściwości OSL zaobserwowano w trójskładnikowych fluorkach o strukturze ABF_3 . Spośród nich $NaMgF_3$ okazał się szczególnie atrakcyjny ze względu na efektywną liczbę atomową, która zbliżona jest do liczby atomowej tkanki. Zaobserwowano także niski próg detekcji (130 nGy) oraz szeroki zakres liniowej odpowiedzi dawkowej, tj. od 3 Gy do 100 Gy. Jednakże największą wadą tego materiału jest dosyć duży zanik sygnału w czasie, bo aż 40% w ciągu 24 godzin od napromienienia [Dotzler i wsp., 2007].

Podsumowując, wszystkie wyżej omówione materiały takie jak: $MgO:Tb^{3+}$ [Bos i wsp., 2006], $MgAl_2O_4:Tb^{3+}$ [Alagu Raja i wsp., 2009; Yoshimura and Yukihiro, 2006. a, b], $LiAlO_2:Tb/Ce$ [Dhabekar i wsp., 2008; Mittani i wsp., 2008], $NaMgF_3:Eu^{2+}$ [Dotzler i wsp., 2007] są interesujące pod kątem wykorzystania ich w dozymetrii OSL. Jednakże głównym problemem zaobserwowanym w przypadku każdego z tych materiałów jest zanik sygnału OSL w czasie.

Pomimo podjętych prób badań nad innymi materiałami, które mogłyby zostać wykorzystane jako detektory, wciąż istnieje niedobór materiałów OSL o właściwościach dostosowanych dla potrzeb dozymetrii. Postęp w opracowywaniu takich materiałów jest powolny, a większość badań skupia się jednak na charakteryzowaniu właściwości OSL już istniejących materiałów. W przypadku niektórych zastosowań, takich jak dozymetria retrospektywna, jest to jedyne możliwe podejście [Yukihiro i McKeever, 2011].

Zaistniała sytuacja w istocie zmusza do poszukiwania zupełnie nowych materiałów OSL wykazujących porównywalne bądź lepsze właściwości luminescencyjne do znanych już i używanych materiałów komercyjnych (α - $Al_2O_3:C$ i BeO).

Stosunkowo niedawno zauważono, że fosforan magnezowo-litowy ($LiMgPO_4$) jest materiałem, który mógłby zostać wykorzystany w dozymetrii OSL. Należy on do dużej grupy związków typu $ABPO_4$, gdzie A to pierwiastek jednowartościowy, natomiast B – dwuwartościowy. Fosforany mogą przyjmować różne formy w zależności od względnej wielkości jonów A i B. Zwykle A to może być Na^+ , K^+ , Rb^+ , natomiast B jest Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} . Dla jonów A o niewielkich rozmiarach, jak w przypadku Li^+ , powstały związek przyjmuje strukturę oliwinu, np. $LiMgPO_4$ [Hanic i wsp., 1982] (rysunek 2.5).



Rysunek 2.5 Struktura krystaliczna $LiMgPO_4$ otrzymana na podstawie dostępnej bazy danych Crystallography Open Database (COD 1530053) programem Diamond 4.1. Związek jest podobny do struktury oliwinu ($(Mg, Fe)_2SiO_4$).

Pierwsze wzmianki na temat fosforanu magnezowo-litowego jako materiału luminescencyjnego pojawiły się kilka lat temu, gdy grupa Dhabekar i wsp. (2011) przedstawiła $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ jako nowy czuły luminofor. Od tego momentu pojawiło się szereg prac opisujących właściwości TL/OSL fosforanu magnezowo-litowego domieszkowanego terbem, borem [Kumar i wsp., 2011; Menon i wsp., 2012; Singh i wsp., 2012; Kumar i wsp., 2013; Bajaj i wsp., 2016; Rawat i wsp., 2017; Menon i wsp., 2018]; terbem, samarem i borem [Gai i wsp., 2013]; europem, samarem i borem [Gai i wsp., 2015] oraz tujem i terbem [Guo i wsp., 2017].

Omawiany materiał wykazuje bardzo dużą czułość na promieniowanie jonizujące. W pracy Dhabekara i wsp. (2011) pokazano, że jego czułość jest o 1.3 razy wyższa niż czułość komercyjnie dostępnego i stosowanego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Z kolei czułość $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm,Tb}$ jest zbliżona do czułości tlenku glinu [Guo i wsp., 2017]. Wyniki badań przeprowadzonych dla $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,Sm,B}$ pokazały, że jest on 2 razy czulszy od LMP domieszkowanego jedynie terbem i borem [Gai i wsp., 2013]. Porównań dokonano przy stymulacji światłem o długości fali 470 nm i detekcji w zakresie UV (układ stosowany w czytniku Risø Model DA-15 lub DA-20). Według wyników badań Dhabekara i wsp. [2011] fosforan magnezowo-litowy posiada widmo emisji składające się z wielu linii w zakresie długości fal od 380 nm do 585 nm (380, 417, 440, 490, 545 i 585 nm). Stosowanie czytnika Risø Model DA-15 lub DA-20 do pomiarów przy konfiguracji: fotopowielacz bialkaliczny EMI 9235QB oraz filtr U340 (okno transmisji 200–400 nm) pozwala zaobserwować pierwszą z zarejestrowanych linii widma emisji otrzymanego dla tego materiału.

W pracy Dhabekara i wsp. (2011) pokazano, że najmniejsza mierzalna dawka dla $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ wynosiła 20 μGy . Dalsze badania dowiodły, że $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ posiada najmniejszą mierzalną dawkę poniżej 1 μGy . Próg wykrywalności tak małych dawek osiągnięto poprzez optymalizację parametrów odczytu CW-OSL. Dokonano tego przez zmianę intensywności świecenia diod LED oraz czasu stymulacji. W czasie odczytu krótszym niż 1 s przy stymulacji LED o intensywności 90% uzyskano najmniejszą mierzalną dawkę o wartości 0.49 μGy [Rawat i wsp., 2017]. W pracach [Dhabekar i wsp., 2011; Gai i wsp., 2013, 2015; Guo i wsp., 2017] obserwowano zależność odpowiedzi sygnału OSL od dawki. W pracy z 2011 pokazano, że $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ wykazuje liniową odpowiedź do 1 kGy, podobne rezultaty otrzymano również dla $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm,Tb}$ [Dhabekar i wsp., 2011; Guo i wsp., 2017]. Badania LMP domieszkowanego samarem (Sm) i borem (B) pokazały, że wykazuje liniową odpowiedź w zakresie dawek od 0.1 Gy do 216 Gy [Gai i wsp. 2013], natomiast pomiary przeprowadzone na fosforanie magnezowo-litowym domieszkowanym europem, samarem oraz borem pokazały, że materiał ten

prezentuje również szeroki zakres liniowej odpowiedzi na dawkę (0.1 – 540 Gy) [Gai i wsp., 2013].

Według wyników badań przeprowadzonych nad zanikiem sygnału w czasie, LMP domieszkowany Tb oraz B traci 16% sygnału OSL w ciągu 4 [Dhabekar i wsp., 2011] lub 8 dni [Guo i wsp., 2017]. Najnowsze badania z 2018 roku wskazują na fakt, że zanik sygnału w czasie wyznaczony dla tego luminoforu nie jest zagadnieniem pomijalnym. Wyniki pomiarów wykazały, że drugi pik TL (występujący w temperaturze około 160°C) jest odpowiedzialny za zanik sygnału OSL w czasie w tym materiale. Znikomy spadek sygnału OSL podczas przechowywania fosforanu magnezowo–litowego w temperaturze 4°C świadczy o tym, że zanikanie sygnału OSL w czasie ma charakter termiczny. Poprzez zmianę domieszek uzyskano materiał o nieco zmienionym charakterze krzywej jarzenia TL. W rezultacie tej zmiany zmniejszono intensywność drugiego pik TL, a co za tym idzie – zmniejszył się zanik sygnału OSL w czasie. Czułość tak zmodyfikowanego materiału wyniosła około 87% w stosunku do czułości pierwotnych próbek fosforanu magnezowo–litowego. Zanik sygnału OSL wyniósł 15% sygnału początkowego, natomiast w przypadku niezmodyfikowanego LMP zanik ten wynosił 30% [Menon i wsp., 2018].

Fosforan magnezowo–litowy został również zastosowany do pomiarów termoluminescencji. Otrzymany luminofor wykazał główny pik TL w temperaturze 250°C [Dhabekar i wsp., 2011]. W 2012 roku ukazał się artykuł dotyczący właściwości TL fosforanu magnezowo–litowego domieszkowanego jedynie terbem (LiMgPO₄:Tb) [Menon i wsp., 2012]. Krzywa jarzenia TL fosforanu magnezowo–litowego domieszkowanego Tb wykazała główny pik dozymetryczny w temperaturze 170°C. LiMgPO₄ w tej postaci jest 2.5 razy czulszy niż CaSO₄:Dy. Badania TL i fotoluminescencji pokazały, że jon Tb³⁺ działa jako centrum luminescencji w tym fosforze. Ponadto stosując metodę termoluminescencji pokazano, że materiał ten wykazuje liniową odpowiedź w zakresie dawek do 1 kGy. Natomiast zanik sygnału TL w czasie jest mniejszy niż 7% w ciągu jednego miesiąca od napromienienia, jeśli dozymetr jest chroniony przed bezpośrednim działaniem światła. Z kolei Gai i wsp. [2015] przedstawili, że fosforan magnezowo–litowy domieszkowany samarem, europem oraz borem posiada główny pik dozymetryczny w temperaturze 354°C. Innym interesującym materiałem jest fosforan magnezowo–litowy domieszkowany talem (Tm) oraz terbem (Tb). Badania nad tym materiałem wykazały, że materiał ten ma główny pik dozymetryczny w temperaturze 300°C [Guo i wsp., 2017].

Grupa naukowców z Indii [Kumar i wsp., 2011] w celu zrozumienia procesów zachodzących w materiale LMP, wykonała eksperymentalne pomiary OSL w trybie CW–OSL (*ang. Continuous Wave Optically Stimulated Luminescence*) i LM–OSL (*ang. Linear Modulation OSL*), natomiast analizę kinetyczną przeprowadziła stosując modele

teoretyczne. Rezultaty pomiarów w trybie CW-OSL pokazały, że krzywa zaniku luminoforu LMP nie może być opisywana przez pojedynczy rozkład eksponencjalny, a tym samym nie reprezentuje kinetyki pierwszego rzędu. Przy zastosowaniu wstępnego wygrzewania (125°C, 200°C, 300°C przez 10 s) charakter krzywej zaniku nie ulega zmianie. Podobnie w sytuacji, gdy zastosowano wybielanie próbki. Podjęto więc próbę dopasowania do otrzymanej krzywej sumy kilku eksponent, co okazało się skuteczne w przypadku zastosowania 5 składowych kinetyki pierwszego rzędu. Zastosowana liczba składowych jest dodatkowo uzasadniona przez pomiary TL. Trudności napotkano również przy próbie dopasowania krzywej kinetyki pierwszego rzędu do zmierzonej krzywej LM-OSL. Jednak niektóre jej parametry wskazywały, że może być to związane z tym, że jest ona sumą kilku krzywych. Dalsze pomiary LM-OSL pokazały, że położenie pików jest niezależne od pochłoniętej dawki promieniowania, co jest typowe dla krzywych opisanych kinetyką pierwszego rzędu [Bos, 2001]. Wyniki te pokazały, że krzywą zaniku fosforanu magnezowo-litowego można opisać jako sumę pięciu składowych kinetyki pierwszego rzędu.

Singh i wsp. [2012] przeprowadzili badania dotyczące korelacji pomiędzy TL i OSL dla fosforanu magnezowo-litowego domieszkowanego terbem i borem. W wyniku dekonwolucji krzywych otrzymanych w trybie CW-OSL oraz LM-OSL potwierdzono, że sygnał CW-OSL posiada pięć składowych. Wykazano również, że sygnał OSL pochodzi od pięciu pułapek o różnych przekrojach czynnych, które to odpowiedzialne są zarówno za TL, jak i OSL.

Ta sama grupa badawcza w 2013 roku zbadała detektory LMP w postaci folii na bazie luminoforu LMP w postaci proszku. Pomiary dotyczyły odpowiedzi detektorów LMP na cząstki beta o różnej energii. Względna odpowiedź detektorów LMP w odniesieniu do ^{137}Cs dla detektorów LMP o grubości 0.4 mm wyniosła odpowiednio: 8% dla źródła ^{147}Pm , 53.5% dla źródła ^{85}Kr i 100% dla źródła $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Poddając detektory ekspozycji na promieniowanie beta pochodzące z różnych źródeł wyznaczono również stosunek odpowiedzi detektora, którego nie umieszczono pod żadnym filtrem do odpowiedzi detektorów umieszczonych pod filtrami o różnej grubości. Stosunki te wykorzystywane były do oszacowania energii cząstek beta i zastosowania współczynnika korygującego podczas oceny dawki [Kumar i wsp., 2013].

Chińska grupa badawcza przeprowadziła badania nad opracowaniem materiałów do pomiarów OSL w czasie rzeczywistym wykonując pomiary na luminoforze $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,Sm,B}$. Strukturę i właściwości optyczne tego luminoforu scharakteryzowano wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej, spektrometru fluorescencyjnego oraz czytnika OSL. Badania przeprowadzone dla LMP domieszkowanego Tb, Sm oraz B

pokazały, że jest to materiał, który można wykorzystać do pomiaru dawek w czasie rzeczywistym [Gai i wsp., 2013].

Dwa lata później ukazał się artykuł tej samej grupy z Chin dotyczący pomiarów w czasie rzeczywistym, termoluminescencji, widma emisji OSL, odpowiedzi na dawkę, czasu stymulacji oraz powtarzalności sygnału OSL. Pomiary te przeprowadzono na fosforanie magnezowo-litowym domieszkowanym europem (Eu), samarem (Sm) oraz borem (B). Widma stymulacji wykazały, że maksimum absorpcji wystąpiło przy 395 nm, podczas gdy widmo emisji wykazało maksimum przy 616 nm [Gai i wsp., 2015].

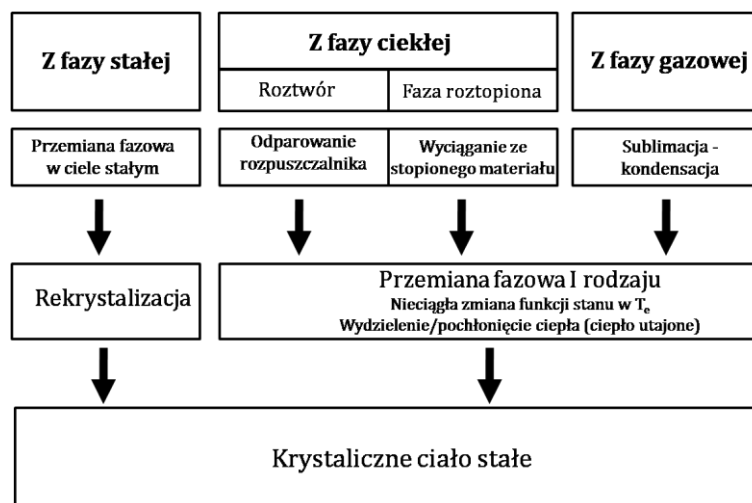
Dla $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu koncentracji boru na jego właściwości dozymetryczne. Otrzymane próbki z koncentracją boru na poziomie 0.002 mol i 0.005 mol wykazują wyższy sygnał OSL niż przebadany do tej pory $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (1 mol% Tb, 5 mol% B). Zauważono również, że obydwie materiały LMP wykazują liniowość w badanym zakresie dawek (50 – 450 mGy), a optymalną koncentrację boru ustalono na poziomie 0.005 mola. Wyniki pomiarów TL tego materiału pokazały, że posiada on główny pik dozymetryczny w temperaturze 110°C oraz drugi pik w temperaturze 165°C [Bajaj i wsp., 2016].

Dotychczasowe rezultaty badań nad właściwościami dozymetrycznymi LiMgPO_4 wskazują na szereg obiecujących i wyróżniających właściwości w zestawieniu z innymi materiałami. Tym samym opracowanie materiału na bazie fosforanu magnezowo-litowego oraz analiza właściwości tego materiału pod kątem możliwości wykorzystania go w dozymetrii promieniowania jonizującego stanowią cel niniejszej rozprawy.

3 Metody pomiarowe i aparatura stosowana w pracy

3.1 Metoda mikrowyciągania (MPD)

Różnorodne techniki wzrostu kryształów stosowane są zależnie od właściwości fizykochemicznych materiału, żądanych parametrów strukturalnych i użytkowych materiału, a także aspektów ekonomicznych procesu. Można je sklasyfikować zarówno pod względem stanu skupienia, w jakim znajduje się materiał wyjściowy przed krystalizacją, jak i rodzaju naczynia, w którym materiał wyjściowy umieszczony jest przed krystalizacją. Rozpatrując pierwszy punkt klasyfikacji, monokryształy można otrzymywać z fazy stałej (w wyniku przemiany fazowej w ciele stałym, na drodze np. rekrytalizacji), ciekłej (z roztworu lub fazy roztopionej) oraz gazowej (przez sublimację, np. metodą gazowego transportu chemicznego). Klasyfikację pod względem stanu skupienia materiału wyjściowego przedstawiono na rysunku 3.1.



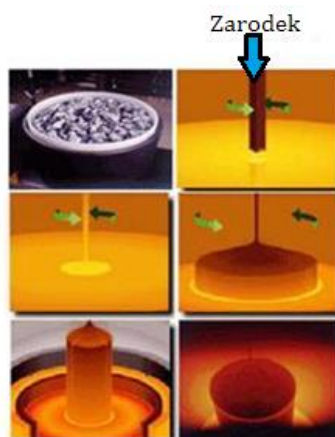
Rysunek 3.1 Klasyfikacja metod wzrostu monokryształów [na podstawie Słupiński, 2013].

Rozpatrując drugi punkt powyższej klasyfikacji, metody otrzymywania monokryształów można także podzielić na beztyglowe i tyglowe.

Pierwsza z nich dotyczy metod otrzymywania monokryształów, w których nie ma konieczności stosowania tygla. Jest to szczególnie ważne w przypadku materiałów silnie reaktywnych chemicznie, ze względu na możliwość reakcji roztopionego materiału z materiałem tygla. Zastosowanie tygla wprowadza ponadto dodatkowe ograniczenia, co do możliwości wyboru materiału wyjściowego, gdyż jego temperatura topnienia nie może być wyższa od temperatury topnienia tygla (w przypadku krystalizacji z fazy roztopionej). Jako przykłady metod beztyglowych można podać metodę Verneuil [Verneuil, 1902], metodę Skull [Chudoba i Stackelberg, 1937] oraz metodę wędrującej strefy (*ang. Floating Zone*).

Druga grupa to tzw. metody tyglowe. W tych metodach materiał wsadowy umieszcza się w specjalnie zaprojektowanych tyglach, które następnie grzeje się oporowo bądź indukcyjnie do osiągnięcia co najmniej temperatury topnienia materiału wsadowego. Wśród metod tyglowych wymienić należy przede wszystkim: metodę Czochralskiego [Czochralski, 1918], Kyropoulosa [Kyropoulos, 1926] oraz Bridgmana [Bridgman, 1925].

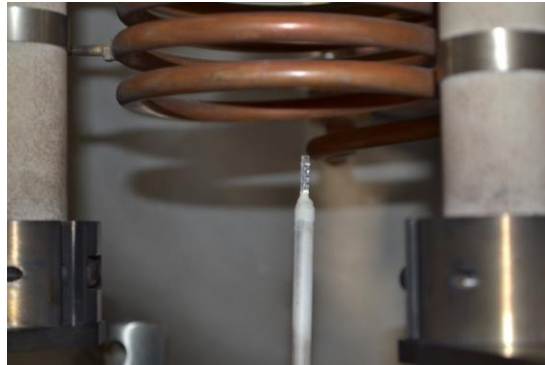
Omówienie wszystkich typów i metod krystalizacji nie jest kluczowe z punktu widzenia niniejszej pracy, dlatego w tym rozdziale szerzej omówione zostaną jedynie wybrane metody krystalizacji, ze szczególnym uwzględnieniem metod otrzymywania monokryształów z fazy roztopionej. Dla ścisłości należy zaznaczyć, że przez fazę roztopioną rozumie się ciecz, o takim samym składzie chemicznym, co materiał wyjściowy, natomiast przez krystalizację z fazy roztopionej, realizację przemiany fazowej ciecz–ciało stałe bez zmiany składu chemicznego [Słupiński, 2013]. Powyższa definicja zawiera w sobie warunek konieczny dla wzrostu z fazy roztopionej, który stwierdza, że w ten sposób można krystalizować tylko te materiały, które topią się kongruentnie. W przypadku materiałów, które ulegają dekompozycji poniżej temperatury topnienia lub silnie odparowują z układu, należy stosować inne metody krystalizacji. Niedobór składnika, który najsilniej odparowuje z układu, można kompensować modyfikując odpowiednio skład materiału wyjściowego (nadmiarowa ilość składnika lotnego w stosunku do jego ilości stechiometrycznej). Przykłady takiego podejścia dostępne są w literaturze [Pejchal i wsp., 2012].



Rysunek 3.2 Wzrost kryształu metodą Czochralskiego [na podstawie <http://melt.snu.ac.kr/research/singlecrystals.php>].

Wśród metod otrzymywania monokryształów z fazy roztopionej najbardziej znaną w świecie jest metoda Czochralskiego. Z punktu widzenia wyżej przedstawionej klasyfikacji jest to przykład metody tyglowej, w której kryształ wyciągany jest z przetopionego materiału w górę z jednoczesnym obrotem (rysunek 3.2). Wzrost odbywa się na odpowiednio zorientowanym zarodku krystalizacji, wykonanym najczęściej z tego

samego materiału, co materiał wsadowy (rysunek 3.3), wprowadzanym od góry do tygla z przetopionym materiałem.



Rysunek 3.3 Zarodek Al_2O_3 [zdjęcie własne].

Zarodek krystalizacji pełni funkcję „matrycy”, nadając taką samą orientację krystalograficzną rosnącemu kryształowi. Metoda Czochralskiego dedykowana jest do otrzymywania kryształów objętościowych, stąd też pojedynczy proces wzrostu wymaga zwykle znaczącej ilości materiału wsadowego (kilkadziesiąt, a czasem nawet kilkaset gramów). Ma to bardzo istotne znaczenie z punktu widzenia kosztów produkcji, zwłaszcza w przypadku bardziej egzotycznych materiałów, gdzie koszt syntezy 1 g materiału wsadowego przekracza nierzadko kilkaset złotych. Ponadto, ze względu na znaczną objętość materiału, która krystalizuje w obszarze gradientu temperatury nad tygłem, a co za tym idzie na możliwość powstawania silnych naprężeń termicznych w objętości rosnącego kryształu, w metodzie Czochralskiego stosowane są zazwyczaj bardzo małe prędkości wzrostu, rzędu mm/h. To sprawia, że czas potrzebny na otrzymanie kryształu objętościowego metodą Czochralskiego liczony jest najczęściej w dniach (typowo jeden kryształ na tydzień). Istnieją jednak alternatywne metody, które pozwalają na otrzymywanie porównywalnych jakościowo kryształów w znacznie krótszym czasie. Jedną z nich jest metoda mikrowyciągania (*ang. Micro-Pulling Down, MPD*).

Metoda mikrowyciągania jest stosunkowo młodą metodą otrzymywania kryształów, zaproponowaną na początku lat 90. XX w. w Fukuda Laboratory, na Uniwersytecie Tohoku w Sendai, Japonia [Fukuda i wsp., 2004]. W Polsce rozwijają ją jedynie dwa ośrodki naukowo-badawcze, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie oraz Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Podobnie jak metoda Czochralskiego, metoda MPD jest metodą tyglową, a wzrost kryształu odbywa się na odpowiednio zorientowanym zarodku krystalizacji. Podstawowym czynnikiem, który różnicuje obie metody wzrostu jest kierunek wyciągania kryształu. W metodzie MPD kryształ wyciągany jest w dół, przez mikrokanał w dnie tygla (rysunek 3.6). W porównaniu do metody Czochralskiego, metoda MPD nie wymaga znacznych ilości

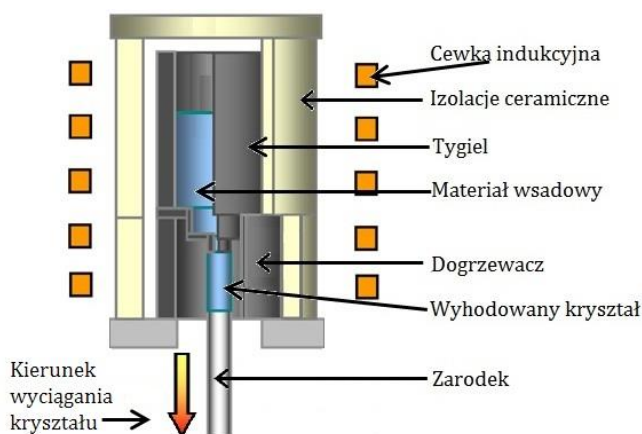
materiału wsadowego. Mniej niż 1 g materiału wystarcza do wytworzenia makroskopowego kryształu. Ponadto, metoda jest znacznie prostsza technologicznie, ponieważ rosnący kryształ nie musi być obracany. Co więcej, ze względu na niedużą objętość materiału (a w konsekwencji również kryształu), kryształy można otrzymywać z prędkościami rzędu mm/min. Ponieważ kryształ wyciągany jest w dół, nie ma problemów z materiałami, które wykazują wysoką prężność pary. Dodatkowym atutem jest możliwość wzrostu kryształów o zadanym kształcie (tzw. *shaped crystals*) [Fukuda i Chani, 2007], nadawanym przez kształt dna tygla (tzw. *shaper*). Jest to niezwykle ważną zaletą tej metody, gdyż stosunkowo duża objętość kryształu otrzymanego np. metodą Czochralskiego jest tracona w procesie dalszej obróbki mechanicznej, która zwykle nie jest wymagana w przypadku kryształów otrzymanych metodą MPD. Omówione powyżej zalety powodują, że metoda mikrowyciągania doskonale sprawdza się w badaniach materiałowych i inżynierii monokryształów. Ze względu na stosunkowo wysokie prędkości wzrostu oraz niewielką ilość potrzebnego materiału wsadowego, metoda MPD doskonale nadaje się do szybkiej i taniej produkcji monokryształów na potrzeby badań laboratoryjnych. Można zatem w relatywnie krótkim czasie badać wpływ modyfikacji składu chemicznego materiału oraz parametrów i warunków procesu krystalizacji na właściwości otrzymywanych kryształów [Yoon i wsp., 1994 a].

Efektywne stopienie materiałów wsadowych jest możliwe dzięki stosowaniu grzania indukcyjnego. Polega ono na wzbudzeniu silnych prądów wirowych (wywołujących efekt cieplny) w ogrzewanym ośrodku (tutaj w tyglu) wskutek istnienia odpowiednio silnego, zmiennego pola magnetycznego generowanego wewnątrz pieca. Grzanie to posiada istotną zaletę, mianowicie energia potrzebna do wzrostu temperatury wewnątrz tygla jest przenoszona w sposób bezkontaktowy (za pomocą pola magnetycznego), a proces grzania może być dokładnie sterowany [Rudnev i wsp., 2017].

Pierwszą nowoczesną konstrukcję pieca do MPD ogrzewanego indukcyjnie stworzono na Uniwersytecie Tohoku w Japonii dla wzrostu kryształów cienkowarstwowych – LiNbO_3 [Yoon i wsp., 1994 b]. Z kolei prototyp aparatury wyposażony w indukcyjne źródło grzania do otrzymania mieszanych kryształów $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ został przedstawiony przez Koh i Fukuda [1996]. W roku 1999 grupa Yoshikawa i wsp. [1999] opisała wzrost kryształów $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ przy użyciu aparatury do MPD wyposażonej w tygiel irydowy (Ir) umieszczony na dogrzewaczu również wykonanym z irydu. Dogrzewacz ten posiadał dwa okna, które umożliwiły obserwację procesu w czasie rzeczywistym za pomocą kamery CCD. Istotny wkład w rozwój aparatury dedykowanej dla tej metody miała grupa Yoshikawa i wsp. [2007], która przedstawiła piec przeznaczony do otrzymania kryształów fluorkowych, wyposażony w ciasną komorę

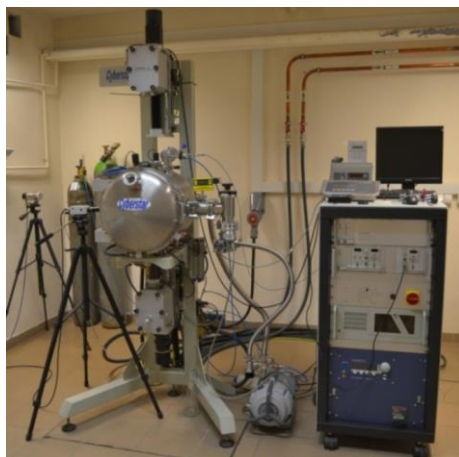
próżniową pozwalającą na opróżnienie układu przed procesem do ciśnienia rzędu 10^{-8} bar. Dodatkowo posiadał okienko wykonane z CaF_2 do bezpośredniej obserwacji, a do procesu zastosowano grafitowy tygiel i dogrzewacz otoczony przez ogniotrwały węgiel, zastosowany jako osłona termiczna. W 2010 roku przedstawiono aparaturę do wytwarzania higroskopijnych kryształów halogenków poprzez dodanie usuwalnej komory do układu wzrostu. Komora ta pozwala na jej transport do kontrolowanej atmosfery komory rękawicowej, gdzie przeprowadzane były ustawienia eksperymentalne i przygotowanie materiałów wyjściowych [Yokota i wsp., 2010].

Pomimo tego, iż powstało wiele modeli pieców do tej metody, to ogólny układ oraz zasady procesu nie zmieniły się znacząco. Większość urządzeń do MPD działa na zasadzie zilustrowanej na rysunku 3.4.



Rysunek 3.4 Ogólny schemat systemu MPD [Yoshikawa i wsp., 2007].

Od 2011 roku w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie działa stanowisko do wytwarzania kryształów metodą MPD oraz metodą Czochralskiego (od 2014 r.). Wyposażone jest ono w piec indukcyjny (wyprodukowany przez Cyberstar) oraz generator o mocy 20 kW (rysunek 3.5).



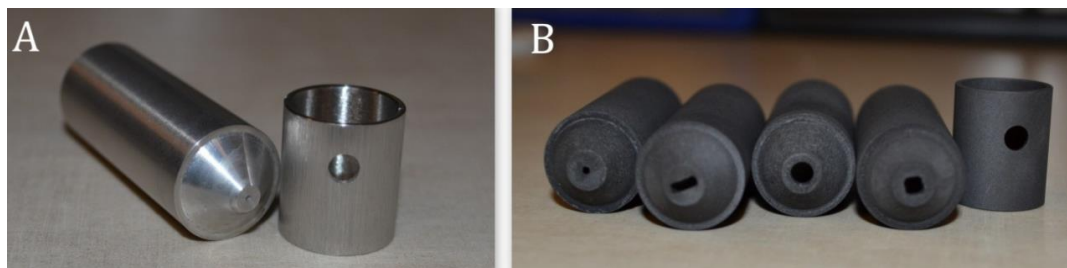
Rysunek 3.5 Aparatura do wzrostu kryształów metodą MPD i Czochralskiego, która znajduje się w IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].

Do aparatury został dostosowany odpowiedni układ chłodzący, który składa się z dwóch obiegów wody oraz zewnętrznego wymiennika ciepła. Aby zapobiec utlenianiu tygli stosowanych w tej metodzie, w komorze pieca zapewniona jest odpowiednia atmosfera (próżnia do $\sim 3 \times 10^{-6}$ bara lub dowolna atmosfera gazowa). Szybkość wyciągania kryształów jest również istotnym aspektem mającym wpływ na właściwości, kształt oraz jakość optyczną hodowanych kryształów. Realne prędkości jakie można osiągnąć (zadać) na tej aparaturze są rzędu kilku mm/min. Wszystkie parametry związane ze wzrostem kryształów, tj. moc pracy generatora, poziom atmosfery wewnątrz komory pieca, szybkość wzrostu oraz przepływ stosowanych gazów obsługiwane są przez system automatycznej kontroli procesu wzrostu kryształu. Wizualną obserwację procesu wzrostu dokonuje się poprzez kamerę CCD umieszczoną przed okienkiem kwarcowym, która przekazuje obraz na monitor (rysunek 3.6).



Rysunek 3.6 Kamera CCD stosowana do obserwacji procesów wzrostu kryształów [zdjęcie własne].

W metodzie MPD tygiel odgrywa szczególnie ważną rolę ze względu na indukcyjny charakter grzania. W laboratorium Zakładu Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii stosuje się kilka rodzajów tygli: grafitowy, irydowy oraz molibdenowy (rysunek 3.7). W przypadku kryształów LMP otrzymywanych tą metodą stosowano głównie tygiel grafitowy. Wybór tygla podyktowany był wynikami badań Kulig i wsp. [2016.b], gdzie opisano wpływ warunków wyciągania na właściwości dozymetryczne otrzymanych kryształów.



Rysunek 3.7 Przykładowe tygile wraz z dogrzewaczami stosowane w IFJ PAN: A – tygiel irydowy z dogrzewaczem z tego samego materiału, B – tygile grafitowe z różnymi kształtami otworów na dnie wraz z dogrzewaczem(po prawej) [zdjęcie własne].

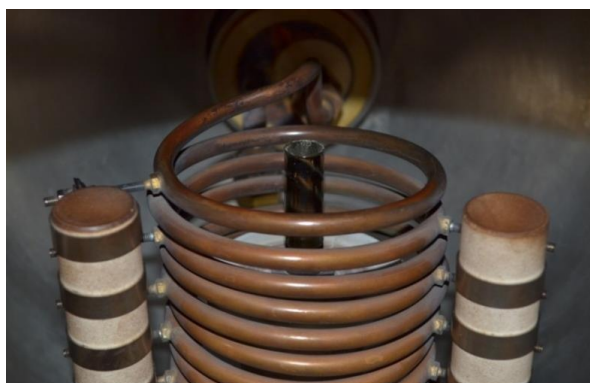
Rodzaj tygla uzależniony jest od temperatury topnienia materiału wsadowego. Na przykład, aby otrzymać kryształy Al_2O_3 używa się najczęściej tygli irydowych, gdyż tlenek glinu ma bardzo wysoką temperaturę topnienia, tj. 2050°C , a z kolei iryd topi się w temperaturze około 2400°C [Fukuda i Chani, 2007; Fukuda i wsp., 2004]. Tabela 3.1 przedstawia informację o rodzajach tygli stosowanych w laboratorium oraz temperaturach topnienia materiałów, z których są wykonane wraz z temperaturami topnienia materiałów wsadowych na kryształy, jakie otrzymuje się w IFJ PAN.

Tabela 3.1 Rodzaje tygli zastosowanych w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN

Rodzaj tygla	Temperatura topnienia materiału, z którego wykonany jest tygiel [$^\circ\text{C}$]	Maksymalna temperatura topnienia materiału wsadowego [$^\circ\text{C}$]
Irydowy	2410	2200
Molibdenowy	~ 2600	2300
Grafitowy	~ 3000	2500

Ważną rolę w procesie wzrostu kryształów odgrywa również dogrzewacz (rysunek 3.7. A i B), w postaci cylindra z otworem na ściance, tworzącym okienko, przez które możliwa jest obserwacja frontu krystalizacji. Dogrzewacze mogą być czynne lub bierne, w zależności od rodzaju materiału, z którego są wykonane. Zadaniem dogrzewacza jest ustalenie odpowiedniego gradientu temperatury wokół rosnącego kryształu zapobiegającego powstawaniu naprężeń wewnętrznych w rosnącym kryształce.

Dogrzewacz umieszcza się na podkładce z tlenku glinu (Al_2O_3) lub tlenku cyrkonu ($\text{ZrO}_2:\text{Mg}$), a na nim stawia się tygiel (rysunek 3.8).



Rysunek 3.8 Tygiel irydowy z dogrzewaczem umieszczony na podkładce ceramicznej w cewce indukcyjnej [zdjęcie własne].

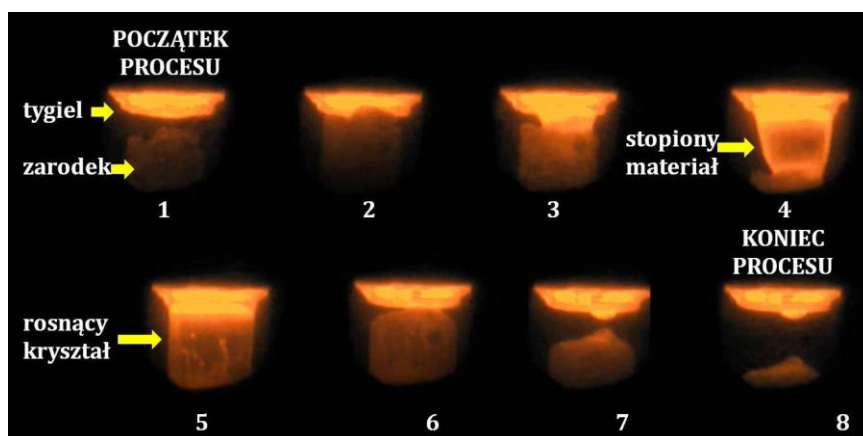
Temperatura topionego materiału kontrolowana jest mocą dostarczaną przez generator. Tygiel wypełnia się materiałem wsadowym w formie sproszkowanej. Do izolacji termicznej tygla i dogrzewacza na tym stanowisku stosuje się ceramiki z tlenku glinu lub tlenku cyrkonu o wysokiej czystości (99.7%) (rysunek 3.9). W zależności od

wytwarzanego kryształu stosuje się od 1 do 4 rur ceramicznych o zwiększających się średnicach zamykanych dopasowanymi pokrywkami. W ten sposób zapobiega się odprowadzaniu ciepła z tygla oraz przegrzewaniu się komory w trakcie procesu.



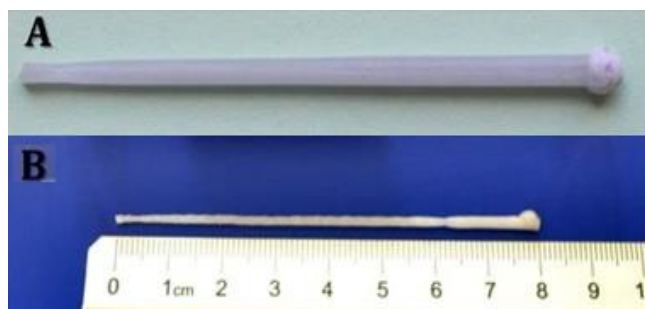
Rysunek 3.9 Izolacje cieplne tygla stosowane w procesach wzrostu kryształów oraz moździerz używany do proszkowania materiału wsadowego [zdjęcie własne].

Proces otrzymywania kryształu składa się z kilku etapów, które przedstawia rysunek 3.10.

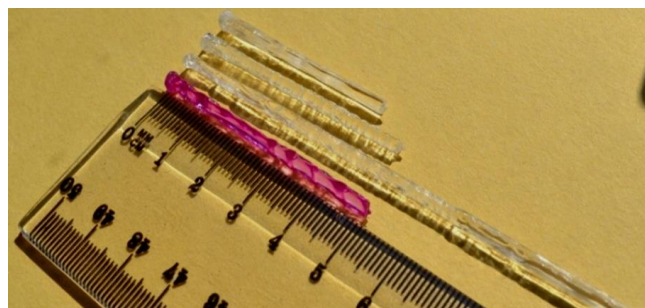


Rysunek 3.10 Zdjęcia z rzeczywistego procesu z widocznymi etapami: 1) początek procesu, 2) moment zetknięcia zarodka z tygłem (przerwanie napięcia powierzchniowego roztopionego materiału), 3) pojawienie się kropli stopionego materiału, 4) rozpoczęcie wyciągania kryształu wyciągania kryształu, 5) krystalizacja stopionego materiału, 6, 7) opróżnianie tygla, 8) zakończenie procesu, odseparowanie otrzymanego kryształu od tygla [zdjęcie własne opracowane na podstawie rzeczywistego procesu].

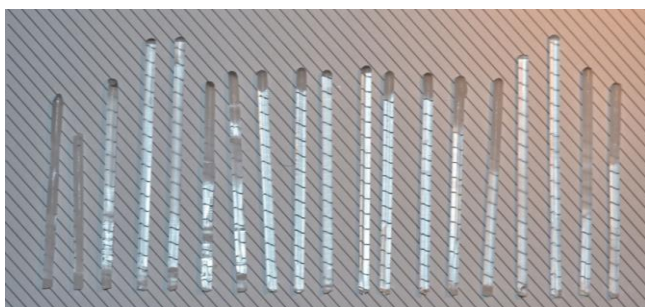
W przeciwieństwie do kryształów objętościowych, bardzo powolne chłodzenie kryształów wyhodowanych metodą MPD po ich wzroście nie jest zazwyczaj konieczne, ponieważ różnica pomiędzy temperaturą rdzenia i części zewnętrznej kryształu jest niewielka z powodu jego małej średnicy. W rezultacie otrzymuje się kryształy o długości kilku centymetrów i średnicy do 5 mm. Rysunki 3.11 (A i B), 3.12 oraz 3.13 przedstawiają przykładowe kryształy otrzymane metodą mikrowyciągania.



Rysunek 3.11 Kryształy $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 235-A i LMP 205-B) otrzymane metodą MPD w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].



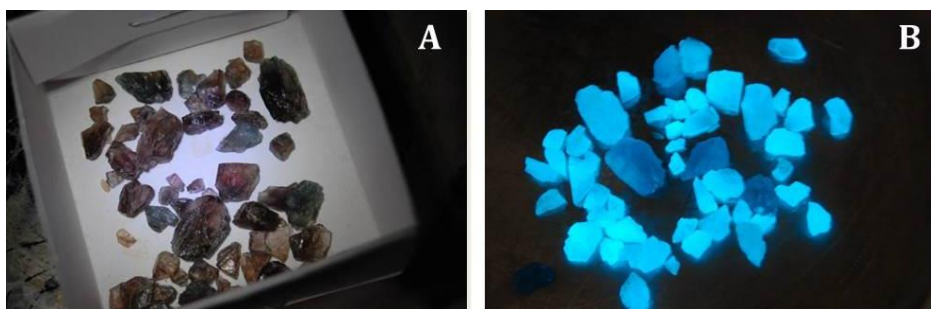
Rysunek 3.12 Kryształy Al_2O_3 otrzymane metodą MPD w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].



Rysunek 3.13 Kryształy LiF otrzymane metodą MPD w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].

3.2 Termoluminescencja (TL)

Termoluminescencja jest indukowaną termicznie fosforescencją, będącą *de facto* zjawiskiem wyświecania (luminescencji) napromienionego izolatora lub półprzewodnika po jego podgrzaniu [Hrynkiewicz, 2001] (rysunek 3.14). Zjawiska tego nie należy mylić ze spontaniczną emisją światła z substancji [Furetta i Weng, 1998]. Termoluminescencję obserwuje się tylko raz, w czasie pierwszego podgrzewania, a efekt ten można ponownie zaobserwować dopiero wówczas, gdy materiał zostanie napromieniony, czyli zostanie dostarczony mu nowa porcja energii.



Rysunek 3.14 Fluoryt w świetle żarówki w temperaturze pokojowej (A); Termoluminescencja fluorytu podgrzewanego nad palnikiem kuchenki przy zgaszonym świetle (B) [na podstawie <http://www.rockhoundlounge.com/cgi-bin/yabb252/YaBB.pl?num=1349918072>].

Termoluminescencja jest zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie – już w XVII wieku Robert Boyle opisał je po raz pierwszy. Dostrzegł, że diament podgrzany do temperatury ludzkiego ciała emituje światło [Boyle, 1663]. Jednakże dopiero w 1904 roku Maria Skłodowska–Curie powiązała występowanie owego jarzenia TL z ekspozycją na promieniowanie jonizujące. Zaobserwowała wówczas, że intensywność świecenia podgrzanego CaF_2 jest tym większa, im dłużej materiał ten znajdował się obok źródła radowego [Skłodowska–Curie, 1904]. Przez niemalże kolejne pół wieku nikt nie podjął się dalszych pomiarów dozymetrycznych wykorzystując materiały termoluminescencyjne. Dopiero w drugiej połowie XX wieku nastąpił gwałtowny rozwój dozymetrii termoluminescencyjnej wraz z powstaniem pierwszej teorii tego zjawiska.

W 1950 roku zastosowano termoluminescencję w dozymetrii promieniowania jonizującego podczas szeroko prowadzonych testów jądrowych. Z kolei w Polsce znaczący wpływ na rozwój dozymetrii termoluminescencyjnej miał prof. Tadeusz Niewiadomski (IFJ), który opracował detektory termoluminescencyjne na bazie $\text{LiF}:\text{Cu,Ag}$ i $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ [Niewiadomski, 1991].

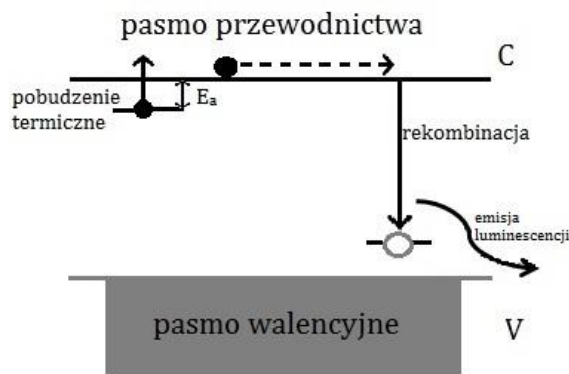
Można wyróżnić trzy podstawowe warunki konieczne do zaistnienia zjawiska TL [Bos, 2007]. Po pierwsze, materiał musi być izolatorem lub półprzewodnikiem, metale nie wykazują właściwości luminescencji. Po drugie, materiał ten musi pochłonąć energię w trakcie ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Po trzecie, luminescencja jest wyzwalana podczas ogrzewania materiału do pewnej temperatury [McKeever, 1985].

Zjawisko termoluminescencji zachodzi w dielektrykach lub półprzewodnikach i można je wytłumaczyć na bazie teorii pasmowej [Furetta i Weng, 1998]. W oparciu o tę teorię, idealny kryształ zawiera pasma: walencyjne (zapełnione elektronami), przewodnictwa (puste pasmo, które nie zawiera elektronów) oraz wzbronione (przerwa energetyczna). W przypadku idealnego dielektryka pasmo wzbronione jest zbyt szerokie by umożliwić jakiegokolwiek przejście elektronów z zapełnionego pasma walencyjnego do pustego pasma przewodnictwa, a zjawisko termoluminescencji nie może zająć z powodu

zbyt szerokiej przerwy energetycznej. W rzeczywistości dielektryki posiadają pewne defekty, które wprowadzają dodatkowe poziomy energetyczne do pasma wzbronionego (pułapki). Ich rodzaj i koncentrację kontroluje się w procesie wytwarzania kryształów, poprzez wprowadzanie domieszek innych jonów. W przerwie energetycznej, w obszarach defektów sieci krystalicznej występują pułapki elektronowe, które znajdują się w pobliżu pasma przewodnictwa oraz pułapki dziurowe (centra luminescencji) w pobliżu pasma walencyjnego.

Dzięki istnieniu pułapek elektronowych oraz centrów luminescencji jest możliwe powstanie zjawiska termoluminescencji. Na zjawisko to etapy jest dwuetapowe. W pierwszym etapie na kryształ musi paść kwant promieniowania jonizującego powodujący wybitego elektronu z sieci krystalicznej. Wybitny elektron daje początek powstawaniu w sieci krystalicznej kaskady elektronowo – fotonowej, gdzie elektrony z samego końca kaskady (o energiach rzędu kilku eV) po wybitciu z pasma walencyjnego przeskakują do pasma przewodnictwa i kolejno są wychwytywane przez poziomy energetyczne pułapek elektronowych (domieszek) i zostają w nich spułapkowane. Pozostałe po elektronach dziury migrują w paśmie walencyjnym, po czym rekombinują z elektronami domieszek, tworząc centra luminescencji (rekombinacji). W ten sposób informacja o oddziaływaniu promieniowania jonizującego jest zachowana w materiale dielektryka, co kończy pierwszy etap zjawiska termoluminescencji.

W drugim etapie do sieci krystalicznej zostaje dostarczona energia termiczna. Spułapkowane nośniki ładunku zostają uwolnione z pułapek, a następnie rekombinują z centrum luminescencji w paśmie wzbronionym. Zjawisku rekombinacji towarzyszy emisja kwantu światła i w ten sposób informacja o oddziaływaniu promieniowania jonizującego jest uwalniania z materiału (rysunek 3.15).



Rysunek 3.15 Schemat przedstawiający procesy wzbudzenia termicznego i rekombinacji promienistej, które prowadzą do emisji termoluminescencji [Bluszcz, 2000].

Rozważania odnoszące się do modelowania istoty zjawiska TL rozpoczęły się od konstrukcji tzw. prostego modelu pułapkowego (*STM*, ang. *simple trap model*), w którym

przyjęto jednośnikowy model kinetyki z jednym typem aktywnych pułapek. Randall i Wilkins otrzymali analityczne rozwiązanie, które nosi miano kinetyki pierwszego rzędu (*ang. first order kinetics*). Model ten zakłada istnienie dwóch poziomów energetycznych w paśmie zabronionym i zaniechwalne wtórne pułapkowanie [Randall, 1945 a. b]. Prawdopodobieństwo uwolnienia elektronu do pasma przewodnictwa przypadające na jednostkę czasu, może zostać wyrażone za pomocą równania Arrheniusa [Bos, 2007]:

$$p = se^{-E/kT} \quad (3.1)$$

gdzie:

s – tzw. czynnik częstotliwościowy, który powiązany jest z przekrojem czynnym pułapki na wychwyt elektronu z pasma przewodnictwa, typowe wartości $10^{12} - 10^{14}$, [s^{-1}] [Furetta, 2010],

E – energia wiązania pułapki, jest różnicą między poziomem pułapki, a dnem pasma przewodnictwa, [eV],

k – stała Boltzmanna = 1.38×10^{-23} , [J/K],

T – temperatura bezwzględna, [K].

Wraz ze wzrostem temperatury kryształu będzie rosłać prawdopodobieństwo uwolnienia elektronu stając się w pewnej temperaturze (T_{max}) na tyle duże, że w zasadzie w bardzo krótkim czasie elektrony opróżnią pułapki i powrócą do pasma walencyjnego. Powrót do stanu podstawowego jest związany z emisją kwantów światła, którego intensywność, $I(t)$ (zwaną dalej intensywnością TL) wyrażona w fotonach na jednostkę objętości i na jednostkę czasu [$m^{-3} s^{-1}$] w danej chwili t podczas podgrzewania jest proporcjonalna do szybkości rekombinacji elektronów i dziur w centrach rekombinacji [Pagonis i wsp., 2006]:

$$I(t) = -\frac{dn_d}{dt} \quad (3.2)$$

gdzie:

n_d – koncentracja dziur spułapkowanych w centrach rekombinacji [m^{-3}],

znak „-” oznacza, że koncentracja dziur pozostających w pułapkach maleje w czasie.

Zakłada się, że każda rekombinacja produkuje foton światła, oraz że wszystkie wytworzone fotony są rejestrowane. Szybkość rekombinacji jest proporcjonalna do koncentracji wolnych elektronów w paśmie przewodnictwa (n_p) i do koncentracji dziur (n_d):

$$\frac{dn_p}{dt} = -n_p n_d A_r \quad (3.3)$$

gdzie:

A_r – stała, która jest prawdopodobieństwem rekombinacji wyrażonym w jednostkach objętości na jednostkę czasu, z założenia niezależna od temperatury, [$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$].

Natomiast szybkość koncentracji pułapkowanych elektronów (n_e) jest równa szybkości ich termicznego wzbudzenia pomniejszonej o szybkość wtórnego pułapkowania:

$$\frac{dn_e}{dt} = -n_e p + n_p (N - n_e) A \quad (3.4)$$

gdzie:

N – koncentracja pułapek elektronowych,
 A – stała, która jest prawdopodobieństwem wtórnego pułapkowania, określonym w jednostkach objętości na jednostkę czasu, [$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$].

Podobnie szybkość koncentracji swobodnych elektronów jest równa szybkości ich termicznego wzbudzenia w pułapce elektronowej pomniejszonej o szybkość ich wtórnego pułapkowania i szybkość rekombinacji:

$$\frac{dn_p}{dt} = n_e p - n_p (N - n_e) A - n_p n_d A_r \quad (3.5)$$

Układ równań różniczkowych (3.3)–(3.5) jest podstawą do analizy zjawiska termoluminescencji. Jego rozwiązanie jest możliwe przy wprowadzeniu pewnych założeń, zwanych przybliżeniami quasi równowagi [Chen i McKeever, 1997]:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|; \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn_h}{dt} \right| \quad (3.6)$$

Swobodne elektrony i dziury są produkowane w parach w czasie jonizacji, więc $n_p + n_e = n_d$. Z uwagi, że $n_p \ll n_e$, to $n_e \approx n_d$. Jeśli zastosujemy powyższe założenia, wówczas z równań tych wyniknie następujący związek:

$$I(t) = -\frac{dn_d}{dt} = -\frac{dn_e}{dt} = np = n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

Równanie (3.7) opisuje transport ładunku w sieci jako proces pierwszego rzędu. Zwykle, w pomiarach TL temperatura podnoszona jest liniowo [Bos, 2017]:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (3.8)$$

gdzie:

β – szybkość grzania, [Ks^{-1}]

T_0 – temperatura w czasie $t = 0$.

Jeśli temperatura zmienia się w czasie, wówczas rozwiązanie równania (3.7) prowadzi do równania Randalla–Wilkinsa [Bos, 2017]:

$$I(t) = -\frac{dn_e}{dt} = n_e s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-s \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{kT(t')}\right) dt'\right] \quad (3.9)$$

gdzie:

n_e – całkowita liczba pułapkowanych elektronów w czasie $t = 0$,
 t' – zmienna obojętna.

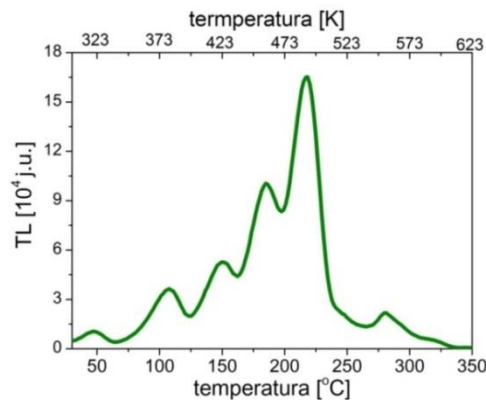
Zmiana natężenia świecenia luminescencyjnego w funkcji temperatury nazywana jest krzywą jarzenia TL.

Równanie Randalla–Wilkinsa wprowadzono dla modelu (3.1), który zakładał istnienie w materiale jednego rodzaju jednorodnie rozłożonych pułapek elektronowych i centrów rekombinacji, odpowiadającemu jednemu pikowi termoluminescencyjnego. Jest ono stosunkowo proste, jednakże opisuje wyidealizowane zjawisko termoluminescencji, zakładając brak wtórnego pułapkowania. Pomimo to kształt krzywej jarzenia TL opisanej tym równaniem jest zgodny z kształtem większości mierzonych, rzeczywistych pików TL dla materiałów termoluminescencyjnych stosowanych w praktyce [Bos i wsp., 1993; McKeever i wsp., 1985].

