

**AKADEMIA IM. JANA DŁUGOSZA W
CZĘSTOCHOWIE**



Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Dziedzina nauk fizycznych
Dyscyplina fizyka

Magdalena Biernacka

**Właściwości i model teoretyczny optycznie stymulowanej
luminescencji chlorku sodu dla dozymetrii promieniowania
jonizującego**

Rozprawa doktorska

Promotor: *dr hab. Arkadiusz Mandowski, prof. AJD*

Częstochowa, 2017

Dziękuję promotorowi dr hab. prof. AJD Arkadiuszowi Mandowskiemu za opiekę naukową, poświęcony czas oraz rady i wskazówki udzielone mi przy wykonywaniu niniejszej pracy.

Serdecznie dziękuję koleżankom i kolegom z Zakładu Luminescencji i Biofotoniki, a w szczególności dr Ewie Mandowskiej oraz mgr inż. Renacie Majgier za pomoc w przeprowadzeniu badań.

Podziękowania pragnę złożyć również moim najbliższym za wsparcie, którego nieustannie od nich doświadczam.

Streszczenie

Chlorek sodu wykazuje właściwość emisji światła luminescencji na skutek wcześniejszej ekspozycji na promieniowanie jonizujące. Sposób wywołania tej emisji może być różny np. poprzez ogrzewanie materiału (zjawisko termoluminescencji – TL), czy też jego oświetlenie (zjawisko optycznie stymulowanej luminescencji – OSL). Z powodu występowania zależności między pochłoniętą dawką promieniowania przez kryształ NaCl, a ilością emitowanego przez niego światła luminescencji, materiał ten jest brany pod uwagę w kontekście zastosowań dozymetrycznych oraz do celów datowania optycznego. Silny sygnał luminescencji indukowanej radiacyjnie czyni chlorek sodu interesującym obiektem w obszarze badań podstawowych. Z drugiej jednak strony, jest to materiał higroskopijny, który ponadto wykazuje pewną niestabilność w utrzymywaniu informacji o pochłoniętej dawce promieniowania, co komplikuje jego wykorzystanie w praktyce. Stanowi to jednak dodatkowy argument do podjęcia próby wyjaśnienia procesów fizycznych dotyczących zjawisk luminescencyjnych zachodzących w tym kryształach.

Praca dotyczy głównie badań długożyciowej luminescencji chlorku sodu indukowanej promieniowaniem beta przy wykorzystaniu metod optycznie stymulowanej luminescencji oraz termoluminescencji. Po raz pierwszy zostało zaobserwowane zjawisko samo-odnawiania się sygnału OSL w chlorku sodu, tak zwany *efekt regeneracji*. Regeneracja sygnału OSL pojawia się pomiędzy kolejnymi stymulacjami optycznymi, wykonywanymi jedna po drugiej, w określonym odstępie czasu, przy czym ekspozycja materiału na promieniowanie odbywa się tylko raz, przed pierwszą stymulacją optyczną. Do badań zjawiska regeneracji i innych zjawisk zachodzących w długiej skali czasowej zaproponowano nową metodę pomiarową OSL *zmiennego opóźnienia* (VD-OSL). Zaproponowano też nową metodę badania luminescencji długożyciowej poprzez stosowanie optycznej stymulacji impulsowej tzw. *metoda próbkowania* (OSL-Probe) wraz z przykładowymi wynikami eksperymentalnymi.

Podjęto też próbę teoretycznego wyjaśnienia zjawiska optycznie stymulowanej luminescencji zachodzącej w chlorku sodu z uwzględnieniem występowania w tym materiale efektów regeneracji oraz utraty sygnału OSL. W tym celu zaproponowano model fenomenologiczny, który zakłada istnienie w materiale przejść zarówno zlokalizowanych, jak również zdelokalizowanych poprzez pasma transportowe.

Abstract

Sodium chloride exhibits the property of luminescence emission as a result of prior exposure to ionizing radiation. The way to release this emission can be different, for example by heating the material (the phenomenon of thermoluminescence - TL) or by optical stimulation (the phenomenon of optically stimulated luminescence - OSL). Due to the dependence between the absorbed dose of radiation and the amount of emitted luminescence, NaCl crystals are considered for dosimetric applications and for optical dating purposes. Strong radiation-induced luminescence makes sodium chloride an interesting object for basic research. On the other hand, it is a hygroscopic material that exhibits some instability in storage of the information about the absorbed dose of radiation. This complicates its use in practice. This, however, is an additional argument for attempting to explain the physical processes of luminescent phenomena taking place in this crystal.

