

**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków**

www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008/

Kraków, grudzień 2008

Raport Nr 2024/D

**Badanie właściwości termoluminescencyjnych
polikrystalicznej struktury diamentowej
wytworzonej metodą CVD w IFJ PAN**

Tomasz Nowak, Żaneta Świątkowska, Bogusław Rajchel

Praca wykonana częściowo w ramach projektu „Nanotechnologia jonowa i plazmowa materiałów formowanych na bazie węgla i krzemu”.

Projekt 20 PO IG 2007-2013.

Reaktor AX52050-S 5 kW produkcji SEKI Technotron Corp. oraz dyspersyjny, konfokalny spektrometr mikroramanowski Nicolet Almega XR zostały zakupione w ramach projektu SPO WKP działanie 1.4.3 „Nanotechnologia złożonych powłok dla specjalnych zastosowań medycznych i przemysłowych”.

1. Abstrakt

W IFJ PAN wytworzono strukturę diamentu polikrystalicznego na 2" podkładzie krzemowym o grubości 2 mm w reaktorze CVD produkcji Seki Technotron. Średnia grubość utworzonej warstwy wynosi 118.9 μm . W celu zbadania właściwości termoluminescencyjnych naświetlono strukturę dawkami z zakresu 0.25 - 60 Gy, stosując aparat Theratron 780E ze źródłem Co-60. Sygnał TL mierzono planarnym czytnikiem detektorów termoluminescencyjnych. Próbkę charakteryzuje się rozrzutem czułości na poziomie 280%. W widmie termoluminescencyjnym zaobserwowano 2 wyraźne piki w temperaturze 96°C, 220°C. W przedziałach dawek 0.25 – 2 Gy oraz 20 – 60 Gy stwierdzono liniową zależność od dawki, po anilacji próbki w temperaturze 400°C czułość zmniejszyła się.

2. Stan obecny wiedzy

Zjawisko luminescencji zostało odkryte w 1663 przez Sir Roberta Boyle'a, który podobno zauważył migoczące światło pochodzące z diamentu umieszczonego na nagim ciele.

Zjawiskiem termoluminescencji [6] nazywamy emisję fotonów światła z zakresu widzialnego generowaną przez dostarczenie energii do próbki przez ogrzewanie. Ciało, które emituje promieniowanie uprzednio zostało poddane naświetlaniu (w polu promieniowania fotonów lub korpuskularnego). Długość fali emitowanego światła jest charakterystyczna dla danego materiału. Rejestrując liczbę emitowanych kwantów w funkcji przyrostu temperatury próbki otrzymujemy tzw. krzywą termoluminescencyjną, w której można wyróżnić kilka pików. W wyniku badań właściwości termoluminescencyjnych diamentu [5] stwierdzono, że główne piki termoluminescencyjne występują w zróżnicowanym zakresie temperatur: np. dla naświetlań Cs-137 w zakresie 240 - 310°C.

Stwierdzono znaczny wpływ światła na kształt krzywej termoluminescencyjnej [4]. Natomiast fading (zanik sygnału termoluminescencyjnego w czasie) był różny dla różnych próbek [7]. Zależność amplitudy piku od dawki ma charakter różnorodny i niestety ulegający zmianie w zależności takich czynników jak np. anilacja próbki.

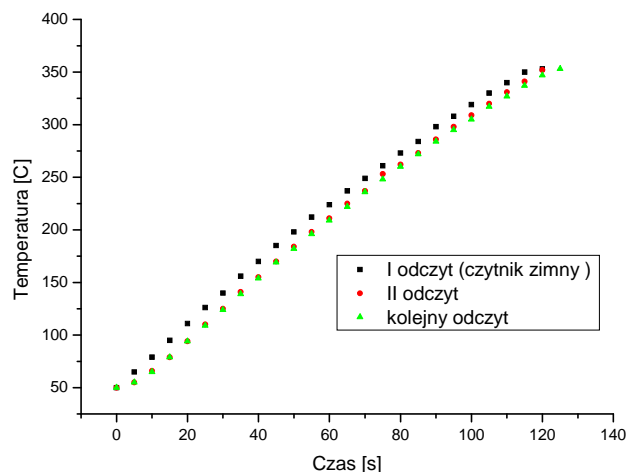
3. Opis stosowanej aparatury

a. Planarny czytnik detektorów termoluminescencyjnych wykonany w IFJ PAN.