Niemniej jednak powstało wiele innych modeli opisujących zjawisko termicznie stymulowanej luminescencji. Należy do nich model przejść zlokalizowanych (ang. *Localized Transitions, LT*) [Halperin i Braner, 1960; Land, 1969], który zakładał przestrzenną korelację pomiędzy centrami pułapkowymi a centrami rekombinacji. Materiał TL jest rozważany jako układ niezależny z wewnętrznym ruchem ładunków, ale bez przejścia elektronów do pasma przewodnictwa. Nawet przy dużym udziale pułapkowania wtórnego, krzywa jarzenia TL ma zawsze charakter kinetyki pierwszego rzędu i jest dobrze przybliżana za pomocą równania Randalla–Wilkinsa [Land, 1969; Chen, 1976]. Pewnym rozszerzeniem tego modelu jest model przejść semi-zlokalizowanych (ang. *Semi-Localized Transition, SLT*) [Mandowski, 2005]. W tym modelu również często otrzymuje się rozwiązania w postaci równania Randalla–Wilkinsa [Mandowski, 2006]. Tak więc równanie kinetyki pierwszego rodzaju nie tylko dobrze opisuje piki TL dla rzeczywistych materiałów termoluminescencyjnych, ale także jest teoretycznie uzasadnione.

Jak wspomniano powyżej, krzywa jarzenia TL jest odzwierciedleniem natężenia emisji światła w funkcji temperatury. Jeśli więc w paśmie wzbronionym występuje jeden poziom pułapek, wówczas mamy do czynienia z krzywą o jednym maksimum. Jednakże taki przypadek zdarza się rzadko z uwagi na obecność kilku poziomów pułapek, a tym

samym prowadzi to do rejestracji krzywej z wieloma pikami (rysunek 3.16). Każde z maksimum związanych jest z osiągnięciem takiej temperatury, w której prawdopodobieństwo uwolnienia (3.1) ma na tyle dużą wartość, że większość elektronów znajdujących się w pułapkach bardzo szybko je opuszcza. Energia, jaka zostaje wyzwolona w postaci termoluminescencji, jest bezpośrednio proporcjonalna do energii zmagazynowanej w materiale w postaci elektronów w pułapkach, natomiast pośrednio jest funkcją dawki promieniowania jaką otrzymał uprzednio ten materiał [Bluszcz, 2000]. Oznacza to, że po odpowiedniej kalibracji materiału można wyznaczyć dawkę pochłoniętą przez tenże materiał. W związku z powyższym kształt krzywej jarzenia TL zależny jest zarówno od rodzaju użytego materiału, ale również od przygotowania tego materiału przed odczytem.



Rysunek 3.16 Doświadczalna krzywa jarzenia TL zarejestrowana dla LiF: Mg, Ti, z szybkością grzania 2°C/s, przedstawiająca piki występujące w różnych temperaturach.

3.3 Optycznie stymulowana luminescencja

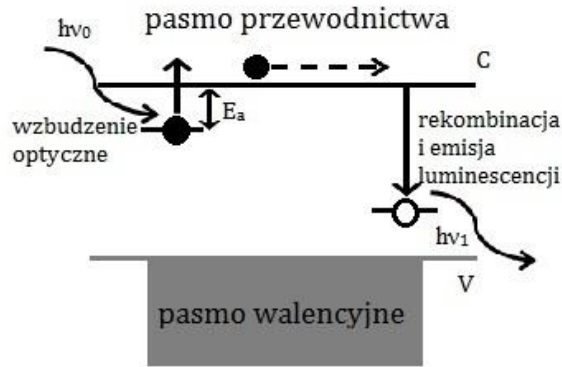
Optycznie stymulowana luminescencja (OSL) jest zjawiskiem pokrewnym do termoluminescencji, jednakże w przypadku tej techniki czynnikiem stymulującym jest światło, a nie temperatura. Ogólnie, trudno jest określić, kiedy badania OSL po raz pierwszy opisano w literaturze. Z pewnością zjawisko to zostało zasugerowane, gdy Edmond Becquerel (1843), a następnie Henri Becquerel (1883) zaobserwowali, że poprzedzona ekspozycją na promieniowanie jonizujące fosforescencja siarczków cynku i wapnia została wygaszona, jeśli materiały te zostały wystawione na działanie światła podczerwonego [Yukihara i McKeever, 2011].

W latach 50. ubiegłego wieku po raz pierwszy optycznie stymulowana luminescencja została zaproponowana i zastosowana jako narzędzie, które można wykorzystać w dozymetrii indywidualnej [Romanovskii i wsp., 1955]. Jednakże jej właściwy rozwój przypada na lata 90. XX wieku. Wtedy to, po raz pierwszy, David Huntley zastosował metodę, zwaną obecnie CW-OSL (*ang. Continuous Wave OSL*) do określenia

wieku próbki. Wykorzystał w tym celu próbki kwarcu i skalenia [Huntley i wsp., 1985]. Osiągnięcia w tej dziedzinie zostały opisane przez wielu badaczy [Fain i wsp., 1991; Bailiff i wsp., 1994; McKeever, 1997; 2000].

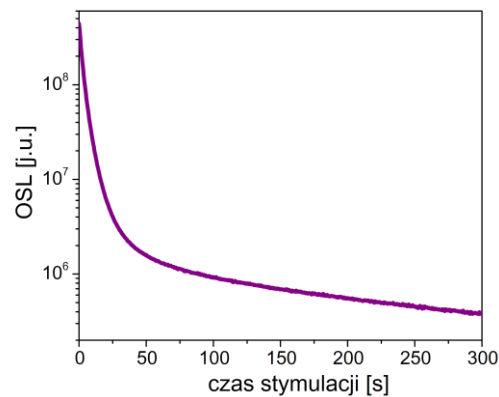
Optycznie stymulowana luminescencja to przejściowa luminescencja obserwowana podczas oświetlania izolatorów krystalicznych lub półprzewodników, które wcześniej były wzbudzone, zazwyczaj przez ekspozycję na promieniowanie jonizujące. Wzbudzanie materiału promieniowaniem prowadzi do przejścia w stan metastabilny, charakteryzujący się oddzielnym uwięzieniem w defektach sieci krystalicznej zarówno elektronów jak i dziur. Podobnie jak zjawisko TL, również i optycznie stymulowana luminescencja to zjawisko dwuetapowe. Początkowo energia promieniowania zostaje zmagazynowana w materiale, gdzie promieniowanie jonizuje kryształ powodując przeniesienie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, w wyniku czego zostaje utworzona para elektron–dziura. Przebieg takiego procesu uzależniony jest od sposobu jonizacji (pośrednia lub bezpośrednia) materii przez promieniowanie. Elektron znajdujący się w paśmie przewodnictwa wędruje do momentu wychwycenia go przez pułapkę elektronową o odpowiedniej energii lub rekombinacji z dziurą w paśmie walencyjnym (rysunek 3.17). Liczba zapełnionych pułapek elektronowych i powstałych centrów luminescencyjnych jest proporcjonalna do pochłoniętej dawki promieniowania jonizującego.

Drugi etap zjawiska OSL zależy od działania czynnika stymulującego, w tym przypadku od określonej długości fali świetlnej. Energia czynnika stymulującego musi przewyższać głębokość energetyczną pułapki elektronowej, w przeciwnym przypadku elektron nie zostanie wzbudzony ponownie do pasma przewodnictwa. Elektron, który powtórnie znajdzie się w paśmie przewodnictwa przemieszcza się w dolnych warstwach pasma, do momentu pojawienia się w pobliżu centrum luminescencji, gdzie następnie z nim rekombinuje oddając nadmiar swojej energii w postaci światła [Furetta 2008; 2010; Pagonis i wsp., 2006; Yukihiro i McKeever, 2011]. W zależności od energetycznej głębokości centrum luminescencyjnego emitowane jest światło o różnych długościach fali, co oznacza, że każdy materiał luminescencyjny wykazuje odpowiednie dla siebie widmo ciągłe z maksimum dla odpowiednich długości fal zależnych od danego centrum luminescencyjnego [Bos, 2007; McKeever, 1985].



Rysunek 3.17 Schemat przedstawiający procesy wzbudzenia optycznego oraz rekombinacji promienistej, które prowadzą do emisji OSL. Energia fotonu światła stymulacji musi być większa od energii aktywacji pułapki i mniejsza od szerokości przerwy pomiędzy pasmami $E_a \leq h\nu_0 < E$ [Bluszcz, 2000].

Przy pobudzaniu materiału światłem o stałej mocy natężenie luminescencji maleje w przybliżeniu wykładniczo z czasem symulacji. W takiej sytuacji obserwuje się tzw. krzywą zaniku OSL lub też krzywą wyświecania (rysunek 3.18).



Rysunek 3.18 Doświadczalna krzywa zaniku OSL zarejestrowana dla kryształu Al_2O_3 .

Najprostszym modelem zjawiska OSL jest OTOR (*ang. One Trap One Recombination Center*), zakładający istnienie dwóch poziomów energetycznych (pułapki elektronowej oraz centrum luminescencyjnego) umieszczonych odpowiednio w bliskich odległościach pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego [Pagonis, 2006; Yukihiro i McKeever, 2011]

$$n(t) = n_0 \cdot \exp(-pt) \quad (3.10)$$

gdzie:

$n(t)$ – koncentracja uwieczonych elektronów,

n_0 – początkowa koncentracja spuławkowanych elektronów,

p – prawdopodobieństwo przejścia elektronu z pułapki do pasma

przewodnictwa w jednostce czasu $\left(\frac{dn}{dt} = -np\right)$.

Przy założeniu, że w trakcie stymulacji wszystkie elektrony natychmiast rekombinują, natężenie światła emitowanego I_{OSL} jest proporcjonalne do szybkości uwalniania elektronów z pułapek elektronowych. Opisuje to poniższe równanie:

$$I_{OSL}(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 p \cdot \exp(-pt) \quad (3.11)$$

Odnosząc się do analogicznych rozważań kinetyki, co w przypadku metody TL, można również zapisać równania dla OSL przy zastosowaniu stymulacji w trybie ciągłym (CW-OSL). Poniższe równania opisują kinetykę pierwszego rzędu:

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dn_d}{dt} = -\frac{dn_e}{dt} = nf \quad (3.12)$$

$$I_{OSL}(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (3.13)$$

gdzie:

τ – stała zaniku CW-OSL zależna m.in. od natężenia stymulacji optycznej,

I_0 – początkowa intensywność OSL dla $t=0$.

Krzywa OSL rejestrowana w trybie CW-OSL, ma eksponencjalny charakter zaniku, jednakże w wielu przypadkach jest on bardziej skomplikowany. Intensywność luminescencji emitowanej przy pobudzaniu optycznym może być proporcjonalna do liczby nośników ładunku zgromadzonych w pułapkach. Podobnie, jak w przypadku TL, pozwala to na wyznaczenie dawki promieniowania jonizującego pochłoniętego przez badany materiał.

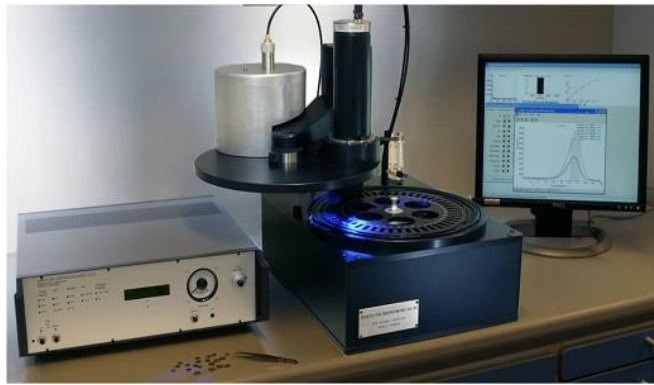
3.4 Aparatura

3.4.1 Czytnik TL/OSL (Risø TL/OSL model DA-20)

W ramach niniejszej pracy, do badań zastosowano dwie metody pomiarowe, tj. termicznie oraz optycznie stymulowaną luminescencję. Do tego celu użyto zautomatyzowanego czytnika Risø TL/OSL model DA-20 (rysunek 3.19). Jest to czytnik opracowany do datowania próbek geologicznych, a także do pomiarów w dozymetrii retrospektywnej. Wydajność modelu DA-20 jest porównywalna z wydajnością manualnego czytnika Harshaw 3500. Czytnik, który stosowany jest do pomiarów w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii w IFJ PAN, został wyprodukowany przez duńską firmę Risø National Laboratory w 2012 roku. Wyposażony jest w dwa wbudowane źródła promieniotwórcze, tj. beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) oraz alfa (^{241}Am). Jednym z potencjalnych problemów jest zwiększone tło promieniowania, wynikające z obecności wbudowanych źródeł. Moc dawki wewnątrz czytnika, nawet w pozycjach najbardziej odległych od obu źródeł jest wyższa niż naturalne tło promieniowania w pomieszczeniu laboratoryjnym.

W pozycjach tuż pod zamkniętymi źródłami moc dawki wynosi około $50 \mu\text{Gy}/\text{godz.}$ W momencie napromienienia, detektory na pozycjach sąsiadujących otrzymują dodatkową dawkę promieniowania, w szczególności kiedy stosuje się źródło beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Moc dawki dla pierwszych sąsiednich próbek wynosi około $100 \text{mGy}/\text{godz.}$, co stanowi 0.05% dawki ekspozycyjnej. Odpowiedź detektorów TL na promieniowanie tła w znacznym stopniu zależy od typu detektora (liczby atomowej) i jego charakterystyki energetycznej odpowiedzi na dawkę, ponieważ promieniowanie wyciekające składa się z fotonów o niskiej energii.

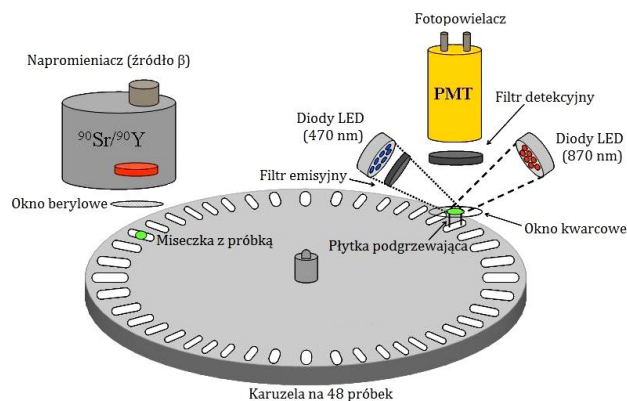
Pomimo tych problemów, czytnik Risø ze względu na jego stabilność, powtarzalność i czułość w połączeniu z takimi możliwościami, jak: karuzela na 48 próbek, możliwość grzania próbek do 700°C oraz pełną automatyzacją kontroli pomiarów, może być z powodzeniem stosowany do pomiarów w dozymetrii indywidualnej [Wróbel i wsp.,2015].



Rysunek 3.19 Czytnik Risø TL/OSL model DA-20 stosowany do pomiarów termicznie i optycznie stymulowanej luminescencji w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii w IFJ PAN [Guide to Risø].

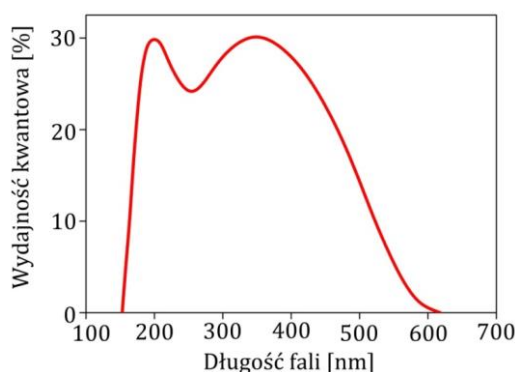
Zasadnicze elementy czytnika przedstawia rysunek 3.20 , a zaliczają się do nich:

- system detekcji (zawierający fotopowielacz oraz filtry),
- system stymulacji (termiczny i optyczny),
- źródła promieniotwórcze.



Rysunek 3.20 Schemat czytnika Risø według materiałów od producenta [Guide to Risø, 2014].

System detekcji składa się z fotopowielacza (*ang. PMT, Photomultiplier Tube*) i zestawu filtrów, które ograniczają dostęp światła rozproszonego pochodzącego od systemu stymulacji do fotopowielacza, a także pozwalają dobrać odpowiednie okno spektralne. Emitowany sygnał luminescencyjny jest rejestrowany przez fotopowielacz (czytnik został wyposażony w standardowy fotopowielacz bialkaliczny EMI 9235QB), którego maksymalna wydajność kwantowa mieści się w przedziale od 200 nm do 400 nm. Rysunek 3.21 przedstawia zależność wydajności kwantowej tego fotopowielacza od długości fali światła emisji.



Rysunek 3.21 Kwantowa wydajność fotopowielacza bialkalicznego (EMI 9235QB) [Guide to Risø, 2014].

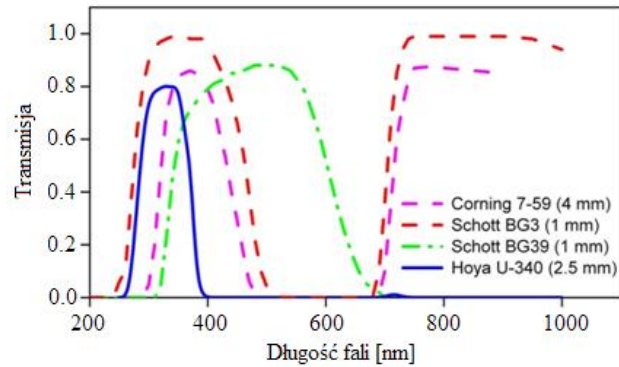
Natężenie emitowanego sygnału jest kilkanaście rzędów wielkości mniejsze niż natężenie światła stymulacji. Aby ograniczyć dostęp światła rozproszonego od stymulacji do fotopowielacza, stosuje się odpowiednie filtry.

Wraz z czytnikiem dostarczane są trzy filtry detekcyjne:

- Hoya U-340 (7.5 mm grubości, $\varnothing = 45$ mm; okno transmisji 250–400 nm),
- Schott BG 39 (2 mm grubości, $\varnothing = 45$ mm; okno transmisji 300–700 nm),
- BG3 (3 mm grubości, $\varnothing = 45$ mm; okno transmisji 250 – 500 nm i 700 nm).

Do pomiarów OSL dla materiału LMP wykorzystano filtr U-340, którego okno transmisji znajduje się pomiędzy 250 a 400 nm. Według Dhabekar i wsp. [2011] widmo emisji $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ składa się z kilku linii odpowiadających długościom fali: 380, 417, 440, 490, 545 oraz 585 nm. Stosując do odczytów OSL fotopowielacz bialkaliczny EMI 9235QB oraz filtr U340 można rejestrować pierwszą z wymienionych powyżej linii widma emisji otrzymanego dla tego materiału.

Charakterystykę spektralną filtrów przedstawia rysunek 3.22.



Rysunek 3.22 Charakterystyka transmisyjna filtrów detekcyjnych dostarczanych z czytnikiem Risø [Guide to Risø, 2014].

Czytnik ma możliwość wykonania pomiarów za pomocą dwóch systemów stymulacji, tj. termicznej i optycznej, przy czym obydwa te systemy mogą być zastosowane równocześnie, np. możliwe jest wykonanie pomiarów OSL w podwyższonej temperaturze.

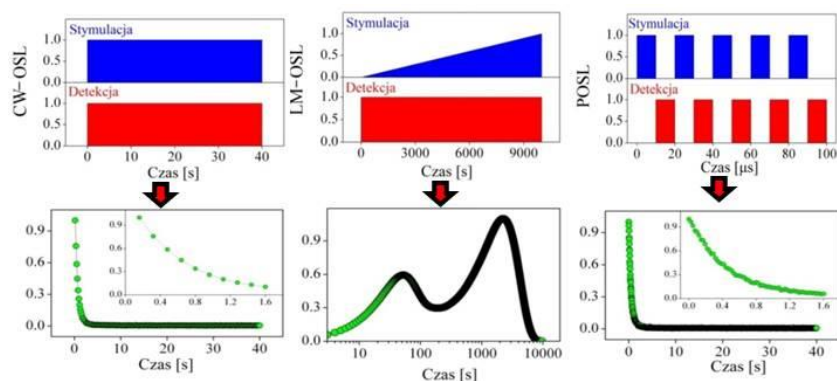
Element grzewczy (ogrzewa próbkę) oraz siłownik (podnosi próbkę do pozycji pomiarowej) umieszczone są bezpośrednio pod fotopowielaczem. Element grzewczy wykonany jest z kanthalu (stop żelaza i chromu z niewielkim dodatkiem glinu i kobaltu), który zapewnia odpowiednią transmisję ciepła do badanej próbki.

Czytnik jest w stanie ogrzewać próbki do temperatury 700°C z prędkością grzania od 0.01°C/s÷20°C/s. Ze względu na ograniczenia oprogramowania istnieje możliwość odczytów z maksymalną prędkością do 10°C/s. Grzałka obmywana jest przez strumień gazu obojętnego (argon lub azot), który ma za zadanie chronić ją przed utlenianiem w wysokich temperaturach oraz szybciej schładzać po skończonym procesie grzania.

W czytniku istnieje możliwość wyboru dwóch źródeł stymulacji, tj. diod podczerwonych (870 nm) lub niebieskich (470 nm). Zastosowanie diod LED posiada wiele zalet, takich jak krótki czas reakcji, możliwość stymulacji przy różnym natężeniu światła oraz niski koszt.

Czytnik Risø oferuje możliwość pracy w trzech trybach stymulacji optycznej (rysunek 3.23):

- CW-OSL (*ang. Continuous Wave*) – próbki są stymulowane przy stałym natężeniu światła. Sygnał OSL zanika wykładniczo do momentu opróżnienia pułapek.
- LM-OSL (*ang. Linear Modulation*) – intensywność stymulacji świetlnej zmienia się liniowo (zwykle narasta od 0 do pewnej intensywności (I)).
- POSL (*ang. Pulsed OSL*) – w tym trybie stymulacja jest impulsowa i pomiar OSL następuje pomiędzy impulsami świetlnymi [McKeever i wsp., 1996].



Rysunek 3.23 Ilustracja trzech możliwych trybów, które można zastosować w czytniku Risø: CW-OSL, LM-OSL oraz POSL. Rysunek przedstawia również wyniki eksperymentalne uzyskane za pomocą tych trzech trybów [na podstawie Guide to Risø, 2014].

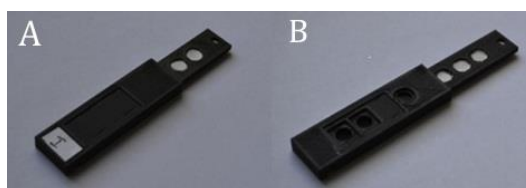
3.4.2 Czytnik OSL Helios – 1

W ramach niniejszej pracy do pomiarów optycznie stymulowanej luminescencji dla wybranych próbek, tj. folii LMP, wykorzystano czytnik Helios-1 (rysunek 3.24) [Mandowski i wsp., 2010; Piaskowska i wsp., 2013].



Rysunek 3.24 Czytnik HELIOS-1 z kasetą dozymetryczną wewnątrz szuflady pomiarowej [Marczewska i wsp., 2016].

Układ stymulacji czytnika wyposażony jest w pięć diod niebieskich (460 nm), każda o mocy 5 W. Układ detekcyjny wyposażony jest w fotopowielacz H7360 oraz filtr UG-11 (transmisja w zakresie 300–400 nm). Dla potrzeb tego czytnika zastosowano specjalnie zaprojektowane kasety składające się z karty oraz światłoszczelnej obudowy (rysunek 3.25.A) lub obudowy z otworami dedykowanymi dla filtrów (rysunek 3.25.B). Karty posiadają cztery otwory na detektory, które wycina się z folii. Kasety zostały wyprodukowane z czarnego tworzywa ABS przy użyciu techniki druku 3D.



Rysunek 3.25 Kasety wykonane na bazie plastiku ABS metodą druku 3D: A) z obudową światłoszczelną, B) z obudową z otworami dedykowanymi dla filtrów [Marczewska i wsp., 2016].

3.5 Źródła promieniotwórcze

W ramach pracy do napromieniania próbek wykorzystano głównie trzy źródła beta – $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ o różnej aktywności, jedno wbudowane w czytniku Risø oraz dwa w zewnętrznych napromieniaczach. W badaniach używano również źródła gamma – ^{137}Cs .

Źródło β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) wbudowane w czytniku Risø

Zainstalowane wewnątrz czytnika źródło beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) to źródło, które emituje cząstki beta o maksymalnej energii 2.27 MeV. Jego czas połowicznego rozpadu wynosi około 28.79 lat. Moc dawki na dzień 10.03.2017 r. wynosiła 0.0638 Gy/s i została ona wyznaczona na podstawie pomiarów detektorami MCP (LiF:Mg,Cu,P). Źródło to jest umieszczone w obudowie wykonanej z mosiądzu o średnicy 10 cm. Dodatkowo znajduje się ona w osłonie ołowianej, której grubość to 20 mm, przy czym grubość górnej części wynosi 40 mm. Minimalny czas napromieniania, jaki można ustawić to 1s, jednakże ze względów czysto technicznych (m.in. otwarcie/zamknięcie przesłony) stosuje się minimalnie 3-sekundowe naświetlania. Odległość między próbką a źródłem wynosi 7 mm.

Zewnętrzne źródło β - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

Do napromieniania wykorzystano również dwa zewnętrzne źródła beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) o mniejszej i większej aktywności, umieszczone w napromieniaczach skonstruowanych w IFJ PAN. Napromieniacze składają się z wymiennych obrotowych tarcz z wgłębieniami na karty dozymetryczne lub pojedyncze dawkomierze, które podczas obrotu przemieszczają się pod źródłem promieniotwórczym. Rysunek 3.26 przedstawia napromieniacz o większej aktywności.



Rysunek 3.26 Napromieniacz ze źródłem beta o większej aktywności [zdjęcie własne].

Moc dawki słabszego źródła (20 MBq) na dzień 23.02.2016 r. wynosiła 0.43 mGy/min (0.46 mGy na obrót, który trwa 65 sekund), natomiast mocnego źródła (1.48 GBq) na dzień 14.04.2016 r. wynosiła 109.85 mGy/min (119 mGy na obrót). Moc dawki została wyznaczona na podstawie pomiarów detektorami MCP (LiF:Mg,Cu,P)

względem napromieniania na zewnętrznym źródle kalibracyjnym (^{137}Cs) w Laboratorium Wzorcowania Przyrządów Dozymetrycznych IFJ.

Zewnętrzne źródło γ – ^{137}Cs

Źródłem promieniowania gamma jest izotop ^{137}Cs , który jest produktem rozszczepienia, występującym w opadzie radioaktywnym lub wypalonym paliwie jądrowym. ^{137}Cs występuje w równowadze promieniotwórczej ze swoim produktem rozpadu, ^{137}Ba . Produkują one promieniowanie beta (o energii 512 keV) i gamma (o energii 662 keV) [Szepke, 1982].

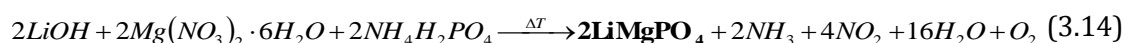
Okres połowicznego rozpadu ^{137}Cs wynosi 30 lat. Moc dawki źródła na dzień 14.07.2016 r. w odległości 105 cm od źródła wynosiła 0.7Gy/h. Źródło ^{137}Cs znajduje się w akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji Laboratorium Wzorcowania Przyrządów Dozymetrycznych w IFJ PAN.

3.6 Materiały wykorzystane w pracy

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono szereg badań w celu określenia właściwości dozymetrycznych różnych postaci luminoforu LiMgPO_4 , tj. proszków (DODATEK A), kryształów (DODATEK B) oraz folii o różnym składzie chemicznym. Materiały te zostały w odpowiedni sposób przygotowane poprzez syntezę (proszki), wzrost metodą MPD (kryształy) oraz wprasowanie materiału pomiędzy polimer (folie). Wszystkie materiały wykorzystane do badań w tej pracy wyprodukowano w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii w IFJ PAN w Krakowie.

3.6.1 Luminofor LMP w postaci proszków

$\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ otrzymano w wyniku reakcji w ciele stałym pomiędzy LiOH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Reakcja zachodzi w wysokiej temperaturze (do 750°C) w obecności powietrza pod normalnym ciśnieniem (równanie 3.14) [Goni i wsp., 1996]. Aby otrzymać domieszkowany fosforan magnezowo–litowy, do podstawowych reagentów dodaje się odpowiednie związki chemiczne. W przypadku domieszkowania terbem i borem, zastosowano tlenek terbu (Tb_4O_7) oraz kwas borowy (H_3BO_3) lub czteroboran sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).



Przykładowy proces otrzymania luminoforu LMP (niedomieszkowanego i/lub domieszkowanego) w postaci proszku przebiegał następująco: rozdrobnione w moździerzu substraty umieszczono w tyglu platynowym i wymieszano tak, aby uzyskać

możliwie jak najlepszą jednorodność. Uzyskaną mieszaninę ogrzewano w otwartym tyglu w temperaturze 300°C przez 1 godzinę, następnie podnoszono temperaturę do 650°C i ogrzewano przez kolejną godzinę. W ostatnim etapie podnoszono temperaturę do 750°C i wygrzewano materiał przez 10 godzin. Po tym wygrzaniu tygiel z jego zawartością schładzano do temperatury pokojowej, a następnie zawartość tygla mielono w moździerzu. Zmielony produkt przesypano ponownie do tygla i wygrzewano przez kolejne 10 godzin. Po tym czasie powtórzono procedurę schładzania i mielenia. Otrzymywano biały proszek, który był gotowy do badań (rysunek 3.27).

Domieszki w postaci Tb_4O_7 dodawano w ilości: 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8; 1 oraz 1.2 mol%, natomiast domieszki H_3BO_3 lub $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ dodawano w ilości: 0.5; 5 oraz 10 mol%.

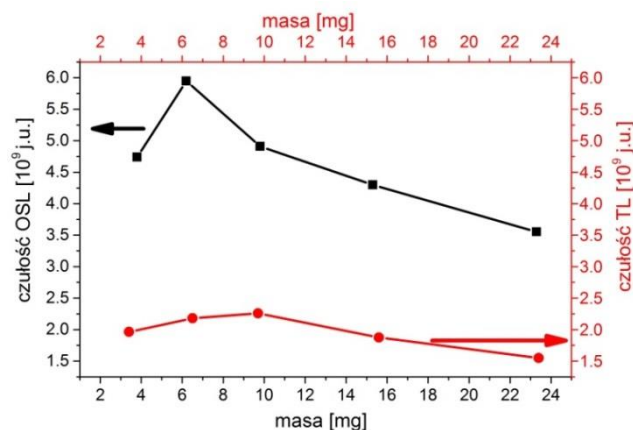
Jako donorów ziem rzadkich (Er, Eu, Tm, Gd) użyto tlenków: Er_2O_3 w ilości: 0.2, 0.4 oraz 0.6 mol%; Eu_2O_3 w ilości: 0.2, 0.4 oraz 0.6 mol%; Gd_2O_3 w ilości 0.6 mol%, Tm_2O_3 w ilości 0.6 mol%.

Czystość zastosowanych substratów podano w DODATKU A (Spis luminoforów $LiMgPO_4$ w postaci proszku wytworzonych i zmierzonych w ramach pracy).



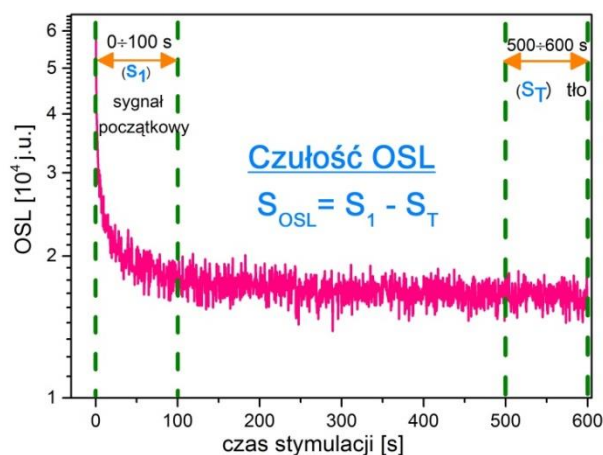
Rysunek 3.27 Zdjęcie jednego z otrzymanych luminoforów LMP w postaci proszku wykorzystanych do badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej [rysunek własny].

Przed dobraniem odpowiedniej masy proszków do pomiarów, wykonano wstępne pomiary TL i OSL mające na celu zbadanie wpływu masy na czułość badanego proszku (rysunek 3.28).



Rysunek 3.28 Wpływ masy próbki badanego materiału LMP na czułość sygnału TL i OSL.

W przypadku wszystkich wytworzonych i badanych materiałów LMP posłużono się *czułością* jako podstawowym parametrem służącym do ich względnego porównania między sobą. Czulość OSL zdefiniowano (w niniejszej pracy) jako różnicę sygnału zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego sygnału tła zarejestrowanego w ostatnich 100 sekundach przy całkowitym czasie odczytu równym 600 s (rysunek 3.29). Podobna procedura obliczeniowa została zastosowana przez Dhabekar i wsp. [2011], gdzie wykorzystano sygnał OSL zsumowany w pierwszej sekundzie pomiaru, a do odjęcia wykorzystano średnią z sygnału OSL zarejestrowanego w ostatnich 5 sekundach. W tym przypadku czas rejestracji sygnału OSL był znacznie krótszy (150 s).



Rysunek 3.29 Sposób obliczania czułości OSL.

Z kolei czulość TL wyznaczono poprzez zsumowanie sygnału w badanym zakresie temperatur, tj. od temperatury pokojowej do 450°C lub 550°C.

Badania mające na celu określenie wpływu masy na czulość badanego materiału wykazały, że najbardziej odpowiednia masa fosforanu magnezowo-litowego w postaci proszku do badań OSL to około 6 mg. W przypadku pomiarów TL, aby uzyskać najwyższą czulość sygnału, należało przygotować próbki o masie około 9 mg. Z reguły do pomiarów przygotowywano próbki o masie od 6 mg do 8 mg. Proszki umieszczano na miseczkach dedykowanych do czytnika Risø (rysunek 3.30). Dla każdego punktu pomiarowego przygotowywano minimum po dwie miseczki danego proszku.



Rysunek 3.30 Przygotowana do pomiarów miseczka z luminoforem LMP 10 ($LiMgPO_4:Tb,B$) w postaci proszku [rysunek własny].

3.6.2 Folie LMP

Dozymetry stosowane w ochronie radiologicznej zbudowane są z kasety światłoszczelnej wraz z umieszczoną w niej kartą z dedykowanymi miejscami na detektory. Detektory występują zwykle w formie sprasowanego materiału luminescencyjnego (np. BeO) lub luminoforu wprasowanego pomiędzy folie polimerowe (np. Al₂O₃:C). Zwarta forma detektora ułatwia jego umieszczenie w dawkomierzu i późniejsze odczyty.

Wytwarzany fosforan magnezowo-litowy otrzymuje się w postaci zbrylonego materiału, który wymaga odpowiedniego rozdrobnienia do postaci proszku. Proszek w zależności od jego syntezy w różnym stopniu może poddawać się rozdrabnianiu do właściwych rozmiarów ziaren. Mimo to, stosunkowo łatwo jest doprowadzić materiał do odpowiednio małej ziarnistości, gdzie drobne ziarna umożliwiają lepszą homogenizację luminoforu, ale równie łatwo ulegają zlepianiu i agregacji w większe konglomeracje jak i również podatne są na elektryzowanie się. Ponadto wykonywanie badań na próbkach substancji w postaci proszku jest czasochłonne, zwłaszcza gdy odważki mają małą masę i elektryzują się. Dużym ułatwieniem jest przygotowanie próbek w postaci sprasowanego materiału tzw. zgniotek. Jeśli niewielka ilość badanego materiału jest wystarczająca do prób, stosuje się folie, w których badana substancja mieszana jest z polimerem, a następnie poddana jest sprasowaniu w celu uzyskania cienkiej folii. W niniejszej pracy zastosowano metodę prasowania na gorąco mieszanin składających się z wybranych próbek LiMgPO₄:Tb,B oraz termo-topliwego polimeru wysokotemperaturowego.

Folię zawierającą LiMgPO₄:Tb,B formuje się w prasie hydraulicznej posiadającej ogrzewane szczęki dociskowe. Pierwszą próbę formowania folii przeprowadzono z użyciem proszku LiMgPO₄:Tb,B – 1 mol% Tb i 5 mol% B (nazwa skrótowa LMP 10), a jako spoiwa użyto polimeru fluorowodorowanego ETFE (poli-etylotetrafluoroetyleny). Polimer ten po stopieniu nie wchodzi w reakcję z materiałem luminescencyjnym wykazując ponadto znikomą adhezję do podłoża, przez co z łatwością ulega oddzieleniu się od formy. Wytwarzanie folii rozpoczęto od zmieszania proszku polimeru i proszku materiału LiMgPO₄:Tb,B (LMP 10) w stosunku masowym 4:3. Po połączeniu proszków, mieszaninę wytrząsano ręcznie w celu poprawienia jej jednorodności, a następnie przez około 3 godziny poddano ją osuszeniu w temperaturze 150°C. Formowanie folii OSL rozpoczyna się od nałożenia cienkiej warstwy mieszaniny na folię aluminiową, wyrównania przy pomocy wałka, następnie przykrycia drugą folią aluminiową i umieszczenia pakietu pomiędzy blachami mosiężnymi. Zestaw taki umieszcza się pomiędzy szczękami prasy (rysunek 3.31), które są nagrzane do temperatury 270°C

i zgniatą w tej temperaturze siłą 3 ton na powierzchnię zgniataną (25 cm×25 cm). Proces zgniatania trwa 8 minut, po czym pakiet zostaje wyjęty z prasy, odwrócony i ponownie prasowany siłą 5 ton na zgniataną powierzchnię przez 3 minuty. Po wyjęciu z prasy usuwa się blachy mosiężne oraz odrywa folie aluminiowe od folii OSL. Następnie folię przycina się dożądanego rozmiaru.



Rysunek 3.31 Prasa hydrauliczna używana do otrzymywania folii LMP [rysunek własny].

W pierwszej próbie, przy użyciu proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10), otrzymana folia była bardzo niejednorodna. Wyraźnie widoczne były skupiska luminoforu zawarte w warstwie polimeru (rysunek 3.32), a potencjalną przyczyną niejednorodności było prawdopodobnie niejednolite wymieszanie luminoforu i polimeru.

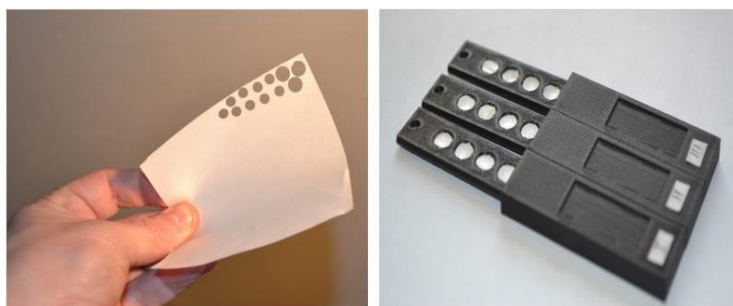


Rysunek 3.32 Folia LMP na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) ze względu na liczne niejednorodności (na zdjęciu) nie została wykorzystana do dalszych badań [rysunek własny].

W związku z powyższym detektor zbudowany z tak otrzymanej folii byłby mało efektywny w badaniach, dlatego zmieniono sposób homogenizacji mieszaniny. Tym razem zamiast ręcznego wytrącania zastosowano mieszanie mechaniczne na wytrząsarce oraz zwiększono masowy udział polimeru. W tym celu na sicie o wielkości oczka 125 mikronów umieszczano mieszaninę luminoforu i polimeru wstępnie wymieszanych w stosunku wagowym 1:2 i przesiewano na wytrząsarce. Z powodu elektryzowania się mieszaniny

proces przesiewania często przerywano oraz czyszczono sito. Po dwukrotnym przesianiu mieszaniny, suszono ją i sprasowano w sposób przedstawiony powyżej. Wprowadzenie mieszania mechanicznego na sicie dało bardzo dobre efekty w postaci jednorodnych detektorów. Tym sposobem otrzymano folie przy użyciu kolejnego proszku, tj. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 11) (rysunek 3.33).

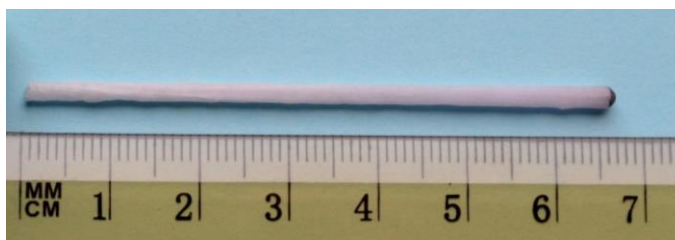
Do pomiarów OSL przygotowano krążki wycięte z folii (na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10, 14 oraz 20) o średnicy około 6 mm, które łatwo można było umieścić na miseczkach do czytnika Risø oraz w kasetach dozymetrycznych (dokładny opis rozdział 5.2.2 Helios – 1). Kasety te były dedykowane do pomiarów w czytniku Helios – 1 (rysunek 3.33).



Rysunek 3.33 Folie o grubości 0.1 mm wykonano z mieszaniny proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 11) i polimeru ETFE poprzez prasowanie na gorąco. Z folii wycięto próbki o średnicy 6 mm, które zostały umieszczone w kasetach dozymetrycznych [rysunek własny].

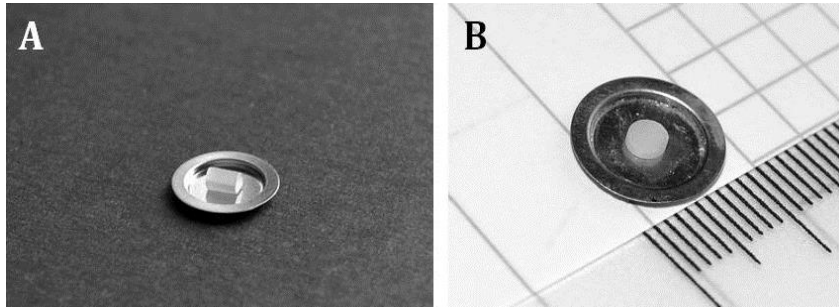
3.6.3 Kryształy LMP

Jako materiału wsadowego do otrzymania kryształów użyto proszków uzyskanych wcześniej na drodze syntezy chemicznej, które w ilości około 1 g umieszczano w tygłu. Stosunkowo niska temperatura topnienia LMP, wynosząca około 1025°C , pozwala na zastosowanie zarówno tygla irydowego, jak i grafitowego. Ponadto używano grafitowego dogrzewacza oraz dwóch ceramiek izolacyjnych z tlenku glinu, w celu zapewnienia odpowiedniego gradientu temperatury w obszarze wzrostu. Proces wzrostu przeprowadzano przy różnych prędkościach wyciągania oraz w atmosferze gazu obojętnego (argon) lub w jego mieszaninie z wodorem (DODATEK B). W rezultacie otrzymywano kryształy o długości około 6–8 cm i o średnicy do 3 mm (rysunek 3.34).



Rysunek 3.34 Zdjęcie kryształu LMP (na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ (LMP 36)) otrzymanego metodą mikrowyciągania [rysunek własny].

Wstępnie kryształy zostały pocięte na pile drutowej na mniejsze próbki, gdzie w zależności od średnicy wytworzonego kryształu pocięto je na pręciki o długości 3 mm (tylko badane kryształy LMP 169, 205 oraz 235 miały formę pręcików), jeśli średnica kryształu była niewielka (rysunek 3.35.A) lub na plasterki o grubości 1 mm, jeżeli średnica ciętego kryształu wynosiła 3 mm. Ze względu na to, iż kształt i wielkość próbek kryształów różniły się, to wyniki badań zawsze normalizowano do ich masy.



Rysunek 3.35 Próbki kryształów LMP (A – na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 13) oraz B – na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ (LMP 36)) przygotowane do pomiarów [rysunek własny].

4 Przygotowanie materiałów LMP do pomiarów – dobór optymalnych warunków wybielania i wygrzewania

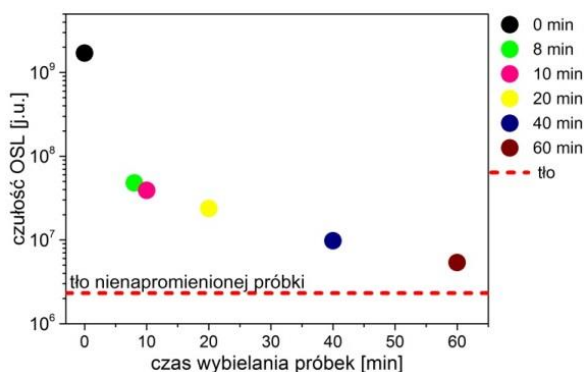
W tym rozdziale omówiono wyniki badań dotyczące określenia odpowiednich warunków dla wybielania (*ang. bleaching*) materiałów LMP w celu ich wielokrotnego zastosowania. Do tego eksperymentu wykorzystano proszek $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (1 mol% Tb, 5 mol% B – LMP 10), kryształ LMP 398 na bazie domieszkowanego proszku LiMgPO_4 (0.8 mol% Tb i 10 mol% B) oraz folię z proszkiem LMP 10 ($\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$). Poddawane procesowi wybielania próbki proszku i kryształu wcześniej zostały napromieniane na źródle beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) wbudowanym w czytniku Risø, natomiast próbki folii LMP 10 poddawano napromienieniu na źródle ^{137}Cs .

4.1 Wybielanie i wygrzewanie proszków oraz kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$

W pierwszej kolejności badano wpływ czasu wybielania za pomocą standardowych diod LED używanych do stymulacji emitujących światło niebieskie (470nm) w czytniku Risø na zmianę czułości OSL. Procesowi wybielania poddano 3 próbki (proszek umieszczony na 3 miseczkach) proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10), które napromieniono w czytniku Risø dawką 1 Gy. Następnie wykonano standardowy pomiar OSL, tj. próbki stymulowano przez 600 s (punkt oznaczony jako „0 minut” na rysunku 4.1). Do stymulacji zastosowano niebieskie diody LED (470 nm), a detekcji sygnału dokonano przy użyciu filtra U340.

Po pomiarze sygnału OSL dokonanego bezpośrednio po napromienieniu (pomiar „0” minut) te same próbki proszku ponownie stymulowano wydłużając czas przez kolejno 8, 10, 20, 40 i 60 minut i wykonywano pomiar OSL (przez 600 s) po upływie każdego z wymienionych czasów. Sygnał OSL (czułość OSL) był wyznaczony każdorazowo według procedury przedstawionej w rozdziale 3.

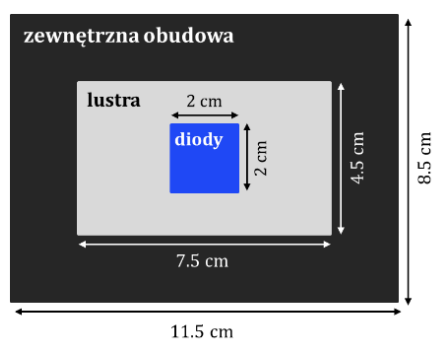
Wyniki dotyczące zmiany czułości próbek proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) dla różnych czasów wybielania zaprezentowano na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1 Czułość OSL próbek proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) wybielanych przy użyciu wbudowanych niebieskich diod LED (470 nm) w czytniku Risø po dawce 1 Gy.

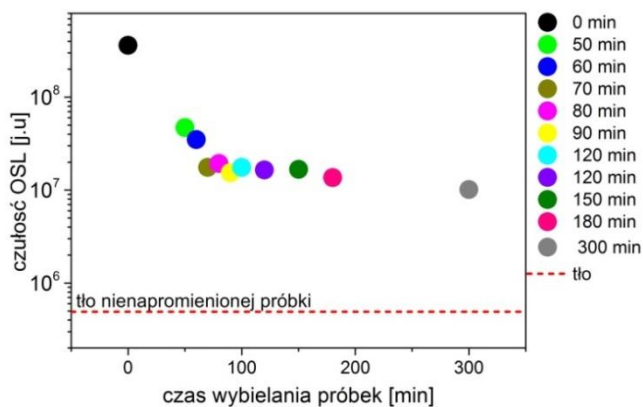
Analizując powyższy rysunek (4.1) można stwierdzić, że wybielanie w czasie 60 minut i krótszym nie przynosi oczekiwanych rezultatów. Z uwagi na wielkość użytej dawki (1Gy) dopiero znacznie dłuższy czas wybielania rzędu kilku godzin pozwoliłby osiągnąć poziom tła nienapromienionej próbki.

Ze względu na czasochłonność wybielania próbek bezpośrednio w czytniku Risø zdecydowano się na zastosowanie alternatywnego źródła wybielania. Dokładnie ten sam rodzaj próbek, tj. proszek $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) poddano wybielaniu pod zewnętrzną lampą emitującą światło o długości fali 460 nm (model GL-FG115-10W). W przypadku tej części eksperymentu próbki również napromieniono tą samą dawką 1 Gy na źródle beta znajdującym się w czytniku Risø. Następnie miseczki z próbkami proszku umieszczono pod lampą, gdzie źródło światła stanowi obszar o wymiarach 2 cm × 2 cm (rysunek 4.2).



Rysunek 4.2 Wymiary rzeczywiste lampy GL-FG115 o mocy 10 W (162 lm) emitującej światło niebieskie o długości fali 460 nm [rysunek własny].

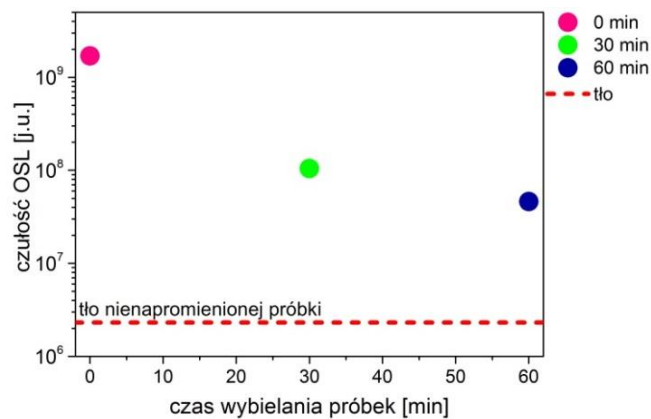
Najpierw wykonano standardowy pomiar OSL przez czas 600 s (na rysunku 4.3 punkt ten oznaczono jako „0 minut”. Następnie próbki umieszczano pod wyżej opisaną lampą wydłużając sumaryczny czas wybielania od 50 do 300 minut. Po każdorazowej ekspozycji na działanie lampy wykonano odczyty OSL przy użyciu czytnika Risø, w standardowej sekwencji.



Rysunek 4.3 Czułość OSL luminoforu $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) w postaci proszku wybielanego pod lampą emitującą światło niebieskie o długości fali 460 nm po dawce 1 Gy.

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów przedstawionych na rysunku 4.3 nawet najdłuższy czas (300 minut) przeznaczony do wybielania próbek nie był wystarczający, aby osiągnąć poziom tła. Prawdopodobną przyczyną braku efektywności tego typu wybielania była zbyt niska moc użytego źródła światła.

Dalsze badania dla próbek tego samego rodzaju, tj. próbek proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10), przeprowadzono wystawiając próbki na działanie promieni słonecznych. Jak poprzednio, w pierwszej kolejności próbki napromieniono dawką 1 Gy na źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, odczytano sygnał OSL według standardowej procedury (oznaczone jako „0 min” na rysunku 4.4), a następnie poddano procesowi wybielania. Próbki wystawiono na ekspozycję promieni słonecznych o dużym natężeniu (kwiecień, bezchmurne niebo) na okres 30 i 60 minut, każdorazowo dokonując odczyt OSL w czytniku Risø w standardowej sekwencji (600 sekund z zapisem co 0.5 s), wyniki zaprezentowano na rysunku 4.4.



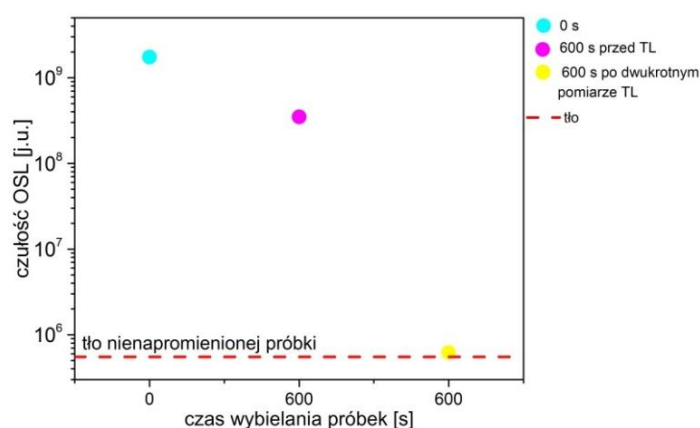
Rysunek 4.4 Czułość OSL próbek proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) poddanych działaniu promieni słonecznych po dawce 1 Gy. Ekspozycji na działanie promieni słonecznych dokonano w kwietniowy słoneczny dzień w godzinach południowych.

Z analizy rysunku 4.4. wynika, że nawet godzinna ekspozycja próbek na działanie promieni słonecznych nie jest wystarczająca, aby całkowicie usunąć sygnał OSL i zbliżyć się do poziomu tła nienapromienionej próbki. Ekspozycja na światło przyspiesza proces zaniku sygnału w czasie, niemniej jednak efekt ten nie jest tak dotkliwy, jak sądzono do tej pory i całkowite wyeliminowanie sygnału jest w rzeczywistości trudne. Materiały OSL po napromienieniu powinny być izolowane od światła oraz temperatury wyższej niż pokojowa.

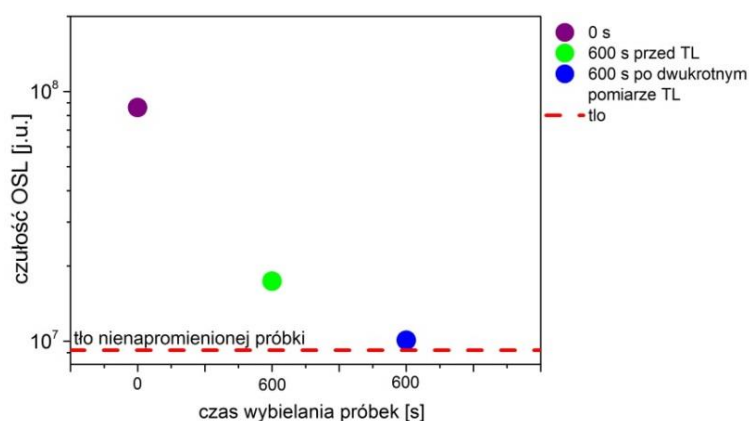
Innym, dodatkowym czynnikiem zewnętrznym, wpływającym na usunięcie pozostałości po dawce jest temperatura, dlatego w ostatnim etapie zastosowano zarówno wybielanie jak i wygrzewanie próbek w czytniku Risø. Miało to na celu przyspieszenie procedury usuwania pozostałości po dawce oraz potwierdzenie przypuszczenia, że sygnał zniknie po wygrzaniu próbki. Zabieg ten zastosowano do próbek proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) oraz próbek kryształu $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 398). W przypadku tego

eksperymentu próbki proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) napromieniono dawką 1 Gy na źródle beta i odczytano sygnał OSL stosując stymulację przez 600 s (na rysunku 4.5 oznaczony jako „0 s”). Następnie ponownie odczytano OSL przez 600 sekund (punkt na rysunku 4.5 oznaczony jako „600 s przed TL”) i kolejno dwukrotnie wykonano odczyt TL do temperatury 500°C z szybkością grzania 5°C/s w atmosferze gazu obojętnego, tj. argonu. Po takim wygrzaniu wykonano ponownie odczyt OSL przez 600 sekund (punkt na rysunku 4.5 oznaczony jako „600 s po dwukrotnym pomiarze TL”).