This work relates mainly to studies of long-lived luminescence of beta-irradiated sodium chloride by using methods of optically stimulated luminescence and thermoluminescence. For the first time, the self-renewal the OSL signal (so called *regeneration effect*) has been observed in sodium chloride. The regeneration of the OSL signal occurs between successive optical stimulations, performed one after the other with a specified time interval. The radiation exposure is applied only once before the first optical stimulation. For the study of the regeneration phenomenon and other phenomena taking place in the long time scale, a new method – the variable delay time OSL (VD-OSL) was proposed. A new method of long-lived luminescence investigations using short pulse sampling OSL technique (the name OSL-Probe) was proposed.

An attempt was made to theoretically explain the phenomenon of optically stimulated luminescence occurring in sodium chloride, taking into account the occurrence of effects of the regeneration and the loss of OSL signal in this material. For this purpose, a phenomenological model which assumes the existence of the localized and delocalized transitions through transport bands was proposed.

Spis treści

1. Wprowadzenie	7
1.1. Cel pracy	8
1.2. Struktura pracy	8
2. Przegląd podstawowych modeli kinetycznych termoluminescencji (TL) i optycznie stymulowanej luminescencji (OSL)	10
2.1. Podstawy teoretyczne zjawiska OSL i TL	10
2.2. Prosty model pułpkowy (STM)	12
2.3. Opis formalny „rzędu kinetyki”	14
2.4. Ogólny model przejść zdelokalizowanych	15
2.5. Model przejść zlokalizowanych (LT)	16
2.6. Model przejść częściowo zlokalizowanych (SLT)	17
2.7. Inne modele	20
3. Przegląd stosowanych metod pomiarowych	22
3.1. Optycznie stymulowana luminescencja	22
3.2. Termoluminescencja	23
3.3. Spektralnie rozdzielcza termoluminescencja	25
4. Charakterystyka i własności luminescencyjne chlorku sodu	27
4.1. Struktura krystaliczna i defektowa	27
4.2. Centra barwne	29
4.3. Przegląd wybranych własności luminescencyjnych	30
5. Przygotowanie eksperymentów oraz materiałów do badań	35
5.1. Preparatyka próbek	35
5.2. Stanowisko do pomiarów OSL (czytnik Helios-1)	36
5.3. Stanowisko do pomiarów TL/OSL Risø	36
5.4. Stanowisko do pomiarów spektralnie rozdzielczej termoluminescencji	37
5.5. Charakterystyka źródeł do irradiacji	39
5.6. Stanowiska do wygrzewania oraz wybielania optycznego	39
6. Badanie właściwości OSL chlorku sodu	40
6.1. Charakterystyki zanikowe CW-OSL	40
6.2. Charakterystyki dawkowe	46
6.3. Wpływ warunków przechowywania i wygrzewania na sygnał OSL	50
6.4. Wpływ wielkości ziarna krystalicznego na sygnał OSL	53
6.5. Wpływ wilgotności na sygnał OSL	54
6.6. Wpływ wybielania optycznego na sygnał OSL (badania zmian czułości)	59

7. Charakterystyki długożyciowe OSL dla chlorku sodu.....	62
7.1. Wpływ czasu przechowywania na zanik sygnału OSL.....	62
7.2. Odkrycie zjawiska regeneracji sygnału OSL.....	63
7.3. Metoda zmiennego opóźnienia OSL (VD-OSL).....	67
7.4. Charakterystyki VD-OSL dla różnych parametrów pomiarowych.....	68
7.5. Zależność wzmocnienia sygnału OSL od pochłoniętej dawki promieniowania.....	80
7.6. Metoda próbkowania OSL (OSL-Probe).....	83
7.7. Charakterystyki OSL-probe.....	83
8. Inne badania eksperymentalne	87
8.1. Charakterystyki spektralne TL.....	87
8.2. Charakterystyka dawkowa dla termoluminescencji.....	89
8.3. Porównanie wybranych właściwości luminescencyjnych chlorku sodu do niektórych halitów kłodawskich.....	90
9. Model kinetyki optycznie stymulowanej luminescencji w NaCl	97
9.1. Wstęp do modelu – koncepcja i założenia.....	97
9.2. Model fenomenologiczny uwzględniający regenerację i utratę sygnału OSL.....	100
9.3. Rozwiązanie równań kinetycznych.....	102
9.4. Interpretacja modelu	105
10. Podsumowanie.....	107
Spis literatury.....	109

