

E. MANDOWSKA, J. ŚWIĄTEK

Instytut Fizyki WSP w Częstochowie, ul. Armii Krajowej 13/15

Termoluminescencja i jej pomiar

I. Tło historyczne obserwacji zjawiska luminescencji

Zjawisko luminescencji było obserwowane już od dawna. Średniowieczni alchemicy obserwowali świecenie pewnych minerałów w ciemności. Robert Boyle w 1663 r. w swoim łóżku zauważył w ciemności świecenie podgrzewanego diamentu. W 1889 r. Alexander Herschel obserwował luminescencję z wewnętrznych części meteorytów. W 1895 r. Wideman i Schmidt po raz pierwszy dokonali analizy promieniowania termoluminescencyjnego (TL), które wzbudzali wiązką elektronów o energii 30 keV, między innymi w $\text{CaF}_2\text{:Mn}$. Materiał ten obecnie używany jest w dozymetrii termoluminescencyjnej. Zauważyli oni, dla wielu przez siebie badanych substancji, że promieniowanie TL występowało nawet po sześciu tygodniach przechowywania próbek w temperaturze pokojowej. Stwierdzili, że domieszki w badanych materiałach, odgrywają bardzo dużą rolę w obserwowanym widmie TL. Maria Curie w 1904 r. zaobserwowała odpowiedź TL pewnych kryształów poddawanych promieniowaniu radioaktywnemu. Randall i Wilkins (1945 r.) przedstawili pionierską pracę, która wniosła dużo informacji w dziedzinę teorii i eksperymentu. Daniels w swojej pracy z 1996 r. stwierdził, że bardzo trudno uzyskiwać materiały identycznie domieszkowane. Spośród 3 000 naturalnych minerałów aż w 3/4 występuje to zjawisko (Becker, 1973). Zjawisko TL zaobserwowano również w nieorganicznych kryształach, szklach i związkach organicznych. Po uprzedniej ekscytacji, TL obserwowano między innymi w *ziarnach pomidorów* (Chadwick i Oosterheert, 1967), w *liściach* (Inoue, 1976), w *szpinaku*, w *biomolekułach* (np. w kwasach nukleinowych uzyskano tą drogą informacje o przejściach elektronowych) (Tatake, 1975).

II. Ogólne informacje dotyczące luminescencji

Luminescencję dzieli się na fluorescencję i fosforescencję.

Fluorescencja: zjawisko przy którym emisja następuje podczas jednego lub kilku przejść spontanicznych z poziomu wzbudzonego na poziom podstawowy. Czas życia

w stanie wzbudzonym: 10^{-8} do 10^{-5} s. W widmie emisyjnym obserwuje się: podczerwień, światło widzialne, nadfiolet, promieniowanie rentgenowskie i gamma.

Fosforescencja: zjawisko przy którym układ przechodzi przez stan metatrwały z którego powraca do stanu wzbudzonego pobierając energię z otoczenia. Czas życia w stanie metatrwałym: od 10^{-5} s do lat. Prawdopodobieństwo wyjścia elektronu ze stanu metatrwałego wyraża się wzorem:

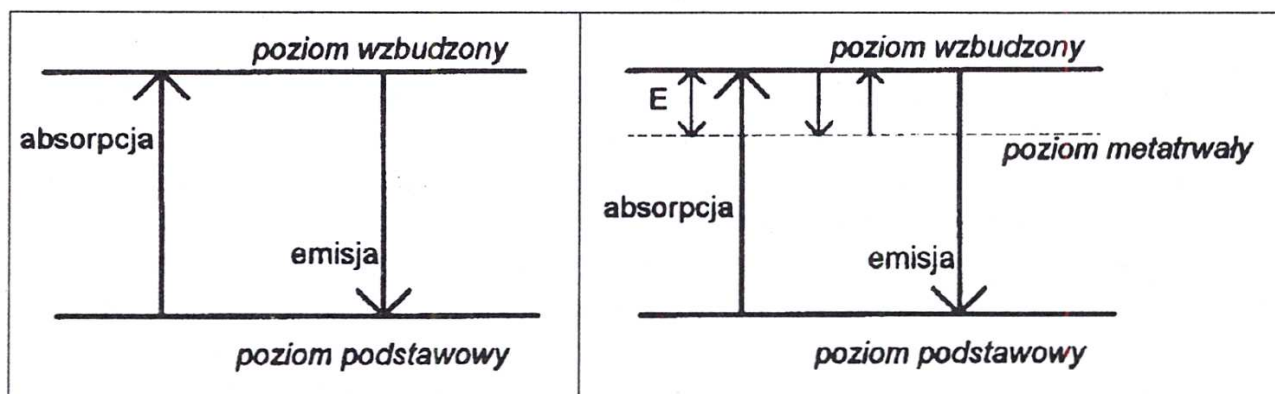
$$p = \frac{1}{\tau} = \text{const} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \quad (1)$$