W dokładnie ten sam sposób procedura wybielania i wygrzewania miała miejsce dla kryształów z tym, że kryształy napromieniono wcześniej dawką 0.2 Gy na źródle beta wbudowanym w czytnik Risø. Wyniki pomiarów dla próbek kryształu LMP 398 przedstawiono na rysunku 4.6.



Rysunek 4.5 Czułość OSL próbek proszku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 10) wybielanych przy użyciu wbudowanych niebieskich diod LED (470 nm) w czytniku Risø przez 600 s (punkt „0 s”) oraz przez kolejne 600 sekund (punkt „600s przed TL”) i po dwukrotnym odczycie TL do temperatury 500°C z szybkością grzania 5°C/s (punkt „600 s po dwukrotnym pomiarze TL”). Próbkę napromieniono dawką 1 Gy.



Rysunek 4.6 Czułość OSL próbek kryształu $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ (LMP 398) wybielanych przy użyciu wbudowanych niebieskich diod LED (470 nm) w czytniku Risø przez 600 s (punkt „0 s”) oraz przez kolejne 600 sekund (punkt „600 s przed TL”) i po dwukrotnym odczycie TL do temperatury 500°C z szybkością grzania 5°C/s (punkt „600 s po dwukrotnym pomiarze TL”). Próbkę napromieniono dawką 0.2 Gy.

Wyżej zaprezentowane wyniki pomiarów wskazują, że wybielanie próbek otrzymanych z proszków i kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ jest najefektywniejsze po zastosowaniu niebieskich diod LED (470 nm) zamontowanych w czytniku Risø. Dodatkowo zabieg polegający na wygrzaniu próbek prowadzi w praktyce do skrócenia czasu wybielania oraz niemalże całkowitego usunięcia sygnału w napromienionej próbce. Stosowanie wygrzewania znacznie przyspieszyło proces usuwania pozostałości po napromienieniu, co spowodowało, że pomiary wykonywane przy użyciu czytnika Risø dla jednej próbki nie wydłużały się do kilku godzin. Opisana powyżej procedura wybielania i wygrzewania (stymulacja diodami niebieskimi (470nm) przez 600 s, dwukrotne wygrzanie do 500°C z szybkością grzania 50°C/s i kolejna stymulacja diodami niebieskimi (470nm) przez 600s) stosowana była rutynowo w dalszych pomiarach proszków i kryształów LMP.

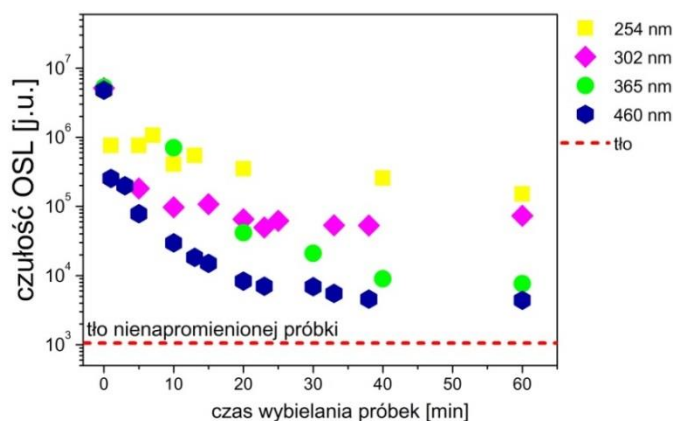
4.2 Wybielanie folii $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$

W związku ze swoistymi właściwościami oraz budową folii należało zastosować inne, adekwatne kroki w celu określenia warunków wybielania dla folii $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$. Krążki folii z proszkiem LMP 10 zostały umieszczone w światłoszczelnych kasetach przeznaczonych do odczytów w czytniku Helios-1. Napromienienia kaset dozymetrycznych dokonywano na źródle ^{137}Cs dawką 5 Gy. W trakcie napromienienia kasety z detektorami były umieszczone w czarnej folii w celu ochrony przed światłem podczas ekspozycji na promieniowanie. Odczytu sygnału OSL dokonywano przez 60 sekund, z zapisem co 1 sekundę.

Z uwagi na fakt, że pomiarów dokonywano poza układem Risø, a dodatkowo napromienione detektory umieszczone były w dedykowanych kasetach, należało znaleźć sprawny i skuteczny sposób na wybielenie pozostałości po dawce. W tej sytuacji przeprowadzono eksperyment mający na celu sprawdzenie, która z długości fal świetlnych emitowanych przez dostępne lampy w laboratorium Zakładu Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii będzie odpowiednia. Do tego pomiaru wykorzystano dwa zewnętrzne lampy – jedną emitującą światło UV (model UVLMS-38, 8 W) o trzech długościach fali świetlnej (254 nm, 302 nm i 365 nm) oraz drugą – emitującą światło o długości fali 460 nm (model GL-FG115-10 W).

W pierwszej kolejności odczytano sygnał bezpośrednio po napromienieniu, następnie kasetę z próbkami umieszczono pod źródłem światła o długości fali 254 nm, stopniowo wydłużając czas wybielania aż do uzyskania sumarycznego czasu wybielania wynoszącego 60 minut. Po każdym kolejnym etapie wybielania dokonywano odczytu

sygnału OSL w czytniku Helios-1. Następnie próbki ponownie napromieniono dawką 5 Gy na źródle ^{137}Cs , odczytano sygnał OSL i próbki (kasety) poddano wybielaniu pod źródłem światła o długości fali 302 nm. Taką samą sekwencję powtórzono dla długości fali 365 nm oraz dla drugiej lampy ze źródłem światła o długości fali 460 nm. Zebrane wyniki zaprezentowano na rysunku 4.7.



Rysunek 4.7 Zestawienie intensywności sygnałów OSL folii na bazie proszku LMP 10 wybielanych pod lampą emitującą światło w zakresie długości fal UV (model UVLMS-38) oraz lampą emitującą światło niebieskie o długości fali 460 nm (model GLK-FG115-10W). Próbki napromieniono dawką 5 Gy na źródle ^{137}Cs .

Jak wynika z przeprowadzonych badań, sygnał OSL po wybieleniu pod lampą emitującą światło o długości fali 254 nm niewiele zmniejszył się w stosunku do sygnału początkowego, tj. zaraz po napromienieniu dawką 5 Gy. Dla lampy o długości fali 302 nm zauważa się nieco większy spadek niż w przypadku pierwszej, najkrótszej, długości fali. Jednakże w dalszym ciągu nie jest on wystarczający, aby osiągnąć poziom tła nienapromienionej próbki. Bardziej efektywne wybielanie było możliwe za pomocą lampy emitującej światło o długości fali 365 nm. Po 60 minutach wybielania poziom sygnału OSL istotnie się zmniejszył w stosunku do sygnału początkowego. Jednak, wybielając próbki światłem niebieskim o długości fali 460 nm obserwuje się najbardziej efektywny zanik sygnału OSL.

Porównując wyniki wybielania dla proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ i folii LMP 10 pod lampą emitującą światło o długości fali 460 nm zważono, że w przypadku proszków jej efektywność jest niewystarczająca by całkowicie wybielić materiał. Z kolei dla folii LMP 10 proces wybielania za pomocą tej samej długości fali jest w zupełności wystarczający, pozwalając zbliżyć się do poziomu tła badanej próbki. Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, iż zaobserwowany efekt ma swoje źródło w przestrzennym rozkładzie materiału poddanego napromienieniu, dlatego proces wybielania może zachodzić ze znacznie większą skutecznością niż w przypadku proszków i kryształów, gdzie ze względu

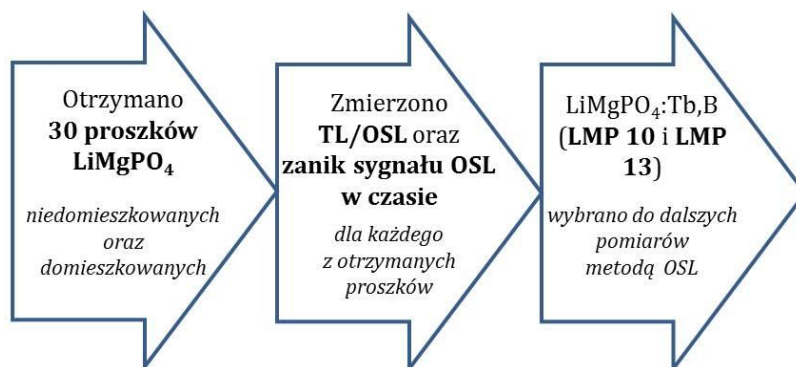
na kształt próbek, bezpośredniej ekspozycji na światło poddane są jedynie zewnętrzne powierzchnie napromienionych materiałów.

Podsumowując, w toku prowadzonych badań znaleziono optymalne warunki pozwalające na usunięcie sygnału z napromienionej próbki fosforanu magnezowo-litowego dla różnych postaci materiału (proszku, kryształu i folii). Ostatecznie dla proszków i kryształów ustalono, że najbardziej skutecznym sposobem eliminacji sygnału jest zastosowanie wybielania i wygrzewania polegającego na stymulacji OSL przez 600 s, następnie dwukrotny pomiar TL do temperatury 500°C z szybkością grzania 5°C/s i ponowną stymulację OSL przez 600 sekund. W przypadku folii umieszczonych w kasetach dozymetrycznych, najlepsze pod tym względem rezultaty można było osiągnąć po zastosowaniu 60-minutowego wybielania pod zewnętrzną lampą o długości fali 460 nm pozwalającej osiągnąć poziom tła nienapromienionej próbki.

5 Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych dla fosforanu magnezowo-litowego w postaci proszków

Celem tego rozdziału jest omówienie właściwości OSL fosforanu magnezowo-litowego. W pierwszym i drugim podrozdziale przedstawiono i opisano krzywe luminescencyjne (TL/OSL) wszystkich otrzymanych proszków.

W toku prowadzonych badań jeden z pierwszych materiałów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ jaki poddano analizie (dalej nazywany LMP 10) został wybrany jako materiał referencyjny dla kolejnych proszków. Głównym kryterium przyjętym w procesie selekcji proszków do dalszych badań była czułość względem materiału referencyjnego LMP 10. Tym samym spośród 30 proszków wytworzonych na potrzeby przedmiotowych badań, do dalszych analiz wybrano LMP 13 ($\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$). Wykazywał on najlepszą, niemalże pięciokrotnie (4.87 razy) wyższą czułość na promieniowanie niż proszek referencyjny LMP 10. Na rysunku 5.1 przedstawiono schemat prezentujący selekcję proszków LMP do badań nad ich właściwościami dozymetrycznymi metodą dla metod OSL. W dalszej kolejności, spośród wszystkich wytworzonych materiałów dokonano kolejnej selekcji proszków przeznaczonych do wytwarzania folii i/lub kryształów tym razem w oparciu o dwuczynnikowe kryterium (tj. czułość i zanik sygnału OSL w czasie względem proszku referencyjnego LMP 10). Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w rozdziałach 6 i 7. W DODATKU A umieszczono wyniki przedstawiające poziom sygnału OSL po napromienieniu dawką 1 Gy (oznaczone w tabeli jako „Czułość”) oraz zaniku sygnału OSL w czasie po napromienieniu dla wszystkich otrzymanych proszków. W ostatnim podrozdziale przedstawiono wyniki pomiarów sygnału OSL po wygrzaniu TL, a także sygnału TL po stymulacji OSL. Do tego eksperymentu wybrano domieszkowany terbem i borem proszek LMP 28 ze względu na jego czułość na promieniowanie jonizujące, która była zbliżona do czułości proszku referencyjnego, jakim był domieszkowany terbem i borem LMP 10 (DODATEK A).



Rysunek 5.1 Schemat prezentujący preselekcję do dalszych badań fosforanu magnezowo-litowego w postaci proszku.

Przeważającą część otrzymanych proszków fosforanu magnezowo-litowego stanowią proszki o różnej koncentracji domieszek. Tym niemniej wytworzono również proszki niedomieszkowane, które w większości zostały przeznaczone do otrzymania kryształów metodą mikrowyciągania (LMP 25–27). Jedynie LMP 17 (niedomieszkowany) został wykorzystany do badań technikami TL i OSL. LMP 10 oraz LMP 11 to proszki, które domieszkowano terbem (Tb) i borem (B) w ilości odpowiednio – 1 mol% i 5 mol%. Z kolei LMP 12 domieszkowano 0.3 mol% terbu i 5 mol% boru. Natomiast LMP 13 to proszek, w którym użyto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (czteroboran sodu) jako donoru boru. W przypadku tego materiału, koncentracja domieszek wynosiła – 0.8 mol% Tb i 10 mol% B. Taką samą koncentrację domieszek zawierał proszek LMP 14 z tym, że jako donoru boru użyto kwasu borowego (H_3BO_3), identycznie jak w przypadku LMP 10, LMP 11 oraz LMP 12. Proszki LMP 15 i LMP 16 były aktywowane czteroboranem sodu i w obu przypadkach zawartość boru wynosiła 10 mol%. Natomiast LMP 15 zawierał 0.5 mol% Tb, a LMP 16 miał 1.2 mol%. Proszki LMP 18÷23 miały taką samą koncentrację domieszek, tj. 0.8 mol% Tb i 10 mol% B. Jednakże proszki te miały dwa różne donory boru, gdzie w przypadku LMP 18÷21 zastosowano czteroboran sodu, a dla LMP 22 i LMP 23 – kwas borowy. Dodatkowo, LMP 17, 18, 21 i 22 syntezowano z węglanów o czystości substratów: $\text{Li}_2\text{CO}_3 - (\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 99,5\%$. LMP 24 to proszek o innej zawartości terbu, tj. 1.2 mol%, ale o tej samej ilości boru, co wyżej wymienione proszki. Z kolei proszki LMP 28÷31 zawierały taką samą ilość domieszek jak proszki LMP 18÷23. Proszki oznaczone jako LMP 33 do LMP 40 zawierały trzy rodzaje domieszek o różnej koncentracji, gdzie oprócz terbu i boru, zastosowano również erb (Er), europ (Eu), gadolin (Gd) oraz tul (Tm). Wszystkie proszki aktywowane trzema domieszkami (LM 33÷ LMP 40) zawierały 10 mol% boru. LMP 33 domieszkowano terbem w ilości 0.4 mol% oraz erbem w ilości 0.4 mol%. Taką samą koncentrację domieszek zawierał proszek LMP 34, tylko w jego składzie znajdował się europ zamiast erbu. Te same ilości terbu, bo 0.2 mol% zawierały proszki LMP 35 i LMP 36, dodatkowo LMP 35 zawierał 0.6 mol% erbu, natomiast LMP 36 – 0.6 mol% europu. LMP 37 i LMP 38 domieszkowano terbem w ilości 0.6 mol%, natomiast erbem (LMP 37) i europem (LMP 38) – w ilości 0.2 mol%. LMP 39 i LMP 40 domieszkowano terbem w ilości 0.2 mol%, a dodatkowo LMP 39 zawierał gadolin (0.2 mol%), zaś LMP 40 – tul (0.2 mol%). Wszystkie koncentracje domieszek zbadanych proszków zaprezentowano w tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Zestawienie proszków LMP wraz z informacją na temat stosowanej domieszki (rodzaju i koncentracji).

Nazwa proszku wraz z rokiem produkcji	Rodzaj i koncentracja domieszki [mol%]		
	<i>Tb</i>	<i>B</i>	Inna domieszka
LMP 10/2014	1	5	
LMP 11/2014	1	5	
LMP 12/2014	0.3	0.5	
LMP 13/2015	0.8	10	
LMP 14/2015	0.8	10	
LMP 15/2015	0.5	10	
LMP 16/2015	1.2	10	
LMP 17/2015	brak		
LMP 18/2015	0.8	10	
LMP 19/2015	0.8	10	
LMP 20/2015	0.8	10	
LMP 21/2015	0.8	10	brak
LMP 22/2015	0.8	10	
LMP 23/2015	0.8	10	
LMP 24/2015	1.2	10	
LMP 25/2015			
LMP 26/2015	brak		
LMP 27/2015			
LMP 28/2015	0.8	10	
LMP 29/2016	0.8	10	
LMP 30/2016	0.8	10	
LMP 31/2016	0.8	10	
LMP 33/2016	0.4	10	0.4 - Er
LMP 34/2016	0.4	10	0.4 - Eu
LMP 35/2016	0.2	10	0.6 - Er
LMP 36/2016	0.2	10	0.6 - Eu
LMP 37/2016	0.6	10	0.2 - Er
LMP 38/2016	0.6	10	0.2 - Eu
LMP 39/2016	0.2	10	0.6 - Gd
LMP 40/2016	0.2	10	0.6 - Tm

5.1 Opis krzywych jarzenia TL luminoforu LMP w postaci proszku

W pierwszej kolejności nowo otrzymane proszki LMP zostały poddane pomiarom termoluminescencji. Każdy z proszków został uprzednio odpowiednio przygotowany według procedury przedstawionej w rozdziale 4, tj. wybielony i wygrzany. Następnie próbki napromieniono dawką 1 Gy przy użyciu źródła beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) znajdującego się w czytniku Risø. Pomiar TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s w atmosferze gazu obojętnego, a otrzymane wyniki znormalizowano do masy badanych próbek. Na rysunkach 5.2, 5.4÷5.6 przedstawiono

krzywe jarzenia TL fosforanu magnezowo-litowego z dwiema domieszkami. Rysunek 5.3 prezentuje jedyny niedomieszkowany proszek – LMP 17 w porównaniu z proszkiem o najmniejszej zawartości domieszek terbu i boru, tj. LMP 12. Rysunki 5.7÷5.10 przedstawiają krzywe jarzenia TL proszków LMP aktywowanych trzema domieszkami.

Krzywe jarzenia fosforanu magnezowo-litowego okazują się być złożeniem kilku pików, stąd dla wybranych proszków wykonano dekonwolucję krzywych jarzenia TL. Jest to metoda analizy krzywych jarzenia TL, które poddawane są rozkładowi na poszczególne składowe. Kształt pojedynczego pików TL można określić za pomocą trzech parametrów: położenia maksimum pików (T_m), amplitudy pików (I_m) oraz energii wiązania danego rodzaju pułapki elektronowej (energia aktywacji, E_a). Parametry te przedstawiono w tabeli 5.2. Należy podkreślić, iż dekonwolucja jest zagadnieniem niejednoznacznym, szczególnie gdy poszczególne pików w znacznym stopniu nakładają się na siebie. Dodatkowo, nawet z pozoru idealne dopasowanie niekoniecznie oznacza wykonanie poprawnej dekonwolucji krzywej jarzenia TL, jeżeli położenie i liczba pików są początkowo nieznanne.

Za parametr, który określa jakość wyników dekonwolucji przyjęto parametr FOM (*ang. figure of merit*), który zdefiniowany jest jako:

$$FOM[\%] = \frac{\sum_i |y_i - y(x_i)|}{\sum_i y_i} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

gdzie:

y_i – sygnał w i -tym kanale,

$y(x_i)$ – wartość dopasowanej funkcji w środku i -tego kanału;

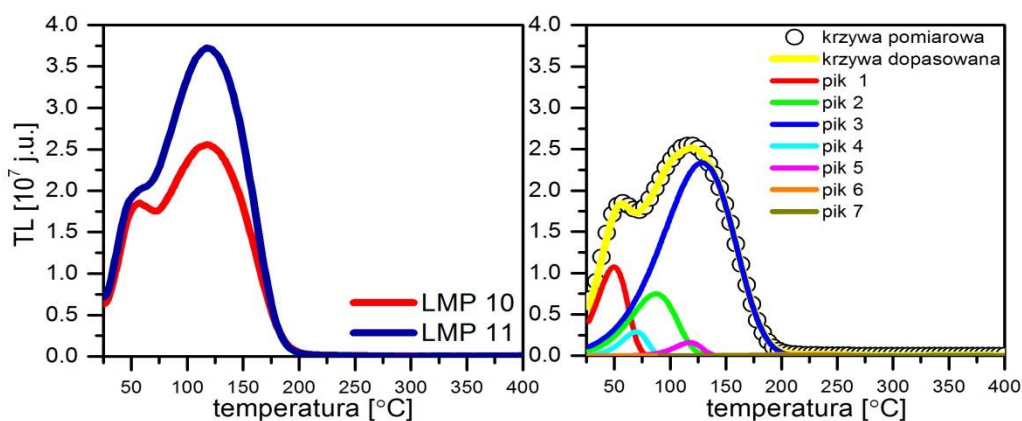
Parametr FOM osiąga najmniejszą wartość ($=0$), gdy funkcja dopasowana idealnie pokrywa się z danymi pomiarowymi. Dlatego im mniejsza jest wartość FOM, tym lepsza jest jakość dopasowania. Oczywiście jest, że w procesie dekonwolucji możemy coraz bardziej minimalizować FOM poprzez dodawanie kolejnych pików. Dlatego należy szukać takich dopasowań, w których za pomocą jak najmniejszej liczby pików osiąga się akceptowalny FOM. W tej pracy przyjęto za akceptowalny FOM $\leq 3\%$. W przypadku materiałów LMP, których krzywe jarzenia poddano dekonwolucji, akceptowalny FOM osiągnano przy zastosowaniu (w zależności od proszku) od 6 do 8 pików.

Dekonwolucja krzywych jarzenia TL na pików składowe została przeprowadzona przy użyciu programu GlowFit opracowanego w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie [Puchalska i Bilski, 2006]. Dekonwolucji poddano krzywe jarzenia TL proszków: LMP 10, LMP 13, LMP 14, LMP 33, LMP 34, LMP 39 oraz LMP 40.

Tabela 5.2 Parametry dopasowania krzywych jarzenia TL wybranych domieszkowanych proszków LiMgPO_4

# proszku		Pik 1	Pik 2	Pik 3	Pik 4	Pik 5	Pik 6	Pik 7	Pik 8	FOM [%]
LMP 10	I_m [j.u.]	1.10E7	3.07E6	7.40E6	2.08E6	2.33E7	1.40E5	9.27E4	-	0.7
	T_m [°C]	50	69	87	118	129	222	365	-	
LMP 13	I_m [j.u.]	1.75E7	3.44E7	9.66E6	4.79E7	7.80E7	1.88E6	9.89E5	1.90E6	1.2
	T_m [°C]	40	66	90	102	156	194	242	341	
LMP 14	I_m [j.u.]	2.34E6	1.84E7	8.87E6	4.55E7	1.72E5	4.84E4	-	-	0.94
	T_m [°C]	76	92	113	137	210	423	-	-	
LMP 33	I_m [j.u.]	1.14E7	2.86E7	4.54E7	2.22E7	4.80E6	1.17E6	4.68E5	-	2.81
	T_m [°C]	102	142	166	186	202	203	398	-	
LMP 34	I_m [j.u.]	6.69E5	4.03E6	1.38E6	7.91E4	3.91E4	3.16E4	-	-	2.37
	T_m [°C]	58	101	128	192	234	389	-	-	
LMP 39	I_m [j.u.]	6.45E5	1.76E6	2.83E6	2.36E6	7.00E5	8.77E5	5.67E5	-	1.83
	T_m [°C]	68	84	99	136	211	311	338	-	
LMP 40	I_m [j.u.]	2.52E7	6.12E7	1.66E7	6.67E6	1.23E7	2.15E7	1.45E7	-	2.41
	T_m [°C]	66	101	134	195	236	305	354	-	

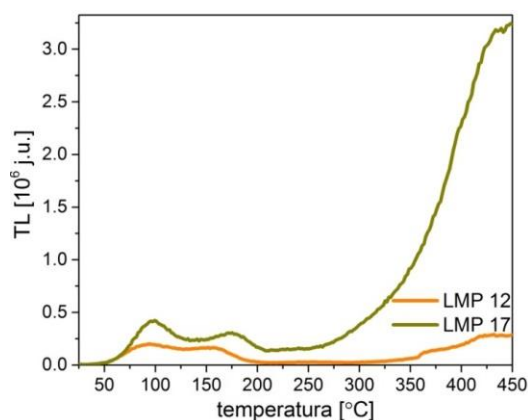
Na rysunku 5.2 zaprezentowano krzywe TL proszków, których zawartość domieszek była jednakowa – 1 mol% Tb, 5 mol% B.



Rysunek 5.2 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 (LMP 10 i LMP 11) posiadających dwie domieszki o tej samej koncentracji (1 mol% Tb, 5 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 10 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 0.7%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.

Kształt krzywych jarzenia TL dla dwóch proszków zaprezentowanych na rysunku 5.2 jest podobny, a zauważalne różnice w intensywności poszczególnych pików są prawdopodobnie wynikiem różnic w procesie produkcyjnym proszku LMP 10 i LMP 11 (sporządzane zostały w różnym czasie). Dopasowanie, które wykonano dla jednego z nich (LMP 10) pokazuje, że krzywe TL tych proszków, wykazujące dwa widoczne piki, są w rzeczywistości złożeniem prawdopodobnie 5 pików o maksimum w temperaturach: 50°C, 69°C, 87°C, 118°C i 129°C. Ponadto dekonwolucja wykazała, że proszek ten posiada dwa dodatkowe piki o niskiej intensywności położone w wyższej temperaturze, tj. 222°C oraz 365°C.

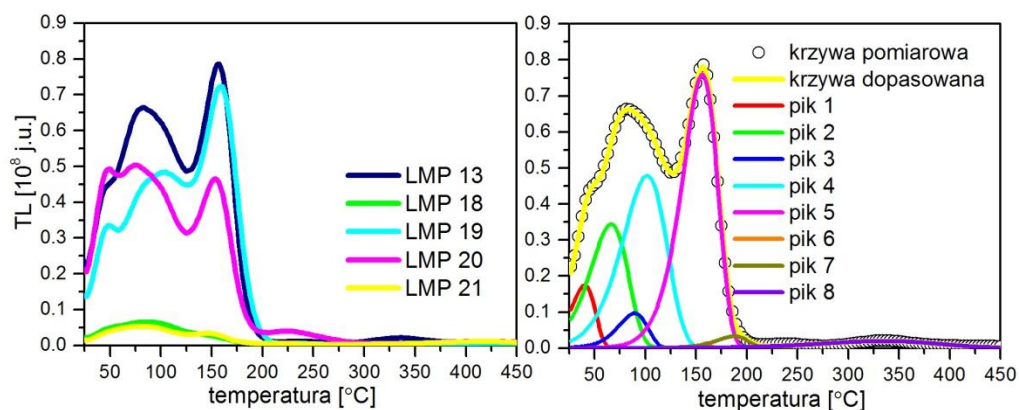
Na rysunku 5.3 przedstawiono krzywą jarzenia TL proszku LMP 12 o bardzo niskiej zawartości domieszek terbu (0.3 mol%) i boru (0.5 mol%), a także krzywą jarzenia TL niedomieszkowanego proszku LMP 17.



Rysunek 5.3 Porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 (LMP 12 i LMP 17). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s .

Z krzywych zamieszczonych na rysunku 5.3 wynika, że proszek LMP 12 oraz niedomieszkowany LMP 17 wykazują dwa widoczne piky, jeden w temperaturze 100°C , natomiast drugi w temperaturze około 160°C (LMP 12) oraz w temperaturze około 175°C (LMP 17). Intensywność pików LMP 12 oraz LMP 17 jest niewielka w porównaniu z intensywnością pików w proszkach o znacznie wyższej koncentracji domieszek.

Na rysunku 5.4 zebrano krzywe jarzenia TL pięciu proszków z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). W przypadku tych materiałów jako donoru boru użyto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (czteroboran sodu).

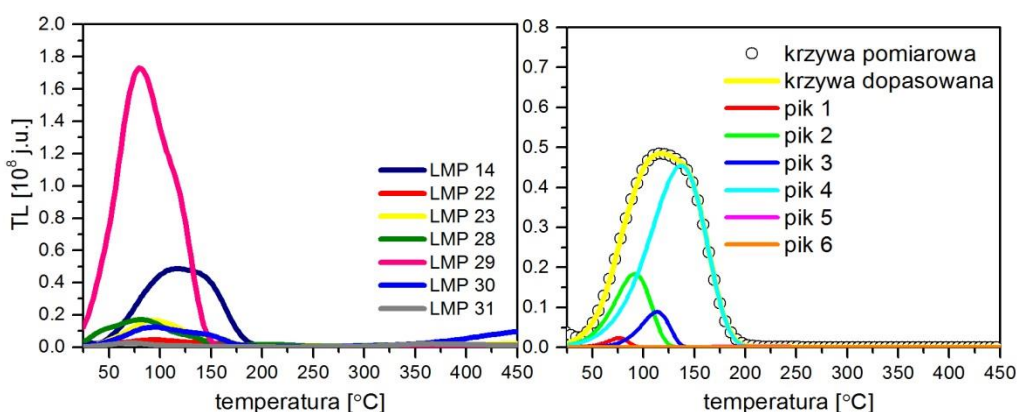


Rysunek 5.4 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 (LMP 13, LMP 18, LMP 19, LMP 20 i LMP 21) posiadających dwie domieszki o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 13 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 1.2%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s .

Krzywe jarzenia TL proszków domieszkowanych $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LMP 13, 18, 19, 20 oraz 21), przedstawione na rysunku 5.4, złożone są z kilku niskotemperaturowych pików.

W oparciu o przeprowadzoną dekonwolucję krzywych TL tych proszków można stwierdzić, że pozorne trzy piki są w rzeczywistości złożeniem sześciu pików (40°C, 66°C, 90°C, 102°C, 156°C i 194°C). Wśród przedstawionych na rysunku 5.4 proszków, LMP 13 wykazuje istnienie dwóch pików widocznych w wyższej temperaturze (około 242°C i 335°C). Niemniej jednak intensywność tych pików jest kilka razy niższa niż intensywność pików niskotemperaturowych. Również LMP 20 posiada dodatkowy pik w temperaturze około 225°C, którego intensywność jest również znacznie niższa w stosunku do pików występujących w niskich temperaturach. Oprócz tego, że proszki LMP 18 i LMP 21 były aktywowane $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, były również syntezowane z węglanów (Li_2CO_3 oraz $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), co istotnie wpłynęło na obniżenie intensywności ich sygnału (około 8 razy niższa niż intensywność sygnału TL w porównaniu do proszku LMP 13), a także na kształt krzywej TL. Charakterystyczną cechą krzywych TL tych materiałów (LMP 18 i LMP 21) jest występowanie jednego poszerzonego piku niskotemperaturowego.

Kolejny rysunek (5.5) prezentuje krzywe jarzenia TL proszków domieszkowanych terbem i borem w tej samej ilości (0.8 mol% Tb, 10 mol% B), ale do aktywowania których zastosowano kwas borowy (H_3BO_3).

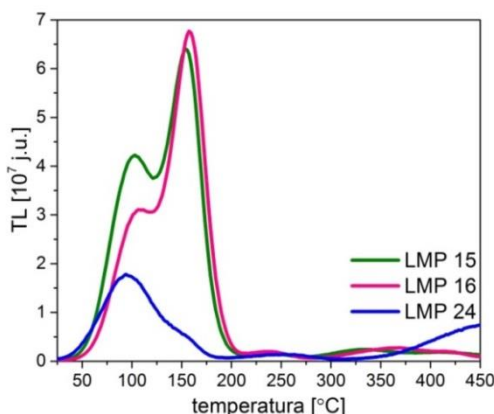


Rysunek 5.5 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 (LMP 14, LMP 22, LMP 23, LMP 28, LMP 29) z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 14 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 0.94%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.

Analizując krzywe znajdujące się na rysunku 5.5 można zauważyć znaczne różnice w intensywności oraz kształcie krzywych jarzenia TL poszczególnych próbek. Pomimo tego, iż aktywowano je takim samym rodzajem domieszek z identyczną ich koncentracją, to krzywe wyraźnie się różnią. Rozbieżności te wynikają najprawdopodobniej z czystości substratów użytych w procesie syntezy proszków (informacje o czystości substratów zawarto w DODATKU A). Proszek LMP 14 cechuje głównie jeden poszerzony pik w niskiej temperaturze, który jest złożeniem czterech pików (76°C, 91°C, 113°C i 137°C). Dodatkowo krzywa posiada dwa piki (w temperaturze 210°C i 422°C), których

intensywność jest niewielka w stosunku do intensywności pików w niskiej temperaturze. Proszek LMP 29, którego pik niskotemperaturowy ma najwyższą intensywność, został domieszkowany kwasem borowym o najwyższej czystości. Można więc wysnuć wniosek, iż zastosowanie substratów o najwyższej czystości istotnie zwiększa czułość na promieniowanie. Wspomniany pik jest również złożony z co najmniej dwóch pików, o czym świadczy kształt krzywej. Wskazuje on na dodatkowy pik w temperaturze około 125°C. LMP 31 to proszek, który również domieszkowano kwasem borowym o najwyższej czystości. Jednak jeden z substratów ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, >98%) był rekrytalizowany i prawdopodobnie to właśnie miało wpływ na obniżenie czułości tego proszku.

Na rysunku 5.6 przedstawiono kolejne krzywe jarzenia TL proszków z dwiema domieszkami – Tb i B, różniące się koncentracją terbu, tj. dla LMP 15 (0.5 mol% Tb), LMP 16 (1.2 mol% Tb) oraz LMP 24 (1.2 mol% Tb). Wszystkie te proszki domieszkowano borem w ilości 10 mol%. Dla proszków LMP 15 i LMP 16 jako donoru boru użyto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, natomiast do aktywowania LMP 24 boru pochodzącego z kwasu borowego.

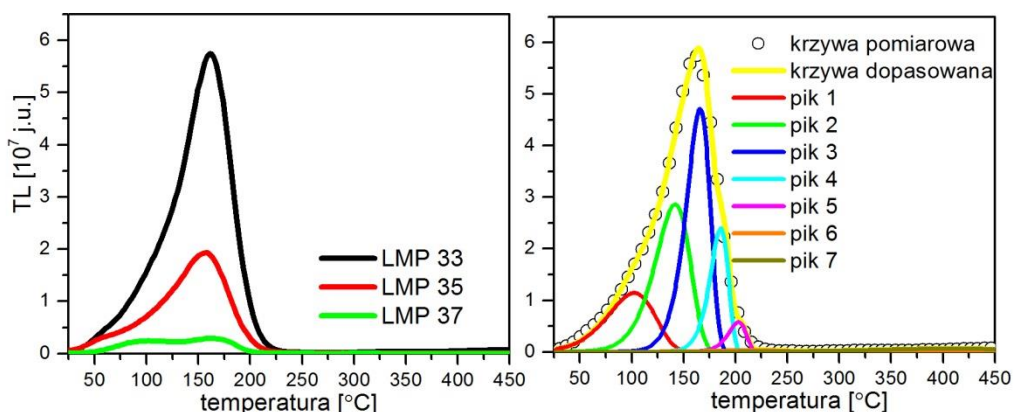


Rysunek 5.6 Porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 (LMP 15, LMP 16 i LMP 24) z dwiema domieszkami o różnej koncentracji terbu. Próbkę były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania $2^\circ\text{C}/\text{s}$.

W oparciu o rysunek 5.6 można wysnuć wniosek, że pomimo różnej koncentracji terbu, nie zaobserwowano znacznej zmiany w kształcie i intensywności pików TL (LMP 15 i LMP 16). Jak się jednak okazało rodzaj donoru boru zastosowanego do otrzymania proszku istotnie wpłynął na kształt oraz na intensywność pików TL. Podobnie jak uprzednio i w tych materiałach największą intensywnością charakteryzują się pików niskotemperaturowe.

Kolejną grupą proszków zbadanych pod względem czułości na promieniowanie jonizujące, z zastosowaniem metody termoluminescencji, były proszki z trzema domieszkami. Na rysunku 5.7 przedstawiono krzywe jarzenia TL proszków zawierających dodatkowo erb (Er). Do badań wykorzystano proszki o różnej koncentracji terbu i erbu,

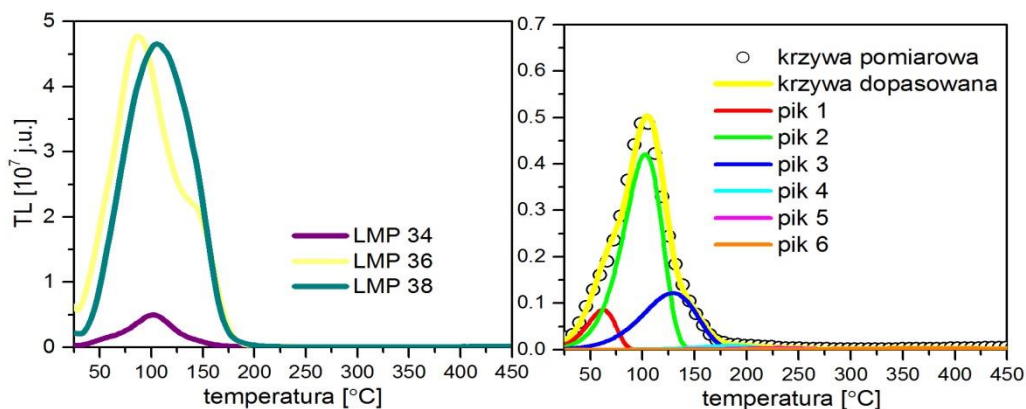
natomiast bor był zawsze w tej samej ilości (10 mol%). Dla proszku LMP 33 wykonano dekonwolucję krzywej jarzenia TL.



Rysunek 5.7 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 z trzema domieszkami – Tb, B, Er. Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 33 wraz z dekonwolucją (FOM = 2.81%). Próbki były napromienione dawką 1Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s .

Proszki domieszkowane Tb, B oraz Er, tj. LMP 33 (0.4 mol% Tb, 10 mol% B, 0.4 mol% Er), LMP 35 (0.2 mol% Tb, 10 mol% B, 0.6 mol% Er) i LMP 37 (0.6 mol% Tb, 10 mol% B, 0.2 mol% Er) charakteryzują się jednym poszerzonym pikiem w niskiej temperaturze. Wyniki dekonwolucji krzywej jarzenia TL proszku LMP 33 pokazują, że jest on złożeniem czterech pików (102°C , 142°C , 166°C , 186°C). Podobnie jak w przypadku proszków LMP z dwiema domieszkami, tak tutaj, zaobserwowano piki wysokotemperaturowe, jednakże o bardzo małej intensywności. Stosując dekonwolucję określono położenie pików w temperaturach 201°C , 203°C oraz 398°C .

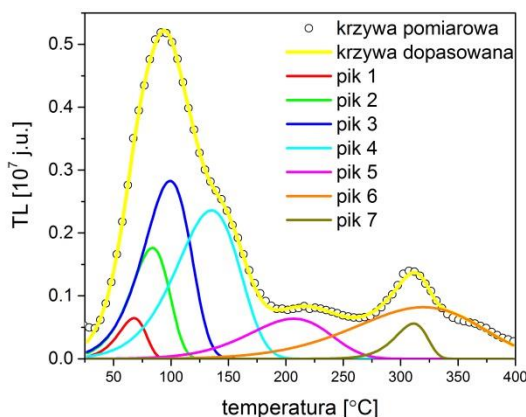
Na kolejnym rysunku (5.8) zaprezentowano krzywe jarzenia TL proszków z dodatkiem europu (Eu), tj. LMP 34 (0.4 mol% Tb, 0.4 mol% Eu), LMP 36 (0.2 mol% Tb, 0.6 mol% Eu) i LMP 38 (0.6 mol% Tb, 0.2 mol% Eu). Domieszka boru była zawsze w tej samej ilości (10 mol%). Dla proszku LMP 34 wykonano dekonwolucję krzywej jarzenia TL ze względu na taki sam stosunek domieszek, jak LMP 33.



Rysunek 5.8 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 z trzema domieszkami – Tb, B, Eu. Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 34 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 2.37%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s .

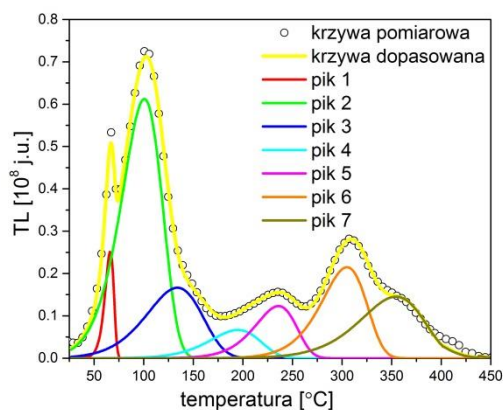
Proszki domieszkowane Tb, B oraz Eu, tj. LMP 34 (0.4 mol% Tb, 10 mol% B, 0.4 mol% Eu), LMP 36 (0.2 mol% Tb, 10 mol% B, 0.6 mol% Eu) i LMP 38 (0.6 mol% Tb, 10 mol% B, 0.2 mol% Eu) mają główny pik dozymetryczny w temperaturze około 100°C, jednakże jest on złożeniem czterech pików (58°C, 101°C, 128°C, 192°C), na co wskazują wyniki dekonwolucji przeprowadzone dla proszku LMP 34. Dodatkowo według wyników dekonwolucji krzywa TL tego materiału posiada dwa piki obecne w wysokiej temperaturze, tj. 234°C oraz 389°C. Wśród proszków domieszkowanych dodatkowo europem, zauważono, że proszek LMP 34 (0.4 mol% Tb, 0.4 mol% Eu) charakteryzuje się najniższą amplitudą piku.

Na rysunku 5.9 i 5.10 przedstawiono krzywe jarzenia TL proszków również z trzema domieszkami, gdzie prócz Tb i B zastosowano: Gd (proszek LMP 39, rysunek 5.9) oraz Tm (proszek LMP 40, rysunek 5.10). Dla obu proszków wykonano dekonwolucję krzywych jarzenia TL.



Rysunek 5.9 Krzywa jarzenia TL proszku LiMgPO_4 z trzema domieszkami – Tb, B, Gd (LMP 39) wraz z jej dekonwolucją (FOM = 1.83%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.

Krzywą jarzenia zarejestrowaną dla LMP 39 (0.2 mol% Tb, 10 mol% B, 0.6 mol% Gd) charakteryzuje poszerzony pik niskotemperaturowy oraz piki wysokotemperaturowe. W oparciu o przeprowadzoną dekonwolucję krzywej jarzenia TL tego materiału stwierdzono, że pik niskotemperaturowy jest złożeniem czterech pików (68°C, 84°C, 99°C, 136°C), a kolejny pik zlokalizowano w temperaturze około 211°C. W przeciwieństwie do większości zbadanych proszków, LMP 39 posiada pik wysokotemperaturowy o znaczącej intensywności, a wyniki dekonwolucji pokazują, że jest on złożeniem dwóch pików (311°C i 338°C).



Rysunek 5.10 Krzywa jarzenia TL proszku LiMgPO_4 z trzema domieszkami – Tb, B, Tm (LMP 40) wraz z jej dekonwolucją (FOM = 2.41%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s .

Najbardziej interesującym pod kątem pomiarów TL jest LMP 40, który domieszkowano terbem (0.2 mol %), borem (10 mol%) oraz tujem (0.6 mol%). Proszek ten charakteryzuje bardzo wąski pik niskotemperaturowy występujący w temperaturze około 66°C oraz pik niskotemperaturowy złożony z trzech pików w temperaturach 101°C , 134°C i 195°C . W odróżnieniu od innych proszków LMP 40 posiada dość intensywne piki w wysokiej temperaturze. Z dekonwolucji wynika, że pierwszy z pików wysokotemperaturowych znajduje się w temperaturze 236°C , natomiast drugi jest złożony z co najmniej dwóch pików zlokalizowanych w temperaturach: 305°C oraz 354°C .

Na gruncie przedstawionej w tym podrozdziale analizy można stwierdzić, że proszki LMP (niedomieszkowane oraz domieszkowane dwoma i trzema aktywatorami) wykazują czułość na promieniowanie jonizujące. Przedstawione wyniki wskazują m.in., że zastosowanie czteroboranu sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) jako donoru boru prowadzi do uzyskania znacznie lepszej czułości na promieniowanie niż przy zastosowaniu kwasu borowego (H_3BO_3). Spośród przebadanych proszków najbardziej czuły na promieniowanie jonizujące okazał się być proszek LMP 13 o koncentracji domieszki – 0.8 mol% terbu i 10 mol% boru. Do materiałów o czułości porównywalnej z czułością proszku LMP 13 można zaliczyć również proszek LMP 40, który aktywowano trzema domieszkami w ilościach 0.2 mol % Tb, 10 mol% B oraz 0.6 mol% Tm. Dodatkowo proszek ten cechuje dość intensywny pik w wysokiej temperaturze (354°C).

Istotnym czynnikiem wpływającym na czułość TL badanych proszków jest również czystość substratów zastosowanych w procesie syntezy, czego dowodem jest wysoka czułość proszku LMP 29, do otrzymania którego zastosowano kwas borowy o najwyższej czystości.

5.2 Opis krzywych OSL luminoforów LMP w postaci proszku

W poprzednim podrozdziale przedstawiono krzywe jarzenia TL otrzymanych proszków LMP (niedomieszkowanych oraz domieszkowanych dwoma i trzema aktywatorami). Przedmiotem tego podrozdziału jest zaprezentowanie wyników badań poziomu czułości na promieniowanie jonizujące tych samych proszków LMP przy zastosowaniu metody optycznie stymulowanej luminescencji. Każdorazowo przed pomiarami proszki LMP poddano procesowi wybielania i wygrzewania, który szczegółowo opisano w rozdziale 4 (Przygotowanie LMP do pomiarów – dobór optymalnych warunków wybielania i wygrzewania), a następnie napromieniono dawką 1 Gy przy użyciu źródła beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) wbudowanego w czytniku Risø. Pomiary wykonano w trybie CW-OSL, a do odczytów zastosowano diody niebieskie o długości fali 470 nm oraz filtr U340. Czas stymulacji dla wszystkich pomiarów OSL wynosił 600 sekund z zapisem co 0.5 s. Wszystkie wyniki zostały znormalizowane do masy badanych próbek.

Otrzymane krzywe zaniku pogrupowano i przedstawiono na rysunkach 5.14÷5.21. Na rysunkach 5.14 oraz 5.16÷5.18 przedstawiono krzywe zaniku OSL fosforanu magnezowo-litowego aktywowanego dwiema domieszkami. Rysunek 5.15 prezentuje krzywą OSL jedynego niedomieszkowanego proszku – LMP 17 w porównaniu z proszkiem o najmniejszej zawartości domieszki terbu i boru, tj. LMP 12. Rysunki 5.19÷5.21 przedstawiają krzywe OSL proszków LMP aktywowanych trzema domieszkami.

Krzywe OSL fosforanu magnezowo-litowego różnią się kształtem pomiędzy sobą, pomimo stosowania tej samej ilości i rodzaju domieszki. Dla wybranych proszków wykonano analizę krzywych zaniku sygnału OSL poprzez rozkład krzywej na trzy składowe kinetyki I rzędu. Dekonwolucję wykonano w oparciu o równanie 5.2, które często używa się do rozkładu krzywych OSL na składowe [Gong i wsp., 2015]. W obliczeniach wykorzystano program Origin 9.2.

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} + A_3 e^{-x/t_3} \quad (5.2)$$

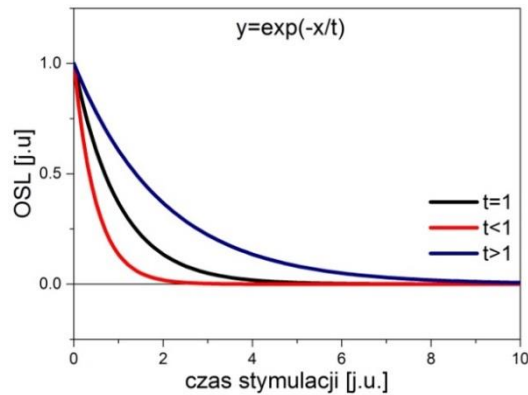
gdzie:

y_0 – sygnał tła,

A_1, A_2, A_3 – początkowa intensywność sygnału OSL dla składowych: szybkiej, średniej i wolnej przy czasie $t=0$ s,

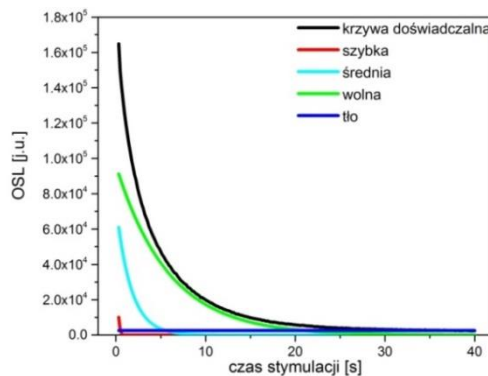
t_1, t_2, t_3 – szybkość uwalniania elektronów uwięzionych na trzech poziomach odpowiadających składowym : szybkiej, średniej i wolnej [Zhou i wsp., 2010].

Na szybkość zaniku sygnału OSL ma wpływ wartość współczynnika t . Dla funkcji $f(x) = e^{-x/t}$ szybkość zaniku sygnału OSL jest większa jeżeli $t \rightarrow 0$, jak przedstawiono na rysunku 5.11.

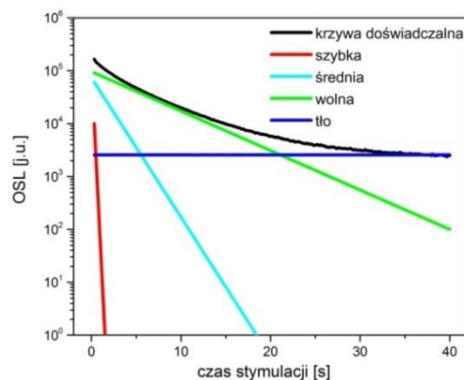


Rysunek 5.11 Przykładowe krzywe zaniku sygnału OSL zależne od wartości współczynnika t .

Na rysunku 5.12 przedstawiono poglądowy rozkład krzywej OSL, według powyższego równania, wyznaczone dla materiału BeO. Rozkładu dokonano na trzy składowe – wolną, średnią i szybką. Rysunek 5.12 przedstawia rozkład w skali liniowej, natomiast rysunek 5.13 rozkład w skali logarytmicznej. Za parametr, który określa jakość dopasowania wyników dekonwolucji OSL przyjęto parametr R^2 . Przyjmuje on wartości od 0 do 1.



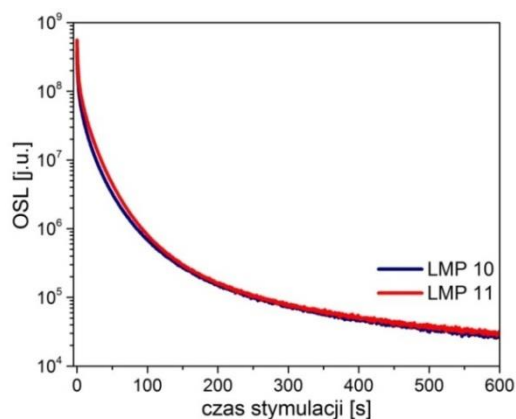
Rysunek 5.12 Poglądowy rozkład krzywej zaniku sygnału OSL na trzy składowe (szybką, średnią i wolną) wykonane dla materiału BeO. Wykres wykonany w skali liniowej.



Rysunek 5.13 Poglądowy rozkład krzywej zaniku sygnału OSL na trzy składowe (szybką, średnią i wolną) wykonane dla materiału BeO. Wykres wykonany w skali logarytmicznej.

W dalszej części pracy na wykresach przedstawiono krzywe dopasowania w skali logarytmicznej wraz ze składowymi, natomiast w tabelach 5.3÷5.5 parametry współczynników dopasowania.

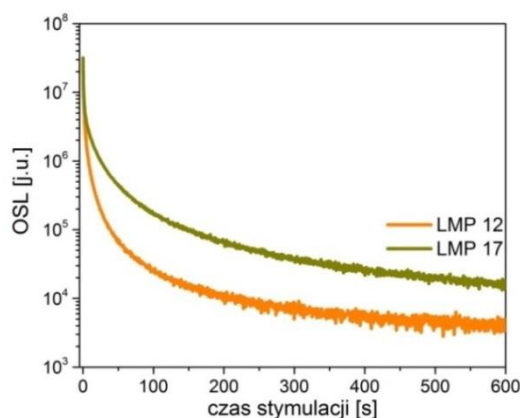
Na rysunku 5.14 zaprezentowano krzywe zaniku OSL proszków, których zawartość domieszek była jednakowa, tj. 1 mol% Tb i 5 mol% B.



Rysunek 5.14 Porównanie krzywych zaniku sygnału OSL proszków LiMgPO_4 (LMP 10 i LMP 11) z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (1 mol% Tb, 5 mol% B). Próbkki były napromienione dawką 1 Gy.

W sytuacji, gdy mamy do czynienia z krzywymi zaniku OSL proszków LMP 10 oraz LMP 11, intensywność sygnału OSL jest na podobnym poziomie. Krzywe zaniku mają także bardzo podobny charakter. W związku z powyższym można stwierdzić, że w tym przypadku dwa różne procesy produkcyjne nie miały wpływu ani na zmianę intensywności ani kształt krzywych OSL, jak to było w przypadku sygnału TL (por. rysunek 5.2.).

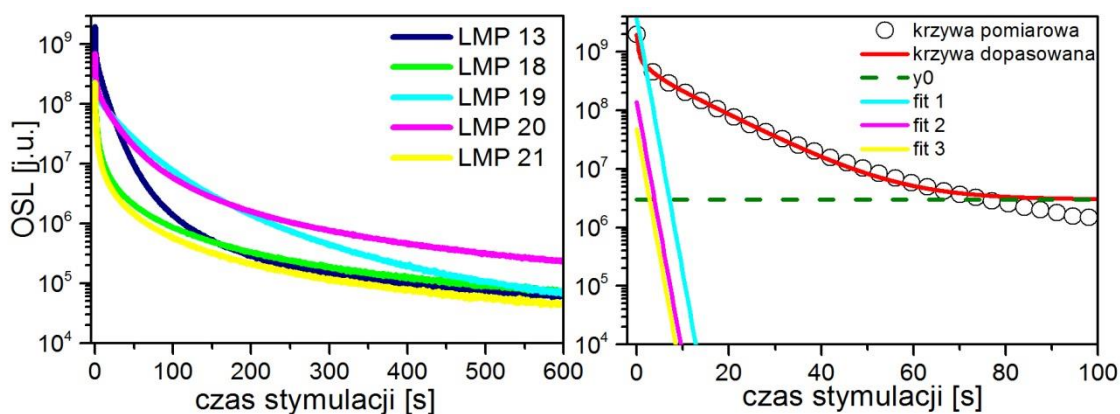
Na rysunku 5.15 przedstawiono krzywe zaniku OSL proszku LMP 12 o zawartości domieszek – 0.3 mol% Tb i 0.5 mol% B oraz niedomieszkowanego proszku LMP 17.