1. Wprowadzenie

Chlorek sodu (NaCl) będący głównym składnikiem soli kamiennej (halitu) jest powszechnie występującym w przyrodzie minerałem. Ponadto, w postaci przyprawy (choć ta forma soli stanowi zaledwie 5% całkowitego jej wydobycia) oraz składnika środków chemicznych codziennego użytku jest praktycznie nierozdzielnie związany z obecnością człowieka. Ze względu na swoje właściwości chlorek sodu znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym, rolnictwie oraz medycynie. Ponadto, istnieje możliwość użycia chlorku sodu jako pasywnego detektora w luminescencyjnej dozymetrii promieniowania jonizującego, a w szczególności w dozymetrii awaryjnej oraz retrospektywnej. Jest to możliwe ze względu na zdolność tego materiału do przechowywania informacji o dawce zaabsorbowanego promieniowania jonizującego, dzięki występującym w jego strukturze krystalicznej stabilnym poziomom pułapkowym. W obecności promieniowania jonizującego poziomy pułpki wypełniane są przez nośniki ładunku. Pułpki te są metastabilne i charakteryzują się bardzo długim czasem życia. Zatem, zapisana informacja jest trwała, a przy odpowiednich warunkach przechowywania detektora, można ją odczytać po pewnym czasie od zaistnienia zdarzenia radiacyjnego. Określając liczbę nośników uwięzionych w pułapkach można wyliczyć dawkę promieniowania pochłoniętą przez detektor. Odczytu sygnału luminescencji można dokonać podgrzewając detektor do odpowiednio wysokiej temperatury (metoda *termicznie stymulowanej luminescencji* – TSL lub TL) lub oświetlając detektor bardzo silnym światłem (najczęściej z zakresu widzialnego) i rejestrując sygnał luminescencji w obszarze mniejszych długości światła za pomocą czułego rejestratora np. fotopowielacza (metoda *optycznie stymulowanej luminescencji* – OSL).

Procesy radiacyjnie indukowanej luminescencji w krystalicznych ciałach stałych są bardzo złożone. Do ich fizycznego wyjaśnienia potrzeba przeprowadzenia wielu, często niestandardowych badań eksperymentalnych oraz konstruowania modeli matematycznych, które pozwolą lepiej zrozumieć obserwowane zjawiska. Nawet w prostym kryształ jakim jest chlorek sodu, procesy radiacyjnie indukowanej luminescencji nie zostały dotychczas ostatecznie wyjaśnione. Pełniejsze ich zrozumienie pozwoli nie tylko na poprawę możliwości zastosowania chlorku sodu w dozymetrii, ale także, może przyczynić się do syntezy nowych, doskonalszych detektorów.

1.1. Cel pracy

Sformułowano następujące cele pracy:

- przeprowadzenie badań luminescencyjnych chlorku sodu w celu określenia jego właściwości do zastosowań w dozymetrii luminescencyjnej;
- zbadanie charakterystyk optycznie stymulowanej luminescencji (OSL) chlorku sodu w zależności od:
 - sposobu preparatyki materiału;
 - dawki ekscytacji;
 - rodzaju/czasu stymulacji optycznej;
 - temperatury i innych parametrów zewnętrznych;
- badanie długoczasowej kinetyki OSL;
- fenomenologiczny opis mechanizmu OSL dla chlorku sodu – budowa modelu teoretycznego uwzględniającego zjawiska utraty i regeneracji sygnału.

1.2. Struktura pracy

Praca składa się z dziewięciu rozdziałów, podsumowania oraz spisu literatury. Pierwsze pięć rozdziałów dotyczą wprowadzania teoretycznego do problematyki poruszanych zagadnień, jak również charakterystyki materiałów i opisu aparatury wykorzystanej do przeprowadzenia badań doświadczalnych.

Kolejne rozdziały stanowią **badania własne**, są zatem **oryginalnym wkładem pracy autorki rozprawy**, przy czym: pomiary SR-TL zostały wykonane we współpracy z dr E. Mandowską, pomiary TL oraz TA-VD-OSL zostały przeprowadzone we współpracy z mgr inż. R. Majgier, natomiast w niektórych pomiarach dotyczących zależności dawkowych halitów Kłodawskich uczestniczyli mgr R. Smyka oraz M. Liang.