Zasada działania planarnego czytnika detektorów termoluminescencyjnych [5] przedstawia się następująco:

Ogrzewany liniowo detektor emituje kwanty promieniowania o maksimum w zakresie 500 nm [10], które rejestrowane są przez kamerę CCD z matrycą o rozdzielczości 640 x 480 linii chłodzoną ogniwnem Peltier'a. Przy stosowanej geometrii pomiarowej (odległość kamera detektor 10 cm) wymiary piksela obrazu wynoszą 0.548 x 0.651 mm. Tło pomiarowe wynosi 48 /piksel +/- 1.8.

Przed przystąpieniem do pomiarów sprawdzono liniowość grzania detektora oraz podaną wartość narastania temperatury 10°C/s. Z danych na rysunku 1 wynika, że w rzeczywistości w przedziale temperatur 80 – 260°C prędkość narastania utrzymuje się w przedziale 13 – 16°C/s, natomiast w przedziale 260 – 350°C 10 -12°C/s.

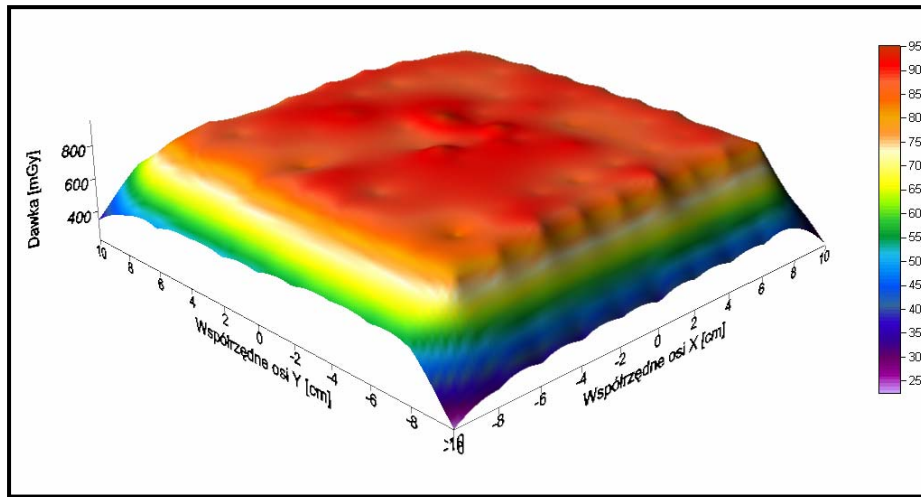


Rys. 1. Zależność temperatury grzejnika czytnika planarnego od czasu

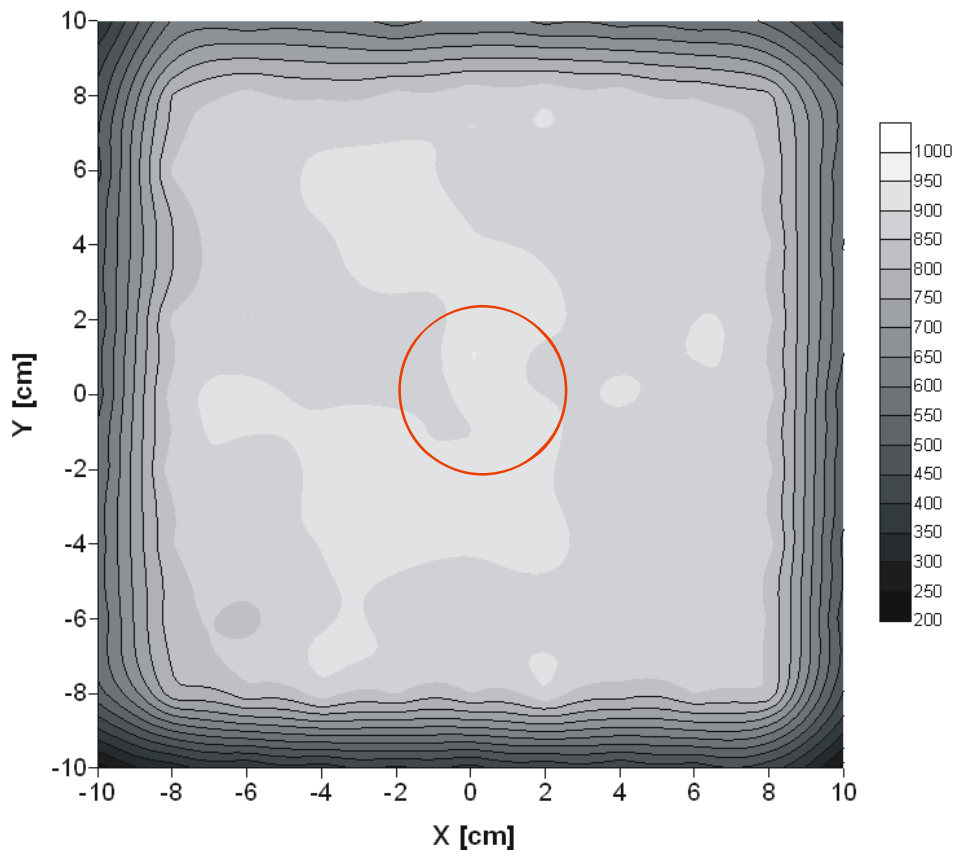
b. Theratron 780E