Rysunek 5.15 Porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO_4 (LMP 12 i LMP 17). Próbkki były napromienione dawką 1Gy.

Podobnie jak w pomiarach TL, tak i w przypadku pomiarów OSL najniższą czułością wykazały się proszki LMP 12 i LMP 17. Pierwszy z nich (LMP 12) był domieszkowany terbem i borem z zawartością domieszek odpowiednio: 0.3 mol% Tb i 0.5 mol% B, natomiast LMP 17 nie był w ogóle domieszkowany, a jedynie wytwarzany na bazie węglanów: litu i magnezu. Prawdopodobnie na poziom sygnału OSL wpłynęła zawartość domieszek (LMP 12) oraz rodzaj substratów użytych do otrzymania danego proszku (LMP 17).

Na rysunku 5.16 zebrano krzywe zaniku OSL pięciu proszków z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wyniki dekonwolucji krzywych zaniku OSL w czasie stymulacji 0–100 s, dla proszków LMP zawierających terb o stężeniu 0.8 mol% i bor o stężeniu 10 mol% pochodzący z domieszkowania przy pomocy $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ przedstawiono w tabeli 5.3.



Rysunek 5.16 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO_4 z dwiema domieszkami (LMP 13, LMP 18, LMP 19, LMP 20 i LMP 21) o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 13 wraz z jej dopasowaniem ($R^2 = 0.999$). Próbki były napromienione dawką 1 Gy.

Tabela 5.3 Parametry dopasowania krzywych zaniku OSL (w zakresie do 100 s) proszków LiMgPO_4 aktywowanych dwiema domieszkami – Tb i B ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

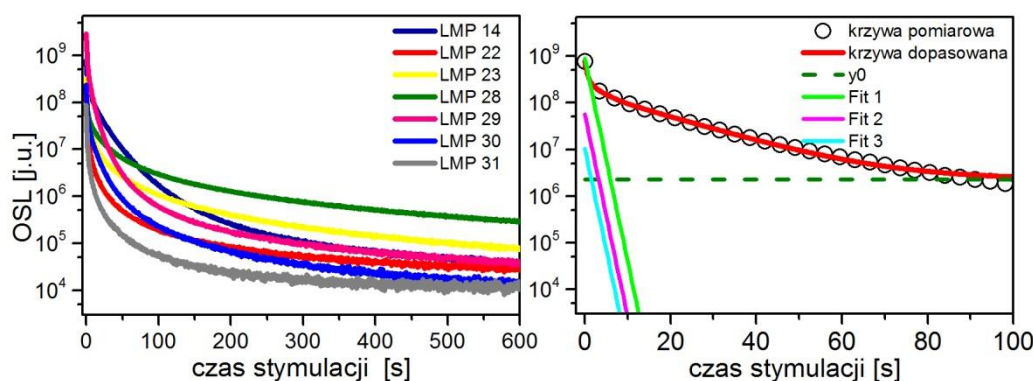
Parametry dopasowania	Nazwa proszku				
	LMP 13	LMP 18	LMP 19	LMP 20	LMP 21
y0	3.02E6	1.19E6	4.69E6	5.99E6	0.82E6
A1	1.13E9	0.15E9	0.23E9	0.39E9	0.13E9
t1	0.31	0.37	0.36	0.34	0.36
A2	3.21E8	0.87E8	0.67E8	1.48E8	0.81E8
t2	2.35	2.03	2.57	2.46	1.80
A3	5.16E8	0.19E8	1.30E8	1.61E8	0.14E8
t3	10.92	14.61	27.89	20.08	14.16

Spośród proszków, do otrzymania których stosowano czteroboran sodu, najwyższą czułość wykazywał proszek LMP 13. Podobnie, jak w przypadku pomiarów TL, proszki LMP 18 oraz LMP 21 cechuje niższa czułość od proszków LMP 13, LMP 19 i LMP

20. Podobnie, jak w przypadku proszku LMP 17, do otrzymania tych materiałów (LMP 18 i LMP 21) zastosowano węglan litu i magnezu, dlatego można przypuszczać, że na poziom sygnału OSL wpłynął rodzaj substratów zastosowanych do ich otrzymania.

Pomimo stosowania tej samej koncentracji domieszek terbu i boru, widoczna jest różnica w kształcie oraz intensywności krzywych OSL otrzymanych proszków. Z rysunku 5.16 można zauważyć trzy 3 grupy kształtów krzywych OSL (I – LMP 13, II – LMP 19 i LMP20, III – LMP 18 i LMP 21). Z przeprowadzonej dekonwolucji również wynika, że parametry zaniku poszczególnych składowych są podobne w danej grupie badanych proszków (tabela 5.3), np. dla LMP 18 – $t_1=0.36$ s, $t_2=2.03$ s, $t_3=14.61$ s, natomiast dla LMP 21 – $t_1=0.36$ s, $t_2=1,80$ s, $t_3=14.16$ s. Porównując wyniki dekonwolucji krzywych OSL proszków, które zaprezentowano w tabeli 5.3 obserwuje się największe różnice w składowych wolnego zaniku, co wynika z faktu, że krzywe poszczególnych materiałów LMP cechuje różny poziom zaniku sygnału OSL w ostatnich sekundach stymulacji (rysunek 5.16).

Na kolejnym rysunku (5.17) zaprezentowano krzywe zaniku OSL proszków domieszkowanych terbem i borem w stężeniach takich samych jak powyżej (0.8 mol% Tb, 10 mol% B), ale do aktywowania których zastosowano kwas borowy (H_3BO_3).



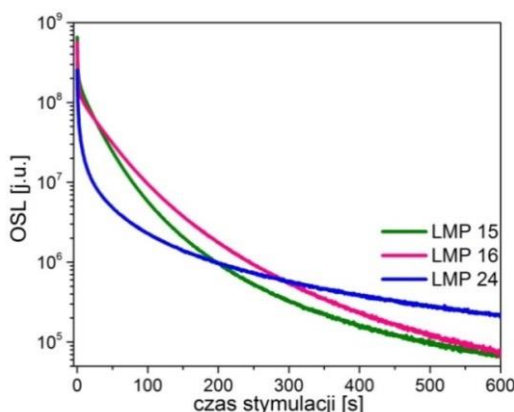
Rysunek 5.17 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków $LiMgPO_4$ (LMP 14, LMP 22, LMP 23, LMP 28, LMP 29) z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 14 wraz z jej krzywą dopasowania ($R^2 = 0.999$).

Tabela 5.4 Parametry dopasowania krzywych zaniku OSL (w zakresie do 100 s) proszków $LiMgPO_4$ aktywowanych dwiema domieszkami – Tb i B (H_3BO_3).

Parametry dopasowania	Nazwa proszku						
	LMP 14	LMP 22	LMP 23	LMP 28	LMP 29	LMP 30	LMP 31
y0	2.27E6	0.33E6	1.40E6	2.99E6	1.46E6	0.46E6	0.11E6
A1	4.41E8	0.94E8	2.03E8	0.92E8	1.94E9	1.46E8	0.57E8
t1	0.50	0.29	0.43	0.47	0.53	0.28	0.27
A2	1.54E8	0.52E8	0.89E8	0.49E8	6.41E8	0.57E8	0.23E8
t2	2.74	1.50	2.73	3.42	2.54	1.57	1.42
A3	1.69E8	0.11E8	0.23E8	0.32E8	2.79E8	0.31E8	0.046E8
t3	15.99	10.09	15.73	21.95	8.66	10.30	8.57

Analizując tabelę 5.4 przedstawiającą parametry funkcji z dekonwolucji krzywych OSL wybranych proszków można wyróżnić dwie grupy o zbliżonych parametrach. Jedną stanowią proszki LMP 14, 23, 28 i 29, które cechuje wysokie tło (y_0) i wyższe od pozostałych współczynniki szybkości zaniku sygnału składowych szybkiej (t_1) i średniej (t_2). Oznacza to, że sygnał OSL tych proszków zanika wolniej od pozostałych zaprezentowanych w tabeli (LMP 22, 30 i 31). Może to być konsekwencją większej ilości zapełnionych pułapek. W odniesieniu do procesu syntezy materiałów wymienionych w tabeli 5.4 okazuje się, że grupa proszków LMP 14, 23, 28 i 29 z wolniejszym zanikiem sygnału OSL była syntezowana z wysokiej czystości surowców, natomiast pozostałe z wykorzystaniem surowców o czystości technicznej.

Na rysunku 5.18 przedstawiono ostatnie krzywe zaniku OSL dla proszków z dwiema domieszkami – Tb i B. Proszek LMP 15 zawierał 0.5 mol% Tb, natomiast proszki LMP 16 oraz LMP 24 zawierały 1.2 mol% Tb. Proszki zaprezentowane na rysunku 5.18 domieszkowano borem w ilości 10 mol%. Dla proszków LMP 15 i LMP 16 jako donoru boru użyto $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, natomiast do aktywowania LMP 24 borem – kwasu borowego.

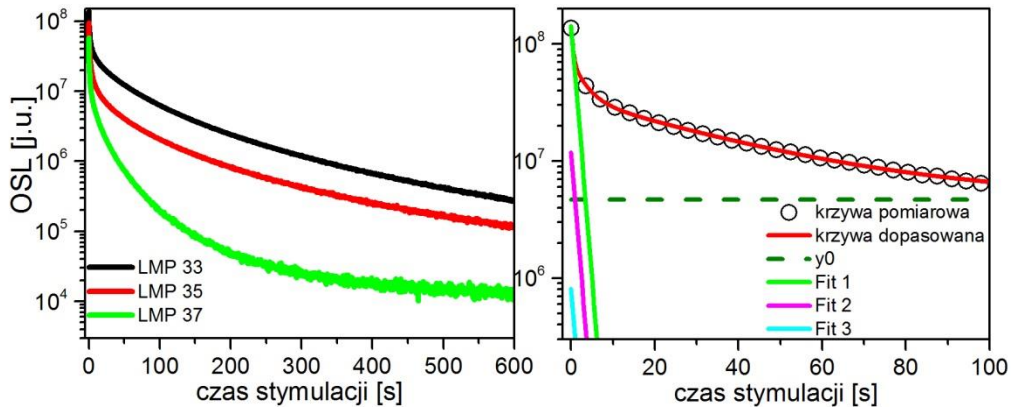


Rysunek 5.18 Porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO_4 (LMP 15, LMP 16 i LMP 24) z dwiema domieszkami o różnej koncentracji terbu. Próbkki były napromienione dawką 1 Gy.

Pomimo różnej koncentracji terbu w proszkach LMP 15 (0.5 mol%) i LMP 16 (1.2 mol%) czułość oraz kształt krzywych OSL wykazują duże podobieństwo. Kształt krzywej zaniku proszku LMP 24 odbiega jednakże od pozostałych dwóch proszków, co jest konsekwencją stosowania innego materiału jako donoru boru – kwasu borowego.

Proszki LiMgPO_4 aktywowane trzema domieszkami – Tb, B, Me (gdzie Me = Er, Eu, Gd lub Tm), to ostatnia grupa materiałów zbadana pod względem czułości na promieniowanie jonizujące w oparciu o metodę OSL. Na rysunku 5.19 przedstawiono krzywe zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ posiadających różny stosunek stężenia terbu do erbu (1:3 dla LMP 35, 1:1 dla LMP 33 i 3:1 dla LMP 37) przy zachowaniu ich

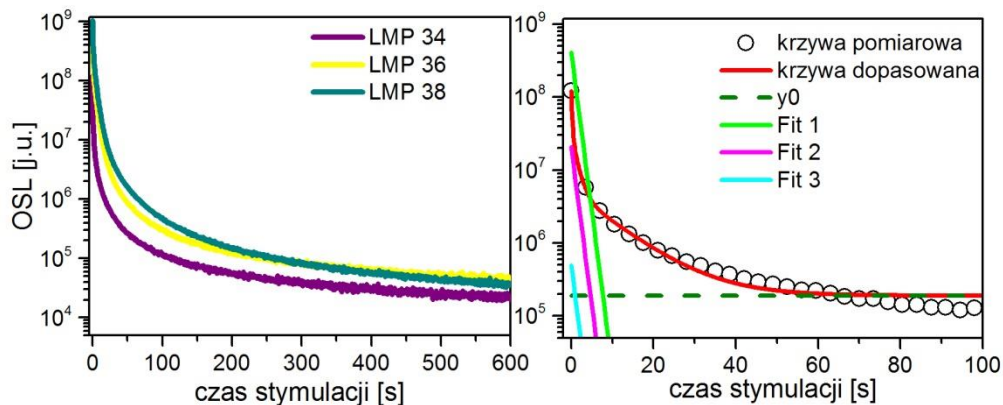
sumarycznego stężenia - 0,8% molowych. Bor był obecny w tym samym stężeniu (10 mol%).



Rysunek 5.19 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ o różnej koncentracji terbu i erbu. Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 33 wraz z jej dekonwolucją. Próbkę były napromienione dawką 1 Gy ($R^2 = 0.999$).

Krzywe zaniku OSL proszków domieszkowanych Tb, B oraz Er przedstawione na rysunku 5.19 wykazują pewne różnice w intensywności sygnału OSL. Na ich poziom zapewne wpływ miała koncentracja Tb oraz Er. LMP 33, który domieszkowano w ilościach 0.4 mol% Tb, 10 mol% B oraz 0.4 mol% Er posiada najwyższy sygnał OSL spośród proszków domieszkowanych dodatkowo erbem.

Na kolejnym rysunku (5.20) zaprezentowano krzywe zaniku OSL proszków z dodatkiem europu (Eu), które podobnie jak proszki z Er zawierały domieszki terbu i europu w różnym stosunku stężeń molowych (1:3 dla LMP 36, 1:1 dla LMP 34 i 3:1 dla LMP 38), natomiast domieszka boru była w stężeniu 10 mol%.

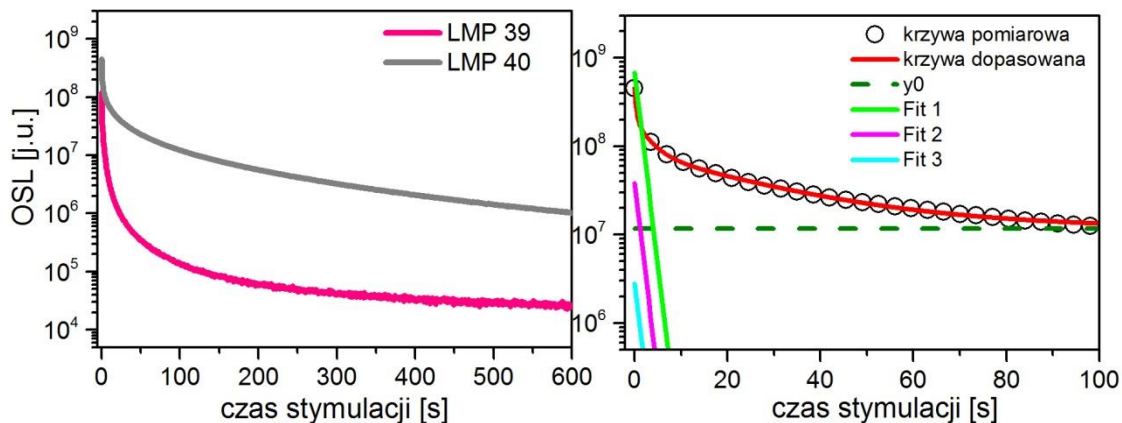


Rysunek 5.20 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ o różnej koncentracji terbu i europu. Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 34 wraz z jej dekonwolucją. Próbkę były napromienione dawką 1 Gy ($R^2 = 0.999$).

Proszki LiMgPO_4 , które domieszkowano Tb, B oraz Eu (LMP 34, LMP 36 i LMP 38) charakteryzuje pewna różnica w intensywności sygnału OSL. W tym przypadku

najbardziej czuły okazał się być proszek LMP 38, którego aktywowano w ilościach 0.6 mol% Tb, 10 mol% B oraz 0.2 mol% Eu, a więc wyższy udział terbu.

Na rysunku 5.21 przedstawiono krzywe zaniku OSL proszków również z trzema domieszkami – $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Gd}$ (LMP 39) oraz $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Tm}$ (LMP 40).



Rysunek 5.21 Porównanie krzywych zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Gd}$ (LMP 39) oraz $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Tm}$ (LMP 40). Wykres obok przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 40 wraz z jej dekonwolucją. Próbkę były napromienione dawką 1 Gy.

Tabela 5.5 Parametry dopasowania krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO_4 aktywowanych trzema domieszkami – Tb, B i Me (gdzie $Me = \text{Er, Eu, Gd, Tm}$) w zakresie do 100 s.

Parametry dopasowania	Tb,B,Er			Tb,B,Eu			Tb,B,Gd	Tb,B,Tm
	LMP 33	LMP 35	LMP 37	LMP 34	LMP 36	LMP 38	LMP 39	LMP 40
y0	4.67E6	1.91E6	0.26E6	0.18E6	0.71E6	1.05E6	0.23E6	1.18E7
A1	6.40E7	4.99E7	3.58E7	8.96E7	4.97E8	6.36E8	7.20E7	2.50E8
t1	0.45	0.36	0.29	0.22	0.35	0.49	0.28	0.37
A2	3.86E7	3.10E7	1.36E7	2.71E7	1.69E8	3.15E8	3.92E7	1.18E8
t2	3.25	2.65	2.35	1.31	1.76	2.43	1.88	3.11
A3	2.96E7	1.21E7	7.75E6	4.93E6	8.49E7	1.04E8	8.65E6	7.30E7
t3	36.67	28.33	17.05	10.00	6.38	7.87	9.49	26.04

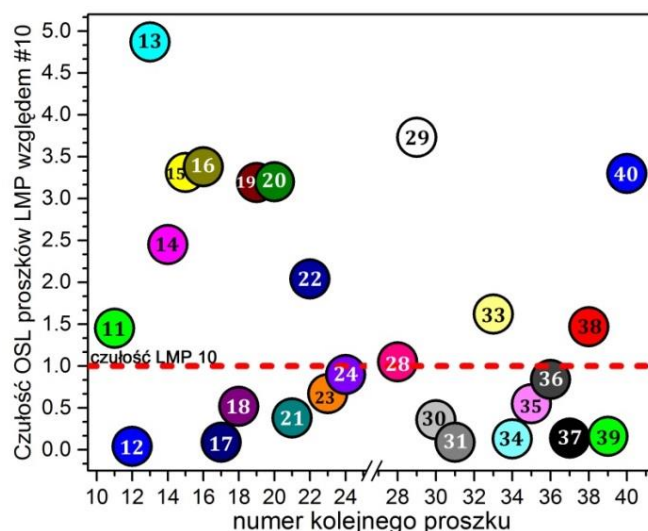
Analizując wyniki zaprezentowane w tabeli 5.5 można zauważyć, że proszek LMP 38 cechują najwyższe amplitudy poszczególnych składowych (szybkiej (A1), średniej (A2) i wolnej (A3)). W oparciu o te informacje oraz kształt krzywej OSL przedstawionej na rysunku 5.20 zauważa się najwolniejszy zanik sygnału w czasie pierwszych 100 sekund stymulacji. Jednakże, spośród proszków aktywowanych trzema domieszkami, LMP 40 (Tb, B, Tm) cechuje się najwyższą czułością OSL (rysunek 5.22). Proszek ten (LMP 40) jednak charakteryzuje również najwyższe tło, na co wskazuje wartość y_0 przedstawiona w tabeli 5.5. Otrzymane proszki z trzema domieszkami cechuje szybki zanik sygnału w pierwszych sekundach stymulacji, o czym świadczą wartości t1, natomiast w kolejnych sekundach stymulacji ten zanik jest coraz wolniejszy, co można zauważyć na powyższych rysunkach (5.19÷5.21) oraz wartościach t2 i t3 przedstawionych w tabeli 5.5.

Bazując na wynikach dekonwolucji krzywych zaniku OSL otrzymanych dla proszków aktywowanych trzema domieszkami, tj. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ nie można znaleźć korelacji pomiędzy zawartością danej domieszki a szybkością zaniku sygnału OSL, gdyż parametry składowych szybkiego, średniego i wolnego zaniku różnią się między sobą (tabela 5.5).

Tabela 5.6 zawiera zestawienie czułości OSL wszystkich otrzymanych i zbadanych proszków LiMgPO_4 (niedomieszkowanych i domieszkowanych) oraz czułość względem proszku referencyjnego LMP 10, którą również zaprezentowano na rysunku 5.22. Czułość OSL wyznaczono jako różnicę sygnału zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego ła zarejestrowanego w ostatnich 100 s przy odczycie trwającym 600 s. Wyniki przedstawione w tabeli 5.6 umieszczono w DODATKU A w kolumnach „Czułość OSL” i „Czułość OSL wzgl. #10”.

Tabela 5.6 Czułość OSL zbadanych proszków LiMgPO_4 (niedomieszkowanych i domieszkowanych) oraz czułość zbadanych proszków względem proszku LMP 10 (#10). Dane pogrupowane według liczby, rodzaju i koncentracji domieszek.

Rodzaj domieszek i ich koncentracja	# badanego proszku	Czułość OSL	Czułość OSL względem #10
2 domieszki: 1 mol% Tb, 5 mol % B (H_3BO_3)	LMP 10	3.16E9	1.00
	LMP 11	4.60E9	1.45
2 domieszki: 0.3 mol% Tb, 0.5 mol% B (H_3BO_3)	LMP 12	1.12E8	0.04
brak domieszek	LMP 17	2.70E8	0.09
	LMP 13	1.54E10	4.87
2 domieszki: 0.8 mol% Tb, 10 mol% B ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	LMP 18	1.64E9	0.52
	LMP 19	1.01E10	3.19
	LMP 20	1.01E10	3.20
	LMP 21	1.22E9	0.38
2 domieszki: 0.8 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3)	LMP 14	7.75E9	2.45
	LMP 22	6.47E9	2.04
	LMP 23	2.11E9	0.67
	LMP 28	3.32E9	1.05
	LMP 29	1.18E10	3.73
	LMP 30	1.15E9	0.36
	LMP 31	2.85E8	0.09
2 domieszki: 0.5 mol% Tb, 10 mol% B ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	LMP 15	1.05E10	3.31
1.2mol% Tb, 10 mol% B ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	LMP 16	1.07E10	3.38
1.2mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3)	LMP 24	2.83E9	0.90
3 domieszki: 0.4 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.4 mol% Er	LMP 33	5.12E9	1.62
0.2 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.6 mol% Er	LMP 35	1.74E9	0.55
0.6 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.2 mol% Er	LMP 37	4.52E8	0.14
3 domieszki: 0.4 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.4 mol% Eu	LMP 34	3.97E8	0.13
0.2 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.6 mol% Eu	LMP 36	2.65E9	0.84
0.6 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.2 mol% Eu	LMP 38	4.65E9	1.47
3 domieszki: 0.2 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.6 mol% Gd	LMP 39	4.91E8	0.16
3 domieszki: 0.2 mol% Tb, 10 mol% B (H_3BO_3), 0.6 mol% Tm	LMP 40	1.04E10	3.30



Rysunek 5.22 Porównanie czułości OSL proszków LiMgPO_4 względem proszku referencyjnego, tj. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$ (LMP 10).

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań przeprowadzonych metodą OSL pozwalają stwierdzić, że proszki LiMgPO_4 (niedomieszkowane, domieszkowane dwoma oraz trzema aktywatorami) wykazują istotną czułość na promieniowanie jonizujące. Rezultaty eksperymentów wskazują, że zastosowanie czteroboranu sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) w procesie wytwarzania proszków prowadzi do uzyskania wyższej czułości na promieniowanie niż w przypadku zastosowania kwasu borowego (H_3BO_3). Wyjątek stanowi wynik otrzymany dla proszku LMP 29, do syntezy którego zastosowano kwas borowy o najwyższej czystości (99.9998%). Spośród wszystkich proszków aktywowanych czteroboranem sodu (tj.: LMP 13, 15, 16, 18, 19, 20 i 21) najbardziej czuły okazał się być LMP 13 o koncentracji domieszek – 0.8 mol% terbu i 10 mol% boru. Pomimo zastosowania $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w procesie syntezy proszków LMP 18 oraz LMP 21 użycie węglanów do ich otrzymania znacznie obniżyło poziom czułości tych materiałów.

Do materiałów o wysokiej czułości na promieniowanie, kilkukrotnie wyższej niż właściwej dla proszku referencyjnego LMP 10, można zaliczyć również proszek LMP 40 (0.2 mol % Tb, 10 mol% B, 0.6 mol% Tm).

5.3 Zanik sygnału OSL w czasie otrzymanych luminoforów LMP w postaci proszku

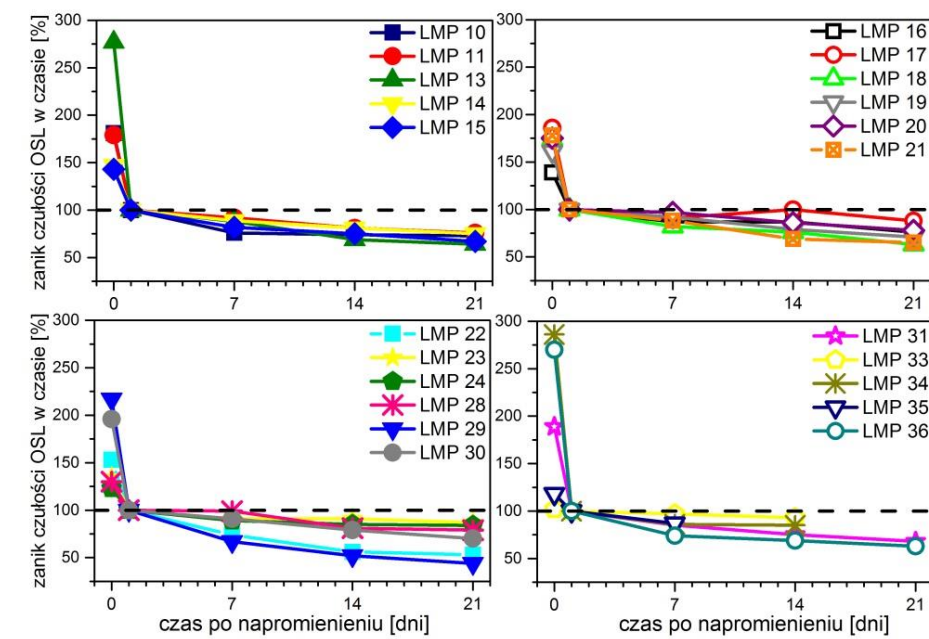
Inną, niezmiernie ważną właściwością dozymetryczną badanych materiałów luminescencyjnych, niezależnie od zastosowanej metody pomiaru, jest zanik sygnału w czasie po napromienieniu. Znaczna utrata sygnału TL/OSL w czasie po napromienieniu jest częstą wadą takich materiałów, tym samym konieczne jest uwzględnienie tego efektu w każdorazowej analizie pomiarów dozymetrycznych. Proszki poprzednio zbadane pod

kątem czułości na promieniowanie metodą termoluminescencji i optycznie stymulowanej luminescencji, poddano również analizie dotyczącej zaniku sygnału OSL w czasie. Stanowiło to drugie kryterium (poza czułością), pozwalające na ocenę badanych proszków w kontekście ich przydatności w dozymetrii promieniowania jonizującego.

Pomiary zaniku sygnału OSL wykonano przy użyciu czytnika Risø według standardowego odczytu OSL (600 s z zapisem co 0.5 s). W pierwszej kolejności wszystkie próbki zostały wybielone oraz wygrzane według procedury zaprezentowanej w rozdziale 4 (Przygotowanie materiałów LMP do pomiarów – dobór optymalnych warunków wybielania i wygrzewania), a następnie napromienione dawką 1 Gy. Napromienione próbki były przechowywane w ciemności w temperaturze pokojowej przez okres do 21 dni. Sygnał odczytywano po czasie: 24 godziny, 3, 7, 14 i 21 dni. Na każdy punkt pomiarowy brano średnią z odczytu trzech detektorów po uprzednim znormalizowaniu wyników pomiarów do masy próbek. Największą utratę sygnału dla fosforanu magnezowo-litowego zaobserwowano w ciągu 24 godzin po napromienieniu. Na rysunku 5.23 zaprezentowano wyniki zaniku czułości OSL (procedura wyznaczenia sygnału OSL opisana w rozdziale 3.6) w czasie w stosunku do odczytu sygnału OSL dokonanego po 24 godzinach od napromienienia. Tabela 5.7 przedstawia wyniki zaniku czułości OSL w stosunku do sygnału OSL otrzymanego po 24 godzinach od napromienienia (0/1, 7/1, 14/1, 21/1). Przedstawione poniżej wyniki zamieszczono również w DODATKU A w kolumnie „Stabilność sygnału w czasie”.

Tabela 5.7 Wartości zaniku czułości OSL w czasie od napromienienia (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla proszków LiMgPO_4 aktywowanych dwiema (Tb, B) i trzema (Tb, B, Me=Er, Eu, Gd, Tm) domieszkami.

Nazwa proszku	Stabilność czułości OSL w czasie [%]				
	0/1	1	7/1	14/1	21/1
LMP 10/2014	181		76	74	73
LMP 11/2014	179		92	81	76
LMP 13/2015	277		88	69	64
LMP 14/2015	147		89	81	75
LMP 15/2015	143		82	75	67
LMP 16/2015	139		87	87	76
LMP 17/2015	186		91	100	88
LMP 18/2015	174		82	76	63
LMP 19/2015	161		92	79	71
LMP 20/2015	175		97	86	78
LMP 21/2015	178		88	69	65
LMP 22/2015	153	100	74	56	53
LMP 23/2015	135		91	91	87
LMP 24/2015	123		89	85	84
LMP 28/2015	130		99	81	79
LMP 29/2016	217		67	52	44
LMP 30/2016	196		91	79	70
LMP 31/2016	189		85	75	68
LMP 33/2016	102		97	93	-
LMP 34/2016	286		86	85	-
LMP 35/2016	118		87	-	-
LMP 36/2016	270		74	-	63



Rysunek 5.23 Zanik czułości OSL w czasie wyznaczony dla proszków LiMgPO_4 aktywowanych dwiema (Tb, B) i trzema (Tb, B, Me=Er, Eu, Gd, Tm) domieszkami. Wyniki przedstawione na wykresie znormalizowano do czułości OSL po 24 godzinach od napromienienia.

Zaprezentowane w tabeli 5.7 oraz na rysunku 5.23 wyniki pokazują, że wszystkie otrzymane proszki LMP tracą najwięcej sygnału OSL w ciągu doby od napromienienia. Pomimo swej największej czułości, proszek LMP 13 traci jednocześnie najwięcej sygnału w ciągu doby, a także kolejnych dni od napromienienia. Jednakże nie jest to reguła dla wszystkich proszków, u których do aktywowania borem użyto czteroboran sodu. Znaczny zanik sygnału można zaobserwować również dla innego bardzo czułego na promieniowanie proszku, a mianowicie dla LMP 29.

Najmniejszym zanikiem sygnału w ciągu doby od napromienienia odznaczyły się dwa proszki aktywowane trzema domieszkami, tj. LMP 33 oraz LMP 35. Obydwa domieszkowano terbem (Tb), borem (B) oraz erbem (B).

Z powyższego rysunku (5.23) nie wynika jasno czy zastosowane substraty miały wpływ na zanik sygnału OSL w czasie, tak jak to miało miejsce w przypadku pomiarów czułości na promieniowanie stosując metodę TL lub OSL.

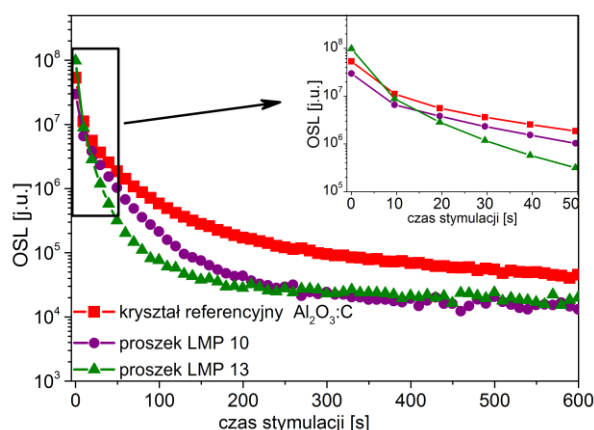
5.4 Właściwości dozymetryczne wybranych luminoforów LMP w postaci proszku

Niniejszy podrozdział poświęcony jest badaniom nad właściwościami dozymetrycznymi wybranych proszków $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$. Do badań wybrano proszek referencyjny LMP 10 (1 mol% Tb i 5 mol% B), który jako jeden z pierwszych został poddany podstawowym pomiarom TL/OSL oraz stabilności sygnału OSL w czasie. Jako

drugi materiał wybrano proszek LMP 13 (0.8 mol% Tb i 10 mol% B), wykazujący najwyższą czułość na promieniowanie jonizujące w porównaniu do innych wytworzonych i przebadanych proszków.

W większości eksperymentów materiały zostały napromienione przy użyciu źródła beta wbudowanego w czytniku Risø, jednakże dawki mniejsze niż 0.2 Gy uzyskano na zewnętrznych źródłach $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ opisanych w rozdziale 3. Pomiary wykonano w trybie CW-OSL, wykorzystując w tym celu czytnik Risø (600 sekund z zapisem co 0.5 s). Wszystkie wyniki pomiarów sygnału OSL proszków znormalizowano do ich masy.

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ jest jednym z najbardziej znanych luminoforów wykorzystywanych w dozymetrii OSL i przez to jest materiałem odniesienia dla innych (w tym przypadku $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb},\text{B}$), dlatego w pierwszej kolejności porównano krzywe zaniku badanych proszków LMP z krzywą OSL kryształu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Rezultaty (rysunek 5.24) pokazują, że obydwa badane proszki są bardzo wrażliwe na promieniowanie jonizujące i charakteryzują się czułością porównywalną (LMP 10) lub wyższą (LMP 13) od czułości kryształu $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ przy stymulacji światłem niebieskim (470 nm) i detekcji światła w zakresie UV.

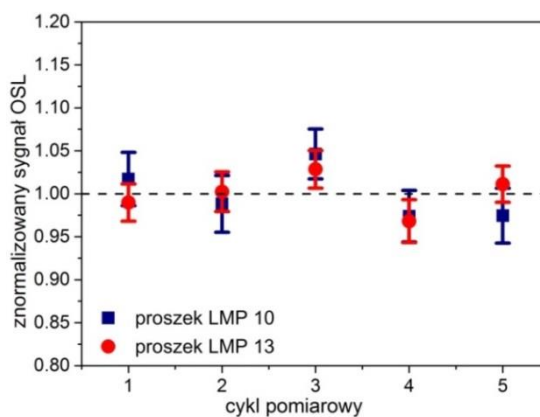


Rysunek 5.24 Porównanie krzywych zaniku OSL badanych proszków LMP 10 (Tb – 1 mol%, B – 5 mol%) i LMP 13 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) z krzywą zaniku kryształu referencyjnego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.) [Kulig i wsp., 2017, gdzie LMP 10 został oznaczony jako proszek nr 1, a LMP 13 jako proszek nr 2].

Jedną z pożądanych cech materiałów dozymetrycznych jest dobra powtarzalność sygnału uzyskana w identycznych warunkach pomiarowych, dlatego też pomiary powtarzalności przeprowadzono pięciokrotnie na próbkach napromienionych dawką 0.2 Gy (źródło beta). W każdym cyklu pomiarowym zastosowano trzy próbki i każdą z nich poddano tej samej sekwencji pomiarowej. Do całkowitego usunięcia pozostałości dawki stosowano procedurę (opis procedury rozdział 4), według której wszystkie próbki wybielano (10 min w czytniku Risø), kolejno dwukrotnie wygrzano (począwszy od temperatury pokojowej do 500°C z szybkością grzania 5°C/s), po czym ponownie

odczytano sygnał OSL (wybielanie – 10 min w czytniku Risø). Tak przygotowane próbki poddawano ekspozycji na promieniowanie beta (0.2 Gy), a następnie wykonano odczyt CW-OSL przez 600 s z zapisem co 0.5 s.

Analizie statystycznej poddano trzy próbki proszku LMP 10 oraz trzy próbki proszku LMP 13, a powtarzalność sygnału badanych proszków wyznaczono następująco: dla każdego z pięciu cykli pomiarowych wyznaczono średnią wartość sygnału (wraz z odchyleniem standardowym) dla 3 próbek danego materiału i znormalizowano do średniej z wszystkich pomiarów (pozioma przerywana linia na wykresie 5.25). Wyniki zostały przedstawione na rys. 5.25.



Rysunek 5.25 Wyniki pomiarów powtarzalności wyznaczonej dla proszku LMP 10 ($Tb - 1 \text{ mol\%}$, $B - 5 \text{ mol\%}$) i LMP 13 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$) znormalizowane do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Każdy punkt jest średnią z odczytu dla 3 próbek.

Dane przedstawione na rysunku 5.25 wskazują na małą dyspersję wyników, ponieważ rozbieżności między kolejnymi pomiarami nie przekraczały 3.5%.

Kolejnym etapem pracy nad proszkami LMP było zbadanie stabilności sygnału OSL w czasie po napromienieniu bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z jego zastosowaniem. Wstępne wygrzewanie w niższej temperaturze niż typowy odczyt TL prowadzi do uwolnienia elektronów z niskoenergetycznych pułapek, w związku z czym materiał staje się mniej podatny na niepożądane czynniki zewnętrzne, takie jak działanie temperatury lub światła. Przekłada się to na zwiększenie stabilności pomiarów oraz ograniczenie zjawiska samoistnej luminescencji (w niskich temperaturach), które przyczynia się do zaniku sygnału w czasie. Parametry wstępnego wygrzewania ustalono w oparciu o odczyty TL w taki sposób, by zniwelować piki niskotemperaturowe występujące dla badanych materiałów. Ustalono, że wstępne wygrzewania polega na wygrzaniu próbki w temperaturze 150°C przez 60 s, przy czym temperaturę tę osiągnęto stosując szybkość grzania 10°C/s .

Analogicznie jak w przypadku badania powtarzalności sygnału, również pomiary zaniku sygnału w czasie zostały wykonane przy użyciu czytnika Risø. Przed napromienieniem zastosowano standardową procedurę wybielania i wygrzewania próbek

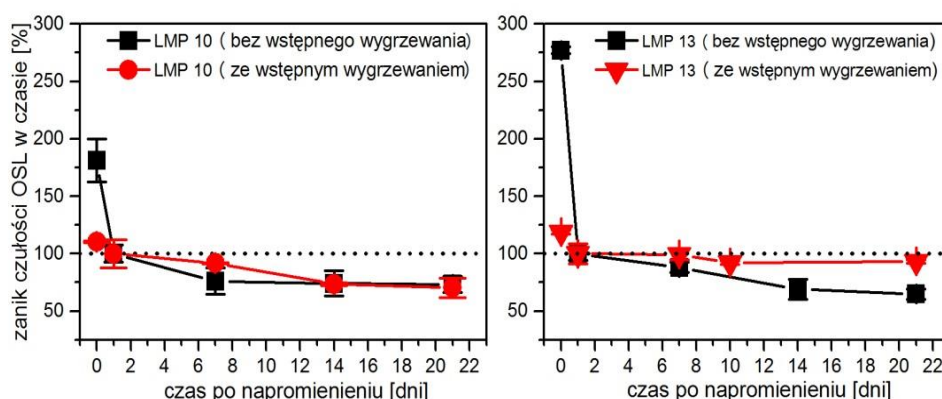
(w sekwencji: OSL, TL, TL, OSL). Następnie napromienione dawką 0.2 Gy (źródło beta) próbki podzielono na partie i zabezpieczono przed dostępem światła. Z pierwszej partii trzy próbki zostały odczytane od razu po napromienieniu, a kolejne odpowiednio po 24 godzinach, 7, 14 i 21 dniach, po 3 próbki. Natomiast w drugim przypadku dodatkowo po napromienieniu a bezpośrednio przed odczytem zastosowano procedurę wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s), kolejne próbki wygrzewano przed odczytem po 24 godzinach, 7, 14 i 21 dniach.

Poniżej przedstawiono tabelę 5.8 zawierającą wartości procentowe zaniku czułości OSL w stosunku do sygnału OSL otrzymanego po 24 godzinach od napromienienia (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla każdego z badanych proszków z zastosowaniem wstępnego wygrzewania oraz bez wstępnego wygrzewania. Punkty pomiarowe stanowią średnią czułość OSL z pomiarów dla trzech próbek każdego proszku.

Tabela 5.8 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla proszków LMP 10 oraz LMP 13. Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.

Nazwa proszku	Stabilność czułości OSL w czasie [%]					
	0/1	1	7/1	14/1	21/1	
LMP 10	bez wstępnego wygrzewania	181	100	76	74	73
	ze wstępnym wygrzewaniem	110	100	92	73	70
LMP 13	bez wstępnego wygrzewania	277	100	88	69	65
	ze wstępnym wygrzewaniem	119	100	99	92	93

Wartość procentową zaniku czułości OSL przedstawiono na rysunku 5.26. Wyniki znormalizowano do sygnału OSL zmierzonego po dobie od napromienienia, ze względu na największą jego utratę w ciągu 24 godzin od napromienienia.



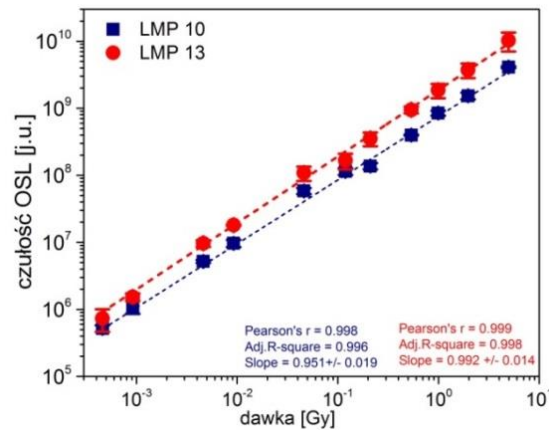
Rysunek 5.26 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem dla proszków LMP 10 ($Tb - 1 \text{ mol\%}$, $B - 5 \text{ mol\%}$) oraz LMP 13 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$). Wyniki znormalizowano do sygnału OSL odczytanego po 24 godzinach od napromienienia. Odchylenie standardowe dla 3 punktów pomiarowych LMP 10 (ze wstępnym wygrzewaniem) mieści się w obrębie punktu pomiarowego.

W obu przypadkach zanik czułości OSL bez wstępnego wygrzewania po 24 godzinach był znaczny i spadał odpowiednio do 47% dla proszku LMP 10 i do około 58% dla proszku LMP 13. Po tym czasie dla LMP 10 zaobserwowano znacznie mniejsze tempo utraty sygnału oraz ostatecznie jego stabilizację w ciągu tygodnia od napromienienia.

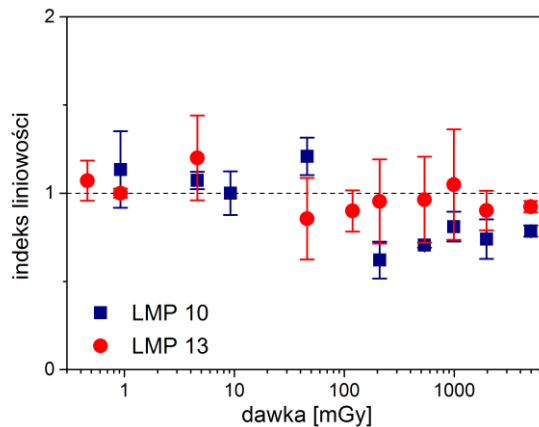
Stosując drugi sposób odczytu, tym razem ze wstępnym wygrzewaniem, zanotowano poprawę rezultatów. W obu przypadkach odnotowano znacznie mniejszy spadek sygnału (10–16%) w ciągu 24 godzin, a stabilizacja sygnału była już dostrzegalna po 7 dniach od napromienienia w przypadku LMP 13. Utrata sygnału po 21 dniach w stosunku do odczytu po dobie wynosi 7% w przypadku proszku LMP 13. Z rezultatów pomiarów wynika, że wygrzewanie materiału przed pomiarem korzystnie wpłynęło na stabilizację sygnału w czasie zwłaszcza dla LMP 13.

Charakterystyka odpowiedzi dawkowej proszków LMP 10 i LMP 13 została wyznaczona w zakresie od 0.5 mGy do 5 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Próbki zostały napromienione na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (dawki poniżej 0.2 Gy) oraz wbudowanym w czytniku Risø (dla dawek powyżej 0.2 Gy). W przypadku proszków mierzono sygnał dla trzech próbek dla każdej dawki, a następnie wyliczano średnią wartość z trzech pomiarów. Wszystkie pomiary wykonano w identycznej sekwencji jak w przypadku pomiarów powtarzalności i zaniku sygnału w czasie. Przed każdym kolejnym napromienieniem próbki proszku poddano wybieleniu (OSL, 600 s), następnie dwukrotne wygrzewanie (TL, począwszy od temperatury pokojowej do 500°C z szybkością grzania 5°C/s), po czym ponownie odczytano sygnał OSL (wybielenie, 600 s). Tak przygotowane próbki poddawano ekspozycji na promieniowanie beta (dawkami od 0.5 mGy do 5 Gy), a następnie wykonano odczyt CW-OSL przez 600 s z zapisem co 0.5 s. Ze względu na szybki zanik sygnału w pierwszej dobie pomiary OSL wykonano 24 godziny po napromienieniu. Wyniki zależności sygnału OSL od dawki w zakresie 0.5 mGy do 5 Gy przedstawiono na rysunku 5.27. Z kolei na rysunku 5.28 zaprezentowano wyniki wyznaczonego indeksu liniowości według wzoru 2.12 podanego w podrozdziale 2.2 (Dozymetria promieniowania jonizującego).

Otrzymane rezultaty wskazują na liniowość sygnału OSL luminoforu LMP 13 w badanym zakresie dawek, natomiast w przypadku luminoforu LMP 10 (materiał referencyjny), wykazuje on niewielką podliniowość w zakresie powyżej 100 mGy.



Rysunek 5.27 Czulość OSL (różnica sygnału zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego sygnału tła zarejestrowanego w ostatnich 100 sekundach przy 600 s odczycie) w funkcji dawki zmierzony i wyznaczony dla proszków LMP 10 i LMP 13 w zakresie od 0.5 mGy do 5 Gy.



Rysunek 5.28 Indeks liniowości dla proszku LMP 10 ($Tb - 1 \text{ mol\%}$, $B - 5 \text{ mol\%}$) oraz proszku LMP 13 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$) zmierzony w zakresie dawek od 0.5 mGy do 5 Gy. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z trzech pomiarów dla każdej dawki.

Podsumowując dokonane analizy można stwierdzić, że niektóre próbki LMP w postaci proszku charakteryzują się czułością na promieniowanie jonizujące porównywalną do $Al_2O_3:C$ (LMP 10) lub nawet wyższą względem $Al_2O_3:C$ (LMP 13), przy stymulacji światłem niebieskim i detekcji sygnału w zakresie UV. Z zastrzeżeniem, że stymulacja światłem niebieskim nie jest optymalna w przypadku $Al_2O_3:C$ [Yukihara i McKeever, 2006]. Pomimo, że próbki LMP 10 oraz LMP 13 charakteryzowały się słabą stabilnością sygnału OSL w czasie, właściwość tą udało się istotnie poprawić poprzez zastosowanie wstępnego wygrzewania próbek ($150^\circ C$ przez 60 sekund). Zastosowanie tego zabiegu powoduje, że utrata sygnału w ciągu 24 godzin po napromienieniu nie jest już tak dotkliwa, jak w przypadku próbek bez wstępnego wygrzewania, a stabilizacja sygnału OSL jest już możliwa w ciągu 14 dni od napromienienia.

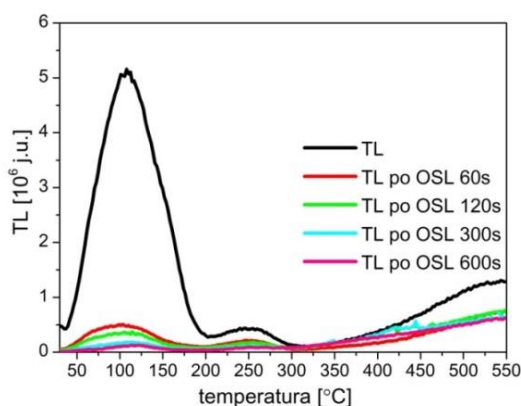
Proszki nie są jednak praktyczne w zastosowaniach, dlatego koniecznym było nadanie takiej postaci (np. folia lub kryształ) LMP, aby mógł być z jednej strony z łatwością stosowany a jednocześnie zachował dobre właściwości dozymetryczne.

5.5 Sygnał OSL po wygrzaniu TL oraz sygnał TL po stymulacji OSL

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki badań dla proszku LMP 28 dotyczące wpływu stymulacji światłem niebieskim (o długości fali 470 nm) na poziom sygnału TL oraz wpływu stymulacji temperaturą na poziom sygnału OSL badanych próbek. Celem tego badania było zrozumienie charakteru i rodzaju pułapek odpowiadających za proces OSL i TL w materiale LMP [Akselrod i Akselrod, 2002]. Do badań wykorzystano trzy próbki proszku LMP 28 ze względu na jego czułość, która była zbliżona do czułości proszku referencyjnego LMP 10.

W pierwszym kroku wykonano pomiar TL w przedziale temperatur od 25 do 550°C, z prędkością grzania 2°C/s, bezpośrednio po napromienieniu próbki dawką 0.2Gy na źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Po wybielaniu i anilacji według wyznaczonej wcześniej procedury (rozdział 4) próbki zostały napromienione dawką 0.2 Gy, następnie poddane stymulacji OSL o czasie trwania 60 s, po czym odczytano sygnał TL (jak wyżej), następnie próbki ponownie poddano wybielaniu i wygrzewaniu. Tę sekwencję powtarzano wydłużając każdorazowo czas stymulacji OSL kolejno do 120, 300 i 600 s.

Wszystkie pomiary oraz napromieniania dokonano przy użyciu czytnika Risø, wyniki znormalizowano do masy badanych próbek (3 miseczki proszku), a uzyskane rezultaty zaprezentowano dla jednej próbki (reprezentatywnej dla wszystkich uzyskanych wyników) na rysunku 5.29.



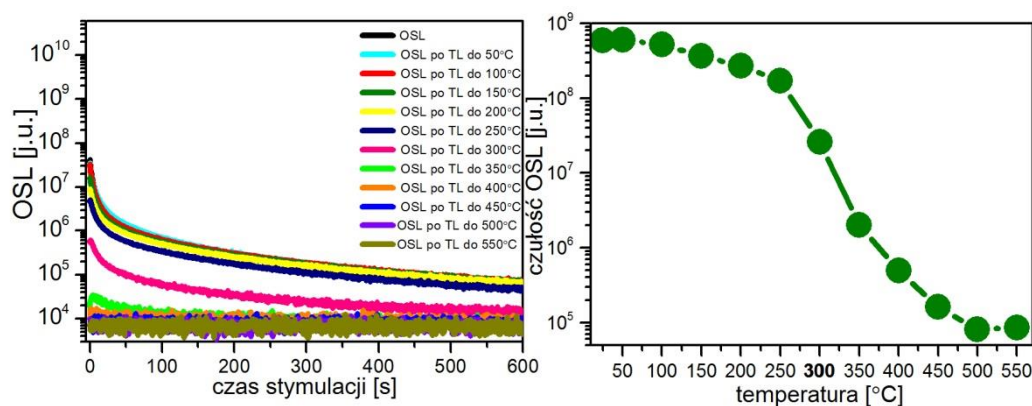
Rysunek 5.29 Krzywe jarzenia TL proszku LMP 28 odczytane po wcześniejszej stymulacji światłem niebieskim (470 nm) przez różny czas.

Znaczny zanik sygnału TL nawet po 60-sekundowej stymulacji wskazuje na istotny wpływ stymulacji światłem, który prowadzi do opróżnienia pułapek, jednak nie na tyle

efektywnie, aby całkowicie usunąć sygnał i osiągnąć poziom tła nienapromienionej próbki. Nawet po stymulacji 600 s wciąż zauważalne są jeszcze dwa piki, jeden niewielki obecny w niskiej temperaturze oraz drugi pik zidentyfikowany w temperaturze 250°C.

W kolejnej części tego podrozdziału przedstawiono analogiczne wyniki dotyczące wpływu stymulacji temperaturą na poziom sygnału OSL badanych próbek. W pierwszej kolejności wykonano pomiar OSL bezpośrednio po napromienieniu próbki dawką 0.2 Gy na źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Po wybielaniu i anilacji według wyznaczonej wcześniej procedury (rozdział 4) próbki zostały napromienione dawką 0.2 Gy. Następnie próbki poddano grzaniu do temperatury 50°C z szybkością nagrzewania 2°C/s. Kolejnym krokiem był odczyt sygnału OSL. Tę sekwencję powtarzano podnosząc każdorazowo temperaturę TL o 50°C aż do uzyskania maksymalnej temperatury wynoszącej 500°C. Po każdej sekwencji pomiarowej próbki były wybielane i wygrzewane. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunku 5.30.

Wszystkie pomiary oraz napromieniania wykonano przy użyciu czytnika Risø, a badania wpływu TL na OSL przeprowadzono na tych samych próbkach, które wykorzystano do pomiaru wpływu OSL na TL. Wyniki na rysunku 5.31 zaprezentowano dla jednej próbki, reprezentatywnej dla grupy trzech próbek.



Rysunek 5.30 Wpływ temperatury na krzywe zaniku OSL proszku LMP 28. Próbki były nagrzewane do kolejnych temperatur (opis w tekście) przed odczytem OSL. Wykres obok (prawy) przedstawia czułość OSL (różnica sygnału OSL zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego sygnału tła zarejestrowanego w ostatnich 100 sekundach) w zależności od temperatury, do której wygrzewano próbkę przed odczytem OSL.

Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na wpływ temperatury na sygnał OSL, gdzie każdorazowy wzrost temperatury maksymalnej o każde 50°C prowadzi do stopniowego spadku sygnału OSL. Temperaturą graniczną, po której następuje znaczący spadek sygnału OSL, jest temperatura 300°C (rysunek 5.30), powyżej której wraz z kolejnymi wzrostami temperatur poziom sygnału OSL maleje szybciej do poziomu tła

badanej próbki. Oznacza to, że pułapki odpowiadające za mechanizm OSL zostają całkowicie opróżnione pod wpływem działania temperatury.

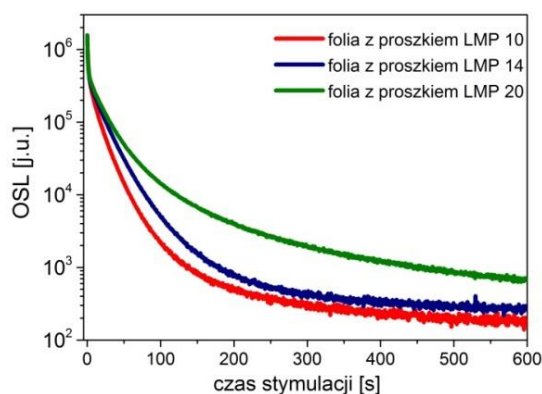
Nie ulega wątpliwości, że za termicznie stymulowaną luminescencję i optycznie stymulowaną luminescencję odpowiadają pułapki tego samego rodzaju. Oddziaływania TL i OSL posiadają wzajemną symetrię, i jeden typ stymulacji wywołuje podobne w skutkach opróżnianie pułapek elektronowych, jak ma to miejsce w przypadku drugiego typu stymulacji. Prowadzi to do wniosku, że bez względu na stosowaną metodę detekcji promieniowania jonizującego (TL czy OSL) materiał badawczy należy przechowywać w stabilnych warunkach, niewykazujących nadmiernej ekspozycji na światło czy bodźce termiczne.