gdzie: E — głębokość pułapki,

τ — średni czas życia w stanie metatrwałym,

T — temperatura.

Schemat poziomów energetycznych dla zjawisk fluorescencji i fosforescencji przedstawiają odpowiednio rys. 1 i 2.



Rys. 1. Struktura poziomów energetycznych i przejść nośników ładunku w zjawisku fluorescencji

Rys. 2. Struktura poziomów energetycznych i przejść nośników ładunku w zjawisku fosforescencji

III. Układ pomiarowy do termoluminescencji

Układ do pomiaru TL przedstawia rys. 3. Poniżej omówione będą najważniejsze elementy składowe tego układu.

1. Kriostat

Badaną próbkę umieszczamy w kriostacie. Ważne jest aby kriostat posiadał co najmniej dwa okna. Przez jedno z nich próbka zostaje naświetlona, za pomocą drugiego okienka zbieramy widmo emisyjne. Pomiary mogą być prowadzone w temperaturach wyższych od temperatury pokojowej do 600 K. W komorze pomiarowej wytwarza się próżnię rzędu 10 – 0,1 Pa lub wprowadza się gazy wlotowe np.: wysokiej czystości azot lub argon. Gdy wykonuje się pomiary w temperaturach niższych od temperatury pokojowej do kilku stopni K to w komorze pomiarowej wytwarza się wyższą próżnię rzędu 0,001 Pa, aby przeszkodzić zamrożeniu i zmatowieniu okna komory i próbki.

2. Układy podgrzewające

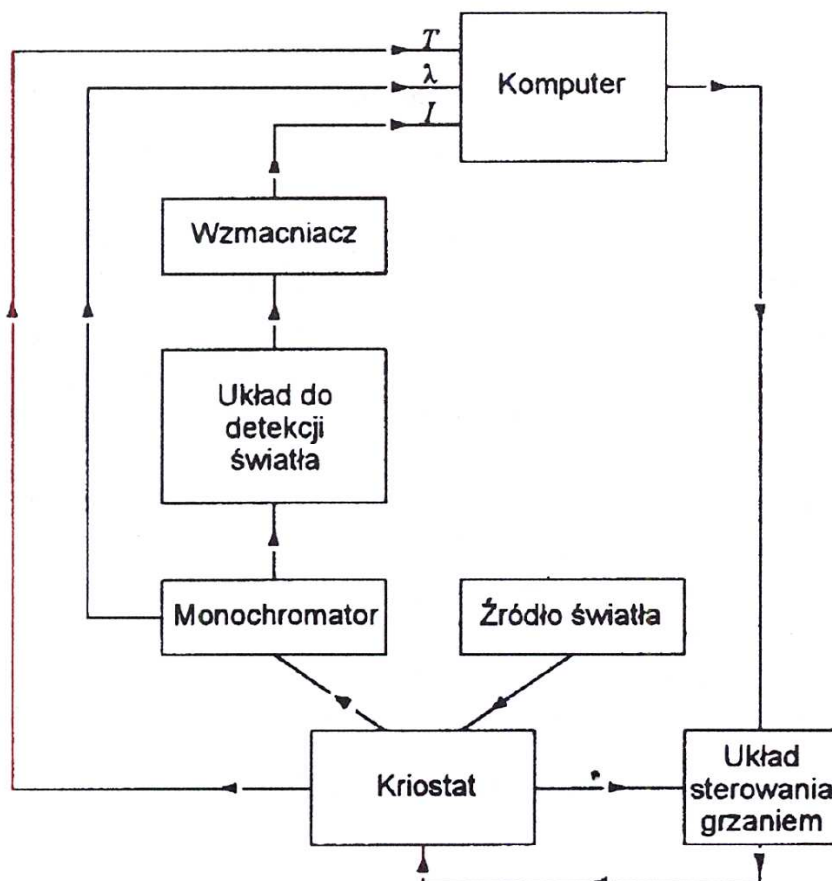
Podgrzewanie próbki można realizować na kilka sposobów: wykorzystując elementy oporowe, gorące gazy wlotowe lub tzw. grzanie optyczne. Rozwiązania z elementami oporowymi do podgrzewania próbki to: płyty lub podgrzewacze blokowe.