Polikrystaliczną strukturę diamentową wytworzoną w IFJ PAN naświetlano przy zastosowaniu źródła Co-60 zamontowanego w aparacie terapeutycznym Theratron 780E. Obecna (1.06.08) aktywność źródła izotopowego Co-60 wynosi 200 TBq. Standardowo naświetlano strukturę diamentową w odległości 80 cm +/-0.5 mm (odległość źródło – powierzchnia stołu) w polu 20 x 20 cm. Podawane wartości dawki są wartością dawki w wodzie.

Poniżej (rys.2) przedstawiono rozkład dawki promieniowania zmierzony detektorami Tl w fantomie wykonanym z PMMA dla pola 20 x 20 cm naświetlonym dawką 1 Gy [3] oraz rozkład izodoz (rys. 3). Kolejne stopnie szarości (rys. 3) lub kolorów (rys. 2) określają obszary o jednakowej wartości mocy dawki. Izodozy wykreślono co 50 mGy. Pomiarów dokonano przy zastosowaniu detektorów TLD naświetlonych dawką 1 Gy.



Rys. 2. Rozkład dawki pochłoniętej w fantomie PMMA dla pola 20 x 20 cm



Rys. 3. Rozkład izodoz w fantomie PMMA dla pola 20 x 20 cm [3].
Zaznaczony okrąg jest typową pozycją próbki diamentowej w trakcie naświetlania.

Z rozkładu izodoz na rysunku 3 oraz ułożenia próbki wynika, że maksymalna niejednorodność dawki pochłoniętej dla próbki diamentowej wynikająca z niejednorodności pola promieniowania w wynosi 5 %.