6 Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych dla folii LMP

6.1 Właściwości dozymetryczne folii LMP

W rozdziale tym przedstawiono i omówiono wyniki badań przeprowadzonych dla luminoforu LMP w postaci folii, sporządzonych na bazie proszku LMP 14 i LMP 20. Zastosowano dotychczasową konwencję w nazewnictwie i foliom nadano nazwy poszczególnych proszków, które wykorzystano do ich otrzymania, tj.: LMP 10, LMP 14 i LMP 20. W eksperymencie wykorzystano głównie detektory wykonane z folii na bazie proszków LMP 14 oraz LMP 20. Proszki te ze względu na trzykrotnie wyższą czułość na promieniowanie w stosunku do referencyjnego proszku LMP 10 oraz stosunkowo niski zanik sygnału w czasie w ciągu 21 dni od napromienienia, zostały wybrane do wytworzenia folii. Dla celów porównawczych intensywności sygnału OSL, jako folię referencyjną, użyto folię na bazie materiału LMP 10. Krążki wycięte z folii (o średnicy 6 mm i grubości 0.1 mm) umieszczano w otworach karty dozymetrycznej znajdującej się w kasecie. Do napromieniania detektorów oraz kaset dozymetrycznych stosowano źródło ^{137}Cs . Do odczytów kart z detektorami w postaci krążków folii zastosowano czytnik HELIOS-1.

W pierwszej kolejności próbki wykonane z trzech folii LMP (tj. LMP 10, LMP 14 oraz LMP 20), zostały napromienione dawką 0.5 Gy (^{137}Cs), a następnie zmierzono dla nich sygnał OSL. Rysunek 6.1 przedstawia krzywe zaniku zmierzone dla wszystkich trzech folii LMP.



Rysunek 6.1 Porównanie krzywych zaniku OSL badanych folii $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$. Próbki były napromienione dawką 0.5 Gy.

Pierwsze folie na bazie proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ okazały się relatywnie czułe na promieniowanie jonizujące i, jak to pokazano na rysunku 6.1, najwyższy sygnał OSL odnotowano dla folii otrzymanej na bazie proszku LMP 20. Proszek ten (LMP 20) był domieszkowany taką samą ilością Tb i B jak LMP 14. W tym przypadku donorem boru był $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, który powodował, jak to stwierdzono w przypadku proszków, znacznie większą

czułość na promieniowanie, aniżeli materiały, które aktywowano kwasem borowym (H_3BO_3). Stosunkowo niewiele niższy sygnał OSL, niż to miało miejsce dla LMP 20, wykazały pozostałe dwie pozostałe folie (LMP 10 i 14).

W kolejnej części badań prowadzonych na foliach LMP wykonano testy powtarzalności pomiarów OSL. Badanie zrealizowano na grupie 40 detektorów zamontowanych w 10 kasetach dozymetrycznych, odpowiednio 20 sztuk detektorów LMP 14 oraz 20 sztuk detektorów LMP 20. Przeprowadzono cztery serie pomiarowe, z których każda obejmowała napromienienia dawką 10 mGy na źródle ^{137}Cs , a następnie odczyt OSL w czytniku HELIOS-1 z zapisem co 0.1 s przez 60 s. Do wybielania próbek (przez 30 minut) zastosowano zewnętrzną niebieską lampę (model GL-FG115-10W) emitującą światło o długości fali 460 nm (opisaną w rozdziale 4).

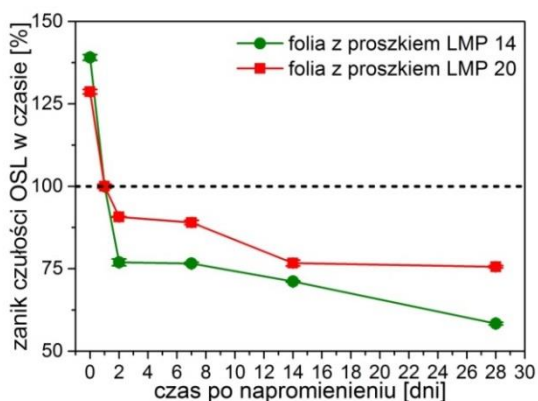
Odchylenie standardowe czułości OSL (w przypadku folii to suma zliczeń) dla poszczególnych detektorów uzyskanych z folii LMP 14 i LMP 20 w grupach po 40 detektorów wynosiło odpowiednio 7.5% i 6.5%. Różnice czułości poszczególnych detektorów mogą wynikać z niejednorodnego rozmieszczenia proszku aktywnego w mieszaninie oraz z różnic w polu powierzchni detektorów (krążki były wycinane). Niemniej jednak odchylenie standardowe kolejnych czterech odczytów dla pojedynczego detektora nie przekraczały 1% dla LMP 14 i 2% dla LMP 20, co wskazuje na bardzo dobrą powtarzalność całego cyklu pomiarowego. Wyniki testów powtarzalności wykorzystano do obliczania indywidualnych współczynników referencyjnych (IRF) wszystkich detektorów, które zastosowano w kolejnych pomiarach.

Do badania zaniku sygnału OSL w czasie wykorzystano kasety z detektorami LMP 14 oraz LMP 20. Kasety z detektorami podczas napromieniania dawką 10 mGy (na źródle ^{137}Cs) umieszczone były w czarnej folii oraz szczelnie zaklejone taśmą w celu ochrony przed światłem podczas napromieniania oraz po napromienieniu. Tak napromienione próbki przechowywano w czarnej folii przez okres do 28 dni.

Poniżej przedstawiono tabelę 6.1 oraz rysunek 6.2 zawierające wartości procentowe zaniku czułości OSL w stosunku do sygnału OSL otrzymanego po 24 godzinach od napromienienia (0/1, 2/1, 7/1, 14/1, 28/1) dla każdej z badanych folii. Wyniki znormalizowano do wyników otrzymanych po 24 godzinach od napromienienia.

Tabela 6.1 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego od razu po napromienieniu oraz odpowiednio po 2, 7, 14 i 28 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 2/1, 7/1, 14/1, 28/1), dla folii LMP 14 oraz LMP 20. Wyniki znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.

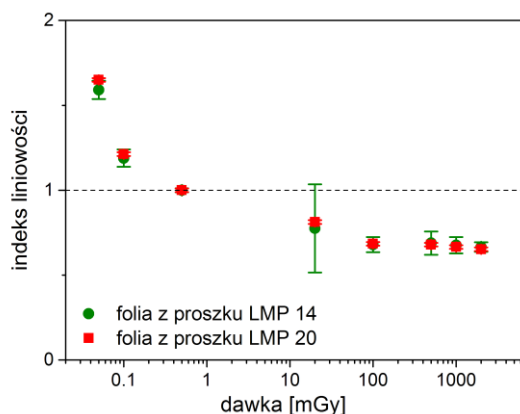
Nazwa proszku	Stabilność czułości OSL w czasie [%]					
	0/1	1	2/1	7/1	14/1	28/1
LMP 14	139	100	77	77	71	58
LMP 20	129		91	89	77	75



Rysunek 6.2 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony dla folii z proszkiem LMP 14 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$) oraz folii z proszkiem LMP 20 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$). Wyniki znormalizowano do sygnału OSL odczytanego po 24 godzinach od napromienienia.

Wyniki zaprezentowane na rysunku 6.2 wskazują na mniejszy zanik sygnału w czasie dla LMP 20 niż ma to miejsce dla detektorów LMP 14. Największa różnica spadku sygnału OSL dla tych dwóch badanych materiałów występuje w drugiej dobie po napromienieniu. Dla detektorów LMP 20 sygnał OSL stabilizuje się po 14 dniach od napromienienia, natomiast w przypadku folii LMP 14 zauważalna jest ciągła tendencja spadkowa mierzonego sygnału.

Pomiary odpowiedzi dawkowej dla luminoforów LMP w postaci folii przeprowadzano w zakresie dawek od 0.05 mGy do 2 Gy (^{137}Cs). Do określenia każdej dawki użyto po pięć kaset z detektorami LMP 14 i LMP 20. Odczyty były wykonywane bezpośrednio po napromienieniu, a wyznaczenie sygnału (po odjęciu tła, czyli sygnału nienapromienionej próbki) zostało wykonane przy uwzględnieniu IRF obliczonego w poprzednich eksperymentach.



Rysunek 6.3 Indeks liniowości dla folii z proszku LMP 14 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$) oraz folii z proszku LMP 20 ($Tb - 0.8 \text{ mol\%}$, $B - 10 \text{ mol\%}$) zmierzony w zakresie dawek od 0.05 mGy do 2 Gy. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z dwudziestu pomiarów dla każdej dawki.

Wyniki przedstawione na rysunku 6.3 pokazują, że zarówno detektory LMP 14, jak i LMP 20, wykazują liniowość dla dawek powyżej 50 mGy. Dlatego też stwierdzić można, iż detektory te nie nadają się do pomiarów małych dawek, tj. od kilku mGy do 50 mGy.

Pomiary odpowiedzi energetycznej przeprowadzono dla 25 kaset dozymetrycznych z detektorami wykonanymi z folii LMP 20. Napromienień wg normy PN-ISO-4037-3 dokonano w Instytucie Medycyny Pracy w Łodzi we wzorcowych polach promieniowania rentgenowskiego o różnej energii, tj. od 33 keV do 208 keV [PN-ISO 4037-3,1999]. Przygotowane dawkomierze napromieniono we wzorcowych polach promieniowania o średniej energii: 33 keV, 48 keV, 65 keV, 83 keV, 100 keV, 165 keV oraz 207 keV (tabela 6.2).

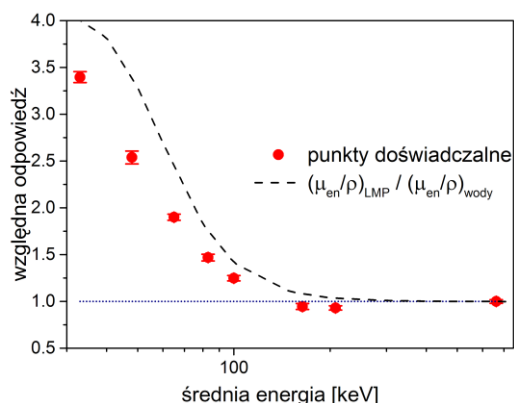
Pakiety po 3 kasyety umieszczono w czarnej folii w celu zabezpieczenia przed zewnętrznymi czynnikami takimi jak wilgoć i światło. Dodatkowo do kaset przeznaczonych do napromienień dodano kasetę transportową w celu określenia dawki, jaką próbki mogły pochłonąć w trakcie transportu.

Aby zminimalizować efekt zaniku sygnału OSL w czasie dla poszczególnych detektorów, odczytów sygnału przy wykorzystaniu czytnika Helios-1 dokonano dwa tygodnie po napromienieniu.

Tabela 6.2 Wykaz kaset dozymetrycznych napromienionych we wzorcowych polach. Symbole N40, N60 itd. oznaczają skrócone nazwy średnich energii na odległości 1 m stosowanych do kalibracji.

Numer zestawu	Numery kaset	Radiacja	Średnia energia [keV]
1	I-III	N40	33
2	IV-VI	N60	48
3	VII-IX	N80	65
4	X-XII	N100	83
5	XIII-XV	N120	100
6	XVI-XVIII	N200	165
7	XIX-XXI	N250	207
8	XXII-XXIV	Cs-137	662
9	XXV	transportowa	

Następnie wyznaczono względną odpowiedź detektorów LMP 20 na energię fotonów. Wyniki znormalizowano do energii 662 keV (^{137}Cs) (rysunek 6.4). Stosunek masowych współczynników pochłaniania energii wyznaczono w przeliczeniu na wodę w oparciu o dane opublikowane przez [NIST].



Rysunek 6.4 Względna odpowiedź detektorów LMP 20 na energię fotonów, gdzie: $(\mu_{en}/\rho)_{LMP}$ – masowy współczynnik absorpcji, μ_{en} – zależy od energii promieniowania i liczby atomowej Z materiału, ρ – gęstość danego absorbenta [Marczewska i wsp., 2016].

Odpowiedź energetyczna określona dla folii LMP w odniesieniu do energii 662 keV (^{137}Cs) pokazała nawet 3.5-krotne zawyżenie dla niskich energii. Zaobserwowano równocześnie niższe wartości odpowiedzi względnej w stosunku do wartości wyliczonej dla LMP w oparciu o masowe współczynniki absorpcji energii (linia przerywana na rysunku 6.4). Rozbieżność ta jest prawdopodobnie wynikiem obecności polimeru ETFE, który zatrzymuje część promieniowania.

Przeprowadzone eksperymenty na foliach LMP wykazały ich wysoką czułość na promieniowanie jonizujące. Aby móc jednak wykorzystać w przyszłości tę formę materiałów LMP w celach dozymetrycznych, należy ograniczyć zanik sygnału OSL w czasie. W związku z tym kolejny podrozdział poświęcony będzie badaniom nad wpływem wstępnego wygrzewania oraz wybielenia na poziom sygnału w czasie po napromienieniu.

6.2 Wpływ wstępnego wygrzewania oraz wybielenia światłem podczerwonym na poziom sygnału OSL badanych folii LMP

Poprawa stabilności sygnału OSL dla LMP jest bardzo ważnym zagadnieniem, dlatego w kolejnym etapie pracy zbadano wpływ wygrzewania i wybielenia przed odczytem na poziom sygnału OSL. W tym celu zastosowano dwa rodzaje stymulacji: termiczną (wygrzewanie) oraz optyczną (światło podczerwone znajdujące się w czytniku Risø).

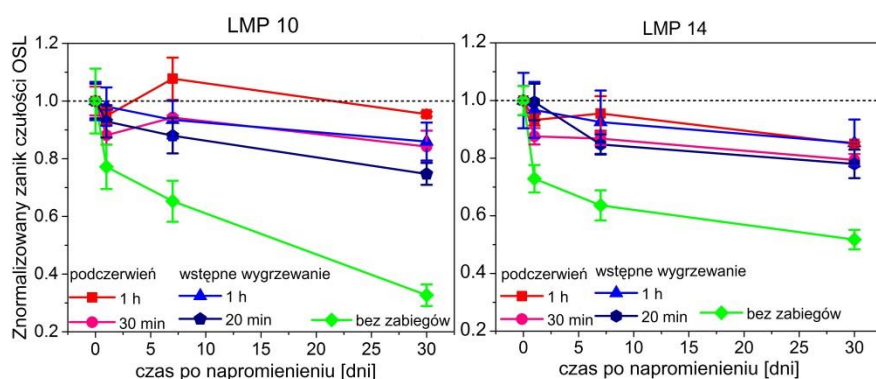
W tej części eksperymentu zastosowano folie na bazie proszków LMP 10 i LMP 14 w postaci krążków o średnicy 6 mm i grubości 0.1 mm. Przed każdorazowym napromienieniem detektory poddano odpowiedniemu procesowi wybielenia, który polegał na ich ekspozycji na działanie światła o długości fali 460 nm. Aby zminimalizować możliwe różnice w czułości detektorów, wyliczono indywidualne współczynniki czułości (IRF). Współczynniki te wyznaczono poprzez ekspozycję detektorów na tę samą dawkę

promieniowania w jednorodnym polu promieniowania (10 mGy, ^{137}Cs), a następnie wykonano odczyty OSL w takich samych warunkach, za pomocą czytnika HELIOS-1 z zapisem co 0.1 s przez 60 s.

Folie LMP 10 i LMP 14, po napromienieniu, a bezpośrednio przed odczytami, zostały poddane jednemu z dwóch rodzajów stymulacji: wygrzewaniu w temperaturze 75°C , przez czas 20 minut lub przez 1 godzinę, lub stymulacji światłem podczerwonym o długości fali 870 nm przez 30 minut, lub przez 1 godzinę. Do napromieniania podczas tego eksperymentu zastosowano zewnętrzne źródło gamma (^{137}Cs) oraz źródło beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) w czytniku Risø. Do tych odczytów wykorzystano czytnik Risø, który dodatkowo wyposażony jest w dwa źródła światła do stymulacji – podczerwone (IR) emitujące światło o długości fali 870 nm oraz niebieskie diody LED emitujące światło o długości fali 470 nm.

W pierwszej kolejności zbadano wpływ w/w stymulacji na zanik sygnału OSL w czasie do 30 dni od napromienienia. Folie napromieniono dawką 1 Gy na źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Dla porównania, dokonano również pomiaru sygnału OSL dla folii nie stosując uprzednio ani wstępnego wygrzewania ani stymulacji optycznej. Próbkę umieszczoną w kasetach dozymetrycznych przed pomiarami sygnału OSL zostały poddane 20-minutowemu lub 1-godzinnemu wygrzaniu w temperaturze 75°C . Parametry wstępnego wygrzewania zostały przyjęte w oparciu o wcześniejsze pomiary oraz fakt, że obudowa kaset wykonana została z tworzywa ABS, które odporne jest na temperaturę do 100°C .

Z kolei stymulacja optyczna przeprowadzona na foliach polegała na ekspozycji próbek na światło podczerwone przez 30 lub 60 minut przed odczytem OSL przy użyciu diod (emitujących światło o długości fali świetlnej 870 nm) wbudowanych w czytnik Risø. Na rysunku 6.5 przedstawiono wpływ wstępnego wygrzewania i wybielania światłem podczerwonym na zanik sygnału OSL w czasie. Wyniki znormalizowano do sygnału OSL otrzymanego bezpośrednio po napromienieniu.



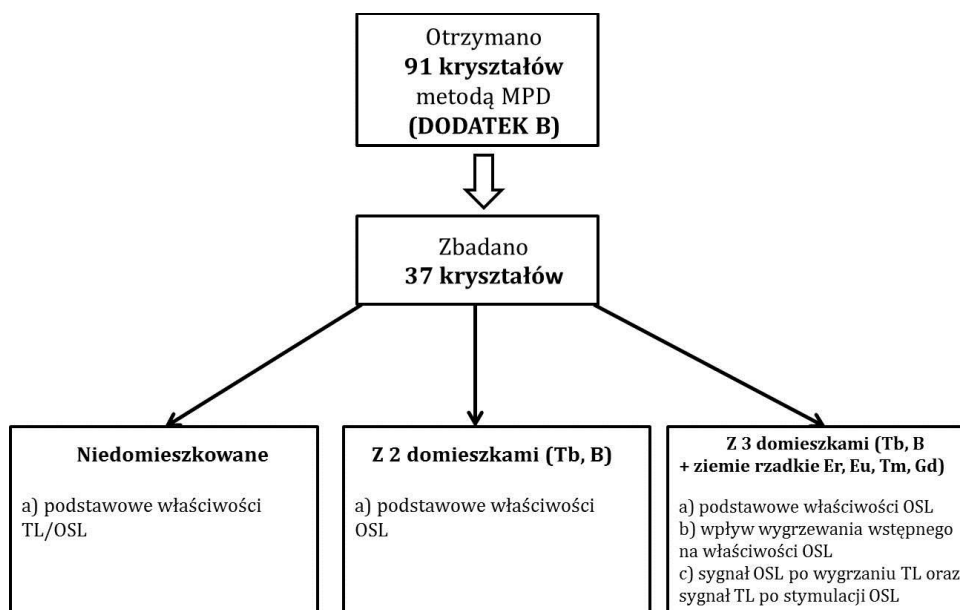
Rysunek 6.5 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony dla próbek LMP 10 i LMP 14 z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (przez 20 minut lub 1 godzinę) lub światła podczerwonego (przez 30 minut lub 1 godzinę) oraz bez stosowania jakichkolwiek zabiegów wstępnych. Wynik znormalizowano do 1. Próbkę napromieniono dawką 1 Gy na źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Wyniki znormalizowano do sygnału OSL otrzymanego bezpośrednio po napromienieniu [na podstawie Malthez i wsp., 2018].

Rezultaty zaprezentowane na rysunku 6.5 jednoznacznie wskazują na korzystny wpływ zarówno wstępnego wygrzewania, jak i wybielania światłem podczerwonym na stabilność sygnału OSL. W przypadku, gdy nie zastosowano żadnego z ww. zabiegów wstępnych, już po upływie 1 tygodnia zaobserwowano spadek intensywności sygnału OSL o około 35–50%. Wyniki uzyskane w tym badaniu na foliach bazujących na LMP 10 i 14 wskazują na znaczący wpływ obu zabiegów na ograniczenie zaniku sygnału OSL w czasie. Ponadto, w obu badanych próbkach wpływ światła podczerwonego prowadził do nieco lepszej stabilizacji sygnału OSL badanych folii, niż to miało miejsce w przypadku wstępnego podgrzewania, jednakże nadal zanik sygnału jest na poziomie około 20% po upływie miesiąca.

Folie wytwarzane w procesie sprasowania na gorąco proszku LMP ze spoiwem ETFE były wygodniejszą do badania formą LMP. Taka postać próbek LMP była wygodna w badaniach, ale ich właściwości dozymetryczne okazały się niezadowalające. Pomimo dobrej czułości (rzędu 10^6) i powtarzalności ($\sim 2\%$), następował bardzo szybki zanik sygnału w czasie (42% w ciągu 28 dni dla folii LMP 14 oraz 25% dla folii LMP 20). Te niekorzystne cechy udało się istotnie ograniczyć poprzez zastosowanie wstępnego wybielania światłem podczerwonym. Alternatywna metoda polegająca na wstępnym wygrzewaniu nie mogła zostać w pełni wykorzystana ze względu na ograniczony zakres temperatury, w której możliwe jest użycie kasety oraz samych folii (do 100°C).

7 Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych dla kryształów LMP

Rozdział ten poświęcony został wynikom pomiarów przeprowadzonych dla luminoforu LMP w postaci kryształów. W ramach pracy otrzymano za pomocą metody MPD 91 kryształów, Warunki ich wytwarzania zostały przedstawione szczegółowo w DODATKU B. Spośród wszystkich otrzymanych kryształów wybrano i szczegółowo przebadano 37. Wszystkie analizowane kryształy podzielono na trzy grupy i według tego podziału przedstawiono wyniki badań TL i OSL w kolejnych podrozdziałach. Pierwszą grupą były kryształy niedomieszkowane, drugą domieszkowane terbem i borem, natomiast do trzeciej grupy zaliczono kryształy domieszkowane terbem i borem oraz dodatkowo: erbem (Er), europem (Eu), tulem (Tm) lub gadolinem (Gd) (rysunek 7.1). Przeciwnie jak w przypadku folii, nazwy poszczególnych kryształów nie są tożsame z nazwą proszków służących do ich otrzymania – konwencję zastosowanego nazewnictwa przedstawiono w DODATKU B (kolumna „#kryształu”).

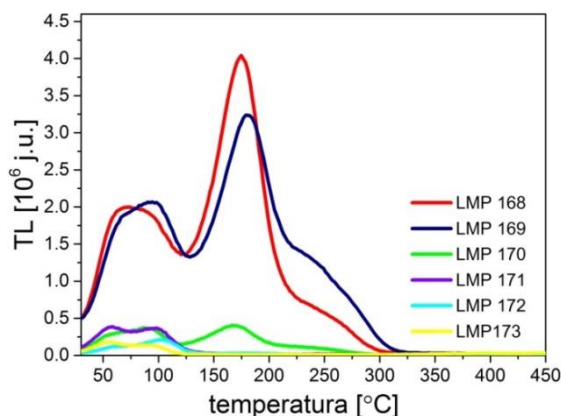


Rysunek 7.1 Schemat przedstawiający podział otrzymanych kryształów LMP oraz ich przebadane właściwości.

7.1 Opis krzywych jarzenia TL wybranych kryształów LMP

W pierwszej kolejności, dla wybranych kryształów, przeprowadzono w czytniku Risø pomiary TL w zakresie temperatur od pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s. Dla większości kryształów (poza kryształami niedomieszkowanymi) krzywe jarzenia TL porównano z analogicznymi krzywymi uzyskanymi dla proszków, z których wytworzono dany kryształ. Wyniki pomiarów znormalizowano do masy badanych próbek

kryształów, która wynosiła około 30 mg. W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki dla kryształów niedomieszkowanych.



Rysunek 7.2 Porównanie krzywych jarzenia TL kryształów LMP 168÷173. Próbkki były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.

Z rysunku 7.2 wynika, że kryształy LMP 168 i LMP 169 posiadają dwa widoczne pikiki: jeden w zakresie temperatur od około 50°C do 100°C, drugi z maksimum w około 180°C. Bazując na wynikach przedstawionych przez Gieszczyka i wsp., [2017], które mówią o analizie kinetycznej (TL i OSL) niedomieszkowanych kryształów LMP, można stwierdzić, że krzywe jarzenia kryształów LMP 168 i LMP 169 są również złożeniem siedmiu pikików. Z kolei kryształy LMP 171÷173 posiadają niskotemperaturowe pikiki w temperaturze około 60°C i 100°C o niskiej intensywności, ale prawdopodobnie pikiki te są również wynikiem złożenia więcej niż dwóch pikików.

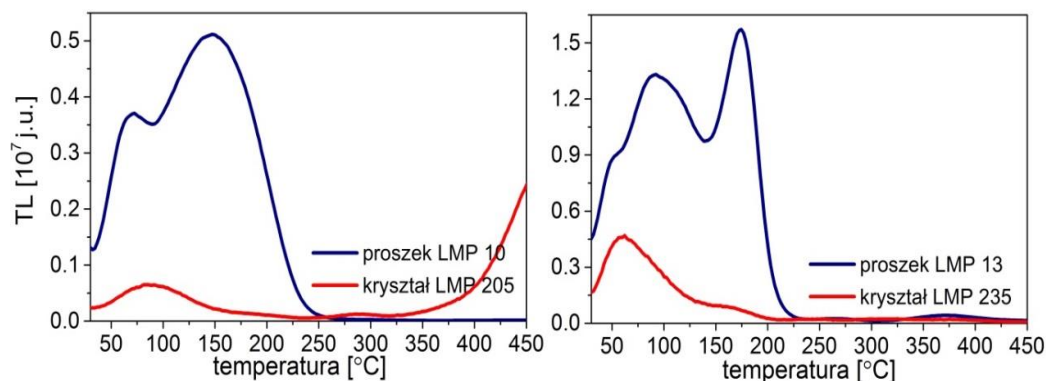
W następnym kroku przebadano kryształy LMP z dwiema domieszkami, tj. Tb i B, a rezultaty tych badań przedstawiono w zestawieniu z proszkami, z których dane kryształy zostały otrzymane.

Podczas pomiarów proszki i kryształy były rozmieszczone na miseczkach, tak jak pokazuje rysunek 3.30 (rozdział 3.1 – Luminofor LMP w postaci proszku) oraz rysunek 3.35 (A i B) (rozdział 3.3 – Kryształy LMP). Powierzchnia świecenia tych materiałów nie była identyczna, z uwagi na bezpostaciowy kształt proszków, które zajmowały całą powierzchnię miseczki. Natomiast kryształy (LMP 169, 205 i 235 miały postać pręcików, pozostałe plasterków) zajmowały tylko niewielką część miseczki. Niemniej jednak dokonano standaryzacji wszystkich wyników normalizując je do masy badanych proszków i kryształów.

Na rysunku 7.3 przedstawiono wyniki pomiarów TL dla kryształów: LMP 205 (otrzymany na bazie proszku referencyjnego LMP 10) oraz LMP 235 (otrzymany na bazie proszku LMP 13). Zawartość procentową domieszek badanych kryształów przedstawiono w tabeli 7.1, natomiast warunki wzrostu badanych kryształów podano w DODATKU B.

Tabela 7.1 Skład kryształów LMP 205 i LMP 235

Nazwa kryształu	Rodzaj i koncentracja domieszki [mol %]	
	Tb	B
LMP 205	1	5
LMP 235	0.8	10



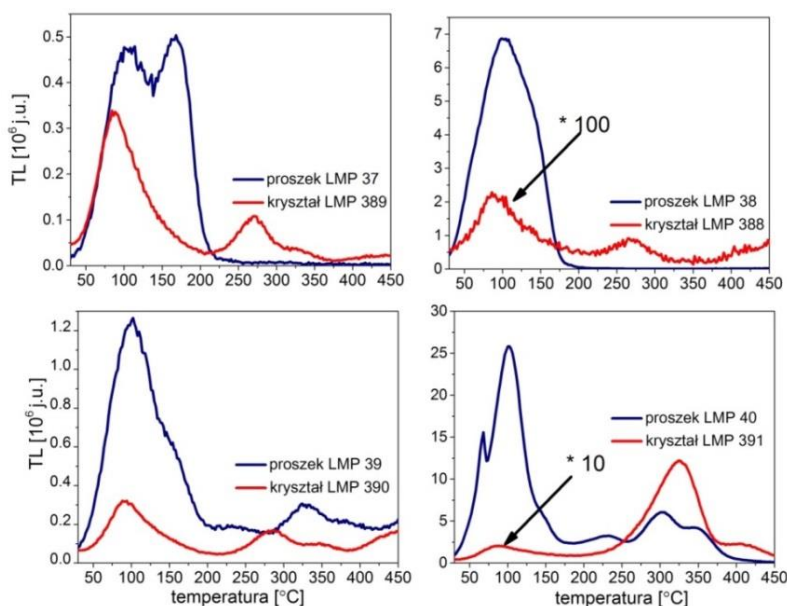
Rysunek 7.3 Porównanie krzywych jarzenia TL kryształów LMP 205 i LMP 235 z krzywymi jarzenia TL proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkki były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.

Krzywe jarzenia TL przedstawione na rysunku 7.3 wskazują na istotne różnice zarówno w intensywności jak i kształcie pomiędzy proszkami LMP 10 i LMP 13, a kryształami LMP 205 i LMP 235 wytworzonymi na bazie tych proszków. Kryształ LMP 205 posiada główny pik w temperaturze około 80°C, ale również dodatkowo pik o bardzo niskiej intensywności w temperaturze niespełna 300°C. Z kolei kryształ LMP 235 charakteryzuje się dwoma pikami w temperaturze około 60°C i 175°C z tym, że drugi pik jest dużo niższy.

Trzecią grupą badanych kryształów były kryształy aktywowane trzema domieszkami. Oprócz terbu i boru, zastosowano dodatkowo: erb (LMP 389), europ (LMP 388), gadolin (LMP 390) lub tul (LMP 391). Krzywe jarzenia TL kryształów z trzema domieszkami również zestawiono z krzywymi jarzenia TL proszków, z których te kryształy otrzymano (rysunek 7.4). Na rysunku 7.5 porównano ich krzywe jarzenia TL. Skład badanych kryształów przedstawiono w tabeli 7.2

Tabela 7.2 Skład kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Me}$ (gdzie $\text{Me}=\text{Er, Eu, Gd, Tm}$).

Nazwa proszku stanowiącego bazę	Nazwa kryształu	Rodzaj i koncentracja domieszki [mol%]		
		Tb	B	Inna domieszka
LMP 37	LMP 389	0.6	10	0.2 - Er
LMP 38	LMP 388	0.6	10	0.2 - Eu
LMP 39	LMP 390	0.2	10	0.6 - Gd
LMP 40	LMP 391	0.2	10	0.6 - Tm



Rysunek 7.4 Porównanie krzywych jarzenia TL kryształów LMP 389, LMP 388, LMP 390 oraz LMP 391 z krzywymi jarzenia TL proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkki były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.

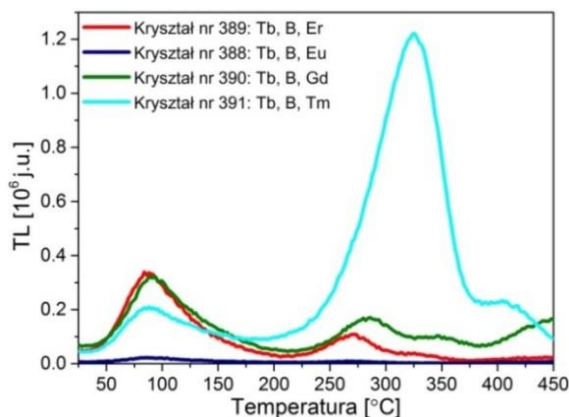
Rysunek 7.4 wskazuje, że w przypadku kryształu LMP 389 (domieszkowany Tb, B, Er) jego czułość jest niewiele niższa od proszku LMP 37, z którego ten kryształ otrzymano. Niemniej jednak krzywe jarzenia TL dla proszku i odpowiadającego mu kryształu znacząco różnią się między sobą. Proszek posiada dwa widoczne piki niskotemperaturowe (100°C i 175°C), natomiast kryształ charakteryzuje się tylko jednym niskotemperaturowym pikiem (około 80°C) oraz dwoma pikami wysokotemperaturowymi, występującymi odpowiednio w temperaturze 275°C i 325°C. Jednakże intensywność obu tych pików jest znacznie mniejsza.

W przypadku kryształu LMP 388 (powstałego na bazie proszku LMP 38, posiadającego dodatkową domieszkę Eu) intensywność sygnału TL jest ponad dwa rzędy wielkości mniejsza niż wyznaczona dla proszku LMP 38 (do celów porównawczych, wartość sygnału TL dla kryształu LMP 388 pomnożono przez 100).

Kolejne zestawienie dotyczy kryształu LMP 390 oraz proszku LMP 39 (domieszkowanych Gd). Ich krzywe jarzenia TL wykazują podobny charakter. Obydwa materiały mają dwa piki – jeden niskotemperaturowy (w około 100°C), drugi wysokotemperaturowy występujący w temperaturze 325°C (w przypadku proszku) oraz w temperaturze około 275°C (w przypadku kryształu). Pik wysokotemperaturowy dla LMP 390 jest poszerzony, niemniej jednak również w tym przypadku intensywność sygnału TL dla kryształu jest znacznie niższa niż ta obserwowana dla proszku.

Podobnie wygląda sytuacja jest w przypadku następnego kryształu LMP 391 (dodatkowo domieszkowany Tb, B oraz Tm). Maksimum piku, analogicznie jak

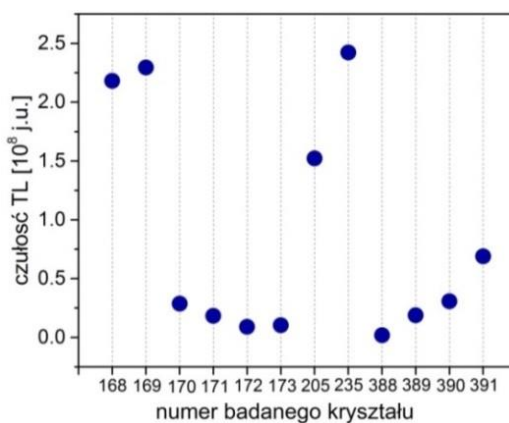
w przypadku pozostałych kryształów, istotnie odbiega od amplitudy pików proszku (LMP 40) stanowiącego dla niego materiał wsadowy. Po przetopieniu proszku LMP 40, który posiadał piki zarówno nisko, jak i wysokotemperaturowe o znacznej intensywności, powstały kryształ charakteryzował się sygnałem TL o rząd wielkości mniejszym (dla celów porównawczych zaprezentowany na rysunku 7.4 sygnał pochodzący od kryształu został przemnożony przez 10). Kryształ LMP 391 charakteryzują dwa poszerzone piki – jeden w temperaturze około 90°C, a drugi w temperaturze 330°C.



Rysunek 7.5 Zestawienie krzywych jarzenia TL kryształów z trzema domieszkami (LMP 389, LMP 388, LMP 390 oraz LMP 391). Próbki były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.

Rysunek 7.5, na którym porównano amplitudy oraz kształt krzywych jarzenia wskazuje, że każdy z badanych kryształów posiada co najmniej dwa piki: niskotemperaturowy pojawiający się w temperaturze około 100°C i wysokotemperaturowy znajdujący się w około 300°C. Kryształ domieszkowany talem jako jedyny posiada pik wysokotemperaturowy o dużej intensywności, natomiast domieszkowany europem charakteryzuje się znikomym sygnałem TL w porównaniu do reszty kryształów.

Podsumowując rezultaty pomiarów TL kryształów LMP przedstawiono zbiorczy rysunek (7.6) przedstawiający czułość sygnału TL tych kryształów. Każdy punkt na poniższym rysunku reprezentuje wartość pola pod krzywą TL w zakresie od temperatury pokojowej do 450°C.



Rysunek 7.6 Porównanie czułości TL zbadanych kryształów LMP (kryształy LMP: 168, 169, 205 oraz 235 miały postać pręcika, pozostałe miały postać plasterka).

Przetopienie proszków istotnie wpływa na obniżenie intensywności sygnału TL oraz, w większości przypadków, na liczbę i charakter pików. Badane kryształy z trzema domieszkami, podobnie jak proszki z których je otrzymano, posiadają co najmniej dwa piki TL – niskotemperaturowy (około 100°C) i wysokotemperaturowy (około 300°C). Kryształ domieszkowany talem (LMP 391) jako jedyny posiada pik wysokotemperaturowy o dużej intensywności, natomiast kryształ domieszkowany europem (LMP 388) charakteryzuje się znikomym sygnałem TL w porównaniu do reszty kryształów.

W oparciu o uzyskane wyniki TL można powiedzieć (rysunek 7.6), że spośród zbadanych kryształów najbardziej czułe na promieniowanie jonizujące okazują się być dwa kryształy niedomieszkowane (LMP 168 i 169) oraz kryształy z dwiema domieszkami (LMP 205 i 235), przy czym pozostałe kryształy wykazały zbliżony poziom sygnału TL. Wymienione kryształy, tj LMP 168, LMP 169, LMP 205 oraz LMP 235 miały kształt pręcików, co prawdopodobnie również wpłynęło na kształt oraz wysokość amplitudy pików TL. Pozostałe kryształy były badane w formie plasterków, stąd też można wnioskować, iż piki TL były nieco poszerzone i niższe.

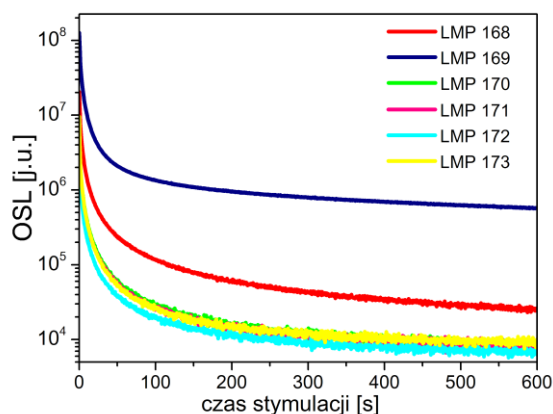
7.2 Opis krzywych OSL dla wybranych kryształów LMP

Podobnie jak proszki i folie, również kryształy zostały zbadane metodą optycznie stymulowanej luminescencji. Analogicznie jak dla termicznie stymulowanej luminescencji, pomiary te wykonano dla wszystkich trzech rodzajów kryształów LMP – niedomieszkowanych, aktywowanych dwiema i trzema domieszkami.

Bezpośrednio przed napromienieniem i odczytem, próbki zostały wybielone i wygrzewane według procedury opisanej w rozdziale 4. Kolejno próbki poddano napromienieniu dawką 0.2 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) i odczytem w czytniku Risø według standardowej

dla materiałów LMP procedury (600 s z zapisem co 0.5 s). Wszystkie wyniki zostały znormalizowane do masy badanych próbek.

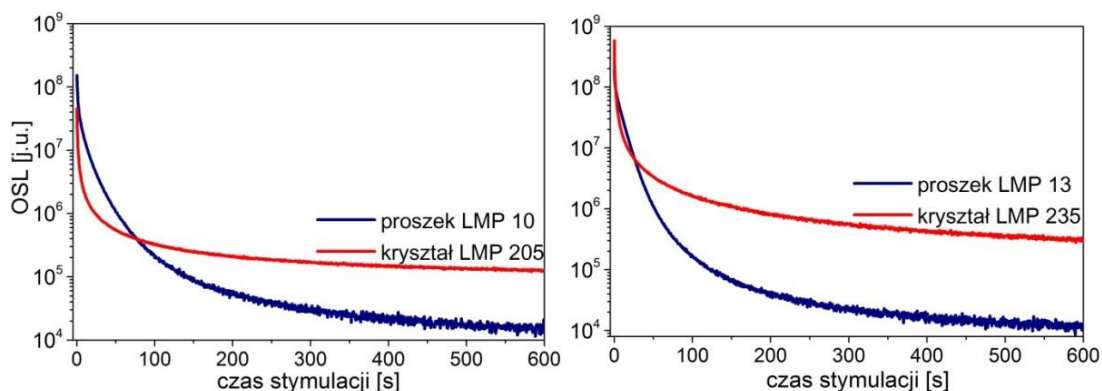
W pierwszej kolejności dokonano analizy krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów niedomieszkowanych, zestawiając je ze sobą. Wyniki tego porównania prezentuje rysunek 7.7.



Rysunek 7.7 Porównanie krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów LMP, które otrzymano na bazie proszku niedomieszkowanego. Próbki napromieniono dawką 0.2 Gy.

W odróżnieniu od termicznie stymulowanej luminescencji, kryształy charakteryzują się bardzo dobrą czułością na promieniowanie jonizujące, kiedy jako metodę pomiarową zastosowane się optycznie stymulowaną luminescencją. Jak wynika z rysunku 7.7 najwyższą czułością wśród kryształów niedomieszkowanych wykazały się kryształy LMP 168 oraz LMP 169, podobnie jak to miało miejsce w przypadku metody TL (rysunek 7.6).

W drugiej kolejności zbadano kryształy domieszkowane Tb i B. Warunki napromienienia i odczytu były jednakowe, jak w przypadku pomiarów proszków i niedomieszkowanych kryształów. Krzywe zaniku OSL dla kryształów z dwiema domieszkami porównano z krzywymi zaniku proszków, z których te kryształy otrzymano. Wyniki tych badań prezentuje rysunek 7.8.

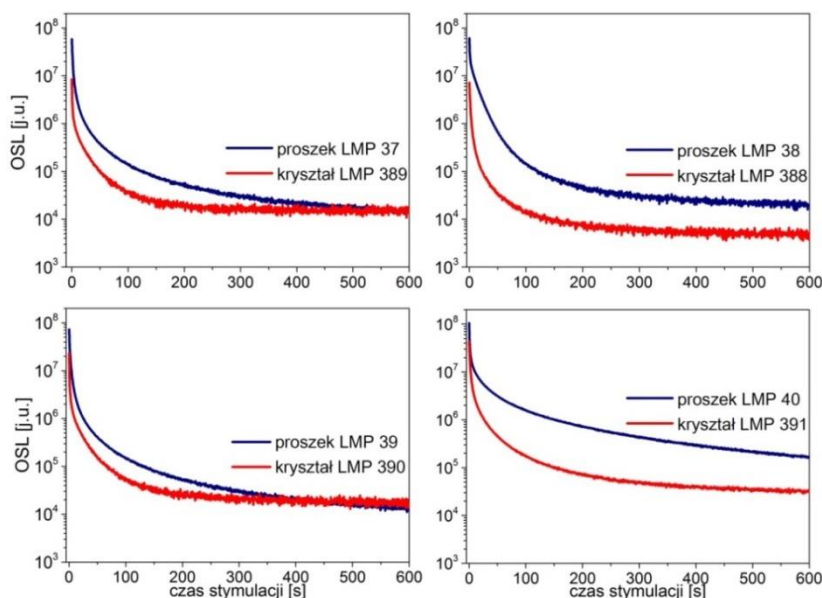


Rysunek 7.8 Porównanie krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów LMP 205 i LMP 235 z krzywymi zaniku proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbki napromieniono dawką 0.2 Gy.

Intensywność sygnału OSL kryształu LMP 205 otrzymanego na bazie proszku referencyjnego LMP 10 jest mniejsza niż intensywność sygnału proszku bazowego. Dodatkowo kształt krzywej badanego kryształu (LMP 205) znacząco się różni od kształtu krzywej OSL proszku LMP 10. W początkowych kilkunastu sekundach stymulacji następuje szybki spadek intensywności, a dalszy przebieg krzywej OSL stabilizuje się na pewnym poziomie, gdzie w przypadku proszków obserwuje się ciągły spadek sygnału.

Jak pokazano w podrozdziale 5.3 (Właściwości dozymetryczne wybranych luminoforów LMP w postaci proszków), proszek LMP 13 domieszkowany borem za pomocą czteroboranu sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) wykazywał się najwyższą czułością na promieniowanie spośród wszystkich analizowanych proszków. Co więcej, kryształ LMP 235 otrzymany na bazie tego proszku charakteryzuje się jeszcze większą czułością na promieniowanie niż proszek bazowy (LMP 13). Podobnie, jak w przypadku LMP 205, tak i przy stymulacji kryształu LMP 235, w ciągu pierwszych sekund stymulacji następuje szybki spadek intensywności, a w kolejnych sekundach aż do zakończenia stymulacji – sygnał OSL spada wolniej.

Ostatnią badaną grupą były kryształy wytworzone z proszków aktywowanych trzema domieszkami (tabela 7.2). Podobnie jak w poprzednich przypadkach, krzywe zaniku OSL tych kryształów porównano z krzywymi zaniku proszków, z których te kryształy otrzymano. Wyniki pomiarów przedstawia poniższy rysunek 7.9.

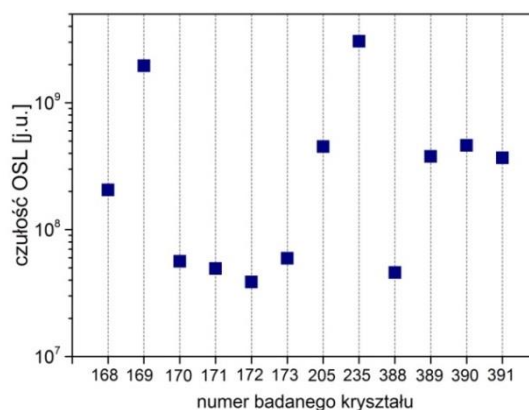


Rysunek 7.9 Porównanie krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów LMP 389÷391 z krzywymi OSL proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkę były napromienione dawką 0.2 Gy.

Jak wynika z powyższego rysunku (7.9) przetopienie proszków aktywowanych trzema domieszkami nie poprawia czułości otrzymanych kryształów. Uzyskane krzywe

OSL dla rozważanych tutaj kryształów (LMP 388÷LMP 391) charakteryzują się nieznacznie niższą czułością i szybszym spadkiem sygnału niż krzywe OSL wyznaczone dla proszków.

Dla podsumowania wyników badań nad optycznie stymulowaną luminescencją badanych kryształów, zaprezentowano zbiorczy rysunek (7.10) przedstawiający czułość sygnału OSL wszystkich kryształów poddanej omawianej analizie. Każdy punkt na rysunku przedstawia różnicę sygnału zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego tła zarejestrowanego w ostatnich 100 s (całkowity czas odczytu 600 s).



Rysunek 7.10 Porównanie czułości OSL zbadanych kryształów LMP – niedomieszkowanych (LMP 168÷173) oraz aktywowanych dwiema (LMP 205 i 235) oraz trzema (LMP 388÷391) domieszkami.

Śpośród niedomieszkowanych kryształów LMP (168÷173) najlepszą czułością wykazał się kryształ LMP 169 (rysunek 7.10), dlatego został on wykorzystany do dalszych badań. Podobnie, jak w przypadku zastosowania metody TL, tak i w pomiarach OSL tego rodzaju (niedomieszkowanych) kryształów można przypuszczać, że wpływ na poziom sygnału OSL miały warunki wzrostu kryształów.

Pomimo zróżnicowanej czułości, wszystkie kryształy z dwiema i trzema domieszkami wykorzystano do dalszych pomiarów. Kryształy różniły się między sobą donorem danej domieszki boru (LMP 205 i LMP 235) lub rodzajem domieszki (LMP 388÷LMP 391). Kryształy LMP 169, 205 oraz 235 miały postać pręcików, więc można przypuszczać, iż kształt próbek również wpłynął na poziom sygnału OSL badanych kryształów, gdyż powierzchnia świecenia pręcika była inna niż kryształów w postaci plasterków czy proszków, które zajmowały całą powierzchnię miseczki.

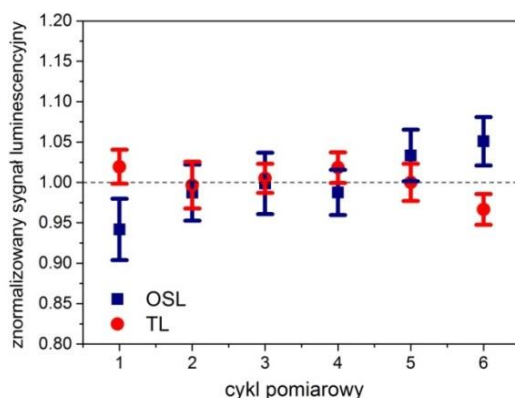
7.3 Właściwości dozymetryczne niedomieszkowanych kryształów LMP

W tym podrozdziale omówione i przedstawione zostaną właściwości dozymetryczne niedomieszkowanego kryształu LMP 169 przeprowadzone dwiema metodami – TL i OSL. Według wstępnych wyników pomiarów TL i OSL (rozdział 7.1 i 7.2) spośród kryształów niedomieszkowanych, najczulszym okazał się być kryształ LMP 169,

dlatego też został on wykorzystany do dalszych, bardziej szczegółowych pomiarów.

Do pomiarów TL i OSL przygotowano po dwie próbki w formie pręcika o długości 3 mm. Pomiar powtarzalności TL i OSL został przeprowadzony w sześciu cyklach według następujących sekwencji: dla pomiarów OSL – wybielanie (1 godzina ekspozycji na światło niebieskie o długości fali 460 nm, GL-FG 112), napromienianie (0.2 Gy, źródło beta), odczyt OSL (stymulacja światłem niebieskim, 470 nm, przez 600 s), natomiast dla pomiarów TL – wygrzewanie (400°C przez 10 minut), napromienianie (0.2 Gy, źródło $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), odczyt TL (400°C z prędkością odczytu 2°C/s). Wszystkie wyniki znormalizowano do masy badanych próbek.

Na rysunku 7.11 zestawiono wyniki powtarzalności czułości TL i OSL dla badanego kryształu, znormalizowanej względem średniej czułości (TL/OSL) z trzeciej serii pomiarowej. Czułość OSL wyznaczono jako różnicę sygnału OSL zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego tła w zarejestrowanego w ostatnich 100 s przy całkowitym czasie odczytu równym 600 s. Natomiast sygnał TL wyznaczono jako sumę sygnału w badanym zakresie temperatur, tj. od temperatury pokojowej do 450°C.



Rysunek 7.11 Pomiary powtarzalności czułości TL i OSL przeprowadzone dla badanego kryształu LMP 169 w sześciu cyklach pomiarowych [na podstawie Kulig i wsp., 2016 a]. Znormalizowany sygnał luminescencyjny oznacza czułość OSL lub/i TL znormalizowaną do średniej czułości OSL/TL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe otrzymane z pomiarów dwóch próbek w danym cyklu pomiarowym.

W oparciu o uzyskane wyniki zaprezentowane na rysunku 7.11 można stwierdzić, że sygnał TL i OSL charakteryzuje się bardzo dobrą powtarzalnością, gdyż w przypadku odczytów TL rozbieżności nie przekraczają 3%, natomiast dla odczytów OSL są one poniżej 4%.

Pomiary zaniku czułości sygnału w czasie przeprowadzono również w oparciu o dwie rozważane w tej pracy metody pomiarowe, tj. TL i OSL. Sekwencja pomiarowa była przeprowadzona w taki sam sposób, jak w przypadku pomiarów powtarzalności sygnału TL/OSL opisanych powyżej. Napromienione dawką 0.2 Gy próbki przechowywano w ciemności do 14 dni, a pomiary wykonano przy użyciu czytnika Risø, a sygnał dozymetryczny przeliczano na czułość TL/OSL.

Podobnie, jak w przypadku większości materiałów LMP, również i w tym zaobserwowano, że największy zanik sygnału w czasie następuje w ciągu 24 godzin od napromieniania. W późniejszym jednak czasie sygnał się stabilizuje (rysunek 7.12). Biorąc pod uwagę ten fakt, czułość TL/OSL znormalizowano do wartości czułości otrzymanej 24 godziny po napromienieniu.

Poniżej przedstawiono również tabelę 7.3 zawierającą wartości procentowe zaniku czułości OSL w czasie w stosunku do sygnału OSL otrzymanego po 24 godzinach od napromienienia (0/1, 0.21/1, 0.5/1, 3/1, 4.8/1, 7/1, 14/1), dla każdej z metod.

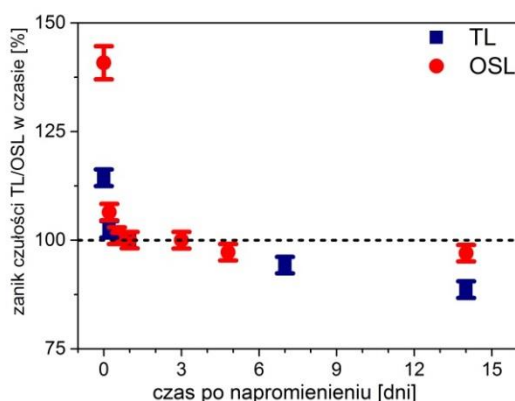
Tabela 7.3 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału TL/OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 0.21 (5 godzin), 0.5 (12 godzin), 3, 4.8 (115 godzin), 7 i 14 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 0.21/1, 0.5/1, 3/1, 4.8/1, 7/1, 14/1).

Metoda pomiarowa	Stabilność czułości OSL w czasie [%]							
	0/1	0.21/1	0.5/1	1	3/1	4.8/1	7/1	14/1
TL	114	102	-	100	-	-	94	87
OSL	140	106	101		99	97	-	97

Wyniki, które znormalizowano do odczytów po 24 godzinach od napromienienia, zostały przedstawione na rysunku 7.17.

Sygnał OSL mierzony 24 godziny po napromienieniu spada do 73% sygnału OSL zmierzonego bezpośrednio po napromienieniu. Natomiast w ciągu kolejnych 14 dni od napromienienia utrata sygnału wynosi już tylko 3% (rysunek 7.12) w stosunku do sygnału zmierzonego po 24 godzinach od napromienienia.

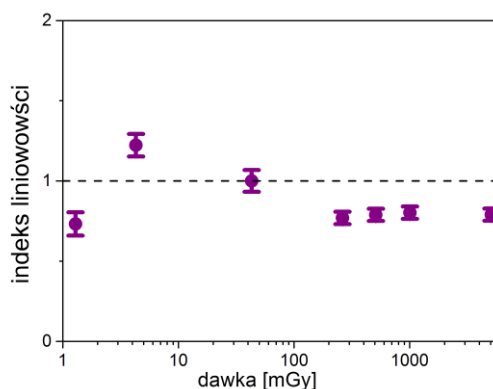
W przypadku zaniku sygnału TL, sygnał mierzony po 24 godzinach od napromienienia ulega zanikowi do 87% sygnału TL zmierzonego bezpośrednio po napromienieniu. Co więcej, w kolejnych 14 dniach spada do 69% sygnału początkowego i charakteryzuje się ciągłą tendencją spadkową.