Płytą podgrzewającą może być np.: płyta niklowo-chromowa o wymiarach $0.025\text{ cm} \times 1 \div 2\text{ cm} \times 4 \div 5\text{ cm}$. Termoparę instaluje się pod płytą w miejscu zamocowania próbki. Uzyskuje się szybkość grzania do kilkudziesięciu stopni/s. Płyty mają małą bezwładność termiczną ponieważ mają małą masę. Wadą płyt jest wypaczanie się ich w wysokich temperaturach.

Podgrzewacze blokowe, zwykle miedziane, podgrzewane są spiralą oporową izolowaną od bloku. Są one używane w pomiarach niskotemperaturowych gdzie chłodzenie odbywa się ciekłym helem lub azotem. Urządzenia te mają dużą bezwładność termiczną. Nie można przy pomocy tych urządzeń uzyskiwać dużych szybkości grzania.

Grzanie optyczne stosuje się w dozymetrii termoluminescencyjnej (TLD) przy niewielkich dawkach promieniowania. Źródło światła używane w grzaniu optycznym pracuje w podczerwieni. Szybkość grzania wynosi kilkaset stopni/s. Gasiot w 1982 r. zaproponował grzanie optyczne przy użyciu lasera. W praktyce, uzyskana tą metodą szybkość grzania wynosi 10 000 stopni/s (Gasiot, 1982).

Grzanie gorącymi gazami stosuje się gdy inne metody grzania kontaktowego zawodzą. Tą metodą nie można uzyskiwać dużych szybkości grzania.



Rys. 3. Schemat blokowy układu do pomiarów TL.

3. Układy do kontroli temperatury próbki

Temperatura w czasie pomiaru zmienia się najczęściej: liniowo ($T = T_0 + \beta t$; gdzie β — szybkość grzania liniowego; T_0 — temperatura początkowa; t — czas) lub hiperbolicznie ($1/T = 1/T_0 - \beta' t$; gdzie β' — szybkość grzania hiperbolicznego).

Dużym problemem jest tak zwany gradient temperatury w próbce związany z tym, że często podgrzewa się próbkę z jednej strony. Wielkość gradientu temperatury w próbce zależy od: grubości próbki, przewodnictwa cieplnego próbki oraz szybkości grzania. Nie ma gwarantowanych metod do eliminacji tego zjawiska. Są jedynie sposoby zmniejszania gradientu temperatury w próbce. Stosuje się gaz w komorze w której znajduje się próbka. Dzięki temu ogrzewa się próbkę ze wszystkich stron. To rozwiązanie jest trudne do przeprowadzenia w niskich temperaturach, gdy za wszelką cenę chcemy uniknąć zamarznięcia próbki i okien. Stosuje się próbki odpowiednich rozmiarów (o grubości mniejszej niż 0.3 mm). Należy unikać dużych, nieregularnych próbek. Wykorzystuje się próbki sproszkowane. Używa się małych ilości proszku dzięki czemu grubość próbki ma rozmiar 1 – 2 ziaren. Jest to dobra metoda do analizy kinetycznej.