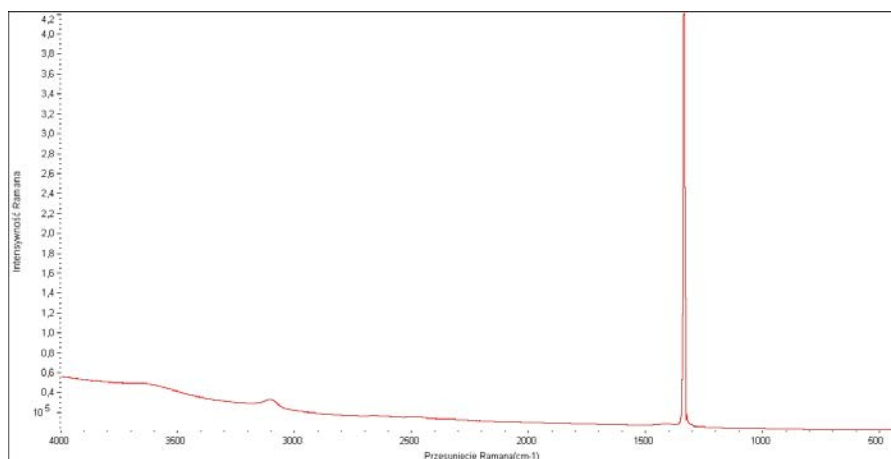
3. Struktura diamentowa

W IFJ PAN otrzymano metodą CVD [8, 9] warstwę diamentu polikrystalicznego na podkładzie Si w reaktorze SEKI Technotron AX5250-S. Substrat przygotowano w kąpeli ultradźwiękowej w zawieszynie proszku diamentowego o średniej średnicy 40 μm w alkoholu (1:20 objętościowo). Parametry wzrostu były następujące:

- a. Temperatura podkładu 850°C (średnia w okresie wzrostu),
- b. Skład gazów: 478 sccm H_2 , 20 sccm CH_4 , 2 sccm O_2 (sccm – standard cubic centimeter per minute),
- c. Czas depozycji 80 godzin,
- d. Moc dostarczana 5 kW.

Przyrost masy substratu po depozycji wynosi 0.8431 g co daje średnią grubość otrzymanej warstwy 118.9 μm . Próbkę oznaczono symbolem CVD150408_C.

Widmo ramanowskie przy wzbudzeniu długością fali 532 nm otrzymanej warstwy przedstawiono na rysunku 2. Pomiar wykonano Dyspersyjnym, konfokalnym spektrometrem mikroramanowskim Nicolet Almega XR.



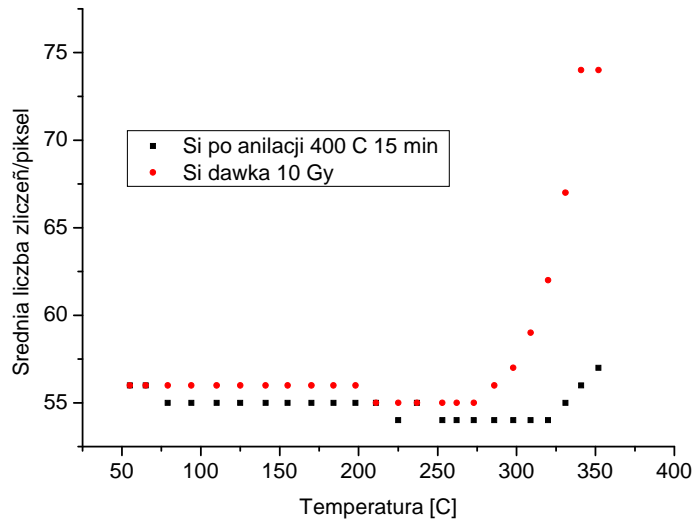
Rys. 2. Widmo ramanowskie ze środka otrzymanej warstwy. Pochodzenie pików w okolicy 3000 cm^{-1} nie jest znane.