Rysunek 7.12 Zanik czułości w czasie zmierzony metodą TL i OSL dla kryształu LMP 169. Wyniki znormalizowano do czułości wyliczonej dla sygnału zarejestrowanego po 24 godzinach od napromienienia [na podstawie Kulig i wsp., 2016 a].

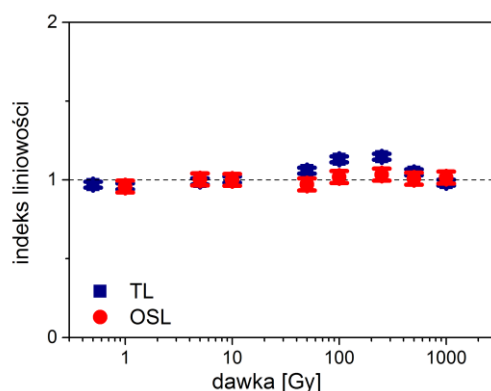
Dla niedomieszkowanego kryształu LMP (jednej próbki kryształu zmierzonej

dwukrotnie) charakterystykę odpowiedzi dawkowej wyznaczono w zakresie dawek od 0.5 mGy do 5 Gy. Dla tego zakresu dawek wykonano pomiar jedynie metodą optycznie stymulowanej luminescencji, a wyniki przedstawiono na rysunku 7.13. Dodatkowo dla kryształu LMP 169 wyznaczono odpowiedź dawkową w zakresie od 0.5 Gy do 1 kGy przy zastosowaniu dwóch metod pomiarowych, tj. TL i OSL (rysunek 7.14). Dla dawek od 0.5 do 43 mGy próbki zostały napromienione na zewnętrznym źródle beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), natomiast dla dawek powyżej 200 mGy wykorzystano źródło beta wbudowane w czytniku Risø.



Rysunek 7.13 Indeks liniowości dla kryształu LMP 169 zmierzony w zakresie dawek od 0.5 mGy do 5 Gy. Wyniki wyznaczono metoda optycznie stymulowanej luminescencji. Próbki napromieniono na zewnętrznym źródle beta, natomiast pomiary wykonano za pomocą czytnika Risø. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z dwóch pomiarów dla każdej dawki.

Badany kryształ wykazuje liniową zależność w zakresie dawek od 200 mGy do 5 Gy. Indeks liniowości dla dawek powyżej 0.5 Gy dla metody TL i OSL przedstawiono na rysunku 7.14.



Rysunek 7.14 Indeks liniowości dla kryształu LMP 169 zmierzony w zakresie dawek od 0.5 Gy do 1 kGy przy zastosowaniu metody TL i OSL. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z dwóch pomiarów dla każdej dawki.

Jak zostało to pokazane na rysunku 7.14, niedomieszkowany kryształ LMP 169 wykazuje liniowe zachowanie w szerokim zakresie dawek (od 0.5 Gy do 1 kGy), niezależnie od zastosowanej metody pomiaru (TL/OSL).

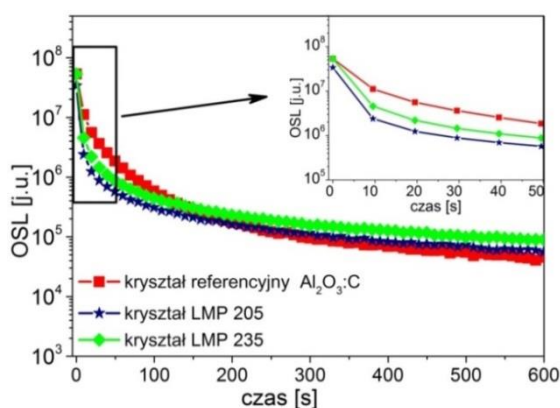
Przedstawione w tym podrozdziale wyniki badań pozwalają stwierdzić, że

kryształy niedomieszkowane cechuje dobra powtarzalność sygnału, zarówno sygnału TL (z 1.9% rozbieżnością) oraz sygnału OSL (z 3.8% rozbieżnością), a także liniowa odpowiedź dawkowa w szerokim zakresie od 0.5 Gy do 1 kGy, niezależnie od zastosowanej metody pomiarowej. Po 24 godzinach od napromienienia sygnał OSL stabilizuje się na poziomie około 73% sygnału odczytanego zaraz po napromienieniu. Co więcej, praktycznie nie zaobserwowano dalszego zaniku sygnału OSL w ciągu kolejnych 14 dni od napromienienia, co jest niezmiernie pożądaną właściwością dobrego materiału dozymetrycznego. W przypadku pomiarów TL poziom sygnału nie wykazuje zadowalającej stabilności, ulegając stopniowemu zanikowi do 69% w ciągu 2 tygodni po napromienieniu.

7.4 Właściwości dozymetryczne kryształów LMP z dwiema domieszkami (LiMgPO₄:Tb,B)

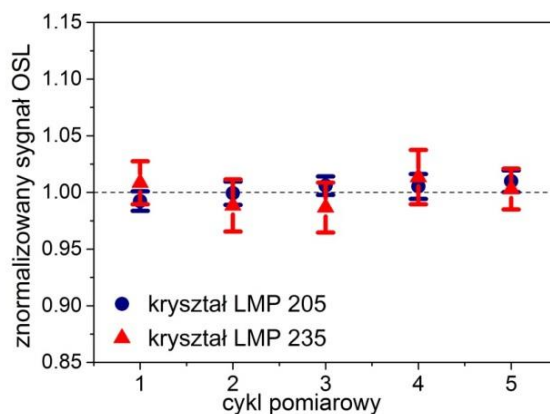
Niniejszy podrozdział prezentuje wyniki badań przeprowadzonych dla kryształów z dwiema domieszkami – Tb i B. Jak w większości dotychczasowych pomiarów, badania przeprowadzono za pomocą czytnika Risø, a wszystkie wyniki znormalizowano do masy badanych kryształów.

W pierwszej kolejności zmierzono sygnał OSL dla badanych kryształów i porównano go z sygnałem OSL kryształu referencyjnego Al₂O₃:C (rysunek 7.15). Pomiary wykonano na dwóch rodzajach kryształów otrzymanych na bazie proszków, referencyjnego LMP 10 (kryształ LMP 205) i LMP 13 (kryształ LMP 235). Każdy z sygnałów zarejestrowano bezpośrednio po napromienieniu, a otrzymane rezultaty wskazują, że analizowane tu kryształy LMP mają porównywalną czułość na promieniowanie jak kryształ referencyjny Al₂O₃:C przy stymulacji światłem niebieskim (470 nm) i detekcji w zakresie UV.



Rysunek 7.15 Porównanie krzywych zaniku OSL badanych kryształów LiMgPO₄:Tb,B (LMP 205 i LMP 235) z krzywą zaniku OSL kryształu referencyjnego Al₂O₃:C (Landauer, Inc.) przy stymulacji światłem o długości fali 470 nm i detekcji w zakresie UV. Próbkę napromieniono dawką 0.2 Gy na źródle beta [na podstawie Kulig i wsp., 2017, gdzie LMP 205 został oznaczony jako kryształ nr 1, a LMP 235 jako kryształ nr 2].

Pomiary powtarzalności dla kryształów LMP 205 oraz LMP 235 (obydwa badane kryształy miały formę pręcików o średnicy około 1 mm i długości 3 mm) przeprowadzono pięciokrotnie. Każdorazowo próbki (trzy osobne próbki dla każdego kryształu) poddano napromienianiu tą samą dawką, tj. 0.2 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Pomiar powtarzalności wykonywano w tej samej sekwencji: wybielanie (OSL – 600 s), wygrzewanie (TL – temperatura pokojowa do 450°C, 5°C/s), wygrzewanie (TL – temperatura pokojowa do 450°C, 5°C/s), wybielanie (OSL – 600 s), napromienianie (0.2 Gy, źródło beta) i odczyt OSL przez 600 sekund z zapisem co 0.5 s. Znormalizowany sygnał OSL zdefiniowano jako stosunek czułości OSL z danego pomiaru względem średniej czułości OSL wyznaczonej z serii pomiarowej. Czułość OSL wyznaczono jako różnicę sygnału OSL zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego tła zarejestrowanego w ostatnich 100 s. Rezultaty tych badań przedstawia rysunek 7.16. Badane kryształy cechuje dobra powtarzalność, ponieważ rozbieżności między kolejnymi pomiarami kryształów LMP 205 i LMP 235 nie przekraczały 2%.



Rysunek 7.16 Pomiary powtarzalności czułości OSL przeprowadzone dla kryształów LMP 205 oraz LMP 235 w pięciu cyklach pomiarowych. Wyniki znormalizowano do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek w danym cyklu pomiarowym.

Pomiary zaniku sygnału w czasie zostały przeprowadzone przy użyciu czytnika Risø. Próbki (po 3 próbki na każdy punkt pomiarowy) zostały przygotowane według procedury: wybielanie (OSL – 600 s), wygrzewanie (TL – od temperatura pokojowej do 450°C, 5°C/s), wygrzewanie (TL – od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wybielanie (OSL – 600 s). Następnie próbki napromieniono dawką 0.2 Gy i przechowywano w ciemności przez okres do 21 dni.

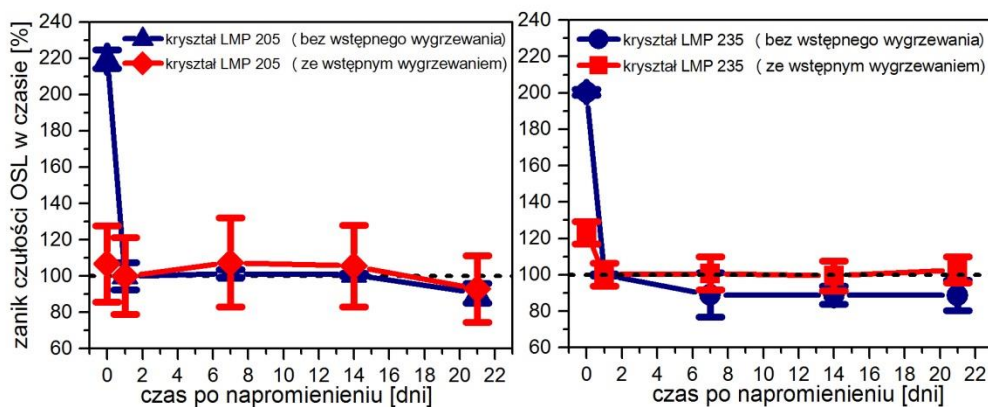
Badając kryształy LMP 205 i LMP 235 zastosowano dwa sposoby pomiaru zaniku sygnału: bez wstępnego wygrzewania i ze wstępnym wygrzewaniem. W ten sam sposób postąpiono w badaniach proszków LMP 10 i LMP 13. Warunki wstępnego wygrzewania dla badanych kryształów były identyczne, jak w pomiarach proszków (150°C przez 60 s).

Poniżej przedstawiono tabelę 7.4 zawierającą wartości procentowe zaniku czułości OSL w czasie w stosunku do sygnału OSL otrzymanego po 24 godzinach od napromienienia (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla każdego z badanych kryształów z zastosowaniem wstępnego wygrzewania oraz bez wstępnego wygrzewania.

Tabela 7.4 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla kryształów LMP 205 (otrzymanego z proszku LMP 10) oraz LMP 235 (otrzymanego z proszku LMP 13). Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.

Nazwa proszku		Stabilność czułości OSL w czasie [%]				
		0/1	1	7/1	14/1	21/1
LMP 205	bez wstępnego wygrzewania	220		101	100	90
	ze wstępnym wygrzewaniem	107		107	105	93
LMP 235	bez wstępnego wygrzewania	200	100	89	89	89
	ze wstępnym wygrzewaniem	123		100	99	102

Wyniki, które znormalizowano do odczytów po 24 godzinach od napromienienia, zostały przedstawione na rysunku 7.17. Rezultaty przedstawiono dla obydwu kryształów, dla których zbadano zanik sygnału w czasie na dwa sposoby: bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem.



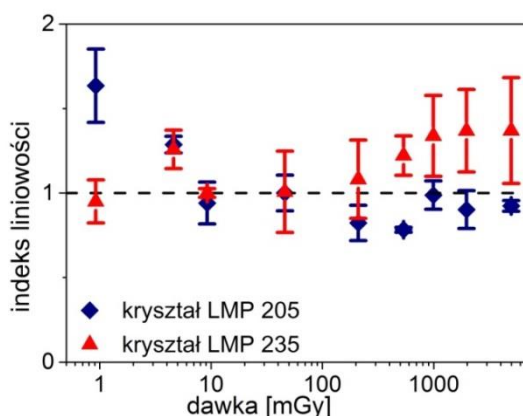
Rysunek 7.17 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem dla kryształu LMP 205 (po lewej) i LMP 235 (po prawej). Wyniki znormalizowano do czułości OSL wyliczonej w oparciu o sygnał OSL odczytany po 24 godzinach od napromienienia.

Badania nad zanikiem sygnału w czasie dla rozważanych kryształów pokazały (rysunek 7.17), że największa jego utrata następuje w ciągu 24 godzin od napromienienia. Dla kryształów, dla których zmierzono zanik sygnału bez wstępnego wygrzewania, utrata ta wynosi około 60% (w ciągu 24 godzin od napromienienia). Po tym czasie spadek sygnału jest znacząco niższy, a sygnał stabilizuje się po 7 dniach od napromienienia.

W przypadku kryształów wstępnie wygrzewanych w ciągu pierwszych 24 godzin zaobserwowano znacznie mniejszy spadek sygnału wynoszący około kilka procent dla LMP 205 i około 20% dla LMP 235. Sygnał OSL kryształu 235 stabilizuje się po już po

7 dniach, a utrata sygnału w stosunku do odczytu po dobie wynosi zaledwie kilka procent.

Charakterystyka odpowiedzi dawkowej kryształów z dwiema domieszkami została wyznaczona w zakresie od 1 mGy do 5 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Dawki poniżej 0.2 Gy uzyskano na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, natomiast dawki powyżej 0.2 Gy na wbudowanym w czytniku Risø źródle beta. Punkty pomiarowe stanowią średnią z pomiarów sygnału OSL 3 próbek każdego kryształu. Wszystkie próbki wybielano w tej samej sekwencji: wybielanie (OSL – 600 s), wygrzewanie (TL – od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wygrzewanie (TL – od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wybielanie (OSL – 600 s), a następnie napromieniano (0.2 Gy, źródło beta) i odczytywano OSL przez 600 sekund z zapisem co 0.5 s. W celu ustabilizowania sygnału, pomiary OSL wykonano 24 godziny po napromienieniu, a otrzymane wyniki posłużyły do wyznaczenia indeksu liniowości.



Rysunek 7.18 Indeks liniowości dla kryształu LMP 205 oraz LMP 235 wyznaczony w zakresie dawek od 1 mGy do 5 Gy. Dawki poniżej 0.2 Gy uzyskano na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, natomiast dawki powyżej 0.2 Gy na wbudowanym w czytniku Risø. Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek.

Rysunek 7.18 przedstawia wyniki dotyczące odpowiedzi dawkowej mierzonych materiałów. Wykonane pomiary sygnału OSL wskazują na liniową odpowiedź kryształu LMP 205 w zakresie dawek od 10 mGy, natomiast sygnał OSL kryształu LMP 235 wykazuje tendencję do nadlinowości w zakresie dawek powyżej 200 mGy.

W podrozdziale tym przedstawiono właściwości dozymetryczne kryształów LMP aktywowanych dwiema domieszkami – Tb i B. W tym miejscu warto podkreślić, że kryształy te wykazują dobrą czułość na promieniowanie jonizujące, która jest porównywalna z czułością tlenku glinu ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) przy stymulacji światłem niebieskim i detekcji sygnału w zakresie UV. Rozbieżności między kolejnymi pomiarami kryształów LMP 205 i LMP 235 nie przekraczały 2%, a kryształ LMP 205 charakteryzuje się liniową odpowiedzią dawkową w zakresie dawek od 10 mGy do 5 Gy. Ponadto zastosowanie procedury wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) spowodowało stabilizację sygnału OSL w ciągu 7 dni od napromienienia (LMP 205), lub jedynie kilkuprocentowy zanik sygnału w przypadku kryształu LMP 235.

7.5 Właściwości dozymetryczne kryształów LMP z trzema domieszkami – $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$

Poniższy podrozdział poświęcony jest wynikom badań przeprowadzonych dla kryształów domieszkowanych trzema domieszkami. W rozdziale tym skupiono się na znalezieniu korelacji pomiędzy zawartością domieszek Tb, B, Er oraz Tb, B, Eu, a najlepszymi właściwościami dozymetrycznymi kryształu LMP o określonej zawartości domieszek.

Kryształ LMP 365 posiada taką samą koncentrację terbu i erbu (po 0.4 mol%), z kolei LMP 372 ma mniejszą zawartość terbu (0.2 mol%), a większą zawartość erbu (0.6 mol%). Natomiast w przypadku kryształu LMP 376 zawartość terbu wynosi 0.6 mol%, a erbu 0.2 mol% (tabela 7.5). Koncentracja boru we wszystkich kryształach była taka sama i wynosiła 10 mol%.

Tabela 7.5 Skład wybranych kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$.

Nazwa proszku stanowiącego bazę	Numer kryształu	B (H_3BO_3)	Tb (Tb_4O_7)	Er (Er_2O_3)
LMP 33	LMP 365		0.4 mol %	0.4 mol%
LMP 35	LMP 372	10 mol %	0.2 mol%	0.6 mol%
LMP 37	LMP 376		0.6 mol%	0.2 mol%

Kryształ LMP 363 posiada taką samą koncentrację terbu i europu (0.4 mol%), z kolei LMP 371 ma mniejszą zawartość terbu (0.2 mol%) i większą europu (0.6 mol%). Natomiast kryształ LMP 377 ma większą zawartość terbu, tj. 0.6 mol% i mniejszą europu (0.2 mol%) (tabela 7.6). Koncentracja boru we wszystkich powyższych kryształach jest jednakowa i wynosi 10 mol%.

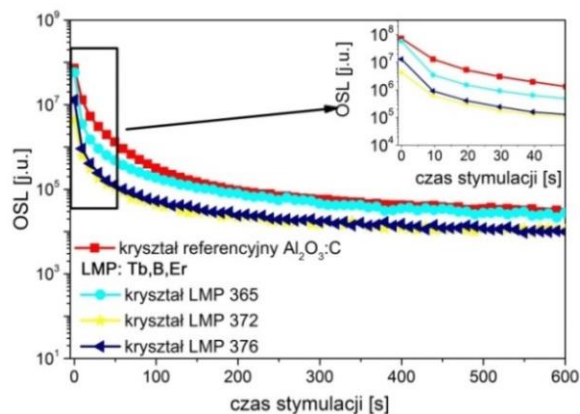
Tabela 7.6 Skład wybranych kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$.

Nazwa proszku stanowiącego bazę	Numer kryształu	B (H_3BO_3)	Tb (Tb_4O_7)	Eu (Eu_2O_3)
LMP 34	LMP 363		0.4 mol %	0.4 mol%
LMP 36	LMP 371	10 mol%	0.2 mol%	0.6 mol%
LMP 38	LMP 377		0.6 mol%	0.2 mol%

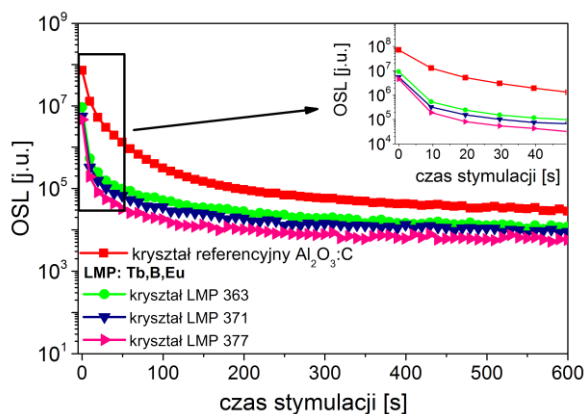
Większość napromienień oraz wszystkie pomiary wykonano w czytniku Risø, ale dawki mniejsze niż 0.11 Gy uzyskano na zewnętrznych źródłach $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Wszystkie wyniki pomiarów przeprowadzonych dla kryształów znormalizowano do ich masy.

W pierwszym etapie tych pomiarów zbadano czułość kryształów na promieniowanie jonizujące i porównano je z czułością kryształu referencyjnego, jakim jest $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Wszystkie próbki wybielano w tej samej sekwencji: wybielanie

(OSL – 600 s), wygrzewanie (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wygrzewanie (TL – od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wybielanie (OSL – 600 s). Następnie napromieniano próbkę (0.2 Gy, źródło beta) i odczytywano sygnał OSL przez 600 s z zapisem co 0.5 s. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 7.19 i 7.20.

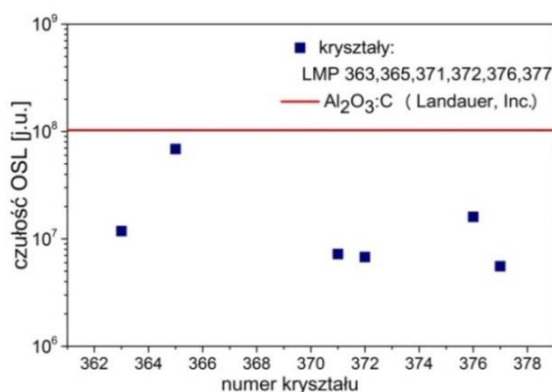


Rysunek 7.19 Porównanie krzywych zaniku OSL kryształów LMP domieszkowanych Tb, B i Er z krzywą zaniku OSL referencyjnego kryształu, tj. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Próbki zostały napromienione dawką 0.2 Gy.



Rysunek 7.20 Porównanie krzywych zaniku OSL kryształów LMP domieszkowanych Tb, B i Eu z krzywą zaniku OSL referencyjnego kryształu, tj. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Próbki zostały napromienione dawką 0.2 Gy.

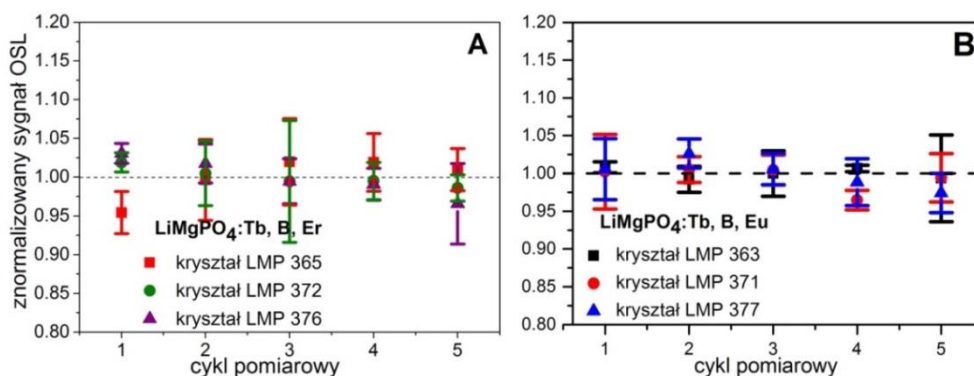
Dodatkowo na rysunku 7.21 przedstawiono czułość sygnałów OSL (różnica sygnału OSL zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego w ostatnich 100 sekundach) otrzymanych kryształów i porównano je z czułością sygnału OSL kryształu referencyjnego – $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (oznaczoną czerwoną linią na rysunku 7.21). Wyniki zaprezentowane na poniższym rysunku (7.21) zostały otrzymane na podstawie krzywych zaprezentowanych na rysunkach 7.19 i 7.20, tj. dla pojedynczych próbek kryształów.



Rysunek 7.21 Porównanie czułości OSL kryształów z trzema domieszkami – $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ z czułością sygnału OSL kryształu $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Próbkę były napromienione dawką 0.2 Gy.

Kryształy aktywowane trzema domieszkami, tj. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ wykazują niższą czułość na promieniowanie jonizujące niż kryształ referencyjny $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Spośród badanych kryształów jedynie LMP 365 ($\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$) wykazuje zbliżoną intensywność sygnału OSL w porównaniu z sygnałem kryształu referencyjnego. Kryształy LMP 371 i LMP 372, o takiej samej zawartości terbu (0.2 mol%), wykazują porównywalną czułość na promieniowanie, pomimo różnych domieszek ziem rzadkich (LMP 371 – Eu, LMP 372 – Er). Z powyższego rysunku wynika również fakt, że zastosowanie europu jako trzeciej domieszki wpływa na obniżenie czułości sygnału w stosunku do materiałów aktywowanych dodatkowo erbem.

W następnym etapie badań nad właściwościami dozymetrycznymi tych kryształów, przeprowadzono testy powtarzalności (rysunek A i B). W tym celu wykonano serię pięciu kolejnych pomiarów według następującej sekwencji wybielania: wybielanie (OSL, 600 s), wygrzewanie (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wygrzewanie (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wybielanie (OSL – 600s). Następnie napromieniano próbkę (0.33 Gy, beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) oraz odczytywano sygnał OSL (CW-OSL, czas stymulacji 600 s z zapisem co 0.5 s).



Rysunek 7.22 Pomiary powtarzalności dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ (A) i $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ (B) po napromienieniu dawką 0.33 Gy. Wyniki znormalizowano do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek w danym cyklu pomiarowym.

Z rysunku 7.22 wynika, że kryształy $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ charakteryzują się bardzo dobrą powtarzalnością sygnału OSL. Dla kryształów, które zawierają dodatkowo erb (rysunek 7.22. A), rozbieżności pomiędzy pomiarami nie przekraczają 3%, a dla kryształów domieszkowanych dodatkowo europem (rysunek 7.22. B) - 2%.

Dla analizowanych w tym podrozdziale kryształów pomiary zaniku sygnału OSL w czasie po napromienieniu zostały przeprowadzone przy użyciu czytnika Risø. W tym celu próbki kryształów poddano następującej sekwencji: wybielanie (OSL, 600 s), wygrzewanie (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wygrzewanie (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s), wybielanie (OSL - 600 s), napromienianie (0.2 Gy, beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), następnie kryształy zostały napromienione dawką 0.2 Gy i były przechowywane w ciemności do 12 dni.

Poniżej przedstawiono tabele (7.7 i 7.8) zawierające wartości procentowe zaniku czułości OSL w czasie w stosunku do sygnału OSL otrzymanego po 24 godzinach od napromienienia (0/1, 7/1, 12/1), dla każdego z badanych kryształów z zastosowaniem wstępnego wygrzewania oraz bez wstępnego wygrzewania.

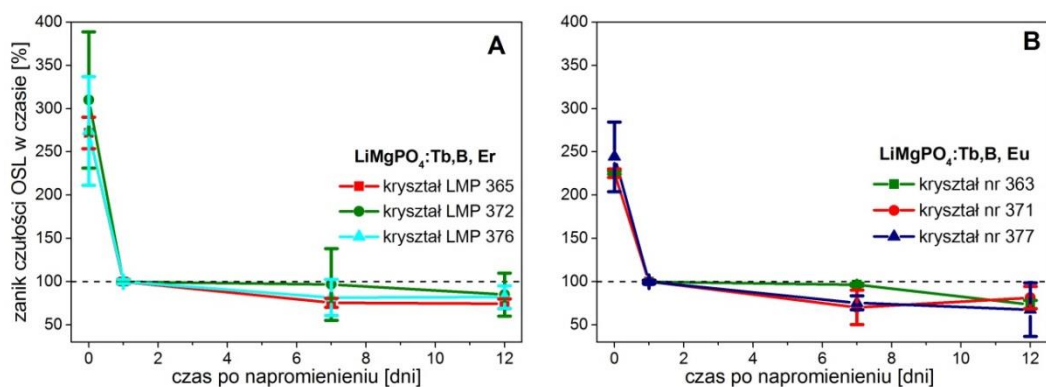
Tabela 7.7 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7 i 12 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 12/1), dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$. Wyniki znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.

Nazwa proszku		Stabilność czułości OSL w czasie [%]			
		0/1	1	7/1	12/1
LMP 365	10 mol% B; 0.4 mol% Tb; 0.4 mol% Er	271		76	74
LMP 372	10 mol% B; 0.2 mol% Tb; 0.6 mol% Er	310	100	97	85
LMP 376	10 mol% B; 0.6 mol% Tb; 0.2 mol% Er	274		82	82

Tabela 7.8 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7 i 12 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 12/1), dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$. Wyniki znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.

Nazwa proszku		Stabilność czułości OSL w czasie [%]			
		0/1	1	7/1	12/1
LMP 363	10 mol% B; 0.4 mol% Tb; 0.4 mol% Eu	226		96	73
LMP 371	10 mol% B; 0.2 mol% Tb; 0.6 mol% Eu	225	100	70	81
LMP 377	10 mol% B; 0.6 mol% Tb; 0.2 mol% Eu	244		75	67

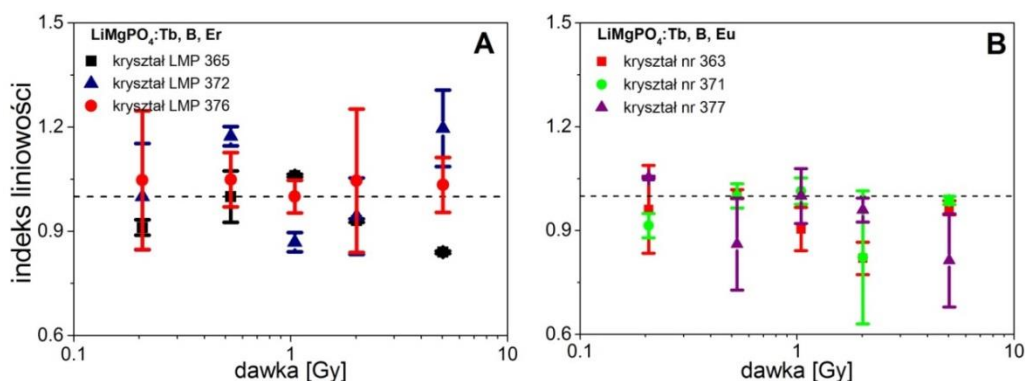
W pierwszej kolejności należy zwrócić uwagę na prawidłowość polegającą na tym, że większość materiałów LMP cechuje się największym zanikiem sygnału w czasie w ciągu 24 godzin od napromieniania. W związku z tym wyniki zostały znormalizowane właśnie do wartości sygnału zmierzonego po dobie od napromienienia. Porównanie pomiędzy rozważanymi kryształami przedstawiono na rysunku 7.23 (A i B).



Rysunek 7.23 Zanik czułości OSL w czasie po napromienieniu dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ (A) oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ (B). Wyniki znormalizowano do czułości OSL wyliczonej w oparciu o sygnał OSL po 24 godzinach od napromienienia.

W przypadku kryształów LMP, które domieszkowano dodatkowo erbem (rysunek 7.23. A) zaobserwowano, że sygnał znormalizowany do odczytów po dobie zanika od 18–26% w ciągu 12 dni od napromienienia. Z kolei zanik sygnału OSL kryształów, które dodatkowo domieszkowano europem (rysunek 7.23. B) ustala się na poziomie około 19–33% w ciągu kolejnych 12 dni. W większości przypadków nie zaobserwowano stabilizacji sygnału w ciągu 12 dni od napromienienia.

Charakterystyka odpowiedzi dawkowej kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ została wyznaczona w zakresie od 0.2 Gy do 5 Gy. Próbkę zostały napromienione za pomocą źródła beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), które wbudowane jest w czytniku Risø. Sygnały OSL kryształów zmierzone w wyżej określonym zakresie dawek nie wykazują liniowej odpowiedzi. Jedynie wyniki uzyskane dla kryształu LMP 376 wskazują na liniową odpowiedź w badanym zakresie, ale obarczone są one stosunkowo dużą niepewnością (jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek w danym cyklu pomiarowym.) (rysunek 7.24.A).



Rysunek 7.24 Indeks liniowości wyznaczony dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ z erbem (A) i europem (B) w zakresie dawek od 0.2 do 5 Gy. Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek dla danej dawki.

W powyższym podrozdziale starano się znaleźć odpowiedź na pytanie, czy istnieje

jakakolwiek korelacja pomiędzy stężeniem domieszek a właściwościami dozymetrycznymi kryształów LMP z trzema domieszkami. Przedstawione wyniki pokazują, że spośród przebadanych kryształów najczulszy okazał się kryształ LMP 365 (0.4 mol% Tb, 10 mol% B, 0.4 mol% Er) o intensywności sygnału porównywalnej z kryształem referencyjnym $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (rysunek 7.19). Wszystkie zbadane kryształy aktywowane trzema domieszkami cechuje szybka utrata sygnału w czasie, gdzie zanik sygnału w ciągu 24 godzin od napromienienia przekracza 50% sygnału odnotowanego bezpośrednio po napromienieniu. Dodatkowo, w przypadku badań dotyczących odpowiedzi dawkowej w zakresie 0.2 Gy do 5 Gy, jedynie kryształ LMP 376 wykazuje liniową odpowiedź (rysunek 7.24 A), co więcej – jest on drugim (po LMP 365) kryształem, cechującym się największą czułością sygnału (rysunek 7.19). Na niekorzyść tego kryształu przemawia jednak brak powtarzalności sygnału (rysunek 7.22). W oparciu o otrzymane rezultaty badań nie można jasno wskazać, jaka zawartość poszczególnych domieszek prowadzi do osiągnięcia zadowalających właściwości dozymetrycznych.

7.6 Wpływ wstępnego wygrzewania na właściwości dozymetryczne kryształów aktywowanych trzema domieszkami – $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Me}$ (gdzie Me= Eu, Er, Gd, Tm)

Jak pokazywały wcześniejsze wyniki badań nad właściwościami dozymetrycznymi materiałów LMP (szczególnie proszków i kryształów) interesującym zagadnieniem okazuje się być zastosowanie wstępnego wygrzewania przed pomiarem metodą OSL. W związku z tym, w poniższym podrozdziale przedstawiono wyniki badań porównawczych (bez wstępnego wygrzewania i ze wstępnym wygrzewaniem) przeprowadzone dla 4 kryształów LMP domieszkowanych trzema aktywatorami (Tb, B oraz ziemie rzadkie: Eu, Er, Gd lub Tm). W tabeli 7.9 przedstawiono kryształy, które zastosowano do tego rodzaju badań, wraz z odpowiadającymi im koncentracjami domieszek.

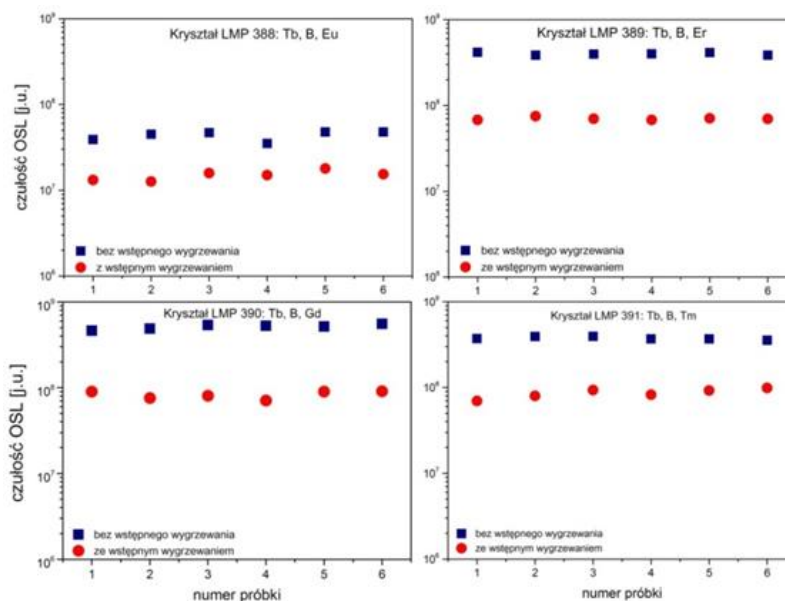
W pierwszej kolejności sprawdzono czy kryształy na całej długości charakteryzują się identyczną czułością, czyli czy koncentracja domieszek oraz rodzaj ich wbudowania równomiernie rozłożyły się w kryształach.

Najpierw z każdego z kryształów przy użyciu piły drutowej wycięto po sześć plastrów- zwanych dalej próbkami- o grubości 1 mm. Próbkę pobrano zaczynając od odległości 1 cm od końca kryształu (koniec procesu wzrostu). Rozmieszczenie próbek na długości kryształu przedstawiono na rysunku 7.25. Wszystkie próbki były tych samych rozmiarów, ich średnica wynosiła około 3 mm, grubość 1 mm, natomiast ich masy wahały się od 14 mg do 20.3 mg. Również każda z nich miała tę samą mlecznobiałą barwę.



Rysunek 7.25 Kryształ LMP 398 z zaznaczonym początkiem i końcem procesu MPD oraz miejscem pozyskania próbek do pomiarów.

W ten sposób przygotowane próbki napromieniono tą samą dawką – 0.2 Gy, a następnie wykonano standardowy pomiar OSL (600 s z zapisem co 0.5 s) w czytniku Risø. Przeprowadzono dwa cykle pomiarowe, przy czym w jednym z nich każdorazowo przed pomiarem próbki poddawano wstępnemu wygrzewaniu (150°C przez 60 s). Przed każdym kolejnym napromienianiem próbki poddawano standardowemu wybielaniu, opisanemu wcześniej (wybielaniu OSL przez 600 s), wygrzewaniu (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, z prędkością grzania 5°C/s), ponownemu wygrzewaniu (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s) oraz wybielaniu (OSL – 600 s). Na poniższym rysunku (7.26) znajdują się 4 wykresy przedstawiające porównanie czułości OSL kolejnych próbek przy zastosowaniu wstępnego wygrzewania oraz bez wygrzewania.



Rysunek 7.26 Czułość OSL na długości kryształów LMP 388 ÷ LMP 391 dla 6 kolejnych próbek ze wstępnym wygrzewaniem oraz bez wstępnego wygrzewania.

Zaobserwowano, że próbki wycięte z różnych części kryształu charakteryzują się różną czułością OSL, dlatego dla otrzymanych kryształów wyznaczono indywidualny współczynnik czułości (IRF) dla każdej próbki. Zauważono także, że zastosowanie wstępnego wygrzewania przed pomiarem we wszystkich przypadkach powoduje zmniejszenie rozrzutu wskazań, a zatem stabilizuje sygnał. Te rozbieżności pomiędzy poszczególnymi próbkami mają również wpływ na wyniki pomiarów zaniku sygnału OSL

w czasie, jak również odpowiedzi dawkowej, ponieważ w każdym cyklu pomiarowym stosowano po kilka próbek wyciętych z różnych części kryształu.

Próbki kryształów przeznaczone do kolejnych pomiarów poddano wybielaniu (OSL, 600 s), wygrzewaniu (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, z prędkością grzania 5°C/s), ponownemu wygrzewaniu (TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s) oraz wybielaniu (OSL – 600 s). Napromienianie dawką 0.2 Gy odbywało się na źródle beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) wbudowanym w czytniku Risø. Pomiary wykonano w czytniku Risø stosując stymulację światłem niebieskim o długości fali 470 nm i detekcję stosując filtr U340. W doświadczeniach wykorzystano sześć próbek każdego kryształu LMP, a wyniki znormalizowano do masy badanych próbek.

Parametry wstępnego wygrzewania ustalono biorąc pod uwagę odczyty TL. Wstępne wygrzewanie miało na celu zniwelowanie pików niskotemperaturowych występujące dla badanych kryształów.

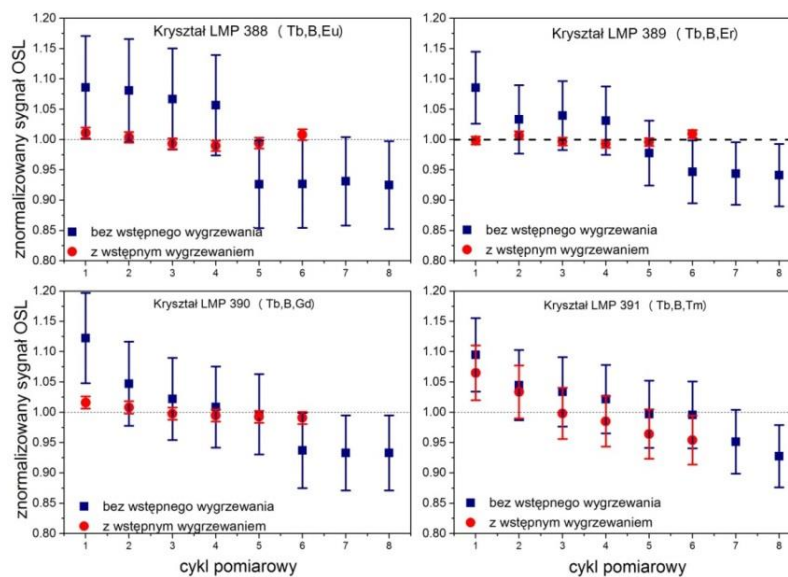
Określono następujące parametry wstępnego wygrzewania: temperatura maksymalna 150 °C, szybkość nagrzewania 10 °C/s, czas trwania 60 s.

Tabela 7.9 Skład wybranych kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Me}$ (gdzie $\text{Me} = \text{Eu, Er, Gd, Tm}$).

Numer kryształu	B (H_3BO_3)	Tb (Tb_4O_7)	Inna domieszka
LMP 398		0.8 mol%	brak
LMP 388		0.6 mol%	0.2 mol% Eu
LMP 389	10 mol%	0.6 mol%	0.2 mol% Er
LMP 390		0.2 mol%	0.6 mol% Gd
LMP 391		0.2 mol %	0.6 mol% Tm

Badania powtarzalności przeprowadzono dla wszystkich kryształów przedstawionych w tabeli 7.9. Pomiary przeprowadzono na 6 próbkach pobranych z danego kryształu. Pomiary powtarzalności sygnału OSL bez wstępnego wygrzewania wykonano osiem razy i sześć razy ze wstępnym wygrzewaniem dla wszystkich kryształów.

Dla każdego z kryształów zastosowano tę samą procedurę obliczeniową, mianowicie najpierw obliczono czułość OSL, którą następnie znormalizowano do czułości średniej z odczytów sześciu próbek we wszystkich wykonanych cyklach pomiarowych. Następnie dla każdego cyklu pomiarowego wyznaczono średnią ze wszystkich próbek, po czym na podstawie otrzymanych wartości obliczono odchylenie standardowe. Rysunek 7.27 przedstawia wpływ wstępnego wygrzewania na czułość OSL dla kryształów LMP aktywowanych trzema domieszkami.



Rysunek 7.27 Powtarzalność czułości OSL kryształów LMP 388÷391 w kolejnych cyklach pomiarowych z zastosowaniem wstępnego wygrzewania i bez niego, znormalizowana do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla sześciu próbek w danym cyklu pomiarowym.

Odchylenie standardowe uzyskane dla kryształów z trzema domieszkami w pomiarach bez wstępnego wygrzewania jest większe niż 5%, jedynie dla LMP 398 wynosi około 4%. Dzięki zastosowaniu wstępnego wygrzewania udało się je zredukować do/lub poniżej 1% za wyjątkiem kryształu z domieszką tulu – LMP 391 (4.2%). Jednakże i w tym przypadku rozrzut wartości mierzonego sygnału OSL jest mniejszy niż dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania. Otrzymane rezultaty jednoznacznie świadczą o korzystnym wpływie wstępnego wygrzewania na powtarzalność sygnału OSL, jednakże temperaturę i czas wstępnego wygrzewania należałoby dobrać indywidualnie dla każdego materiału.

W kolejnej części pomiarów zbadano wpływ wstępnego wygrzewania na zanik sygnału w czasie. Przygotowane próbki, tj. odpowiednio wybielone i wygrzane według opracowanej procedury (wybielanie – OSL, 600 s, wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s, ponowne wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s oraz wybielanie – OSL, 600 s), napromieniono dawką 0.2 Gy. Próbkę podzielono na partie do odczytu i zabezpieczono przed dostępem światła. Pierwsza partia została odczytana od razu po napromienieniu, kolejne odpowiednio po 24 godzinach, 7, 14 i 21 dniach, stosując wstępne wygrzewanie oraz nie stosując go.

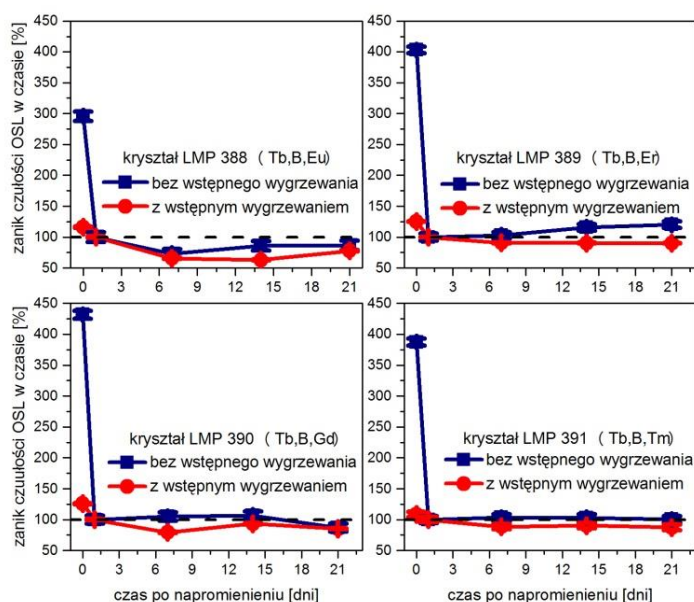
Tabela 7.10 przedstawia zanik czułości OSL w czasie dla badanych kryształów (z trzema domieszkami) bez wstępnego wygrzewania oraz z jego zastosowaniem. Punkty pomiarowe „0” i „1” stanowią średnią czułość obliczoną dla wszystkich 6 próbek, podczas gdy punkty odpowiadające odczytom 7/1, 14/1 i 21/1 dniach stanowią średnią czułość obliczoną dla dwóch wybranych próbek każdego kryształu. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami pomiarów otrzymanymi dla kryształu z dwiema domieszkami.

Miało to na celu sprawdzenie czy stosowanie metali ziem rzadkich wpływa na powtarzalność i stabilność sygnału OSL badanego materiału.

Tabela 7.10 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla kryształów $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ oraz $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Me}$ (Me=Eu, Er, Gd, Tm). Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.

Nazwa proszku		Stabilność czułości OSL w czasie [%]				
		0/1	1	7/1	14/1	21/1
LMP 398 (Tb,B)	bez wstępnego wygrzewania	277		96	88	84
	ze wstępnym wygrzewaniem	105		104	93	86
LMP 388 (Tb,B,Eu)	bez wstępnego wygrzewania	296		73	86	87
	ze wstępnym wygrzewaniem	116		66	63	78
LMP 389 (Tb,B,Er)	bez wstępnego wygrzewania	403	100	102	116	120
	ze wstępnym wygrzewaniem	125		90	90	90
LMP 390 (Tb,B,Gd)	bez wstępnego wygrzewania	431		104	107	87
	ze wstępnym wygrzewaniem	126		79	93	85
LMP 391 (Tb,B)	bez wstępnego wygrzewania	387		103	103	100
	ze wstępnym wygrzewaniem	109		88	90	87

Czułość OSL znormalizowaną do czułości wyliczonej dla sygnału OSL zmierzonego po dobie od napromienienia zaprezentowano na rysunku 7.28. Wyniki przedstawiono dla dwóch omawianych w tym podrozdziale sposobów pomiarów zaniku sygnału w czasie, tj. bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z jego zastosowaniem.



Rysunek 7.28 Zanik czułości OSL w czasie, dla pomiarów bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem, dla kryształów LMP 388÷391. Czułość OSL znormalizowano do czułości wyliczonej w oparciu o sygnał OSL odczytany po 24 godzinach od napromienienia.

Jak w przypadku wszystkich materiałów LMP zmierzonych do tej pory, tak i dla kryształów aktywowanych dwiema oraz trzema domieszkami, największy zanik sygnału

odnotowano w ciągu doby od napromienienia. Dla próbek kryształów odczytywanych bez wstępnego wygrzewania spadek poziomu sygnału w ciągu doby wyniósł od 63–66% (dla LMP 388 i LMP 391) do około 75–77% (dla pozostałych kryształów). Z kolei dla próbek odczytanych z zastosowaniem wstępnego wygrzewania zaobserwowano maksymalnie 20-procentowy spadek sygnału w ciągu doby od napromienienia. Również w ciągu następnych dni można zauważyć stabilizację sygnału w porównaniu do odczytu bez wstępnego wygrzewania. W przypadku kryształów domieszkowanych metalami ziem rzadkich obserwuje się większy zanik sygnału aniżeli w przypadku kryształu aktywowanego tylko terbem i borem. Przypuszczać zatem można, że aktywowanie fosforanu magnezowo-litowego dodatkowo metalami ziem rzadkich powoduje zmniejszenie stabilności sygnału OSL w czasie.

Do wyznaczenia teoretycznej wartości najmniejszej mierzalnej dawki badanych kryształów wykonano pomiar tła. W tym celu spośród sześciu próbek każdego kryształu wybrano po dwie, charakteryzujące się najwyższą czułością OSL. W pierwszej kolejności wykonano 10 odczytów OSL każdej z dwóch wybranych nienapromienionych próbek. Następnie każdą z próbek poddano napromienieniu na zewnętrznym źródle kalibracyjnym w Laboratorium Wzorcowania Przyrządów Dozymetrycznych IFJ dawką 5 mGy. Dysponując sygnałem OSL odpowiadającym dawce 5 mGy przeliczono sygnał tła na odpowiadającą mu dawkę.

Dalej dla każdej próbki wyznaczono odchylenie standardowe z dziesięciu wartości dawki tła i zgodnie ze wzorem (2.13) wyliczono najmniejszą mierzalną dawkę. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 7.11. Jako najmniejszą mierzalną dawkę danego kryształu przyjęto średnią z wartości otrzymanych dla dwóch próbek.

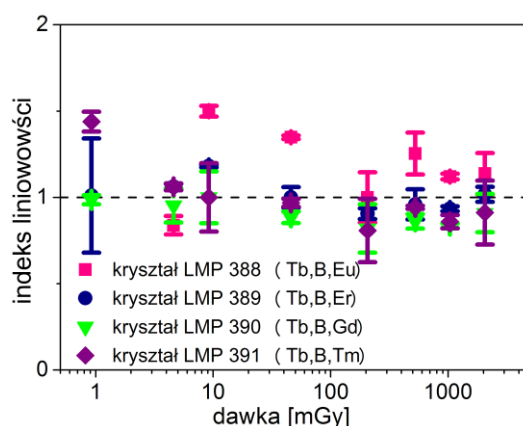
Tabela 7.11 Wyznaczone wartości najmniejszej mierzalnej dawki dla wszystkich badanych kryształów.

Nazwa kryształu	Wartość najmniejszej mierzalnej dawki [μGy]
LMP 398	55.0 ± 2.5
LMP 388	66 ± 6
LMP 389	81 ± 18
LMP 390	145 ± 34
LMP 391	50 ± 10

Wartości najmniejszej mierzalnej dawki badanych kryształów są rzędu kilkudziesięciu mikrogramów (μGy).

Jak pokazano we wcześniejszych podrozdziałach, wstępne wygrzewanie każdorazowo przed pomiarem badanych próbek ma korzystny wpływ na stabilizację sygnału OSL. Pomiar charakterystyki odpowiedzi dawkowej dla zakresu dawek od 1 mGy

do 2 Gy ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) wykonano stosując procedurę wstępnego wygrzewania. Próbki napromieniono na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (dawki poniżej 0.2 Gy) oraz za pomocą czytnika Risø (dla dawek powyżej 0.2 Gy). W przypadku kryształów, do obliczenia każdej dawki wzięto średnią z odczytów sygnału OSL dwóch próbek. Wszystkie pomiary wykonano w identycznej sekwencji, jak w przypadku pomiarów powtarzalności i zaniku sygnału w czasie, tj. wybielanie – OSL, 600 s, wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s, ponowne wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s oraz wybielanie – OSL, 600 s. Na rysunku 7.29 przedstawiono wyniki pomiarów odpowiedzi dawkowej dla badanych kryształów.



Rysunek 7.29 Indeks liniowości dla wszystkich kryształów zmierzonych ze wstępnym wygrzewaniem w zakresie dawek od 1 mGy do 2 Gy. Dawki poniżej 0.2 Gy uzyskano na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, natomiast powyżej 0.2 Gy na źródle beta w czytniku Risø. Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla dwóch próbek dla danej dawki.

Spośród przebadanych kryształów, jedynie sygnały OSL pochodzące od kryształów LMP 389 oraz LMP 391 wykazują liniową odpowiedź w zakresie badanych dawek. Sygnały OSL otrzymane dla pozostałych kryształów wskazują na podliniowość (LMP 390) i nadliniowość (LMP 388) w badanym zakresie dawek.

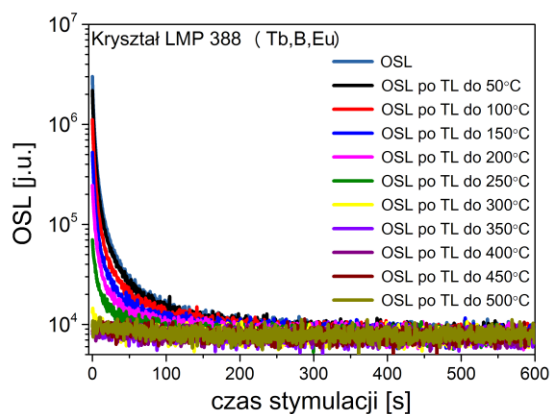
W oparciu o uzyskane wyniki można wysnuć wniosek, że w przypadku kryształów aktywowanych trzema domieszkami procedura wstępnego wygrzewania również poprawia stabilizację sygnału OSL. Jednakże należałoby przeprowadzić badania pozwalające ustalić indywidualne parametry wstępnego wygrzewania dla każdego materiału z osobna.

7.7 Sygnał OSL po wygrzaniu TL oraz sygnał TL po stymulacji OSL

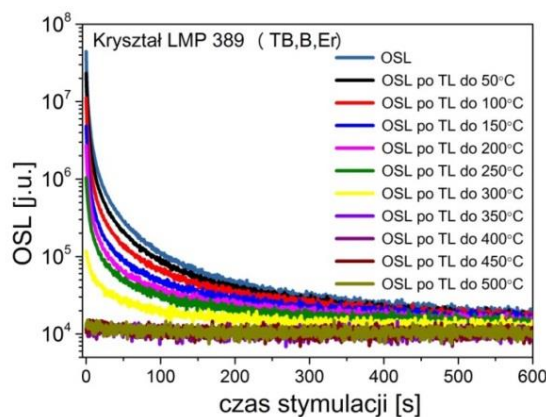
W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki pomiarów OSL dla kryształów z trzema domieszkami po uprzednim wygrzaniu badanych próbek do coraz wyższych temperatur. W związku z tym, w pierwszym kroku wykonano pomiar OSL bezpośrednio

po napromienieniu próbki dawką 0.2 Gy na źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Następnie wykonano standardową procedurę: wybielanie – OSL, 600 s, wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s, ponowne wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s oraz wybielanie – OSL, 600 s. Napromienioną ponownie próbkę (0.2 Gy, źródło beta) poddano wygrzaniu do maksymalnej temperatury 50°C, po czym odczytano sygnał OSL i ponownie usunięto resztki sygnału za pomocą standardowej procedury wybielania. Sekwencję powtarzano każdorazowo podnosząc temperaturę TL o 50°C aż do uzyskania temperatury 500°C.