Rozdział szósty obejmuje zestawienie wybranych właściwości OSL chlorku sodu. W szczególności przedstawiono charakterystyki zanikowe wraz z próbą ich interpretacji w oparciu o istniejące modele kinetyczne. W rozdziale tym zaprezentowano również: wybrane charakterystyki dawkowe, wpływ warunków przechowywania takich jak oświetlenie oraz wygrzewanie materiału po napromieniowaniu na sygnał OSL, wpływ wielkości ziarna krystalicznego oraz wpływ wilgoci na sygnał OSL, a także wyniki badań uwarzliwiania (sensytyzacji) materiału przy wielokrotnym odczycie OSL.

Rozdział siódmy dotyczy badań luminescencji długożyciowej nową metodą pomiarową OSL *zmiennego opóźnienia* (VD-OSL). W rozdziale tym zostały

przedstawione zjawiska utraty oraz regeneracji sygnału zachodzące w chlorku sodu, jak również wyniki badań przeprowadzonych techniką VD-OSL dla różnych parametrów pomiarowych. Ponadto, zaprezentowano nową metodę badania luminescencji długożyciowej polegającej na zastosowaniu stymulacji impulsowej tzw. metoda próbkowania (OSL-Probe) wraz z przykładowymi wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi dla chlorku sodu.

Rozdział ósmy zawiera pozostałe wybrane badania luminescencyjne, przede wszystkim prezentuje widma spektralnie rozdzielczej termoluminescencji uzyskane dla chlorku sodu. W rozdziale tym omówiono również niektóre wyniki badań OSL uzyskanych dla halitów Kłodawskich.

Rozdział dziewiąty poświęcony został próbie budowy modelu fenomenologicznego optycznie stymulowanej luminescencji chlorku sodu, który wyjaśnia niektóre obserwowane właściwości – takie, jak np. efekt regeneracji sygnału. Przedstawiono tu założenia i koncepcje modelu, równania kinetyczne oraz zestawienie wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi. Rozprawę kończy podsumowanie uzyskanych wyników oraz spis literatury.

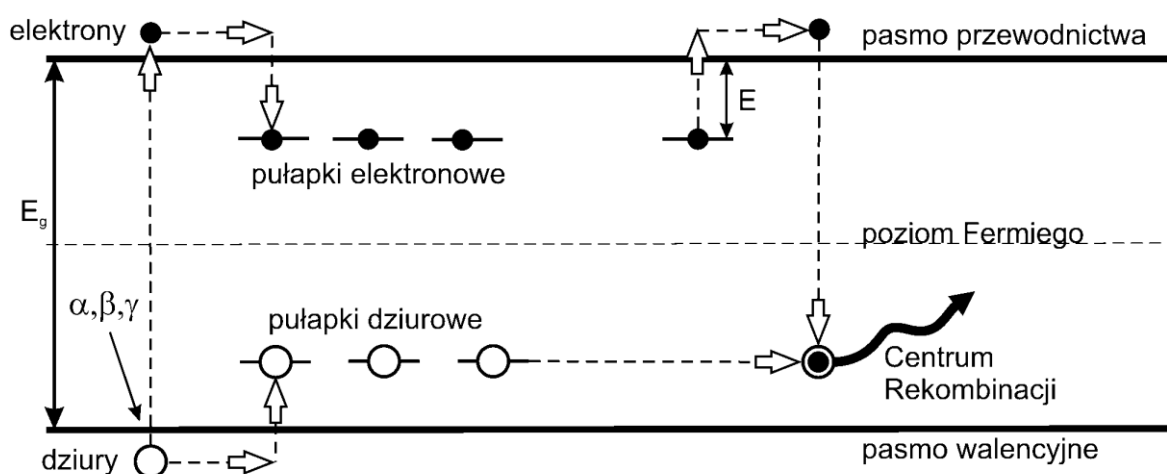
2. Przegląd podstawowych modeli kinetycznych termoluminescencji (TL) i optycznie stymulowanej luminescencji (OSL)