4. Właściwości termoluminescencyjnych otrzymanej warstwy:

a. pomiary wstępne

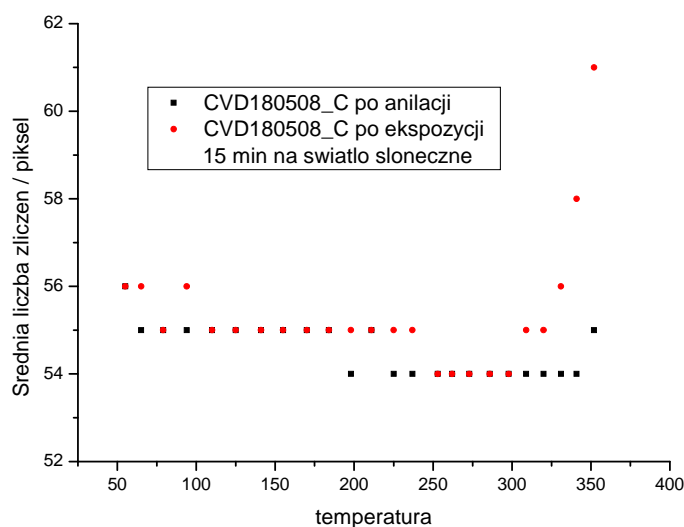
W celu zbadania własności termoluminescencyjnych otrzymanej warstwy diamentu polikrystalicznego wykonano 2 serie naświetlań.

Przed przystąpieniem do badania warstwy diamentowej sprawdzono czy substrat krzemowy o orientacji (100) i oporności właściwej 100 Ωcm domieszkowany borem nie wnosi udziału własnego do sygnału termoluminescencyjnego. W tym celu odczytano w czytniku planarnym nie naświetlony anilowany (350°C, 30 min.) substrat krzemowy a następnie naświetlono substrat krzemowy dawką 10 Gy i odczytano sygnał termoluminescencyjny w czytniku planarnym.



Rys. 2. Zależność sygnału TL od temperatury dla podkładu Si o grubości 2 mm. Średnią liczbę zliczeń na piksel obliczono wybierając obszar 30 x 30 pikseli (16.44 x 19.53 mm) w środku obrazu. Niewielki wzrost sygnału dla Si powyżej temperatury 320°C spowodowany jest wpływem temperatury na kamerę czytnika. Wzrost sygnału TL dla próbki naświetlonej od temperatury 370°C sugeruje istnienie piku wysokotemperaturowego dla struktury Si.

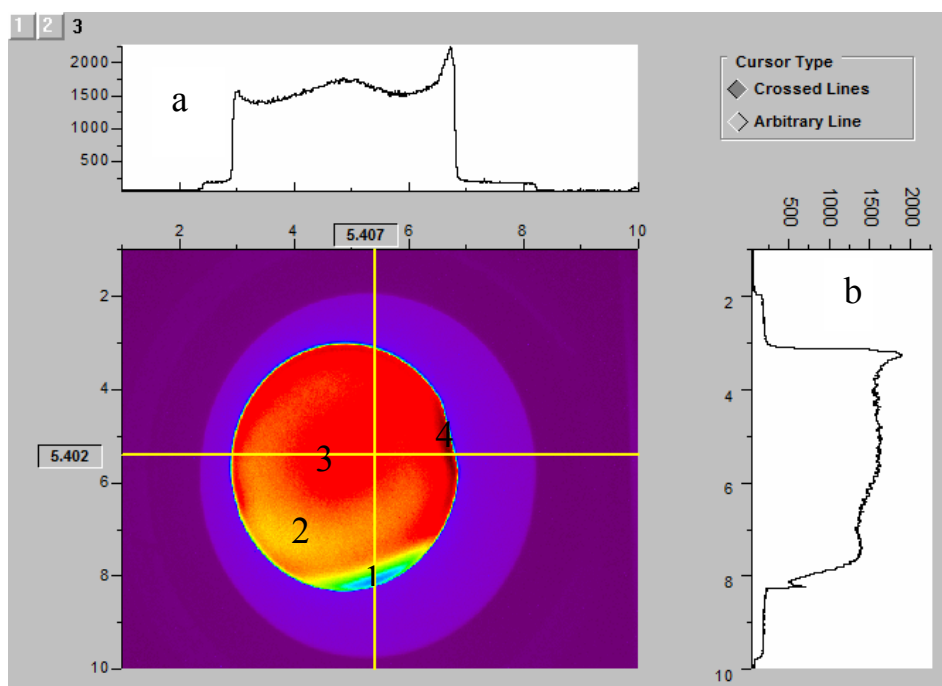
Następnie zbadano sygnał własny próbki diamentowej o symbolu CVD150408_C. Próbkę anilowano w temperaturze 350°C przez okres 30 min. Do odczytu sygnału termoluminescencyjnego w czytniku planarnym zastosowano odczyt klatkowy co 5 sekund. Dla celów analizy z centrum obrazu próbki wybrano obszar o wymiarach 30 x 30 pikseli. Na rysunku 3 pojedynczy punkt przedstawia średnią liczbę zliczeń dla pojedynczego piksela wybranego obszaru.