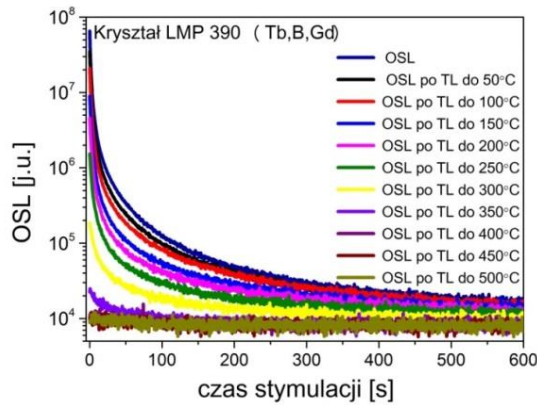
Wszystkie pomiary oraz napromieniania dokonano przy użyciu czytnika Risø. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunkach 7.30÷7.33, natomiast na rysunku 7.34 przedstawiono w jaki sposób zmienia się czułość kryształów w zależności od temperatury stymulacji.



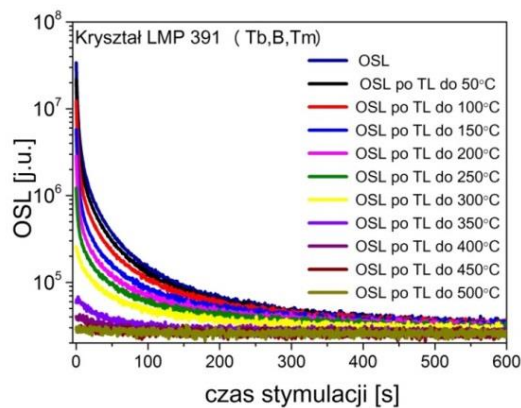
Rysunek 7.30 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 388 (Tb,B,Eu).



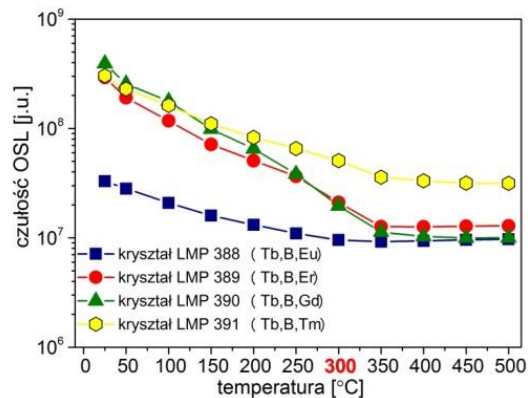
Rysunek 7.31 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 389 (Tb,B,Er).



Rysunek 7.32 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 390 (Tb,B,Gd).



Rysunek 7.33 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 391 (Tb,B,Tm).

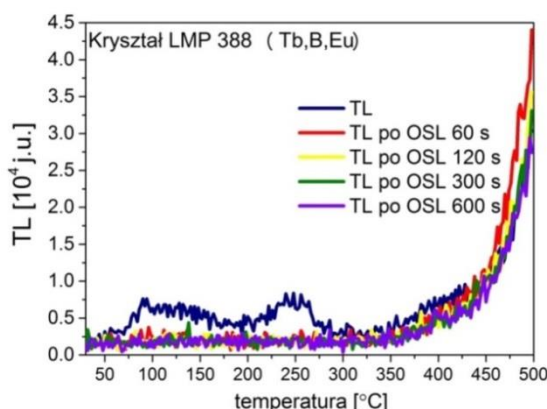


Rysunek 7.34 Zmiana czułości OSL kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Me}$ (gdzie $\text{Me}=\text{Eu,Er,Gd,Tm}$) w zależności od temperatury wygrzewania.

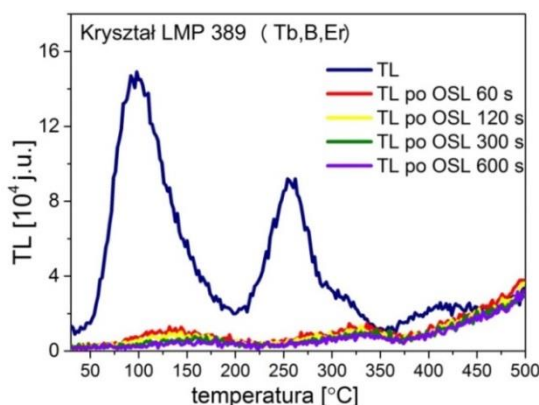
Wszystkie przedstawione na rysunkach 7.30÷7.33 wyniki świadczą o stopniowym spadku sygnału OSL dla kryształów poddanych wygrzewaniu przed odczytem. Przy wygrzewaniu do temperatury maksymalnej 300°C zaobserwowano proporcjonalny spadek sygnału OSL, natomiast powyżej tej temperatury obserwowany sygnał OSL jest na poziomie tła. Ma to związek z występowaniem pików TL w temperaturze około 300°C (LMP 388, 389 – 275°C; LMP 390 – 325°C; LMP 391 – 350°C), dlatego można wysnuć

wniosek, że w tej temperaturze następuje opróżnienie pułapek elektronowych odpowiedzialnych za mechanizm termoluminescencji.

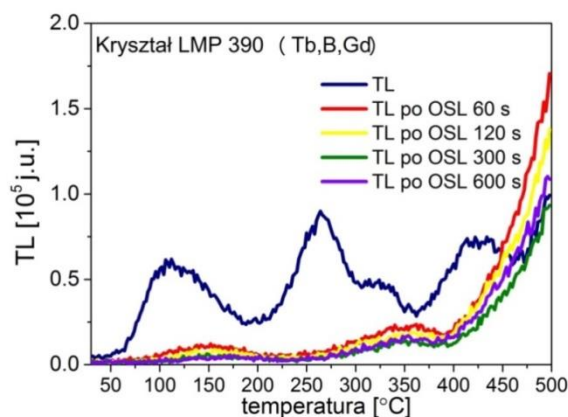
Kolejnym etapem pomiarów dla kryształów z trzema domieszkami było zbadanie wpływu stymulacji OSL na poziom sygnału TL. W pierwszej kolejności dla napromienionych próbek dawką 0.2 Gy wykonano standardowy odczyt TL. Po sekwencji: wybielanie – OSL, 600 s, wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s, ponowne wygrzewanie – TL, od temperatury pokojowej do 450°C, 5°C/s oraz wybielanie – OSL, 600 s, próbki napromieniono dawką 0.2 Gy na źródle beta wbudowanym w czytnik Risø. Następnie próbki poddano stymulacji światłem niebieskim o długości fali 470 nm w czytniku Risø przez 60 sekund. Potem dokonano pomiaru sygnału TL w czytniku Risø w zakresie temperatur od pokojowej do 500°C z szybkością grzania 2°C/s. Ponownie przeprowadzono standardową procedurę wybielania, dwukrotnego wygrzewania i ponownego wybielania (dokładne warunki podano w akapicie wyżej), po czym napromieniono próbkę dawką 0.2 Gy oraz stymulowano ją światłem niebieskim przez 120 s. Tę sekwencję powtórzono jeszcze 2 razy wydłużając czas stymulacji OSL kolejno do 300 s oraz 600 s. Rezultaty tych badań zaprezentowano na rysunkach 7.35÷7.38.



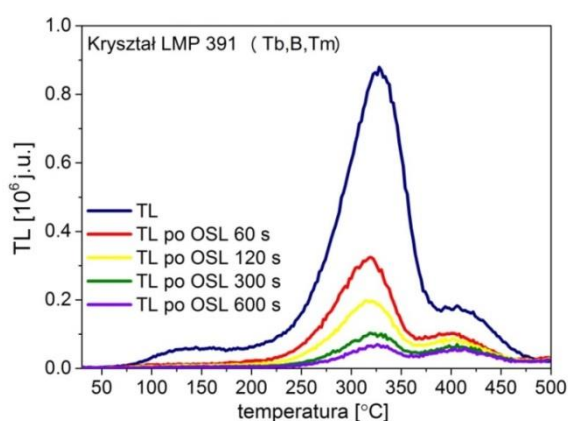
Rysunek 7.35 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 388 (Tb, B, Eu) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).



Rysunek 7.36 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 389 (Tb, B, Er) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).



Rysunek 7.37 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 390 (Tb, B, Gd) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).



Rysunek 7.38 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 391 (Tb, B, Tm) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).

Wyniki dla kryształów domieszkowanych europem (LMP 388) wskazują, że po stymulacji OSL przez 60 sekund nie obserwuje się już pików TL. Kolejne krzywe jarzenia TL, które otrzymano po kolejnych stymulacjach OSL (120 s, 300 s i 600 s) dla tego kryształu pokazują, że osiągnięto poziom tła. Dla kryształów LMP 389 (dodatkowo domieszkowanych Er) i LMP 390 (dodatkowo domieszkowanych Gd) obserwuje się, że po czasie stymulacji OSL wynoszącym 60 sekund, spada intensywność pików TL. Kolejne dłuższe czasy stymulacji nie mają już wpływu na intensywność pików TL tych kryształów, gdyż są one takie same jak po 60-sekundowej stymulacji OSL i nawet po czasie stymulacji trwającym 600 s nadal widoczne są piki w 150°C i powyżej 300°C. W przypadku kryształów aktywowanych dodatkowo talem (LMP 391) następuje stopniowy spadek sygnału TL wraz z wydłużaniem czasu stymulacji OSL. Jednakże piki w temperaturze 325°C i 400°C są nadal widoczne, co wskazuje na zbyt krótki czas stymulacji OSL, aby doprowadzić krzywe TL do poziomu tła.

W przeprowadzonym eksperymencie dotyczącym wpływu stymulacji TL na poziom sygnału OSL oraz wpływu stymulacji OSL na poziom sygnału TL zaobserwowano

dla pierwszego przypadku, że wraz ze wzrostem temperatury stymulacji sygnał OSL proporcjonalnie zanikał. Temperaturą graniczną, do której widoczne było największe tempo zaniku sygnału OSL było 300°C. Po przekroczeniu tej temperatury intensywność sygnału OSL osiągnęła poziom tła. Uzyskane rezultaty pozwalają stwierdzić, iż w temperaturze 300°C następuje całkowite opróżnienie pułapek elektronowych odpowiadających za mechanizm OSL.

Dla drugiego przypadku zaobserwowano, że dla kryształu domieszkowanego dodatkowo Eu sygnał TL przyjął wartość tła po stymulacji OSL trwającej 60 s. Z kolei dla kryształów dodatkowo aktywowanych Er, Gd oraz Tm czas stymulacji 600 s nie był wystarczający, aby sygnał TL osiągnął poziom tła. Można przypuszczać, że kryształy te posiadają piki, które mogą mieć strukturę złożoną i pochodzić od centrów, które są wrażliwe na działanie światła oraz z centrów, które są niezależne od jego wpływu [Bilski i wsp., 2014].

Kryształy LMP, które otrzymywano metodą mikrowyciągania w dół, to kolejna forma fosforanu magnezowo-litowego wykorzystana w badaniach. Najwyższą czułość (ponad 10⁹) wykazały dwa kryształy, jeden powstały na bazie niedomieszkowanego proszku LMP oraz drugi powstały z proszku aktywowanego dwiema domieszkami, tj. Tb i B. Oba kryształy wykazały rozrzut pomiarów poniżej 4% dla niedomieszkowanego kryształu oraz 2% dla domieszkowanego kryształu Tb i B oraz liniową odpowiedź od mGy do kG w przypadku kryształu niedomieszkowanego oraz od mGy do 5 Gy w przypadku kryształu z dwiema domieszkami. Ponadto pierwszy z nich charakteryzował się stosunkowo dobrą stabilnością sygnału OSL w czasie (sygnał spada o 27% w ciągu 24 godzin od napromienienia). Badania pokazały również, że kryształy niedomieszkowane mają zanik sygnału na poziomie 3% w ciągu 14 dni od napromienienia. W przypadku metody TL nie obserwuje się wyraźnej stabilizacji sygnału, sygnał spada o 13 % w ciągu doby po napromienieniu, następnie zanika o kolejne 18 % w ciągu 14 dni i zauważalna jest nadal tendencja spadkowa.

Kryształy z domieszką Tb i B wykazują znaczny zanik sygnału OSL w czasie (około 50% w ciągu doby po napromienieniu), aczkolwiek zastosowanie wstępnego wygrzewania, podobnie jak w przypadku proszków LMP 10 i 13 pozytywnie wpływa na zanik sygnału w czasie po napromienieniu (6% dla LMP 205 oraz 19% dla LMP 235 w ciągu 24 godzin).

Kryształy z trzema domieszkami – Tb, B, Me (Me= Er, Eu, Gd, Tm) cechują się dobrymi właściwościami dozymetrycznymi, kiedy zastosuje się wstępne wygrzewanie. Również dla tych materiałów zanik sygnału OSL w czasie po napromienieniu jest tutaj krytycznym

parametrem. Największa utrata sygnału OSL dla tych kryształów LMP, podobnie jak dla innych materiałów LMP, następuje w ciągu 24 godzin od napromienienia (67–77%). Zastosowanie wstępnego wygrzewania pozwoliło na poprawę właściwości dozymetrycznych. Wstępne wygrzewanie spowodowało, że sygnał spadł zaledwie o 20% w ciągu doby. Zastosowane domieszki mają znaczący wpływ na badane właściwości dozymetryczne otrzymanych kryształów. Spośród otrzymanych kryształów, najbardziej interesującym okazał się kryształ aktywowany dodatkowo talem (Tm) ze względu na jego intensywny pik w wysokiej temperaturze oraz dobre właściwości po zastosowaniu wstępnego wygrzewania. Innym interesującym kryształem, pomimo jego niższej czułości, okazał się być kryształ domieszkowany dodatkowo gadolinem (Gd) ze względu na jego stabilny sygnał w ciągu 21 dni od napromienienia oraz liniową odpowiedź w badanym zakresie (od 1 mGy do 2 Gy). Jednak trudno jest jednoznacznie określić, czy rodzaj trzeciej domieszki czy niestandardowa zawartość terbu wpłynęła na te właściwości.

8 Podsumowanie i wnioski

Tematyka zrealizowanej pracy wpisła się w nurt poszukiwania nowych, wydajniejszych materiałów dozymetrycznych pod kątem ich wykorzystywania w technice optycznie stymulowanej luminescencji. Poszukiwanie nowych materiałów luminescencyjnych jest obecnie celem badawczym wielu ośrodków naukowych na całym świecie. Literaturowe doniesienia na temat fosforanu magnezowo-litowego opublikowane przed 2012 rokiem okazały się na tyle obiecujące, że również w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN rozpoczęto prace nad tym materiałem. W niniejszej rozprawie, której celem było opracowanie nowego luminoforu dla potrzeb wysokoczułej dozymetrii promieniowania jonizującego, przedstawiono postęp prac nad fosforanem magnezowo-litowym dokonany w latach 2012-2018.

Według danych literaturowych najczęściej stosowanymi aktywatorami w LMP był terb (Tb) i bor (B). Badania własne zostały przeprowadzone w znacznie szerszym zakresie obejmując LMP bez domieszek, z domieszkami Tb i B oraz z dodatkiem innych ziem rzadkich (Eu, Er, Gd, Tm), przy czym stosowano różne ich koncentracje. Zawartość aktywatorów w przypadku soli ziem rzadkich w przebadanych proszkach wahała się od 0.5 do 1 mol%, bor dodawano w ilości od 0.5 do 10 mol%. Po przeprowadzeniu syntezy luminofor LMP otrzymywano w postaci proszku, z którego wytwarzano cienkie folie łącząc go z polimerem, bądź też wytwarzano kryształy metodą mikrowyciągania w dół. Badania uzyskanych próbek luminoforu przeprowadzano metodą termicznie i optycznie stymulowanej luminescencji, koncentrując się przede wszystkim na zbadaniu ich właściwości dozymetrycznych.

Podsumowując uzyskane wyniki badań można stwierdzić, że:

1. dużą zaletą pracy z fosforanem magnezowo-litowym jest łatwość jego syntezy.
2. ważnym aspektem związanym z otrzymywaniem fosforanu magnezowo-litowego jest czystość stosowanych substratów. Zaobserwowano, że im wyższa czystość danego substratu (np. kwas borowy), tym wyższa czułość danego materiału na promieniowanie, czego dowodem jest odpowiedź proszku LMP 29, do otrzymania którego zastosowano kwas borowy o najwyższej czułości.
3. chcąc uzyskać materiały o jak najwyższej czułości (TL/OSL) warto zastosować czteroboran sodu, jako donor domieszki boru. Wyniki badań wykazały, że materiały z tym rodzajem aktywatora znacznie wpływają na podwyższenie czułości materiału LMP (np. proszek LMP 13). Jednakże jego zastosowanie nie poprawia stabilności sygnału OSL w czasie.

4. badania pokazały, że LMP jest luminoforem bardzo czułym na promieniowanie jonizujące, zwłaszcza przy zastosowaniu optycznie stymulowanej luminescencji.
5. spośród przebadanych metodą OSL wszystkich wytworzonych luminoforów LMP w postaci proszku dwa wyróżniały się najwyższą czułością na promieniowanie jonizujące. Był to proszek LMP 10 o zawartości 1 mol% Tb i 5 mol% B z czułością porównywalną do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ oraz proszek LMP 13, zawierający 0.8 mol% Tb i 10 mol% B, którego czułość była wyższa niż czułość $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ przy zastosowaniu stymulacji światłem niebieskim (str. 90). Materiały o innym domieszkowaniu, niezależnie od swojej formy, wykazywały niższą czułość na promieniowanie jonizujące. Domieszkowanie dodatkowym aktywatorem z grupy soli ziem rzadkich, oprócz dodatku Tb i B, powodowało obniżenie sygnału OSL.
6. stosując metodę termoluminescencji otrzymano krzywe jarzenia TL, które dla większości domieszkowanych proszków i kryształów LMP charakteryzowały się pikami w niskiej temperaturze (około 100°C). Wyjątek stanowił $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Tm}$, który cechował się również pikiem wysokotemperaturowym o stosunkowo wysokiej amplitudzie występującym w temperaturze około 350°C .
7. wadą wszystkich badanych luminoforów LMP niezależnie od sposobu domieszkowania jest samoistny spadek sygnału po zakończeniu procesu napromieniania. Spadek ten może dochodzić nawet do 50% w ciągu pierwszej doby, przy czym w kolejnych dobach obserwowano tendencję do stabilizacji sygnału, który po miesiącu osiąga wartość około 30% wartości początkowej. Tę niekorzystną właściwość luminoforu LMP udało się poprawić poprzez zastosowanie procedury wstępnego wygrzewania przed pomiarem w temperaturze 150°C przez 60 sekund. Taka procedura powodowała poprawę stabilności sygnału OSL w czasie o kilkanaście procent. Optymalne warunki wstępnego wygrzewania powinny być dobierane indywidualnie dla każdego materiału.
8. badania dotyczące wpływu stymulacji TL na poziom sygnału OSL oraz wpływu stymulacji OSL na poziom sygnału TL pokazały, że zarówno pierwszemu (TL), jaki i drugiemu (OSL) typowi stymulacji towarzyszy ten sam mechanizm opróżniania pułapek elektronowych. Dlatego bez względu na stosowaną metodę pomiarową (TL/OSL) materiał LMP należy przechowywać w stabilnych warunkach, niewykazujących nadmiernej ekspozycji na światło i temperaturę.
9. otrzymane materiały LMP bez względu na swoją formę (proszek, folia czy kryształ) charakteryzują się dobrą powtarzalnością sygnału (rozbieżność sygnału OSL poniżej 5%). Wyniki pomiarów liniowości badanej bezpośrednio po

napromienieniu pokazują, że materiały te przeważnie cechuje liniowa odpowiedź dopiero w zakresie dawek powyżej 50 mGy. Brak liniowej odpowiedzi dla niższych dawek jest prawdopodobnie wynikiem dużego zaniku sygnału OSL bezpośrednio po napromienieniu.

10. odpowiedź energetyczna określona dla LMP w formie folii w odniesieniu do energii 662 keV (^{137}Cs) pokazała nawet 3.5-krotne zawyżenie dla niskich energii. Zaobserwowano równocześnie niższe wartości odpowiedzi względnej w stosunku do wartości wyliczonej dla LMP w oparciu o masowe współczynniki absorpcji energii. Rozbieżność ta jest prawdopodobnie wynikiem obecności polimeru ETFE, który zatrzymuje część promieniowania.

Na podstawie zgromadzonych danych eksperymentalnych można stwierdzić, że fosforan magnezowo – litowy jest wysokoczułym luminoforem. Obecnie ograniczeniem w zastosowaniu LMP w dozymetrii jest przede wszystkim znaczny samoistny spadek sygnału po napromienieniu. Z tego powodu należałoby albo opracować skuteczną metodę jego eliminacji poprzez dobór optymalnych warunków pomiarowych albo poszukiwać możliwości zastosowania luminoforu LMP w takich obszarach, gdzie wysoki sygnał dozymetryczny jak również szybki spadek sygnału po zakończeniu promieniowania byłby jego atutami, jak na przykład w pomiarach dozymetrycznych w czasie rzeczywistym.

BIBLIOGRAFIA

- [**Akselrod i wsp., 1998**] Akselrod M.S., Lukas A.C., Polf J.C., McKeever S.W.S., 1998. Optically stimulated luminescence of Al_2O_3 , *Radiation Measurement* 29, 391–399.
- [**Akselrod i Akselrod, 2002**] Akselrod A. E., Akselrod M. S., 2002. Correlation between OSL and the distribution of TL traps in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection Dosimetry* 100 (1–4), 217–220.
- [**Alagu Raja i wsp., 2009**] Alagu Raja E., Menon S., Dhabekar B., Rawat N.S., Gundu Rao T.K., 2009. Investigation of defect centres responsible for TL/OSL in $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$. *Journal of Luminescence* 129, 829–835.
- [**Attix, 1986**] Attix, F.H., 1986. *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*, John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 978-0-471-001146-0.
- [**Bailiff i wsp., 1994**] Bailiff, I.K., Fad'n, J., Prescott, J.R., Townsend, P.D., Vana, N., Visocekas, R. (Eds.), 1994. Proceedings of the 7th International Specialist Seminar on Thermoluminescence and ESR Dating, Krems (1993). *Radiation Measurement* 23, 267–654.
- [**Bajaj i wsp., 2016**] Bajaj N.S., Palan C.B., Koparkar K.A., Kulkarni M.S., Omanwar S.K., 2016. Preliminary results on effect of boron co-doping on CW-OSL and TL properties of $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$. *Journal of Luminescence* 175, 9– 15.
- [**Bilski i wsp., 2014**] Bilski P., Marczevska B., Twardak A., Mandowska E., Mandowski A., 2014. OSL signal of lithium fluoride and its relationship with TL glow-curves, *Radiation Measurement* 71, 61–64.
- [**Bluszcz, 2000**] Bluszcz A., 2000. Datowanie luminescencyjne osadów czwartorzędowych – teoria, ograniczenia, problemy interpretacyjne, *Politechnika Śląska, Zeszyty naukowe nr 1434*, Gliwice.
- [**Bøtter-Jensen i wsp., 2003**] Bøtter-Jensen L., McKeever S.W.S., Wintle A.G., 2003. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Elsevier 1–10; 71–79.
- [**Bos i wsp., 1993**] Bos, A.J.J., Pitors, T.M., Gómez Ros, J.M. i Delgado, A., 1993. An Intercomparison of Glow Curve Analysis Computer Programs: I. Synthetic Glow Curves, *Radiation Protection Dosimetry* 47, 473–477.
- [**Bos, 2001**] Bos, A.J.J., 2001. High sensitivity thermoluminescent dosimetry. *Journals & Books Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 184. 3–28.
- [**Bos i wsp., 2006**] Bos A.J.J., Prokic M., Brouwer J.C., 2006. Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of MgO:Tb^{3+} . *Radiation Protection Dosimetry* 119, 130.
- [**Bos, 2007**] Bos, A.J.J., 2007. Theory of thermoluminescence, *Radiation Measurement* 41, S45–S56.
- [**Bos, 2017**] Bos, A.J.J., 2017. Thermoluminescence as a research tool to investigate luminescence mechanisms. *Luminescence Materials, Faculty of Applied Sciences* (12), 1357.

- [Boyle, 1663]** Boyle R., 1663. Register of the Royal Society, 213.
- [Bridgman, 1925]** Bridgman P.W., 1925. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc and tin. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 60 (6), 305– 383.
- [Chen, 1976]** Chen R., 1976. Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes, Journal of Materials Science, Vol. 11, No. 8, 1521 – 1541.
- [Chen i McKeever, 1997]** Chen R., McKeever S.W.S., 1997. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [Chudoba i Stackelberg, 1937]** Chudoba K., Stackelberg M., 1937. Dichte und Struktur des Zirkons II. Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials 97 (91), 252– 262.
- [Czochralski, 1918]** Czochralski J., 1918. Ein neues verfahren zur messung der kristallisations geschwindigkeit der metalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie 92, 219 – 221.
- [Dhabekar i wsp., 2008]** Dhabekar B., Alagu Raja E., Menon S., GunduRao T.K., Kher R.K., Bhatt B.C., 2008. Identification of defect centres using TSL, PL, OSL and ESR studies in LiAlO₂ based phosphors. Journal of Physics D: Applied Physics 41, 115414.
- [Dhabekar i wsp., 2011]** Dhabekar B., Menon S.N., Alagu Raja E., Bakshi A.K., Singh A.K., Chougankar M.P., Mayya Y.S., 2011. LiMgPO₄:Tb,B–A new sensitive OSL phosphor for dosimetry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 269(16), 1844.
- [Dotzler i wsp., 2007]** Dotzler C., Williams G.V., Rieser U., Edgar A., 2007. Optically stimulated luminescence in NaMgF₃:Eu²⁺ Applied Physics Letters 91, 121910.
- [Douguchi i wsp., 1999]** Douguchi Y., Nanto H., Sato T., Imai A., Nasu S., Kusano, E.1999. Optically stimulated luminescence in Eu-doped KBr phosphor ceramics. Radiation Protection Dosimetry 84, 143.
- [Fain i wsp., 1991]** Fain J., Miallier D., Aitken M.J., Bailiff I.K., Grtin R., Mangini A., Mejdahl V., Rendell H.M., Townsend P.D., Valladas G., Visocekas R., Wintle A.G. (Eds.), 1991. Proceedings of the Sixth International Specialist Seminar on Thermoluminescence and ESR Dating, Clermont–Ferrand (1990). Nuclear Tracks and Radiation Measurements 18, 5–282.
- [Fukuda i Chani, 2007]** Fukuda T, Chani V.I (Eds), 2007. Shaped Crystals: Growth by Micro–Pulling–Down Technique, Springer–Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978–3–540–71294–7.
- [Fukuda i wsp. 2004]** Fukuda T., Rudolph P., Uda S.(Eds), 2004. Fiber Crystal Growth from the Melt, Springer–Verlag, New York, ISBN 3– 540– 40596 – 8.
- [Furetta i Weng, 1998]** Furetta, C., Weng, P. S., 1998. Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific Publishing. Co.Pte.Ltd, Singapur.
- [Furetta, 2008]** Furetta, C., 2008. Questions and Answers on thermoluminescence (TL) and Optically Stimulated Luminescence (OSL), World Scientific Publishing. Co.Pte.Ltd, Singapur.

[Furetta, 2010] Furetta, C., 2010. Handbook of thermoluminescence (2nd edition), World Scientific Publishing. Co.Pte.Ltd, Singapur.

[Gai i wsp., 2013] Gai M., Chen Z., Fan Y., Wang J., 2013. Synthesis and luminescence in LiMgPO₄:Tb,Sm,B phosphors with possible applications in real-time dosimetry. Journal of Rare Earths 31 (6), 551.

[Gai i wsp., 2015] Gai M-Q., Chen Z-Y., Fan Y-W., Yan S-Y., Xie Y-X., Wang J-H., Zhang Y-G., 2015. Synthesis of LiMgPO₄:Eu,Sm,B phosphors and investigation of their optically stimulated luminescence properties. Radiation Measurements 78, 48-52.

[Gieszczyk i wsp., 2017] Gieszczyk W., Kulig (Wróbel) D., Bilski P., Marczevska B., Kłosowski M., 2017. Analysis of TL and OSL kinetics in lithium magnesium phosphate crystals. Radiation Measurements 106, 100-106.

[Gong i wsp., 2015] Gong Z., Sun J., Tongyan L., 2015. Investigating the components of the optically stimulated luminescence signals of quartz grains from sand dunes in China. Quaternary Geochronology 29, 48-57.

[Goni i wsp., 1996] Goni A., Lezama L., Barberis G., Pizarro J., Arriortua M., Rojo T., 1996. Magnetic properties of the LiMPO₄(M=Co, Ni) compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 164 (1), 251.

[Guide to Risø, 2014] Guide to The Risø TL/OSL Reader", 2014. DTU Nutech, Denmark

[Guo i wsp., 2017] Guo J., Tang Q., Zhang Ch., Luo D., Liu X., 2017. Optically stimulated luminescence (OSL) of LiMgPO₄:Tm,Tb phosphor, Journal of Rare Earths 35(6), 525.

[Halperin i Braner, 1960] Halperin, A. i Braner, A.A., 1960. Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves, Physical Review Journals 117, 408-415.

[Hanic i wsp., 1982] Hanic F., Handlovič M., Burdová K., Majling J., 1982. Crystal structure of lithium magnesium phosphate, LiMgPO₄: crystal chemistry of the olivine-type compounds. Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research 12 (2); 99-127.

[Horowitz, 1981] Horowitz Y.S., 1981. The theoretical and microdosimetric basis of thermoluminescence and applications to dosimetry. Physics in medicine and biology 26 (5), 765-824.

[Hryniewicz, 2001] Hryniewicz A. Z., praca zbiorowa, 2001. Człowiek i promieniowanie jonizujące, Wydawnictwo Naukowe PWN.

[Huntley i wsp., 1985] Huntley, D.J., Godfrey-Smith, D.I., Thewalt, M.L.W., 1985. Optical dating of sediments. Nature 313, 105-107.

<http://melt.snu.ac.kr/research/singlecrystals.php>

<http://www.rockhoundlounge.com/cgi-bin/yabb252/YaBB.pl?num=1349918072>

[ICRP 60, 1990] International Commission on Radiological Protection, 1990. Recommendations of the ICRP. ICRP Publication 60. Ann of the ICRP, 21(1-3). Pergamon Press, Oxford.

[Jaracz, 2004] Jaracz P., 2004. Promieniowanie jonizujące w środowisku człowieka. Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego.

[Koh i Fukuda, 1996] Koh H.j., Fukuda T., 1996. $\text{Si}_{1-x} - \text{Ge}_x$ crystals grown by pulling-down technique with multi-capillary channels. *Crystal Research and Technology* 31, 151–158.

[Kłosowski i wsp., 2010] Kłosowski M., Czopyk L., Kisielewicz K., Kabat D., Olko P., Waligórski M.P.R., 2010. Novel thermoluminescence foils for 2-D clinical dosimetry, based on $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. *Radiation Measurements* 45, 719–721.

[Kulig i wsp., 2016 a] Kulig (Wróbel) D., W., Bilski P., Marczevska B., Kłosowski M., 2016 a. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence studies on LiMgPO_4 crystallized by micro pulling down technique. *Radiation Measurements* 85, 88–92.

[Kulig i wsp., 2016 b] Kulig (Wróbel) D., Gieszczyk W., Bilski P., Marczevska B., Kłosowski M., 2016 b. New OSL detectors based on LiMgPO_4 crystals grown by micro pulling down method. Dosimetric properties vs. growth parameters. *Radiation Measurements* 90, 303–307.

[Kulig i wsp., 2017] Kulig D., Gieszczyk W., Marczevska B., Bilski P., Kłosowski M., Malthez A.L.M.C., 2017. Comparative studies on OSL properties of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ powders and crystals. *Radiation Measurements* 106, 94–99.

[Kumar i wsp., 2011] Kumar M., Dhabekar B., Menon S.N., Chougankar M.P., Mayya Y.S., 2011. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$ OSL phosphor – CW and LM OSL studies, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269, 1849–1854.

[Kumar i wsp., 2013] Kumar M., Dhabekar B., Menon S.N., Bakshi A.K., Udhaakumar J., Chougankar M.P., Mayya Y.S., 2013. Beta response of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$ based on discs for personnel monitoring applications. *Radiation Protection Dosimetry* 155 (4), 410–417.

[Kyropoulos, 1926] Kyropoulos S., 1926. A method of producing large crystals. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie.* 308, 154.

[Land, 1969] Land, P.L., 1969. Equations for thermoluminescence and thermally stimulated current as derived from simple models, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30, 1693–1708.

[Lukirsky, 1928] Lukirsky P., 1928. The Compton Effect and Polarisation, *Nature*, 122 (3069), 275–276.

[Malthez i wsp., 2018] Malthez A.L.M.C., Marczevska B, Kulig D., Bilski P., Kłosowski M., 2018. Optical and thermal pre-readout treatments to reduce the influence of fading on LiMgPO_4 OSL measurements, *Applied Radiation and Isotopes* 136, 118–120.

[Mackiewicz, 2010] Mackiewicz S., 2010. Promieniowanie rozproszone i jego rola w badaniach radiograficznych. Krajowa Konferencja Badań Radiograficznych „Popów 2010”, 23–25 sierpnia 2010.

[Mandowski, 2005] Mandowski A., 2005. Semi-localized transitions model for thermoluminescence, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, 17–21.

[Mandowski, 2006] Mandowski A., 2006. Topology-dependent thermoluminescence kinetics, *Radiation Protection Dosimetry* 119, 23–28.

[Mandowski i wsp., 2010] Mandowski A., Mandowska E., Kokot L., Bilski P., Olko P., Marczevska B., 2010. Mobilny system wykrywania zagrożeń radiacyjnych przy użyciu mikrodetektorów OSL. *Elektronika* 51, 136–138.

[Marczevska i wsp., 2016] Marczevska B., Bilski P., Wróbel D., Kłosowski M., 2016. Investigations of OSL properties of LiMgPO₄:Tb,B based dosimeters. *Radiation Measurements* 90, 265–268.

[McKeever, 1985] McKeever S.W.S., 1985. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge.

[McKeever, 1997] McKeever S.W.S (Ed.), 1997. Proceedings of the Eighth International Conference on Luminescence and ESR Dating Conference, Canberra (1996). *Radiation Measurements* 27, 75–443.

[McKeever i wsp., 1995] McKeever S.W.S., Moscovitch M., Townsend P.D., 1995. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, Ashford, UK.

[McKeever i wsp.1996] McKeever S. W. S., Markey B. G., Akselrod M. S., 1996. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using α - Al₂O₃:C. *Radiation Protection Dosimetry* 65, 267–272.

[McKeever, 2000] McKeever, S.W.S. (Ed.), 2000. Proceedings of the Ninth International Conference on Luminescence and ESR Dating Conference, Rome (1999). *Radiation Measurements* 32, 387–880.

[Menon i wsp., 2012] Menon S.N., Dhabekar B., Raja A., Chougankar M.P., 2012. Preparation and TL studies in Tb activated LiMgPO₄ phosphor. *Radiation Measurements* 47, 236– 240.

[Ministerstwo Rozwoju (Gospodarki), www.mr.gov.pl, 2015]

<http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Energetyka+jadrowa/Gospodarowanie+odpadami/Skladowisko+odpadow+promieniotworczych+LILW/Baza+wiedzy/Promieniowanie+jonizuj%C4%85ce>, 27.07.2015.

[Mittani i wsp., 2008] Mittani J.C., Prokic M., Yukihara E.G., 2008 Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicates and aluminate. *Radiation Measurements* 43, 323–326.

[Nelson i Reilly, 1991] Nelson G, Reilly D., 1991. *Gamma-Ray Interactions with Matter, Passive Nondestructive Analysis of Nuclear Materials*, Los Alamos National Laboratory, NUREG/CR-5550, LAUR-90-732, 27-42.

[Niewiadomski, 1991] Niewiadomski, T., 1991. Dozymetria termoluminescencyjna w praktyce. Raport IFJ nr 1550/D.

[Nikolovski i wsp., 2010] Nikolovski S., Nikolovska L., Velevska M., Velev V., 2010. Thermoluminescent signal fading of encapsulated LiF:Mg,Ti detectors in PTFE-Teflon®. Proceedings of the Second Conference on Medical Physics and Biomedical Engineering, 68–72.

[NIST] <http://www.nist.gov/pml/index.cfm>

[Olko i wsp., 2008] Olko P., Czopyk Ł., Kłosowski M., Waligorski M.P.R., 2008. Thermoluminescence dosimetry using TL-readers equipped with CCD cameras. *Radiation Measurements* 43, 864–869.

[Pagonis i wsp., 2006] Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C., 2006. Numerical and Practical exercises in thermoluminescence. Springer 2006–208.

[Pejchal i wsp., 2012] Pejchal, J., Fujimoto, Y., Chani, V., Yanagida, T., Yokota, Y., Yoshikawa, A., Nikl, M., Beitlerova, A., 2012. Modifications of micro-pulling-down method for the growth of selected Li-containing crystals for neutron scintillator and VUV scintillation crystals. *Journal of Crystal Growth* 360, 127–130.

[Piaskowska i wsp., 2013] Piaskowska A., Marczewska B., Bilski P., Mandowski A., Mandowska E., 2013. Photoluminescence measurements of LiF TL detectors. *Radiation Measurements* 56, 209 – 212.

[Piesch i Burgkhardt., 1984] Piesch E., Burgkhardt B., 1984. Environmental monitoring, European interlaboratory test programme for integrating dosimeter systems. Commission of the European Communities, Luxemburg (EUR 8932).

[PN-ISO 4037-3, 1999] X and Gamma Reference Radiation for Calibrating Dosimeters and Doserate Meters and for Determining Their Response as a Function of Photon Energy e Part 3: Calibration of Area and Personal Dosimeters and the Measurement of Their Response as a Function of Energy and Angle of Incidence.

[Randall, 1945 a] Randall, J. T., Wilkins, M. H. F., 1945. Phosphorescence and electron traps: I. The study of trap distribution, *Proc. R. Soc. London A* 184, 366–389.

[Randall, 1945 b] Randall, J. T., Wilkins, M. H. F., 1945. Phosphorescence and electron traps: II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proceedings of the Royal Society London A* 184, 390–407.

[Rawat i wsp., 2017] Rawat N.S. Dhabekar B., Muthe K.P., Koul D.K., Datta D., 2017. Detection of sub micro Gray dose levels using OSL phosphor $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 397, 27– 32.

[Rohrlich, 1981] Rohrlich F., 1981. *Klasyczna teoria cząstek naładowanych*. Warszawa PWN, 21–22. ISBN 83–01–01771–6.

[Romanovskii i wsp., 1955] Antonov–Romanovskii, V.V., Keirum–Marcus, I.F., Poroshina, M.S., Trapeznikova, Z.A., 1955. Dosimetry of ionizing radiation with the aid of infrared sensitive phosphors. Conference of the Academy of Sciences of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Moscow, USAEC Report AEC–tr–2435 (Pt. 1), 239–250.

[Rudnev i wsp., 2017] Rudnev V., Loveless D., Cook R.L., 2017. *Handbook of Induction Heating*, Second Edition. CRC Press, ISBN 9781466553972.

[Shultis i Faw, 2000] Shultis J.K, Faw R.E., 2000. *Radiation Shielding*, American Nuclear Society, Inc., La Grand Park, Illinois USA.

[Singh i wsp., 2012] Singh A.K., Menon S.N., Dhabekar B., Kadam S., Chougankar, M.P., Mayya, Y.S., 2012. TL–OSL correlation studies of $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ dosimetric phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 274, 177–181.

- [Słupiński, 2013]** Słupiński T., 2013. Wykład: Wzrost kryształów objętościowych z fazy roztopionej. Wykład w ICM/PTW.
- [Skłodowska – Curie, 1904]** Skłodowska–Curie, M., 1904. Discoverer of Radium, Century Magazine; 461–466.
- [Sommer i wsp., 2014]** Sommer M., Jahn A., Henniger J., 2008. Beryllium oxide as optically stimulated luminescence dosimeter, Radiation Measurements 43, 353–356.
- [Strzałkowski, 1978]** Strzałkowski A., 1978. Wstęp do fizyki jądra atomowego. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- [Szepke,1982]** Szepke R., 1982. 1000 słów o atomie i technice jądrowej. Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, ISBN 8311067236.
- [Waligórski i wsp., 2001]** Waligórski M., Olko P., 2001. Detektory stosowane w dozymetrii [w:] Hrynkiewicz Z.A., Człowiek i promieniowanie jonizujące. Wydawnictwo Naukowe. PWN, 88–89.
- [Wróbel i wsp., 2015]** Wróbel D., Bilski P., Marczevska B., Mroziak A., Kłosowski M., 2015. Characterization of the Risø TL/OSL DA-20 reader for application in TL dosimetry. Radiation Measurements 74, 1–5.
- [Wróbel i wsp., 2014]** Wróbel D., Bilski P., Marczevska B., Kłosowski M., 2014. TL and OSL Properties of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$, OMEE. Publisher IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/OMEE.2014.6912439>.
- [Verneuil, 1902]** Verneuil A., 1902. Production artificielle du rubis par fusion. Comptes Rendus (Paris) 135, 791– 794.
- [Yoon i wsp., 1994 a]** Yoon D.H., Hashimoto M., Fukuda T., 1994. Growth and characterization of $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ micro single crystals formed by the μ -Pulling Down method for blue SHG applications. Japanese Journal of Applied Physics 33, 3510.
- [Yoon i wsp., 1994 b]** Yoon D.H., Vonenaga I., Fukuda T., Ohnishi N., 1994 b. Crystal growth of dislocation– free LiNbO_3 single crystals by micro pulling down method. Journal of Crystal Growth 142 (3–4), 339–343.
- [Yokota i wsp., 2010]** Yokota Y., Yanagida T., Fujimoto Y., Nikl M., Yoshikawa A., 2010. Growth and luminescent properties of the Ce, Pr doped NaCl single crystals grown by modified micro – pulling – down method. Radiation Measurements 45 (3–6), 472 – 474.
- [Yoshikawa i wsp., 1999]** Yoshikawa A., Epelbaum B.M., Fukuda T., Suzuki K., Wako Y., 1999. Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic fiber by micro – pulling – down method and its high–temperature strength and thermal stability. Japanese Journal of Applied Physics 38, 55–58.
- [Yoshikawa i wsp., 2007]** Yoshikawa A., Nikl M., Boulon G., Fukuda, T., 2007. Challenge and study for developing of novel single crystalline optical materials using micro–pulling–down method, Optical Materials 30 (1): 6 –10.
- [Yoshimura and Yukihiro, 2006.a]** Yoshimura E.M., Yukihiro E.G. 2006.a, Optically Stimulated Luminescence: searching for new dosimetric materials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 250, 337–341.

[Yoshimura and Yukiara, 2006.b] Yoshimura E.M., Yukiara E.G., 2006.b. Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. *Radiation Measurements* 41, 163–169.

[Yukiara i McKeever, 2006] Yukiara G. E., McKeever W. S. S., 2006. Spectroscopy and optically stimulated luminescence of Al_2O_3 :C using time-resolved measurements, *Journal of Applied Physics* 100, 083512.

[Yukiara i McKeever, 2011] Yukiara G. E., McKeever W. S. S., 2011. *Optically Stimulated Luminescence fundamentals and applications*. A John Wiley and Sons.

[Zhou i wsp., 2010] Zhou L.P., Fu D.P., Zhang J.F., 2010. An analysis of the components of the luminescence signals of selected polymineral and quartz samples from loess in western China and southern Tajikistan, and their suitability for optical dating. *Quaternary Geochronology* 5, 149–153.

SPIS RYSUNKÓW I FOTOGRAFII

Rysunek 2.1 Rodzaje promieniowania i ich przenikliwość [rysunek własny].....	14
Rysunek 2.2 Zjawisko fotoelektryczne, gdzie: E_0 – energia padającego fotonu, $E_0 - E_b$ – energia kinetyczna (E_k), E_b – energia wiązania [Mackiewicz, 2010].....	15
Rysunek 2.3 Schemat rozpraszania Comptona, gdzie E_0 – energia fotonu padającego, E_e – energia odrzuconego elektronu, $E_0 - E_b - E_e$ – energia fotonu rozproszonego [Mackiewicz, 2010].	16
Rysunek 2.4 Schemat reakcji par elektron–pozyton w polu elektrycznym jądra atomowego, gdzie E_0 – energia fotonu padającego, E_+ – energia kinetyczna pozytonu, E_- – energia kinetyczna elektronu, mc^2 – energia spoczynkowa elektronu [Mackiewicz, 2010].	17
Rysunek 2.5 Struktura krystaliczna LiMgPO_4 otrzymana na podstawie dostępnej bazy danych Crystallography Open Database (COD 1530053) programem Diamond 4.1. Związek jest podobny do struktury oliwinu ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$).	25
Rysunek 3.1 Klasyfikacja metod wzrostu monokryształów [na podstawie Słupiński, 2013]...31	
Rysunek 3.2 Wzrost kryształu metodą Czochralskiego [na podstawie http://melt.snu.ac.kr/research/singlecrystals.php].....	32
Rysunek 3.3 Zarodek Al_2O_3 [zdjęcie własne].....	33
Rysunek 3.4 Ogólny schemat systemu MPD [Yoshikawa i wsp., 2007].....	35
Rysunek 3.5 Aparatura do wzrostu kryształów metodą MPD i Czochralskiego, która znajduje się w IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].....	35
Rysunek 3.6 Kamera CCD stosowana do obserwacji procesów wzrostu kryształów [zdjęcie własne].	36
Rysunek 3.7 Przykładowe tygle wraz z dogrzewaczami stosowane w IFJ PAN: A – tygiel irydowy z dogrzewaczem z tego samego materiału, B – tygiel grafitowy z różnymi kształtami otworów na dnie wraz z dogrzewaczem(po prawej) [zdjęcie własne].	36
Rysunek 3.8 Tygiel irydowy z dogrzewaczem umieszczony na podkładce ceramicznej w cewce indukcyjnej [zdjęcie własne].....	37
Rysunek 3.9 Izolacje cieplne tygla stosowane w procesach wzrostu kryształów oraz móżdziej używany do proszkowania materiału wsadowego [zdjęcie własne].	38
Rysunek 3.10 Zdjęcia z rzeczywistego procesu z widocznymi etapami: 1) początek procesu, 2) moment zetknięcia zarodka z tygłem (przerwanie napięcia powierzchniowego roztopionego materiału), 3) pojawienie się kropli stopionego materiału, 4) rozpoczęcie wyciągania kryształu wyciągania kryształu, 5) krystalizacja stopionego materiału, 6, 7) opróżnianie tygla, 8) zakończenie procesu, odseparowanie otrzymanego kryształu od tygla [zdjęcie własne opracowane na podstawie rzeczywistego procesu].	38
Rysunek 3.11 Kryształy $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb},\text{B}$ (LMP 235–A i LMP 205–B) otrzymane metodą MPD w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].	39
Rysunek 3.12 Kryształy Al_2O_3 otrzymane metodą MPD w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].....	39

<i>Rysunek 3.13 Kryształy LiF otrzymane metodą MPD w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN w Krakowie [zdjęcie własne].</i>	39
<i>Rysunek 3.14 Fluoryt w świetle żarówki w temperaturze pokojowej (A); Termoluminescencja fluorytu podgrzewanego nad palnikiem kuchenki przy zgaszonym świetle (B) [na podstawie http://www.rockhoundlounge.com/cgi-bin/yabb252/YaBB.pl?num=1349918072].</i>	40
<i>Rysunek 3.15 Schemat przedstawiający procesy wzbudzenia termicznego i rekombinacji promienistej, które prowadzą do emisji termoluminescencji [Bluszcz, 2000].</i>	41
<i>Rysunek 3.16 Doświadczalna krzywa jarzenia TL zarejestrowana dla LiF: Mg, Ti, z szybkością grzania 2°C/s, przedstawiająca piki występujące w różnych temperaturach.</i>	45
<i>Rysunek 3.17 Schemat przedstawiający procesy wzbudzenia optycznego oraz rekombinacji promienistej, które prowadzą do emisji OSL. Energia fotonu światła stymulacji musi być większa od energii aktywacji pułapki i mniejsza od szerokości przerwy pomiędzy pasmami $E_a \leq h\nu_0 < E$ [Bluszcz, 2000].</i>	47
<i>Rysunek 3.18 Doświadczalna krzywa zaniku OSL zarejestrowana dla kryształu Al₂O₃.</i>	47
<i>Rysunek 3.19 Czytnik Risø TL/OSL model DA-20 stosowany do pomiarów termicznie i optycznie stymulowanej luminescencji w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii w IFJ PAN [Guide to Risø].</i>	49
<i>Rysunek 3.20 Schemat czytnika Risø według materiałów od producenta [Guide to Risø, 2014].</i>	49
<i>Rysunek 3.21 Kwantowa wydajność fotopowielacza bialkalicznego (EMI 9235QB) [Guide to Risø, 2014].</i>	50
<i>Rysunek 3.22 Charakterystyka transmisyjna filtrów detekcyjnych dostarczanych z czytnikiem Risø [Guide to Risø, 2014].</i>	51
<i>Rysunek 3.23 Ilustracja trzech możliwych trybów, które można zastosować w czytniku Risø: CW-OSL, LM-OSL oraz POSL. Rysunek przedstawia również wyniki eksperymentalne uzyskane za pomocą tych trzech trybów [na podstawie Guide to Risø, 2014].</i>	52
<i>Rysunek 3.24 Czytnik HELIOS-1 z kasetą dozymetryczną wewnątrz szuflady pomiarowej [Marczewska i wsp., 2016].</i>	52
<i>Rysunek 3.25 Kasety wykonane na bazie plastiku ABS metodą druku 3D: A) z obudową światłoszczelną, B) z obudową z otworami dedykowanymi dla filtrów [Marczewska i wsp., 2016].</i>	52
<i>Rysunek 3.26 Napromieniacz ze źródłem beta o większej aktywności [zdjęcie własne].</i>	53
<i>Rysunek 3.27 Zdjęcie jednego z otrzymanych luminoforów LMP w postaci proszku wykorzystanych do badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej [rysunek własny].</i>	55
<i>Rysunek 3.28 Wpływ masy próbki badanego materiału LMP na czułość sygnału TL i OSL.</i>	55
<i>Rysunek 3.29 Sposób obliczania czułości OSL.</i>	56
<i>Rysunek 3.30 Przygotowana do pomiarów miseczka z luminoforem LMP 10 (LiMgPO₄:Tb,B) w postaci proszku [rysunek własny].</i>	56
<i>Rysunek 3.31 Prasa hydrauliczna używana do otrzymywania folii LMP [rysunek własny].</i>	58

Rysunek 3.32 Folia LMP na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 10) ze względu na liczne niejednorodności (na zdjęciu) nie została wykorzystana do dalszych badań [rysunek własny].	58
Rysunek 3.33 Folie o grubości 0.1 mm wykonano z mieszaniny proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 11) i polimeru ETFE poprzez prasowanie na gorąco. Z folii wycięto próbki o średnicy 6 mm, które zostały umieszczone w kasetach dozymetrycznych [rysunek własny].	59
Rysunek 3.34 Zdjęcie kryształu LMP (na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Eu}$ (LMP 36)) otrzymanego metodą mikrowyciągania [rysunek własny].	59
Rysunek 3.35 Próbki kryształów LMP (A – na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 13) oraz B – na bazie proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B,Eu}$ (LMP 36)) przygotowane do pomiarów [rysunek własny].	60
Rysunek 4.1 Czułość OSL próbek proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 10) wybielanych przy użyciu wbudowanych niebieskich diod LED (470 nm) w czytniku Risø po dawce 1 Gy.	61
Rysunek 4.2 Wymiary rzeczywiste lampy GL-FG115 o mocy 10 W (162 lm) emitującej światło niebieskie o długości fali 460 nm [rysunek własny].	62
Rysunek 4.3 Czułość OSL luminoforu $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 10) w postaci proszku wybielanego pod lampą emitującą światło niebieskie o długości 460 nm po dawce 1 Gy.	62
Rysunek 4.4 Czułość OSL próbek proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 10) poddanych działaniu promieni słonecznych po dawce 1 Gy. Ekspozycji na działanie promieni słonecznych dokonano w kwietniowy słoneczny dzień w godzinach południowych.	63
Rysunek 4.5 Czułość OSL próbek proszku $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 10) wybielanych przy użyciu wbudowanych niebieskich diod LED (470 nm) w czytniku Risø przez 600 s (punkt „0 s”) oraz przez kolejne 600 sekund (punkt „600s przed TL”) i po dwukrotnym odczycie TL do temperatury 500 °C z szybkością grzania 5 °C/s (punkt „600 s po dwukrotnym pomiarze TL”). Próbki napromieniono dawką 1 Gy.	64
Rysunek 4.6 Czułość OSL próbek kryształu $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb,B}$ (LMP 398) wybielanych przy użyciu wbudowanych niebieskich diod LED (470 nm) w czytniku Risø przez 600 s (punkt „0 s”) oraz przez kolejne 600 sekund (punkt „600 s przed TL”) i po dwukrotnym odczycie TL do temperatury 500 °C z szybkością grzania 5 °C/s (punkt „600 s po dwukrotnym pomiarze TL”). Próbki napromieniono dawką 0.2 Gy.	64
Rysunek 4.7 Zestawienie intensywności sygnałów OSL folii na bazie proszku LMP 10 wybielanych pod lampą emitującą światło w zakresie długości fal UV (model UVLMS-38) oraz lampą emitującą światło niebieskie o długości fali 460 nm (model GLK-FG115-10W). Próbki napromieniono dawką 5 Gy na źródle ^{137}Cs .	66
Rysunek 5.1 Schemat prezentujący preselekcję do dalszych badań fosforanu magnezowo-litowego w postaci proszku.	69
Rysunek 5.2 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO_4 (LMP 10 i LMP 11) posiadających dwie domieszki o tej samej koncentracji (1 mol% Tb, 5 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 10 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 0.7%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2 °C/s.	73

<i>Rysunek 5.3 Porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO₄ (LMP 12 i LMP 17). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.....</i>	<i>74</i>
<i>Rysunek 5.4 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO₄ (LMP 13, LMP 18, LMP 19, LMP 20 i LMP 21) posiadających dwie domieszki o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 13 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 1.2%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.</i>	<i>74</i>
<i>Rysunek 5.5 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO₄ (LMP 14, LMP 22, LMP 23, LMP 28, LMP 29) z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 14 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 0.94%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.</i>	<i>75</i>
<i>Rysunek 5.6 Porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO₄ (LMP 15, LMP 16 i LMP 24) z dwiema domieszkami o różnej koncentracji terbu. Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.</i>	<i>76</i>
<i>Rysunek 5.7 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO₄ z trzema domieszkami – Tb, B, Er. Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 33 wraz z dekonwolucją (FOM = 2.81%). Próbki były napromienione dawką 1Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.</i>	<i>77</i>
<i>Rysunek 5.8 Po lewej porównanie krzywych jarzenia TL proszków LiMgPO₄ z trzema domieszkami – Tb, B, Eu. Wykres po prawej przedstawia krzywą jarzenia TL proszku LMP 34 wraz z jej dekonwolucją (FOM = 2.37%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.</i>	<i>77</i>
<i>Rysunek 5.9 Krzywa jarzenia TL proszku LiMgPO₄ z trzema domieszkami – Tb, B, Gd (LMP 39) wraz z jej dekonwolucją (FOM = 1.83%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.....</i>	<i>78</i>
<i>Rysunek 5.10 Krzywa jarzenia TL proszku LiMgPO₄ z trzema domieszkami – Tb, B, Tm (LMP 40) wraz z jej dekonwolucją (FOM = 2.41%). Próbki były napromienione dawką 1 Gy i odczytane z szybkością grzania 2°C/s.....</i>	<i>79</i>
<i>Rysunek 5.11 Przykładowe krzywe zaniku sygnału OSL zależne od wartości współczynnika t.</i>	<i>81</i>
<i>Rysunek 5.12 Poglądowy rozkład krzywej zaniku sygnału OSL na trzy składowe (szybką, średnią i wolną) wykonane dla materiału BeO. Wykres wykonany w skali liniowej.</i>	<i>81</i>
<i>Rysunek 5.13 Poglądowy rozkład krzywej zaniku sygnału OSL na trzy składowe (szybką, średnią i wolną) wykonane dla materiału BeO. Wykres wykonany w skali logarytmicznej. ...</i>	<i>81</i>
<i>Rysunek 5.14 Porównanie krzywych zaniku sygnału OSL proszków LiMgPO₄ (LMP 10 i LMP 11) z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (1 mol% Tb, 5 mol% B). Próbki były napromienione dawką 1 Gy.....</i>	<i>82</i>
<i>Rysunek 5.15 Porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO₄ (LMP 12 i LMP 17). Próbki były napromienione dawką 1Gy.....</i>	<i>82</i>
<i>Rysunek 5.16 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO₄ z dwiema domieszkami (LMP 13, LMP 18, LMP 19, LMP 20 i LMP 21) o tej samej koncentracji (0.8</i>	

mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 13 wraz z jej dopasowaniem ($R^2 = 0.999$). Próbkki były napromienione dawką 1 Gy.....	83
Rysunek 5.17 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO_4 (LMP 14, LMP 22, LMP 23, LMP 28, LMP 29) z dwiema domieszkami o tej samej koncentracji (0.8 mol% Tb, 10 mol% B). Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 14 wraz z jej krzywą dopasowania ($R^2 = 0.999$).	84
Rysunek 5.18 Porównanie krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO_4 (LMP 15, LMP 16 i LMP 24) z dwiema domieszkami o różnej koncentracji terbu. Próbkki były napromienione dawką 1 Gy	85
Rysunek 5.19 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ o różnej koncentracji terbu i erbu. Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 33 wraz z jej dekonwolucją. Próbkki były napromienione dawką 1 Gy ($R^2 = 0.999$).	86
Rysunek 5.20 Po lewej porównanie krzywych zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ o różnej koncentracji terbu i europu. Wykres po prawej przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 34 wraz z jej dekonwolucją. Próbkki były napromienione dawką 1 Gy ($R^2 = 0.999$).	86
Rysunek 5.21 Porównanie krzywych zaniku OSL proszków $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Gd}$ (LMP 39) oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Tm}$ (LMP 40). Wykres obok przedstawia krzywą zaniku OSL proszku LMP 40 wraz z jej dekonwolucją. Próbkki były napromienione dawką 1 Gy.	87
Rysunek 5.22 Porównanie czułości OSL proszków LiMgPO_4 względem proszku referencyjnego, tj. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$ (LMP 10).	89
Rysunek 5.23 Zanik czułości OSL w czasie wyznaczony dla proszków LiMgPO_4 aktywowanych dwiema (Tb, B) i trzema (Tb, B, Me=Er, Eu, Gd, Tm) domieszkami. Wyniki przedstawione na wykresie znormalizowano do czułości OSL po 24 godzinach od napromienienia.	91
Rysunek 5.24 Porównanie krzywych zaniku OSL badanych proszków LMP 10 (Tb – 1 mol%, B – 5 mol%) i LMP 13 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) z krzywą zaniku kryształu referencyjnego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.) [Kulig i wsp.,2017, gdzie LMP 10 został oznaczony jako proszek nr 1, a LMP 13 jako proszek nr 2].	92
Rysunek 5.25 Wyniki pomiarów powtarzalności wyznaczonej dla proszku LMP 10 (Tb – 1 mol%, B – 5 mol%) i LMP 13 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) znormalizowane do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Każdy punkt jest średnią z odczytu dla 3 próbek.	93
Rysunek 5.26 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem dla proszków LMP 10 (Tb – 1 mol%, B – 5 mol%) oraz LMP 13 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%). Wyniki znormalizowano do sygnału OSL odczytanego po 24 godzinach od napromienienia. Odchylenie standardowe dla 3 punktów pomiarowych LMP 10 (ze wstępnym wygrzewaniem) mieści się w obrębie punktu pomiarowego.	94
Rysunek 5.27 Czułość OSL (różnica sygnału zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego sygnału tła zarejestrowanego w ostatnich 100 sekundach przy 600 s odczycie) w funkcji dawki zmierzony i wyznaczony dla proszków LMP 10 i LMP 13 w zakresie od 0.5 mGy do 5 Gy.	96
Rysunek 5.28 Indeks liniowości dla proszku LMP 10 (Tb – 1 mol%, B – 5 mol%) oraz proszku LMP 13 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) zmierzony w zakresie dawek od 0.5 mGy do 5 Gy.	