2.1. Podstawy teoretyczne zjawiska OSL i TL

Luminescencja (zimne świecenie, jarzenie) to zjawisko emisji światła przewyższające promieniowanie ciała doskonale czarnego w danej temperaturze, jeżeli emisja ta zachodzi w czasie znacznie większym niż okres oscylacji światła. W zależności od czynnika wywołującego świecenie materiału oraz sposobu obserwacji rozróżniamy wiele rodzajów luminescencji różnicując je przedrostkami jak np.: foto-, katodo- radio-, elektro-, chemi-, bio-, trybo-, sono-, termo- i wiele innych (McKeever, 1985; Chen i McKeever 1997; Mandowski, 2004). Materiał wykazujący własności luminescencyjne nazywamy luminoforem. Wzbudzenie luminoforu na skutek absorpcji fotonu przenosi układ ze stanu podstawowego na wyższy poziom energetyczny. Powrót układu do stanu podstawowego związany jest z emisją światła (wyświecania) i następuje po pewnym czasie τ zwanym czasem życia w stanie wzbudzonym (Curie, 1965). Kryterium długości czasu życia różnicuje luminescencję na fluorescencję ($\tau \leq 10^{-8}$ s) oraz fosforescencję ($\tau \geq 10^{-8}$ s). Przy czym, fosforescencję można podzielić dalej na krótko ($\tau \leq 10^{-4}$ s) oraz długookresową ($\tau \geq 10^{-4}$ s). W fosforescencji długookresowej zawierają się zjawiska radiacyjnie indukowanej luminescencji długożyciowej takie jak termoluminescencja (TL) lub inaczej nazywana termicznie stymulowana luminescencja (TSL) i optycznie stymulowana luminescencja (OSL).

Wiele materiałów, w których zachodzą zjawiska TL lub/i OSL pełni rolę detektorów. Luminescencyjny detektor promieniowania jonizującego musi posiadać właściwość polegającą na istnieniu w jego strukturze krystalicznej stabilnych stanów pułpkowych (defektów), które ulegają zapełnieniu nośnikami ładunku elektrycznego przy naświetlaniu promieniowaniem jonizującym. Chlorek sodu obok kwarcu, diamentu, skaleni i korundu należy do nielicznej grupy kryształów posiadającej taką właściwość. Rysunek 2.1.1 obrazuje uproszczony model pasmowy ciała krystalicznego o szerokiej przerwie energetycznej. Widoczne są wewnątrz przerwy poziomy energetyczne będące pułpkami elektronowymi (powyżej poziomu Fermiego) oraz pułpkami dziurowymi (poniżej poziomu Fermiego). Podczas ekspozycji kryształu na promieniowanie jonizujące zachodzi proces jonizacji. Powstają wówczas pary elektron-dziura, przy czym, elektrony wyrwane z pasma walencyjnego zostają przeniesione do pasma przewodnictwa, w którym

mogą swobodnie migrować, podczas gdy dziury, migrują w paśmie walencyjnym. Następnie ładunki zostają wychwycone odpowiednio przez pułapki elektronowe i dziurowe. Osiągnięty w ten sposób stan energetyczny charakteryzuje się nadwyżką energii względem stanu podstawowego. Ponadto jest on stanem metastabilnym, w którym kryształ może pozostawać przez pewien czas. Jeżeli pułapki mają odpowiednio dużą głębokość (w skali energii względem poziomu Fermiego) wówczas relaksacja (uwolnienie ładunków z pułapek, ich rekombinacja i powrót materiału do stanu podstawowego) może trwać bardzo długo – nawet $4,6 \times 10^9$ lat (wiek Ziemi – McKeever, 1985). Dopiero dostarczenie do kryształu energii z zewnątrz (tzw. stymulacja – np. termiczna bądź optyczna) może przyspieszyć znacząco proces relaksacji, a nadwyżka energii zgromadzona w kryształach na skutek oddziaływania promieniowania jonizującego, zostaje wówczas wyzwolona i wyemitowana w postaci światła luminescencji jako sygnał TL lub OSL.



I. Ekscytacja (jonizacja) II. Przechowywanie III. Emisja luminescencji

Rysunek 2.1.1. Schematyczny przebieg procesów podczas zjawisk radiacyjnie indukowanej luminescencji wewnątrz przerwy energetycznej materiału krystalicznego posiadającego zlokalizowane poziomy energetyczne (poziomy pułapkowe).