Rys. 3. Zależność sygnału TL od temperatury dla próbki CVD150408_C. Wzrost sygnału TL dla temperatur wyższych od 310°C spowodowane jest wpływem światła słonecznego.

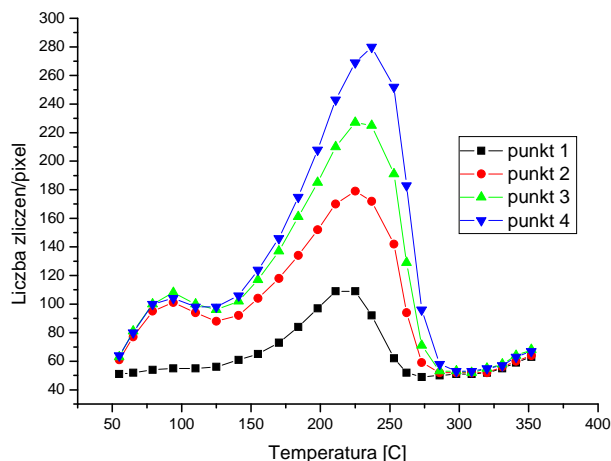
b. naświetlania i pomiary sygnału TL próbki CVD150408_C.

Wykonano 2 serie naświetlań. Podczas pierwszej serii mierzono w czytniku planarnym całkowity sygnał termoluminescencyjny z powierzchni próbki, natomiast w trakcie drugiej serii mierzono sygnał z kolejnych klatek. W pierwszej serii pomiarów ustawiono czas odczytu 180 s i mierzono całkowitą liczbę zliczeń w tym okresie, a w drugiej serii mierzono liczbę zliczeń co 5 sekund. (zerując za każdym razem licznik).



Rys. 4. Sygnał termoluminescencyjny z powłoki polikrystalicznego diamentu o średniej grubości 118.9 μm . Wykresy a i b przedstawiają odpowiednio liczbę zliczeń z poszczególnych pikseli wzdłuż prostej poziomej i pionowej. Przedstawiono sumaryczny sygnał z całego okresu wygrzewania 180 s.

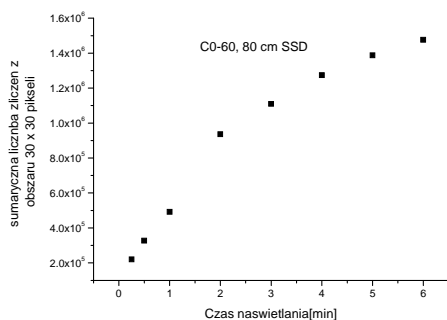
Uzyskana mapa pokazuje, że otrzymana warstwa nie jest jednorodna. Fakt ten może być spowodowany różną grubością uzyskanej warstwy lub różną średnicą ziaren. Niestety nie wykonano pomiarów wielkości ziaren próbki. Niejednorodność warstwy może spowodowana być asymetrią plazmy wewnątrz reaktora. W celu porównania jakości materiału dokonano analizy próbki w zaznaczonych punktach 1, 2, 3, 4 na rysunku 4, różniących się znacząco sumarycznym natężeniem sygnału. Do analizy wybrano obszary o jednakowej wielkości 3 x 3 piksele (1.64 x 1.95 mm).