<i>Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z trzech pomiarów dla każdej dawki.</i>	96
<i>Rysunek 5.29 Krzywe jarzenia TL proszku LMP 28 odczytane po wcześniejszej stymulacji światłem niebieskim (470 nm) przez różny czas.</i>	97
<i>Rysunek 5.30 Wpływ temperatury na krzywe zaniku OSL proszku LMP 28. Próbkę były nagrzewane do kolejnych temperatur (opis w tekście) przed odczytem OSL. Wykres obok (prawy) przedstawia czułość OSL (różnica sygnału OSL zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego sygnału tła zarejestrowanego w ostatnich 100 sekundach) w zależności od temperatury, do której wygrzewano próbkę przed odczytem OSL.</i>	98
<i>Rysunek 6.1 Porównanie krzywych zaniku OSL badanych folii LiMgPO₄:Tb,B. Próbkę były napromienione dawką 0.5 Gy.</i>	101
<i>Rysunek 6.2 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony dla folii z proszkiem LMP 14 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) oraz folii z proszkiem LMP 20 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%). Wyniki znormalizowano do sygnału OSL odczytanego po 24 godzinach od napromienienia.</i>	103
<i>Rysunek 6.3 Indeks liniowości dla folii z proszku LMP 14 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) oraz folii z proszku LMP 20 (Tb – 0.8 mol%, B – 10 mol%) zmierzony w zakresie dawek od 0.05 mGy do 2 Gy. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z dwudziestu pomiarów dla każdej dawki.</i>	103
<i>Rysunek 6.4 Względna odpowiedź detektorów LMP 20 na energię fotonów, gdzie: $(\mu_{en}/\rho)_{LMP}$ – masowy współczynnik absorpcji, μ_{en} – zależy od energii promieniowania i liczby atomowej Z materiału, ρ – gęstość danego absorbenta [Marczewska i wsp., 2016].</i>	105
<i>Rysunek 6.5 Zanik sygnału w czasie zmierzony dla próbek LMP 10 i LMP 14 z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (przez 20 minut lub 1 godzinę) lub światła podczerwonego (przez 30 minut lub 1 godzinę) oraz bez stosowania jakichkolwiek zabiegów wstępnych. Próbkę napromieniono dawką 1 Gy na źródle ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Wyniki znormalizowano do sygnału OSL otrzymanego bezpośrednio po napromienieniu [na podstawie Malthez i wsp., 2018].</i>	106
<i>Rysunek 7.1 Schemat przedstawiający podział otrzymanych kryształów LMP oraz ich przebadane właściwości.</i>	109
<i>Rysunek 7.2 Porównanie krzywych jarzenia TL kryształów LMP 168÷173. Próbkę były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.</i>	110
<i>Rysunek 7.3 Porównanie krzywych jarzenia TL kryształów LMP 205 i LMP 235 z krzywymi jarzenia TL proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkę były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.</i>	111
<i>Rysunek 7.4 Porównanie krzywych jarzenia TL kryształów LMP 389, LMP 388, LMP 390 oraz LMP 391 z krzywymi jarzenia TL proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkę były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.</i>	112

<i>Rysunek 7.5 Zestawienie krzywych jarzenia TL kryształów z trzema domieszkami (LMP 389, LMP 388, LMP 390 oraz LMP 391). Próbkki były napromienione dawką 0.2 Gy na źródle beta umieszczonym w czytniku Risø. Odczyt TL wykonano w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 450°C z szybkością grzania 2°C/s.....</i>	113
<i>Rysunek 7.6 Porównanie czułości TL zbadanych kryształów LMP (kryształy LMP: 168, 169, 205 oraz 235 miały postać pręcika, pozostałe miały postać plasterka).</i>	114
<i>Rysunek 7.7 Porównanie krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów LMP, które otrzymano na bazie proszku niedomieszkowanego. Próbkki napromieniono dawką 0.2 Gy.....</i>	115
<i>Rysunek 7.8 Porównanie krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów LMP 205 i LMP 235 z krzywymi zaniku proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkki napromieniono dawką 0.2 Gy.</i>	115
<i>Rysunek 7.9 Porównanie krzywych zaniku uzyskanych metodą OSL dla kryształów LMP 389÷391 z krzywymi OSL proszków, z których te kryształy otrzymano. Próbkki były napromienione dawką 0.2 Gy.....</i>	116
<i>Rysunek 7.10 Porównanie czułości OSL zbadanych kryształów LMP – niedomieszkowanych (LMP 168÷173) oraz aktywowanych dwiema (LMP 205 i 235) oraz trzema (LMP 388÷391) domieszkami.....</i>	117
<i>Rysunek 7.11 Pomiar powtarzalności czułości TL i OSL przeprowadzone dla badanego kryształu LMP 169 w sześciu cyklach pomiarowych [na podstawie Kulig i wsp., 2016 a]. Znormalizowany sygnał luminescencyjny oznacza czułość OSL lub/i TL znormalizowaną do średniej czułości OSL/TL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe otrzymane z pomiarów dwóch próbek w danym cyklu pomiarowym.</i>	118
<i>Rysunek 7.12 Zanik czułości w czasie zmierzony metodą TL i OSL dla kryształu LMP 169. Wyniki znormalizowano do czułości wyliczonej dla sygnału zarejestrowanego po 24 godzinach od napromienienia [na podstawie Kulig i wsp., 2016 a].</i>	119
<i>Rysunek 7.13 Indeks liniowości dla kryształu LMP 169 zmierzony w zakresie dawek od 0.5 mGy do 5 Gy. Wyniki wyznaczono metoda optycznie stymulowanej luminescencji. Próbkki napromieniono na zewnętrznym źródle beta, natomiast pomiary wykonano za pomocą czytnika Risø. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z dwóch pomiarów dla każdej dawki.</i>	120
<i>Rysunek 7.14 Indeks liniowości dla kryształu LMP 169 zmierzony w zakresie dawek od 0.5 Gy do 1 kGy przy zastosowaniu metody TL i OSL. Niepewność pomiarowa wyznaczona ze średniej wartości z dwóch pomiarów dla każdej dawki.....</i>	120
<i>Rysunek 7.15 Porównanie krzywych zaniku OSL badanych kryształów LiMgPO₄:Tb,B (LMP 205 i LMP 235) z krzywą zaniku OSL kryształu referencyjnego Al₂O₃:C (Landauer, Inc.) przy stymulacji światłem o długości fali 470 nm i detekcji w zakresie UV. Próbkki napromieniono dawką 0.2 Gy na źródle beta [na podstawie Kulig i wsp., 2017, gdzie LMP 205 został oznaczony jako kryształ nr 1, a LMP 235 jako kryształ nr 2].</i>	121
<i>Rysunek 7.16 Pomiar powtarzalności czułości OSL przeprowadzone dla kryształów LMP 205 oraz LMP 235 w pięciu cyklach pomiarowych. Wyniki znormalizowano do średniej</i>	

czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek w danym cyklu pomiarowym.	122
Rysunek 7.17 Zanik czułości OSL w czasie zmierzony bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem dla kryształu LMP 205 (po lewej) i LMP 235 (po prawej). Wyniki znormalizowano do czułości OSL wyliczonej w oparciu o sygnał OSL odczytany po 24 godzinach od napromienienia.....	123
Rysunek 7.18 Indeks liniowości dla kryształu LMP 205 oraz LMP 235 wyznaczony w zakresie dawek od 1 mGy do 5 Gy. Dawki poniżej 0.2 Gy uzyskano na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, natomiast dawki powyżej 0.2 Gy na wbudowanym w czytniku Risø. Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek.	124
Rysunek 7.19 Porównanie krzywych zaniku OSL kryształów LMP domieszkowanych Tb, B i Er z krzywą zaniku OSL referencyjnego kryształu, tj. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Próbki zostały napromienione dawką 0.2 Gy.	126
Rysunek 7.20 Porównanie krzywych zaniku OSL kryształów LMP domieszkowanych Tb, B i Eu z krzywą zaniku OSL referencyjnego kryształu, tj. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Próbki zostały napromienione dawką 0.2 Gy.	126
Rysunek 7.21 Porównanie czułości OSL kryształów z trzema domieszkami – $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ z czułością sygnału OSL kryształu $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (Landauer, Inc.). Próbki były napromienione dawką 0.2 Gy.	127
Rysunek 7.22 Pomiar powtarzalności dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ (A) i $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ (B) po napromienieniu dawką 0.33 Gy. Wyniki znormalizowano do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek w danym cyklu pomiarowym.	127
Rysunek 7.23 Zanik czułości OSL w czasie po napromienieniu dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Er}$ (A) oraz $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Eu}$ (B). Wyniki znormalizowano do czułości OSL wyliczonej w oparciu o sygnał OSL po 24 godzinach od napromienienia.....	129
Rysunek 7.24 Indeks liniowości wyznaczony dla kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$ z erbem (A) i europem (B) w zakresie dawek od 0.2 do 5 Gy. Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla trzech próbek dla danej dawki.....	129
Rysunek 7.25 Kryształ LMP 398 z zaznaczonym początkiem i końcem procesu MPD oraz miejscem pozyskania próbek do pomiarów.	131
Rysunek 7.26 Czułość OSL na długości kryształów LMP 388 ÷ LMP 391 dla 6 kolejnych próbek ze wstępnym wygrzewaniem oraz bez wstępnego wygrzewania.	131
Rysunek 7.27 Powtarzalność czułości OSL kryształów LMP 388÷391 w kolejnych cyklach pomiarowych z zastosowaniem wstępnego wygrzewania i bez niego, znormalizowana do średniej czułości OSL wyliczonej ze wszystkich cykli pomiarowych (linia przerywana). Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla sześciu próbek w danym cyklu pomiarowym.	133
Rysunek 7.28 Zanik czułości OSL w czasie, dla pomiarów bez wstępnego wygrzewania oraz ze wstępnym wygrzewaniem, dla kryształów LMP 388÷391. Czułość OSL znormalizowano do	

<i>czułości wyliczonej w oparciu o sygnał OSL odczytany po 24 godzinach od napromienienia.</i>	134
<i>Rysunek 7.29 Indeks liniowości dla wszystkich kryształów zmierzonych ze wstępnym wygrzewaniem w zakresie dawek od 1 mGy do 2 Gy. Dawki poniżej 0.2 Gy uzyskano na zewnętrznym źródle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, natomiast powyżej 0.2 Gy na źródle beta w czytniku Risø. Jako niepewność przyjęto odchylenie standardowe z pomiarów uzyskanych dla dwóch próbek dla danej dawki.</i>	136
<i>Rysunek 7.30 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 388 (Tb,B,Eu).</i>	137
<i>Rysunek 7.31 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 389 (Tb,B,Er).</i>	137
<i>Rysunek 7.32 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 390 (Tb,B,Gd).</i>	138
<i>Rysunek 7.33 Wpływ temperatury wygrzewania na kształt krzywych zaniku OSL kryształu LMP 391 (Tb,B,Tm).</i>	138
<i>Rysunek 7.34 Zmiana czułości OSL kryształów $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B,Me}$ (gdzie $\text{Me}=\text{Eu,Er,Gd,Tm}$) w zależności od temperatury wygrzewania.</i>	138
<i>Rysunek 7.35 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 388 (Tb,B,Eu) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).</i>	139
<i>Rysunek 7.36 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 389 (Tb, B, Er) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).</i>	139
<i>Rysunek 7.37 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 390 (Tb, B, Gd) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).</i>	140
<i>Rysunek 7.38 Porównanie krzywych TL kryształu LMP 391 (Tb, B, Tm) po różnych czasach stymulacji OSL (470 nm).</i>	140

SPIS TABEL

<i>Tabela 3.1 Rodzaje tygli zastosowanych w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej i Dozymetrii IFJ PAN</i>	37
<i>Tabela 5.1 Zestawienie proszków LMP wraz z informacją na temat stosowanej domieszki (rodzaju i koncentracji).</i>	71
<i>Tabela 5.2 Parametry dopasowania krzywych jarzenia TL wybranych domieszkowanych proszków LiMgPO₄</i>	73
<i>Tabela 5.3 Parametry dopasowania krzywych zaniku OSL (w zakresie do 100 s) proszków LiMgPO₄ aktywowanych dwiema domieszkami – Tb i B (Na₂B₄O₇).</i>	83
<i>Tabela 5.4 Parametry dopasowania krzywych zaniku OSL (w zakresie do 100 s) proszków LiMgPO₄ aktywowanych dwiema domieszkami – Tb i B (H₃BO₃).</i>	84
<i>Tabela 5.5 Parametry dopasowania krzywych zaniku OSL proszków LiMgPO₄ aktywowanych trzema domieszkami – Tb, B i Me (gdzie Me =Er, Eu, Gd, Tm) w zakresie do 100 s.</i>	87
<i>Tabela 5.6 Czułość OSL zbadanych proszków LiMgPO₄ (niedomieszkowanych i domieszkowanych) oraz czułość zbadanych proszków względem proszku LMP 10 (#10). Dane pogrupowane według liczby, rodzaju i koncentracji domieszek.</i>	88
<i>Tabela 5.7 Wartości zaniku czułości OSL w czasie od napromienienia (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla proszków LiMgPO₄ aktywowanych dwiema (Tb, B) i trzema (Tb, B, Me=Er, Eu, Gd, Tm) domieszkami.</i>	90
<i>Tabela 5.8 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla proszków LMP 10 oraz LMP 13. Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.</i>	94
<i>Tabela 6.1 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego od razu po napromienieniu oraz odpowiednio po 2, 7, 14 i 28 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 2/1, 7/1, 14/1, 28/1), dla folii LMP 14 oraz LMP 20. Wyniki znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.</i>	102
<i>Tabela 6.2 Wykaz kaset dozymetrycznych napromienionych we wzorcowych polach. Symbole N40, N60 itd. oznaczają skrócone nazwy średnich energii na odległości 1 m stosowanych do kalibracji.</i>	104
<i>Tabela 7.1 Skład kryształów LMP 205 i LMP 235.</i>	111
<i>Tabela 7.2 Skład kryształów LiMgPO₄:Tb,B,Me (gdzie Me=Er, Eu, Gd, Tm).</i>	111
<i>Tabela 7.3 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla kryształów LMP 205 (otrzymanego z proszku LMP 10) oraz LMP 235 (otrzymanego z proszku LMP 13). Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem</i>	

wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.....	119
Tabela 7.4 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla kryształów LMP 205 (otrzymanego z proszku LMP 10) oraz LMP 235 (otrzymanego z proszku LMP 13). Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.....	123
Tabela 7.5 Skład wybranych kryształów LiMgPO ₄ :Tb,B,Er.	125
Tabela 7.6 Skład wybranych kryształów LiMgPO ₄ :Tb,B,Eu.....	125
Tabela 7.7 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7 i 12 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 12/1), dla kryształów LiMgPO ₄ :Tb,B,Er. Wyniki znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.	128
Tabela 7.8 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7 i 12 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 12/1), dla kryształów LiMgPO ₄ :Tb,B,Eu. Wyniki znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.....	128
Tabela 7.9 Skład wybranych kryształów LiMgPO ₄ :Tb,B oraz LiMgPO ₄ :Tb,B,Me (gdzie Me= Eu, Er, Gd, Tm).	132
Tabela 7.10 Wartości zaniku czułości OSL w czasie (procentowe) jako stosunki sygnału OSL zarejestrowanego bezpośrednio po napromienieniu oraz odpowiednio po 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie (0/1, 7/1, 14/1, 21/1), dla kryształów LiMgPO ₄ :Tb,B oraz LiMgPO ₄ :Tb,B,Me (Me=Eu, Er, Gd, Tm). Wyniki otrzymane dla pomiarów bez zastosowania wstępnego wygrzewania oraz z zastosowaniem wstępnego wygrzewania (150°C przez 60 s) znormalizowano do odczytów otrzymanych po 24 godzinach.	134
Tabela 7.11 Wyznaczone wartości najmniejszej mierzalnej dawki dla wszystkich badanych kryształów.	135

Spis luminoforów LiMgPO_4 w postaci proszku wytworzonych i zbadanych w ramach pracy

W ramach pracy doktorskiej otrzymano 31 proszków LMP, głównie domieszkowanych Tb i B. Wszystkie te proszki zostały zbadane pod względem czułości na promieniowanie jonizujące metodą optycznie stymulowanej luminescencji, a także zbadano zanik sygnału OSL w czasie. W niniejszym dodatku przedstawiono wyniki dla tych proszków.

Oznaczenia, które zastosowano w tabeli są skrótami, które poniżej rozwinęto:

1. **Lp.** – jest to liczba porządkowa, zastosowana w celu uporządkowania liczby otrzymanych proszków
2. **# proszku** – numer otrzymanego proszku równoznaczny z jego nazwą
3. **Tb, mol%** – zawartość molowa terbu, którą zastosowano przy domieszkowaniu czystego proszku LMP
4. **B, mol%** – zawartość molowa boru, którą zastosowano przy domieszkowaniu czystego proszku LMP
5. **Inna domieszka, mol %** – zawartość molowa innego aktywatora, którą zastosowano przy domieszkowaniu czystego proszku LMP. Do domieszkowania użyto tlenków: Er_2O_3 (o czystości 99.99%), Eu_2O_3 (o czystości 99.996%), Gd_2O_3 (o czystości 99.999%) oraz Tm_2O_3 (o czystości 99.9%).
6. **Substrat B** – do aktywowania proszku borem stosowano $\text{H}_3\text{BO}_3^{(1)(2)}$ (kwas borowy) lub $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^{(3)(4)}$ (czteroboran sodu).
Czystość substratu B: ⁽¹⁾ cz. (>98%); ⁽²⁾ 99.9998%; ⁽³⁾ cz. (>98%); ⁽⁴⁾ cz.d.a. (99%)
7. **Substrat Tb** – do aktywowania proszku terbem zawsze stosowano Tb_4O_7 (tlenek terbu) o czystości 99,998%
8. **Substrat Mg** – do otrzymania proszków stosowano $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(1)(2)(3)(4)(5)}$ (azotan magnezu) lub $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{(6)}$ (uwodnionego tlenku magnezu).
Czystość substratu Mg: ⁽¹⁾ 99.999%; ⁽²⁾ cz.d.a. (99%); ⁽³⁾ rekrytalizowany cz.d.a. (>99%); ⁽⁴⁾ 98%; ⁽⁵⁾ rekrytalizowany (>98%); ⁽⁶⁾ 99.5%
9. **Czułość** – różnica sygnału OSL (odczyt 600s przy stymulacji światłem niebieskim o długości fali 470 nm i detekcji przy zastosowaniu filtra U340) zsumowanego w pierwszych 100 sekundach i zsumowanego sygnału tła zarejestrowanego w ostatnich 100 sekundach po dawce 1 Gy
10. **Czułość wzgl. #10** – czułość OSL zbadanych proszków odniesiona do czułości proszku LMP 10
11. **Stabilność sygnału w czasie – 1/0** – stosunek sygnału OSL zarejestrowanego po dobie do sygnału odczytanego od razu po napromienieniu
12. **Stabilność sygnału w czasie – 3/1; 7/1; 14/1; 21/1; 28/1; 35/1** – stosunek sygnału OSL zarejestrowanego odpowiednio po 3, 7, 14 i 21 dniach w stosunku do sygnału odczytanego po dobie.

Lp.	# proszku	Tb, mol%	B, mol%	inna domieszka, mol%	substrat B	substrat Tb	substrat Mg	Czułość OSL	Czułość OSL wzgl. #10	Stabilność czułości OSL w czasie				
										1/0	3/1	7/1	14/1	21/1
1	10	1	5	brak	H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾	Tb ₄ O ₇	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	3.16E+09	1.00	47		76	74	73
2	11	1	5		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	4.60E+09	1.45	56		92	81	76
3	12	0.3	0.5		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.12E+08	0.04	brak wyników				
4	13	0.8	10		Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽³⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.54E+10	4.87	57	93	88	69	64
5	14	0.8	10		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	7.75E+09	2.45	68	100.5	89	81	75
6	15	0.5	10		Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽³⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.05E+10	3.31	70	91	82	75	67
7	16	1.2	10		Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽³⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.07E+10	3.38	72	103	87	87	76
8	17	bez domieszek					(MgCO ₃) ₄ *Mg(OH) ₂ *5H ₂ O ⁽⁶⁾	2.70E+08	0.09	54	98	91	100	88
9	18	0.8	10	brak	Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽³⁾	Tb ₄ O ₇	(MgCO ₃) ₄ *Mg(OH) ₂ *5H ₂ O ⁽⁶⁾	1.64E+09	0.52	57	-	82	76	63
10	19	0.8	10		Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽⁴⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.01E+10	3.19	62	93	92	79	71
11	20	0.8	10		Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽⁴⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽³⁾	1.01E+10	3.20	57	99	97	86	78
12	21	0.8	10		Na ₂ B ₄ O ₇ ⁽⁴⁾		(MgCO ₃) ₄ *Mg(OH) ₂ *5H ₂ O ⁽⁶⁾	1.22E+09	0.38	58	93	88	69	65
13	22	0.8	10		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		(MgCO ₃) ₄ *Mg(OH) ₂ *5H ₂ O ⁽⁶⁾	6.47E+09	2.04	50	86	74	56	53
14	23	0.8	10		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽³⁾	2.11E+09	0.67	74	91	91	91	87

Lp.	# proszku	Tb, mol%	B, mol%	inna domieszka, mol%	substrat B	substrat Tb	substrat Mg	Czułość OSL	Czułość OSL wzgl. #10	Stabilność czułości OSL w czasie				
										1/0	3/1	7/1	14/1	21/1
15	24	1.2	10		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾	Tb ₄ O ₇	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽³⁾	2.83E+09	0.90	81	95	89	85	84
16	25	bez domieszek					Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽⁴⁾	proszki bezpośrednio przeznaczone na wytworzenie kryształów metodą MPD						
17	26						Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽²⁾							
18	27						Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽²⁾							
19	28	0.8	10	brak	H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽³⁾	3.32E+09	1.05	77		99	81	79
20	29	0.8	10		H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽³⁾	1.18E+10	3.73	46		67	52	44
21	30	0.8	10		H ₃ BO ₃ ⁽¹⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.15E+09	0.36	51		91	79	70
22	31	0.8	10		H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽⁵⁾	2.85E+08	0.09	53		85	75	68
23	33	0.4	10	0.4 - Er	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	5.12E+09	1.62	98		97	93	
24	34	0.4	10	0.4 - Eu	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	3.97E+08	0.13	35		86	85	
25	35	0.2	10	0.6 - Er	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.74E+09	0.55	85		87		
26	36	0.2	10	0.6 - Eu	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	2.65E+09	0.84	37		74		63
27	37	0.6	10	0.2 - Er	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	4.52E+08	0.14	proszki bezpośrednio przeznaczone na wytworzenie kryształów metodą MPD				
28	38	0.6	10	0.2 - Eu	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	4.65E+09	1.47					
29	39	0.2	10	0.6 - Gd	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾		Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	4.91E+08	0.16					
30	40	0.2	10	0.6 - Tm	H ₃ BO ₃ ⁽²⁾	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O ⁽¹⁾	1.04E+10	3.30						

Parametry wzrostu kryształów LiMgPO_4 otrzymanych metodą MPD

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przygotowano 91 niedomieszkowanych i domieszkowanych kryształów LiMgPO_4 metodą mikrowyciągania (MPD). Dla 37 kryształów przebadano właściwości dozymetryczne metodą optycznie stymulowanej luminescencji. Informacje dotyczące zawartości aktywatorów, rodzaju substratów oraz warunków wyciągania kryształów LMP przedstawiono w tym dodatku. Kryształy, które zaznaczono pogrubieniem i kolorem różowym, zostały dokładniej przebadane, a wyniki tych pomiarów są przedstawione w niniejszej pracy.

Oznaczenia, które zastosowano w tabeli są skrótami, które poniżej rozwinęto:

1. **Lp.** – jest to liczba porządkowa, zastosowana w celu uporządkowania liczby otrzymanych kryształów
2. **# kryształu** – numer otrzymanego kryształu, pierwsza liczba oznacza numer otrzymanego kryształu, druga – rok jego otrzymania, natomiast trzecia liczba to numer procesu, który zapisywany jest w programie dedykowanym do metody MPD
3. **Materiał wsadowy, skład, #proszku**– materiałami używanymi do otrzymywania kryształów były różne proszki LMP, które są opisane w DODATKU A
4. **Atmosfera wewnątrz pieca** – aby zapobiec utlenianiu tygli stosowanych w metodzie MPD, w komorze pieca zapewniona jest odpowiednia atmosfera (próżnia do $\sim 3 \times 10^{-6}$ bara lub dowolna atmosfera gazowa– Ar lub/i Ar+H₂)
5. **Rodzaj tygla**–w metodzie MPD stosuje się różnego rodzaju tygle, w zależności od wyciąganego materiału i jego temperatury topnienia, tygle zostały opisane dokładniej w rozdziale dotyczącym materiałów i metod; *nakładka* służy do przekazania ciepła do tygla grafitowego, w którym się nie wzbudza prąd przy tej częstotliwości pracy (~ 12 kHz) generatora; *czapeczka*, czyli krążek irydowy służy do domknięcia tygla (w tym przypadku irydowego) w celu otrzymania wyższej temperatury wewnątrz tygla, a tym samym doprowadzenia do szybszego stopienia materiału
6. **Warunki wzrostu – moc [%]** – aby stopić materiał znajdujący się w tyglu należy osiągnąć temperaturę topnienia danego materiału, uzyskuje się to ustawiając odpowiednią moc pracy generatora, który zasila piec; *szybkość [mm/min]* – w trakcie wyciągania kryształu należy dobrać odpowiednią szybkość jego wyciągania w celu zachowania ciągliwości materiału
7. **Liczba użytych izolacji (ceramik)**–aby doprowadzić do stopienia danego materiału należy zastosować odpowiednią liczbę izolacji cieplnych, tak, aby dogrzać materiał znajdujący się w tyglu

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfer a wewnątrz z pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
1	168/2014/232	LMP bez domieszek- LMP 4	Ar	grafitowy	13/ 1.0 15/ 1.0 16/ 1.0 16/ 1.5 16/ 2.0	2	zastosowano nakładkę irydową
2	169/2014/233	LMP bez domieszek- LMP 4	Ar	grafitowy	16/ 5.0	2	zastosowano nakładkę irydową
3	170/2014/234	LMP bez domieszek- LMP 4	Ar	grafitowy	16/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
4	171/2014/235	LMP bez domieszek- LMP 4	Ar	grafitowy	16/ 0.5	2	zastosowano nakładkę irydową
5	172/2014/236	LMP bez domieszek LMP 4	Ar	grafitowy	16/ 2.0 16/ 2.0	2	zastosowano nakładkę irydową
6	173/2014/237	LMP bez domieszek- LMP 4	Ar+H ₂	grafitowy	17/ 5.0 18/ 5.0	2	zastosowano nakładkę irydową
7	178/2014/242	LMP: Tb,B,Sm-LMP 9	Ar	grafitowy	11/ 5.0 13/ 5.0	2	zastosowano nakładkę irydową
8	205/2015/265	LMP: Tb (1mol%), B (5mol%)- LMP 10	Ar	grafitowy	15/ 1.0 14/ 1.0 13.5/ 2.0 13.75/ 2.0 13/ 5.0	2	zastosowano nakładkę irydową
9	206/2015/266	LMP: Tb (1mol%), B (5mol%)- LMP 10	Ar	grafitowy	15->13/ 2.5	2	zastosowano nakładkę irydową
10	207/2015/267	LMP: Tb (1mol%), B (5mol%)- LMP 11	Ar	grafitowy	13/ 1.0 13.25/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
11	209/2015/268	LMP bez domieszek (z węglanów)-LMP 17	Ar	grafitowy	15->20/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
12	211/2015/271	LMP bez domieszek (z węglanów)- LMP 17	Ar	grafitowy	16/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
13	214/2015/274	LMP bez domieszek (z węglanów)- LMP 17	Ar	grafitowy	10.75/ 1.0 11/ 1.0 11.5/ 1.0 12/ 1.0 13/ 1.0 12.5/ 1.0 12/ 1.0	4	zastosowano nakładkę irydową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
14	216/2015/276	LMP bez domieszek (z węglanów)- LMP 17	Ar	grafitowy	11.5/ 1.0 12/ 1.0 11.75/ 1.0 11.5/ 1.0 11/ 1.0	4	zastosowano nakładkę irydową
15	217/2015/277	LMP bez domieszek (z węglanów)- LMP 17	Ar	grafitowy	11.5/ 1.0 11.75/ 1.0 12/ 1.0	4	zastosowano nakładkę irydową
16	219/2015/279	LMP bez domieszek (z węglanów)- LMP 17	Ar	grafitowy	12/ 1.0 12.25/ 1.0	4	zastosowano nakładkę irydową
17	221/2015/281	LMP bez domieszek (z węglanów)- LMP 17	Ar	grafitowy	12.25/ 2.5 12/ 2.5 11.5/ 2.5 12/ 2.5 11.75/ 2.5 11.8/ 2.5 12/ 2.5	4	zastosowano nakładkę irydową
18	223/2015/283	LMP: Tb (0.8mol%),B (10mol%)-LMP 13	Ar	grafitowy	11/ 1.0 10.5/ 1.0	4	zastosowano nakładkę irydową
19	225/2015/285	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 13	Ar	grafitowy	9.5/ 1.0 9.75/ 2.0 9/ 1.0	4	zastosowano nakładkę irydową
20	235/2015/295	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 13	Ar	irydowy	5.3/ 1.0 6/ 2.0 6/ 3.0 6/ 1.5 6/ 1.0 6->6.5/1.0 6.5/ 3.0 6.5/ 2.0 7/ 1.0 6.5/ 1.0	2	zastosowano czapeczkę irydową
21	236/2015/296	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 13	Ar	irydowy	6/ 1.0 6.3/ 1.0 6.5/ 1.0 6.7/ 1.0 6.9/ 1.0 5.5/ 1.0 5.3/ 1.0	2	zastosowano czapeczkę irydową
22	237/2015/297	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 14	Ar	irydowy	6/ 1.0 6.2/ 1.0 6.5/ 1.0 6.7/ 1.0 6.9/ 1.0 7.1/ 1.0 7.3/ 1.0 7.3/ 2.5	2	zastosowano czapeczkę irydową
23	238/2015/298	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 14	Ar	irydowy	6.5/ 1.0 6.7/ 1.0 6.7->7 w 0.5godz./ 1.0 7 / 2.0	2	zastosowano czapeczkę irydową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
24	240/2015/300	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	irydowy	0.00/ 7/ 1.5 3.2/ 6.9/ 1.5 4.5/ 6.8/ 1.5 5.55/ 6.8/ 1.0 6.02/ 6.7/ 1.0 6.7->6.5 w 0.5 godz./ 1.0 6.63/ 0.5 6.5->6.7 w 0.3 godz./ 0.5 6.7/ 0.25 6.7->7.0 w 0.5 godz./ 0.25 7.0->6.5 w 0.3 godz./ 0.25	2	zastosowano czapeczkę irydową
25	241/2015/301	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	irydowy	7/ 1.0 7->6.5 w 0.3 godz./ 1.0 6.5/ 1.0 5.4/ 1.0 5.3/ 1.0	2	zastosowano czapeczkę irydową
26	243/2015/303	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	molibdenowy	10/ 1.0 10/ 2.5 9.8/ 2.5 10.5/ 1.0 11/ 1.0 11/ 0.5 11.6/ 0.5 11.7/ 0.5 12/ 0.5 12/ 1.0	2	-
27	244/2015/304	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	molibdenowy	10.5/ 1.0 10.7/ 0.5 11 w 0.5 godz/ 0.5	2	-
28	245/2015305	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	molibdenowy	11/ 0.5 (tlen:19.9ppm) 12/ 0.5 12.5/ 0.5 (tlen:11.3ppm) 13/ 0.5	2	-
29	246/2015/306	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	molibdenowy	13/ 0.5 12.5/ 0.5 12/ 0.5 12.1/ 0.5 12.2/ 0.5 12.3/ 0.5 12.5/ 0.5 do 13 w 0.5 godz./ 0.5	2	-
30	247/2015/307	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 19	Ar	molibdenowy	12->13.5 w 1 godz./ 0.5	2	-
31	248/2015/308	LMP: Tb (0.5mol%), B (10mol%)- LMP 15	Ar	molibdenowy	14/ 0.5 14.8/ 0.5	2	-

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
32	249/2015/309	LMP: Tb (0.5mol%), B (10mol%)- LMP 15	Ar	molibdenowy	13/ 0.5 do 14.8 w 0.5 godz./ 0.5	2	-
33	250/2015/310	LMP: Tb (0.5mol%), B (10mol%)- LMP 15	Ar	molibdenowy	14/ 0.5 14.8/ 0.5 14.5/ 0.5 14.6/ 0.5 15/ 0.5	2	-
34	251/2015/311	LMP: Tb (0.5mol%), B (10mol%)- LMP 15	Ar	grafitowy	14/ 1.0 13.8/ 1.0 13.9/ 1.0 13/ 1.0 13.2/ 1.0 13.5/ 1.0 14/ 1.0 13.7/ 1.0 13.6/ 1.0 13.5/ 1.0 13/ 1.0 12.7/ 1.0 12.6/ 1.0 12.3/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
35	252/2015/312	LMP: Tb (0.5mol%), B (10mol%)- LMP 15	Ar	grafitowy	12/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
36	253/2015/313	LMP: Tb (0.5mol%), B (10mol%)- LMP 15	Ar	grafitowy	12/ 0.5 11.8/ 0.5	2	zastosowano nakładkę irydową
37	254/2015/314	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	grafitowy	13/ 0.5	2	zastosowano nakładkę irydową
38	255/2015/315	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	grafitowy	12.8/ 0.5 13/ 0.5	2	zastosowano nakładkę irydową
39	256/2015/316	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	grafitowy	13/ 1.0 14/ 1.0 13.5/ 1.0 14/ 1.0 12/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
40	257/2015/317	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	grafitowy	14/ 2.0	2	zastosowano nakładkę irydową
41	258/2015/318	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	grafitowy	14/ 1.5	2	zastosowano nakładkę irydową
42	259/2015/319	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar+H ₂	grafitowy	14/ 1.0 14.5/ 1.0 15/ 1.0 14.8/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
43	260/2015/320	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar+H ₂	grafitowy	15/ 2.0 14.8/ 2.0 14.7/ 2.0 14.8/ 2.0 14.9/ 2.0 15/ 2.0	2	zastosowano nakładkę irydową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
44	261/2015/321	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	grafitowy	16/ 1.0 16.2/ 1.0 16.3/ 1.0 15.75/ 1.0 16/ 1.0 18/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
45	263/2015/323	LMP bez domieszek- LMP 25	Ar	irydowy	6.5/ 0.5 8/ 0.5 8.1/ 0.5 8.2/ 0.25 8.3/ 0.25 8.4/ 0.25 8.5/ 0.25	2	zastosowano czapczkę irydową
46	271/2015/329	LMP bez domieszek- LMP 26	Ar	grafitowy	14/ 1.5 14.1/ 1.5	2	zastosowano nakładkę irydową
47	272/2015/330	LMP bez domieszek- LMP 26	Ar	grafitowy	14/ 0.5 14.1/ 0.5	2	zastosowano nakładkę irydową
48	273/2015/331	LMP bez domieszek- LMP 26	Ar	grafitowy	14/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
49	274/2015/332	LMP bez domieszek- LMP 26	Ar	grafitowy	14/ 2.0	2	zastosowano nakładkę irydową
50	275/2015/333	LMP bez domieszek- LMP 26	Ar+H ₂	grafitowy	14/ 2.0 14.1/ 2.0 14.25/ 2.0 14.3/ 2.0 14.4/ 2.0 14.5/ 2.0 14.6/ 2.0	2	zastosowano nakładkę irydową
51	276/2015/334	LMP bez domieszek- LMP 26	Ar+H ₂	grafitowy	16/ 1.0	2	zastosowano nakładkę irydową
52	282/2015/340	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar	irydowy	7/ 1.0 7.5/ 1.0	2	zastosowano czapczkę irydową
53	283/2015/341	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar+H ₂	irydowy	7.5/ 1.0	2	zastosowano czapczkę irydową
54	328/2016/380	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar	irydowy	7.5/ 1.0	2	zastosowano czapczkę irydową
55	329/2016/381	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar	grafitowy	12.5/1.0 12.6/ 1.0 12.7/ 1.0 12.8/ 1.0 12.9/ 1.0 12.5/ 1.0 12.6/ 1.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową
56	330/2016/382	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar	grafitowy	12.8->12.77/ 1.0 12.70->11.40/ 1.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową
57	331/2016/383	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar	grafitowy	12/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
58	332/2016/384	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar+H ₂	grafitowy	13/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową
59	333/2016/385	LMP bez domieszek- LMP 27	Ar	grafitowy	13/2.0 12.5->13/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową
60	335/2016/387	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%) (z węglanów)- LMP 21	Ar	grafitowy	11->8/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową
61	336/2016/388	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%) (z węglanów)- LMP 21	Ar	grafitowy	0.00/ 9.8->9.2/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową
62	337/2016/389	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%) (z węglanów)- LMP 21	Ar	grafitowy	9.5->9.3/ 2.0 9.3->7.0/ 2.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
63	338/2016/390	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%) (z węglanów)- LMP 21	Ar	grafitowy	10/ 2.5 9/ 2.5 9.1/ 2.5 9.2/ 2.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
64	339/2016/391	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%) (z węglanów)- LMP 21	Ar	grafitowy	9.5/ 2.5 8.9/ 2.5 8.7/ 2.5 8.5/ 2.5 8.0/ 2.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
65	340/2016/392	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%) (z węglanów)- LMP 21	Ar	grafitowy	9/ 2.5 9.1/ 2.5 9.15/ 2.5 9.1/ 2.5 9.0/ 2.5 8.8/ 2.5 8.7/ 2.5 8.5/ 2.5 8.4/ 2.5 8.3/ 2.5 8.15/ 2.5 8.0/ 2.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
66	359/2016/409	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Er (0.4mol%)-LMP 33	Ar	grafitowy	11/ 1.0 12/ 1.0 12.5/ 1.0 13/ 1.0 12/ 1.0 12.5/ 1.0 12.6/ 1.0 12.7/ 1.0 12.6/ 2.0 12.5/ 2.0 12.3/ 2.0 11/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
67	360/201/410	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Eu (0.4mol%) (z węglanów)- LMP 34	Ar	grafitowy	11.5/ 1.0 11.6/ 1.0 11.8/ 1.0 11.85/ 1.0 11.9/ 1.0 11.9/ 1.5 11/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
68	363/2016/413	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Eu (0.4mol%)- LMP 34	Ar	grafitowy	13.5/ 1.5 14/ 1.5 13/ 1.5 12.5/ 1.5 12.6/ 1.5 12/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
69	365/2016/415	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Er (0.4mol%)- LMP 33	Ar	grafitowy	12.5/ 1.5 12.7/ 1.5 12.8/ 1.5 12.85/ 1.5 12/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
70	369/2016/419	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Er (0.6mol%)- LMP 35	Ar	grafitowy	14.5/ 1.5 15/ 1.5 15.5/ 1.5 15/ 1.5 14/ 1.5 13.5/ 1.5 13/ 1.5 12.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
71	370/2016/420	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Eu (0.6mol%)- LMP 36	Ar	grafitowy z nakładką molibdenową	13.75/ 1.5 14/ 1.5 13.5/ 1.5 13/ 1.5 12.5/ 1.5 11/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
72	371/2016/421	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Eu (0.6mol%)- LMP 36	Ar	grafitowy	14/ 1.5 13.5/ 1.5 13/ 1.5 12.75/ 1.5 12.5/ 1.5 12/ 1.5 11.5/ 1.5 11/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
73	372/2016/422	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Er (0.6mol%)- LMP 35	Ar	grafitowy	14/ 1.5 13.5/ 1.5 13/ 1.5 12/ 1.5 11.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
74	376/2016/426	LMP: Tb (0.6mol%), B (10mol%), Er (0.2mol%)- LMP 37	Ar	grafitowy	14.5/ 2.0 15/ 2.0 15.25/ 2.0 15.5/ 2.0 15.75/ 2.0 14.5/ 2.0 14.25/ 2.0 14/ 2.0 13.5/ 2.0 13/ 2.0 12.75/ 2.0 12.5/ 2.0 11.5/ 2.0	2	zastosowano nakładkę molibdenową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
75	377/2016/427	LMP: Tb (0.6mol%), B (10mol%), Eu (0.2mol%)- LMP 37	Ar	grafitowy	13.5/ 1.5 12.5/ 1.5 12.6/ 1.5 12.7/ 1.5 12.75/ 1.5 12/ 1.5 11/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
76	378/2016/428	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Gd (0.6mol%)- LMP 39	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.75/ 1.5 12.5/ 1.5 12.25/ 1.5 12/ 1.5 11.75/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
77	379/2016/429	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Tm (0.6mol%)- LMP 40	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.9/ 1.5 12.8/ 1.5 13/ 1.5 12.75/ 1.5 12.6/ 1.5 12.5/ 1.5 12.25/ 1.5 12/ 1.5 11.75/ 1.5 11.5/ 1.5 11/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
78	380/2016/430	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Gd (0.6mol%)- LMP 39	Ar	grafitowy	13/ 1.5 13/ 1.5 12.75/ 1.5 12.5/ 1.5 12.25/ 1.5 12/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
79	381/2016/431	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Tm (0.6mol%)- LMP 40	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.75/ 1.5 12.5/ 1.5 12.25/ 1.5 12/ 1.5 11.75/ 1.5 11.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
80	382/2016/432	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Gd (0.6mol%)- LMP 39	Ar	grafitowy	15.5/ 1.5 14/ 1.5 14.5/ 1.5 14.25/ 1.5 14/ 1.5 13.5/ 1.5 13/ 1.5 12.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
81	383/2016/433	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Tm (0.6mol%)- LMP 40	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową

Lp.	# kryształu	materiał wsadowy, skład, # proszku	atmosfera wewnątrz pieca	rodzaj tygla	warunki wzrostu wyciąganie moc [%]/szybkość [mm/min]	liczba użytych izolacji (ceramik)	uwagi
82	388/2016/438	LMP: Tb (0.6mol%), B (10mol%), Eu (0.2mol%)- LMP 38	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.75/ 1.5 12.5/ 1.5 12.25/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
83	389/2016/439	LMP: Tb (0.6mol%), B (10mol%), Er (0.2mol%) - LMP 37	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
84	390/2016/440	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Gd (0.6mol%)- LMP 39	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
85	391/2016/441	LMP: Tb (0.2mol%), B (10mol%), Tm (0.6mol%)- LMP 40	Ar	grafitowy	13/ 1.5 12.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
86	398/2016/446	LMP: Tb (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 20	Ar	grafitowy	11/ 1.5 11.25/ 1.5 11.35/ 1.5 11.4/ 1.5 11.50/ 1.5 11.25/ 1.5 11/ 1.5 10.75/ 1.5 10.50/ 1.5 10/ 1.5 9.5/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
87	407/2016/455	LMP: Tm (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 41	Ar	grafitowy	12/ 1.5 12.25/ 1.5	3	zastosowano nakładkę molibdenową
88	409/2016/457	LMP: Y (0.8mol%), B (10mol%)- LMP 42	Ar	grafitowy	12/ 1.5 12.25/ 1.5 12.5/ 1.5 12.25/ 1.5 12/ 1.5	3	zastosowano nakładkę molibdenową
89	411/2016/459	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Er (0.4mol%)- LMP 33	Ar	grafitowy	12.75/ 1.5 13/ 1.5 14/ 1.5 14.25/ 1.5 14.5/ 1.5 14/ 1.5 13.75/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
90	412/2016/460	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Eu (0.4mol%)- LMP 34	Ar	grafitowy	12/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową
91	413/2016/461	LMP: Tb (0.4mol%), B (10mol%), Er (0.4mol%)- LMP 33	Ar	grafitowy	12/ 1.5	2	zastosowano nakładkę molibdenową

Wyniki badań umieszczone zostały w recenzowanych czasopismach naukowych z listy JCR (ang. *Journal Citation Reports*):

1. **Dagmara Wróbel**, Paweł Bilski, Barbara Marczevska, Mariusz Kłosowski, 2014. TL and OSL properties of LiMgPO₄:Tb,B, *Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*, IEEE International Conference on, DOI: 10.1109/OMEE.2014.6912439.
2. **Dagmara Kulig (Wróbel)**, Wojciech Gieszczyk, Paweł Bilski, Barbara Marczevska, Mariusz Kłosowski, 2016. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence studies on LiMgPO₄ crystallized by micro pulling down technique, *Radiation Measurements* 85, 88–92.
3. **Dagmara Kulig (Wróbel)**, Wojciech Gieszczyk, Paweł Bilski, Barbara Marczevska, Mariusz Kłosowski, 2016. New OSL detectors based on LiMgPO₄ crystals grown by micro Pulling down method. Dosimetric properties vs. growth parameters, *Radiation Measurements* 90, 303–307.
4. Barbara Marczevska, Paweł Bilski, **Dagmara Wróbel**, Mariusz Kłosowski, 2016. Investigations of OSL properties of LiMgPO₄ based dosimeters, *Radiation Measurements* 90, 265 – 268.
5. **Dagmara Kulig**, Wojciech Gieszczyk, Barbara Marczevska, Paweł Bilski, Mariusz Kłosowski, Anna L Malthez, 2017. Comparative studies on OSL properties of LiMgPO₄:Tb,B powders and crystals, *Radiation Measurements* 106, 94–99.
6. Wojciech Gieszczyk, **Dagmara Kulig**, Paweł Bilski, Barbara Marczevska, Mariusz Kłosowski, 2017. Analysis of TL and OSL kinetics in lithium magnesium phosphate crystals, *Radiation Measurements* 106, 100–106.
7. Anna Luiza Mediteri Cruz Malthez, Barbara Marczevska, **Dagmara Kulig**, Paweł Bilski, Mariusz Kłosowski, 2018. Optical and thermal pre-readout treatments to reduce the influence of fading on LiMgPO₄ OSL measurements, *Applied Radiation and Isotopes* 136, 118–120.

Autorka niniejszej rozprawy jest również współautorem innych wyników badań, które prowadziła w trakcie swoich studiów doktoranckich:

1. Ireneusz Stefaniuk, Piotr Potera, Iwona Rogalska, **Dagmara Wróbel**, 2010. EPR investigations of defects in Bi₁₂GeO₂₀:Cr single crystal irradiated by high energy Uranium ions, *Current Topics in Biophysics* 33 (suppl A), 231–235.
2. Ireneusz Stefaniuk, Iwona Rogalska, Piotr Potera, **Dagmara Wróbel**, 2013. EPR measurements of ceramic cores used in the aircraft industry, *Nukleonika* 58(3): 391–395.

3. Ireneusz Stefaniuk, **Dagmara Wróbel**, Andrzej Skręt, Joanna Skręt-Magierło, Tomasz Góra, Piotr Szczerba, 2014. The Electron Paramagnetic Resonance in the study of tissues specimens, *Current Topics in Biophysics* 27, 23–28.
4. Anna Twardak, Paweł Bilski, Barbara Marczevska, Jungil Lee, Jang-Lyul Kim, Wojciech Gieszczyk, Anna Mrozik, Michał Sądel, **Dagmara Wróbel**, 2014. Properties of lithium aluminate for application as an OSL dosimeter, *Radiation Physics and Chemistry* 104, 76–79.
5. **Dagmara Wróbel**, Paweł Bilski, Barbara Marczevska, Anna Mrozik, Mariusz Kłosowski, 2015. Characterization of the Risø TL/OSL DA-20 reader for application in TL dosimetry, *Radiation Measurements* 74, 1–5.
6. Anna Mrozik, **Dagmara Kulig**, Barbara Marczevska, Paweł Bilski, 2017. Dose estimation based on OSL signal from banknotes in accidental dosimetry, *Radiation Measurements* 101, 1–6.
7. **Dagmara Kulig**, Wojciech Gieszczyk, Ireneusz Stefaniuk, Iwona Rogalska, Barbara Marczevska, Paweł Bilski. 2017. Study of impurities in alpha-Al₂O₃ powders and crystals using EPR spectroscopy, *Chinese Journal of Physics* 55 (5), 2100–2105.

Wyniki badań umieszczonych w niniejszej pracy zostały zaprezentowane na konferencjach naukowych, takich jak:

- **1st International Conference on Dosimetry and its Applications (ICDA 1)** w Pradze w dniach 23 – 28 lipca 2013r.,
- **4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'13)** w Gdańsku w dniach 14–19 czerwca 2013r.,
- **17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17)** w Warszawie w dniach 11–16 sierpnia 2013r.,
- **International Conference on Development and Application of Nuclear Technologies (NUTECH 2014)** w Warszawie w dniach 21–24 września 2014r.,
- **International Conference on Individual Monitoring (IM 2015)** w Belgii w dniach 20 – 24 kwietnia 2015r.
- **3rd International Conference on Radiation and Application in Various Fields of Research** w Czarnogórze w dniach 8 – 12 czerwca 2015r.,
- **9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015)** w Estonii w dniach 20 – 25 września 2015 r.
- **18th International Conference on Solid State Dosimetry(SSD 18)** w Niemczech w dniach 3–8 lipca 2016 r.

Wyniki badań umieszczonych w niniejszej pracy zostały również zaprezentowane na konferencjach studenckich i seminariach w postaci prezentacji oraz plakatów:

- **VIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków** w Rzeszowie w dniu 26 kwietnia 2013 r.,
- **IX Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków** w Rzeszowie w dniu 30 maja 2014r.,
- **XIII Ogólnopolska Konferencja Kół Naukowych Fizyków** „Piknik Naukowy 2014” w Ustroniu w dniach 22 -24 kwietnia 2014r.,
- **Seminarium dla Członków Koła Naukowego Kwark** na Politechnice Krakowskiej, 27 października 2014 r.,
- **XIV Ogólnopolska Konferencja Kół Naukowych Fizyków** „Piknik Naukowy 2015” w Ustroniu w dniach 25 - 28 kwietnia 2015 r.,
- **X Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków** w Rzeszowie w dniach 28 -29 maja 2015r. – **prezentacja została wyróżniona**

Autorka niniejszej rozprawy uzyskała projekt NCN PRELUDIUM „Właściwości luminescencyjne kryształów Al_2O_3 otrzymywanych metodą Micro-Pulling Down”, który realizowała w latach 2015-2017.