W przypadku zjawiska TL prawdopodobieństwo termicznego uwolnienia elektronu z pułapki jest określone czynnikiem Boltzmanna:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.1.1)$$

gdzie s jest współczynnikiem częstotliwości związanym z rodzajem defektu (wartości rzędu $10^6 - 10^{14} \text{ s}^{-1}$), E jest energią wiązania pułapki zwaną energią aktywacji

odpowiadającą głębokością pułapki względem dna pasma przewodnictwa wyrażoną w eV, k jest stałą Boltzmann (J K⁻¹), a T jest temperaturą bezwzględną w Kelwinach.

Rekombinacja promienista prowadząca do emisji OSL zachodzi wówczas, gdy energia fotonu światła stymulacji ($h\nu_0$) jest większa od energii aktywacji pułapki (E) i mniejsza od szerokości między pasmami walencyjnym i przewodnictwa (E_g), czyli spełniona jest zależność: $E \leq h\nu_0 < E_g$. Energia fotonu luminescencji ($h\nu_1$) jest charakterystyczna dla centrum rekombinacji i zwykle jest ona większa od energii światła stymulacji $h\nu_1 > h\nu_0$ (Bluszcz, 2000).

2.2. Prosty model pułapkowy (STM)

Rozważmy schemat poziomów energetycznych w ciele stałym dla układu z jedną pułapką elektronową oraz jednym centrum rekombinacji (rysunek 2.2.1).

Układ równań różniczkowych opisujących procesy kinetyczne zachodzące podczas stymulacji jest następujący:

$$\frac{dn}{dt} = A_n(N - n)n_c - nP(t) \quad (2.2.1)$$

$$I(T) = -\frac{dm}{dt} = A_m mn_c \quad (2.2.2)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -A_n(N - n)n_c - A_m mn_c + nP(t) \quad (2.2.3)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (2.2.4)$$

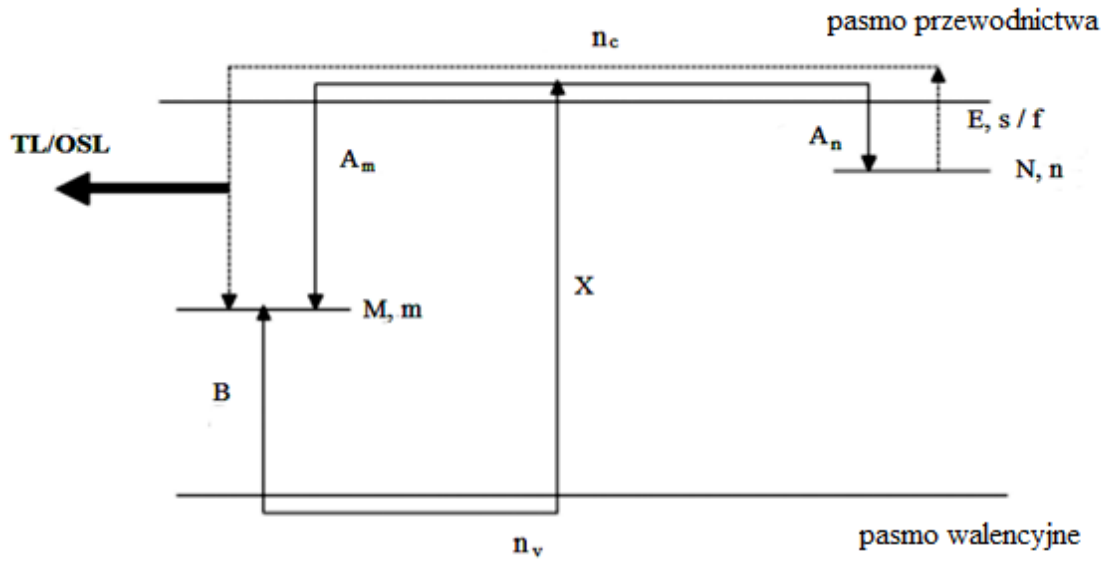
Wielkość $P(t)$ która określa stymulację termiczną lub optyczną dana jest wyrażeniem:

$$P(t) = se^{-E/kT} + f \quad (2.2.5)$$

Powyższy układ równań stanowi podstawę do analizy zjawiska TL, jednak nie posiada on analitycznego rozwiązania. Rozwiązanie takie możliwe jest dopiero po zastosowaniu pewnych założeń. Najczęściej stosujemy przybliżenia quasi-równowagi:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right|; n_c \ll n \quad (2.2.6)$$

Założenia 2.2.6 można opisać następująco: szybkość zmian koncentracji swobodnych nośników w paśmie przewodnictwa jest znacznie mniejsza niż szybkość zmian koncentracji nośników zapałkowanych oraz koncentracja swobodnych nośników w paśmie przewodnictwa jest znacznie mniejsza niż koncentracja nośników w pułapkach.