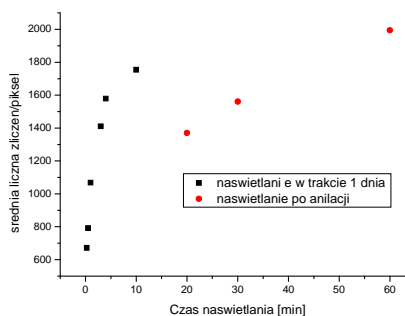
Rys. 5. Sygnał termoluminescencyjny w funkcji temperatury. Każdy punkt przedstawia średnią liczbę zliczeń z obszaru 3 x 3 (1.64 x 1.95 mm) pikseli z okresu czasu 5 sekund. Wybrane punkty zaznaczone są na rysunku 4.

Na krzywej termoluminescencyjnej z rysunku 5 wyróżniamy 2 wyraźne piki dla temperatury około 96°C i 220°C. Pik wysokotemperaturowy kojarzony jest w literaturze z występowaniem wtrąceń azotu w strukturze diamentowej. Wzrost sygnału dla temperatury ponad 300°C spowodowany jest sygnałem TL pochodzącym z substratu Si, wpływem temperatury na czytnik oraz faktem, że struktura diamentowa czuła jest na światło widzialne. (rys. 2 i 3).

Badano również zależność sygnału TL w funkcji naświetlonej dawki. Próbkę naświetlono kolejno przez 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 i 10 min. (0.25, 0.49, 0.98, 1.96, 2.95, 3.93, 4.91, 5.89, 9.82 Gy – jako dawka w wodzie). Do nanoszenia punktów na wykresie wybrano środkowy obszar warstwy diamentowej o wymiarach 30 x 30 pikseli (16.4 x 19.5 mm). Pomiedzy poszczególnymi naświetlaniami nie wykonywano anilacji. Po zakończeniu tej serii naświetlań dokonano anilacji próbki w temperaturze 400°C przez okres 15 min. i naświetlono próbkę przez okres 20, 30 i 60 min.



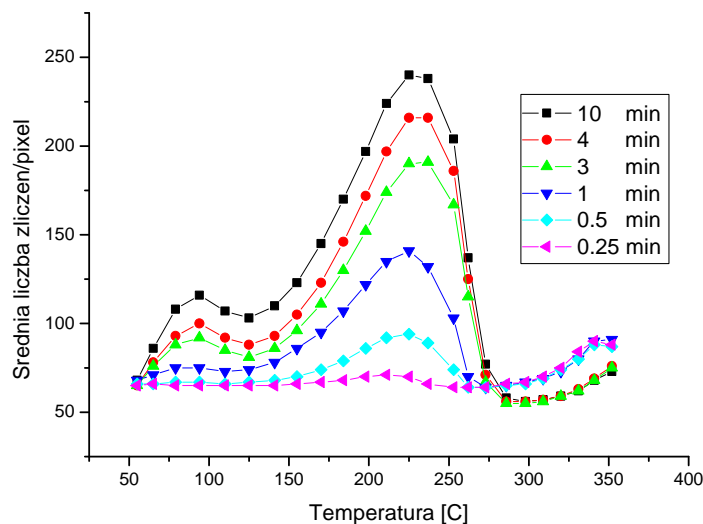
Rys. 6a



Rys. 6b

Rys. 6 a i b. Zależność sumarycznego sygnału TL od czasu naświetlania (a) oraz sumy liczby zliczeń z piksu głównego (pomiedzy 7 a 16 rekordem – rys. 6 b).

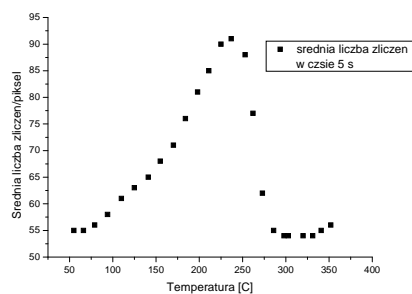
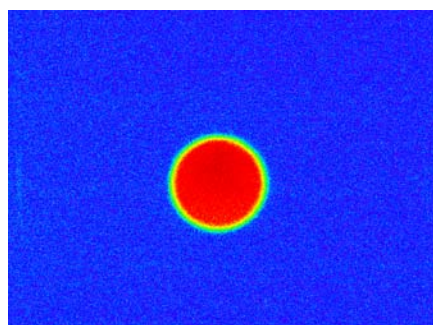
Zaobserwowano 3 przedziały zależności: pomiędzy 0.25 a 2 min. naświetlania – liniowa zależność sygnału TL od dawki, przedział przejściowy pomiędzy 2 a 20 min. oraz przedział od 30 do 60 min., gdzie występuje zależność liniowa.