Konieczne jest zapewnienie dobrego kontaktu termicznego pomiędzy podgrzewaczem a naczyniem w którym znajduje się proszek lub bezpośrednio próbką. Robi się to w ten sposób, że pojemnik z proszkiem „przykleja się” do warstwy silikonowym sprayem, silikonowym smarem lub przewodzącą srebrną farbą (silikon nie daje fałszywej emisji). Należy odpowiednio dobrać szybkość grzania w zależności od potrzeb badawczych. Im mniejsza szybkość grzania tym gradient temperatury w próbce mniejszy i również mniejsze natężenie emisji.

4. Układy do detekcji światła emitowanego podczas TL

Do detekcji promieniowania TL używa się najczęściej fotopowielaczy i układów zliczających fotony.

Zasadniczą częścią **fotopowielacza** jest fotokatoda. Fotopowielacze używane w TL mają najczęściej od 11 do 13 katod wtórnych. Zjawiskiem ujemnym obserwowanym w przypadku fotokatod są tzw. ciemne prądy. Zjawisko to można zmniejszyć przez stosowanie chłodzenia fotopowielaczy. Wraz z wiekiem oraz czasem używania maleje również czułość fotopowielaczy. Należy regularnie dobierać czułość z wzorcowym źródłem światła.

Układy zliczające fotony stosuje się przede wszystkim przy określaniu wieku próbek w archeologii, gdzie mierzone są małe natężenia światła. Metoda ta daje dużą czułość. Każdy foton z katody produkuje impuls elektronowy na anodzie. Rejestrowane impulsy mają różną amplitudę i niekoniecznie stałą w czasie linię zerową. Sygnał jest dostarczany do wzmacniacza impulsowego a następnie do dyskryminatora. Na wyjściu możemy otrzymywać dane za pomocą przetwarzacza analogowo-cyfrowego.

5. Sposoby likwidacji promieniowania ciała doskonale czarnego w widmie emisyjnym TL

Dużym problemem w pomiarach TL jest promieniowanie ciała doskonale czarnego, które w znaczący sposób może sfałszować widmo emisyjne. Aby tego uniknąć

najprostszym sposobem jest zastosowanie filtrów, absorbujących światło w podczerwieni, na okna wyjściowe. Tą metodę można stosować jedynie wtedy, gdy w widmie emisyjnym nie spodziewamy się promieniowania w podczerwieni. Inną metodą likwidacji promieniowania ciała doskonale czarnego w widmie emisyjnym TL jest wykonanie podwójnego pomiaru TL dla danej próbki (raz napromieniowanej i ogrzewanej, drugi raz bez napromieniowania). W tej metodzie nie jesteśmy nigdy pewni czy promieniowanie ciała doskonale czarnego podczas pierwszego i drugiego pomiaru jest identyczne.

Manche(1978) zaproponował układ do automatycznego odejmowania promieniowania ciała doskonale czarnego w widmie emisyjnym. Używał on do tego fotopowielacza, dwóch identycznych próbek (jedna z nich jest ogrzewana i napromieniowywana, druga jedynie ogrzewana). Światło z każdej z próbek jest modulowane przez przerywacze (o dwóch różnych częstotliwościach f_1, f_2). Zmodulowane światło jest przekazywane za pośrednictwem techniki światłowodowej do jednego fotopowielacza. Impuls po wyjściu z fotopowielacza jest rozszczepiany między dwa zabezpieczone wzmacniacze (ustawione do pracy w częstotliwościach odpowiednio f_1, f_2). Jeden wzmacniacz przetwarza jedną częstotliwość a drugi drugą. Wyjścia ze wzmacniaczy są demodulowane, stałoprądowe sygnały są dostarczane do wzmacniacza różniczkowego gdzie są odejmowane. Sygnał różniczkowy jest następnie zapisywany przez urządzenie rejestrujące. Uzyskujemy pomiar TL bez promieniowania ciała doskonale czarnego.