Rysunek 2.2.1. Schemat poziomów energetycznych dla układu z jedną pułapką oraz jednym centrum rekombinacji (Chen i Pagonis, 2011).

N – koncentracja stanów pułpkowych jednego rodzaju [cm^{-3}],

M – koncentracja centrów rekombinacji jednego rodzaju [cm^{-3}],

n – koncentracja elektronów w pułpkach [cm^{-3}],

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

n_v – koncentracja wolnych dziur w paśmie walencyjnym [cm^{-3}],

n_c – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa [cm^{-3}],

A_n – gęstość prawdopodobieństwa ponownego pułpkowania elektronów [cm^3s^{-1}],

A_m – gęstość prawdopodobieństwa rekombinacji elektronów [cm^3s^{-1}],

B – gęstość prawdopodobieństwa pułpkowania dziur w centrach rekombinacji [cm^3s^{-1}],

X – szybkość produkowania par dziura-elektron przez promieniowanie [cm^3s^{-1}],

E – energia aktywacji [eV],

s – czynnik częstotliwościowy, związany z termicznym uwalnianiem elektronów z pułpek [s^{-1}],

f – gęstość prawdopodobieństwa wzbudzenia elektronów przez światło stymulacji [s^{-1}],

k – stała Boltzmanna (eV K^{-1}).

Stosując powyższe przybliżenia, można zapisać wzór na intensywność emitowanej termoluminescencji:

$$I(T) = -\frac{dm}{dt} = nP(t) \frac{A_m m}{A_m m + A_n (N - n)} \quad (2.2.7)$$

Powyższe równanie nazywane jest „ogólnym równaniem jednopułpkowym” (general one trap – GOT) dla przejść zdelokalizowanych. Jest to równanie różniczkowe nieliniowe z dwiema niewiadomymi: n i m . W celu uzyskania analitycznych rozwiązań konieczne jest zastosowanie dalszych przybliżeń.

2.3. Opis formalny „rzędu kinetyki”

Najprostszym przybliżeniem jest to, że prawdopodobieństwo rekombinacji jest znacznie większe niż prawdopodobieństwo ponownego pułapkowania. Dodatkowo zakładamy, że koncentracje pułapek i centrów rekombinacyjnych są równe. Warunki te można zapisać następująco (Randall i Wilkins, 1945):

$$A_m m \gg A_n (N - n) \text{ oraz } n \cong m \quad (2.3.1)$$

Wtedy wyrażenie określające intensywność TL ($f = 0$) przyjmuje postać:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = s n e^{-E/kT} \quad (2.3.2)$$

Jest to równanie kinetyczne pierwszego rzędu. W pomiarach termoluminescencji temperatura podnoszona jest zazwyczaj liniowo, tzn. $T(t) = T_0 + \beta t$, gdzie β wyraża szybkość grzania (K/s). Wyrażenie na natężenie luminescencji przyjmuje wtedy postać:

$$I(T) = s n_0 e^{-E/kT} \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-E/k\theta} d\theta\right] \quad (2.3.3)$$

Kolejne przybliżenie, które można zastosować dla równania 2.2.7 opiera się na założeniu, że współczynniki prawdopodobieństwa rekombinacji i ponownego pułapkowania są w przybliżeniu równe $A_n = A_m$. Wtedy też otrzymujemy równanie kinetyki drugiego rzędu dla TL wyprowadzone przez Garlicka i Gibsona (1948):

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = \frac{s}{N} n^2 e^{-E/kT} \quad (2.3.4)$$

co przy założeniu liniowego grzania daje:

$$I(T) = \frac{n_0 s'' e^{-E/kT}}{\left[1 + \left(\frac{s''}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-E/k\theta} d\theta\right]^2} \quad (2.3.5)$$

gdzie $s'' = \frac{s}{N} n_0$ [s^{-1}].