Rys. 7. Zależność sygnału TL od temperatury dla różnych czasów naświetlania. Średnia liczba zliczeń na piksel oznacza średnią z obszaru 30 x 30 pikseli wybranego ze środka próbki z okresu 5 s.

4. Zastosowania:

Próbkę CVD180508_C zastosowano do pomiaru rozkładu natężenia wiązki protonów cyklotronu AIC-144. Strukturę z 5 mm płytką z pleksi zamocowano do kolimatora o średnicy 25 mm. Próbkę naświetlano przez 10 min.



Rys. 8. Przekrój wiązki protonów o energii 58 MeV (a). Przedstawiono kształt krzywej TL (b). Średnia wartość prądu wiązki mierzonej przelotową komorą jonizacyjną wynosiła 24.7 nA z odchyleniem standardowym 5.89×10^{-9} (23.8 %).

Niestety do naświetlania próbki CVD180508 wiązką protonów zastosowano nieodpowiedni układ. Próbkę powinna być naświetlana w obszarze poszerzonego piku Bragg'a. W obszarze tym mamy do czynienia z maksymalnym transferem energii protonów do objętości naświetlanego ośrodka. W zastosowanym układzie proton o energii 60 MeV deponuje jedynie ~470 keV (~0.8 %) swej energii (SRIM 2008) w warstwie diamentu polikrystalicznego o grubości 119 μm . Stąd otrzymana niewielka (92) liczba zliczeń w piku sygnału TL.

5. Wnioski

Otrzymana warstwa polikrystalicznego diamentu jest niejednorodna pod względem właściwości termoluminescencyjnych. Rozkład niejednorodności może być wykorzystany do badania jednorodności rozkładu plazmy wewnątrz reaktora (po wykonaniu kolejnych próbek). Wpływ światła widzialnego na sygnał TL powoduje znaczne ograniczenia w pracy z diamentowym detektorem termoluminescencyjnym. Otrzymane zakresy liniowości wymagają weryfikacji poprzez badanie kolejnych struktur diamentowych. Dalszych badań wymaga sprawdzenie zakresu liniowości sygnału TL w funkcji deponowanej dawki w strukturze diamentu polikrystalicznego w zakresie dużych dawek promieniowania.

Literatura :

- [1] C. Furetta, G. Kitis, A. Brambilla, C. Jany, P. Bergonzo and F. Foulon, *Radiat. Prot. Dosim.* 84, 201 (1999)
- [2] J. Krasa et. al., *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 1510–1516
- [3] Magdalena Szafraniec, *Praca dyplomowa*
- [4] B. Marczevska et. al., *Phys. Stat. Sol. (a)* 195 no. 1, 3-10
- [5] B. Marczevska, C. Furetta, P. Bilski, and P. Olko, *Phys. Stat. Sol. (a)* 185, No. 1, 183–189 (2001)
- [6] K. Mahesh, P.S. Weng, C. Fureta, “*Thermoluminescence in Solids and its Applications*”, Nuclear Technology Publishing 1989
- [7] B. Marczevska, P. Bilski (a), M. Nesladek, P. Olko (a), M. Rębisz, and M. P. R. Waligórski, *Phys. Stat. Sol. (a)* 193, No. 3, 470–475 (2002)
- [8] Paul W. May, Diamond thin films: a 21st-century material, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2000)
- [9] Hugh O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes* Noyes Publications
- [10] E. Mandowska, Akademia Jana Długosza, Częstochowa – informacja własna