6. Sposoby zbierania widm emisyjnych

Natężenie światła emitowanego podczas obserwacji TL może się zmieniać o wiele rzędów wielkości podczas podgrzewania próbki. Rejestracja widma emisyjnego w takiej sytuacji może być trudna. Aby temu problemowi zaradzić stosuje się kilka sposobów postępowania. Można zastosować układ dwóch fotopowielaczy. Jeden do pomiaru widma emisyjnego ze spektrometru a drugi do obserwacji próbki i mierzenia poziomu fluktuacji światła. Innym sposobem postępowania jest zastosowanie układów do szybkiego skanowania widma i zapisu. Użycie np.: szybkich spektrometrów przyrządowych. Czułość takiej aparatury jest mała ponieważ natężenie światła monitorowanego jest bardzo niskie. Harris i Jackson (1970) użyli takiego spektrometru do pomiarów termoluminescencyjnych w dozymetrii (TLD). W czasie 0.5 s skanowano długość fali z zakresu od 200 nm do 850 nm. Układami dającymi możliwość również szybkiego skanowania i zapisu widma emisyjnego są szybkie spektrometry używające filtrów interferencyjnych o wąskich szerokościach pasma. Bailiff, Morris i Aitken (1977) użyli spektrometru z 16 filtrami, które obracając się, skanowały w czasie 125 ms widmo w zakresie od 340 nm do 640 nm. Innym typem szybkich spektroskopów są spektrometry w których wykorzystano siatki dyfrakcyjne. Mattern, Lengweiler i Levy (1971) opisali doświadczalną wersję takich spektroskopów. Przeszukiwały one widmo powyżej 500 nm w czasie 0.4 s. Podobne urządzenie opisali: Townsend (1983), Jensen i Prescott (1982). Metoda ta pozwala uzyskiwać wykresy trójwymiarowe zależności $I(T, \lambda)$.

Najowszą metodą zbierania widma emisyjnego jest zastosowanie układów do jednoczesnej rejestracji całego widma emisyjnego. Służą do tego szeregi krzemowych

fotodiod używanych jako detektory. Przy ich pomocy można uzyskiwać 1 odczyt dla 5 – 10 fotonów w zakresie od 200 nm do 800 nm. Są to obecnie najbardziej czułe spektrometry multipleksowe, w których widma są zapisywane w sposób ciągły podczas odczytu TL.

Literatura

- [1] Bailiff, I.K., Morris, D.Å., & Aitken, M.J. (1977). *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **10**, 1156.
- [2] Becker, K. (1973). *Solid state dosimetry*. CRC Press, Cleveland.
- [3] Chadwick, K.H. & Oosterheert, W.R. (1967). *Proc. Symp. on Microdosimetry*, Euratom, EUR3747, 633.
- [4] Chen, R. & Kirsh, Y. (1981). *Analysis of Thermal Stimulated Processes*. Pergamon Press, Oxford.
- [5] Curie, D. (1965). *Luminescencja fosforów krystalicznych*. PWN, Warszawa.
- [6] Gasiot, J., Braunlich, P. & Fillard, J.P. (1982). *J. Appl. Phys.*, **53**, 5200.
- [7] Harris, A.M. & Jackson, J.H. (1970). *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **3**, 374.
- [8] Inoue, Y., Ichikawa, T. & Kazuo, S. (1976). *Photochem. and Photobiol.*, **23**, 125.
- [9] Jensen, H.E. & Prescott, J.R. (1982). *PACT*, **6**, 542.
- [10] Manche, E.P. (1978). *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 715.
- [11] Mattern, P.L., Lengeweiler, K. & Levy, P.W. (1971). *Mod. Geol.*, **2**, 293.
- [12] McKeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [13] Tatake, V.G. (1975). *Proc. Natn. Symp. on Thermoluminescence (Madras)*, 262.
- [14] Townsend, P.D., Ahmed, K., Chandler, P.J., McKeever, S.W.S. & Whitlow, H.J. (1983). *Radiat. Eff.*, **72**, 245.

E. MANDOWSKA, J. ŚWIĄTEK

Thermoluminescence — the Phenomenon and Measurement

Summary

This article presents details about thermoluminescence (TL) phenomena and some information concerning TL recording equipment. Methods are described to eliminate difficulties with the measurement of TL spectrum such as subtraction of background signal in the emission spectra.