Analogicznie do TL można zapisać równania dla OSL, które przy zastosowaniu stymulacji ciągłej (CW-OSL) dają następujące rozwiązania:

1) dla kinetyki pierwszego rzędu:

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = n f \quad (2.3.6)$$

$$I_{OSL}(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.3.7)$$

2) dla kinetyki drugiego rzędu:

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dn}{dt} = n^2 \frac{f}{N} \quad (2.3.8)$$

$$I_{OSL}(t) = \frac{n_0^2 f / N}{\left[1 + \frac{n_0 f t}{N}\right]^2} \quad (2.3.9)$$

gdzie τ jest stałą zaniku CW-OSL zależną m.in. od natężenia stymulacji optycznej, a I_0 jest początkową intensywnością OSL dla $t = 0$.

2.4. Ogólny model przejść zdelokalizowanych

Opisane powyżej równania kinetyczne rozważane były dla sytuacji, w której w układzie znajduje się jeden rodzaj pułapek elektronowych i jeden rodzaj centrów rekombinacji. Jest to tak zwany prosty model pułapkowy (ang. *simple trap model*, STM), w którym wszystkie przejścia zachodzą poprzez pasma transportowe (przejścia zdelokalizowane). STM jest modelem jedno-nośnikowym, który zakłada, że w trakcie stymulacji termicznej lub optycznej tylko jeden rodzaj nośników może być wzbudzony do pasma transportowego. Wielopoziomowy model STM zakłada istnienie wielu poziomów pułpkowych (płytkich i głębokich) oraz rekombinacyjnych, przy zachowaniu jedno-nośnikowego charakteru kinetyki. Przyjęto założenie, że podczas stymulacji koncentracja dziur w paśmie walencyjnym wynosi zero. Dla p poziomów pułpkowych i q poziomów rekombinacyjnych można zapisać równania:

$$\frac{dn_i}{dt} = A_{ni}(N_i - n_i)n_c - n_i P_i \quad i = 1 \dots p \quad (2.4.1)$$

$$-\frac{dm_j}{dt} = A_{mj}m_j n_c \quad j = 1 \dots q \quad (2.4.2)$$

$$\sum_{j=1}^q m_j = \sum_{i=1}^p n_i + n_c + M_D \quad (2.4.3)$$

gdzie

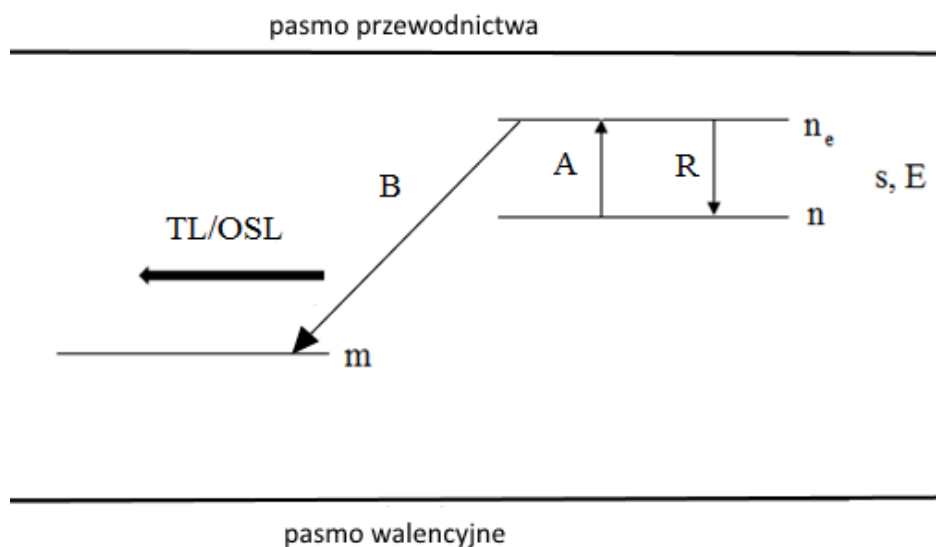
$$P_i(t) = s_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT(t)}\right) + \Phi(t)\sigma_i \quad (2.4.4)$$

Wartości A_{ni} , N_j , n_j , A_{mj} , m_j , E_i są wielkościami analogicznymi jak na rysunku 2.2.1, z tym, że zapisane są dla i -tego poziomu pułpkowego lub j -tego poziomu rekombinacyjnego; P_i jest gęstością prawdopodobieństwa wzbudzenia termicznego lub optycznego elektronu z i -tego poziomu pułpkowego; M_D jest koncentracją elektronów w pułpkach głębokich (które nie są stymulowane); $\Phi(t)$ to intensywność światła stymulacji; σ_i oznacza optyczny przekrój czynny na fotojonizację nośników z i -tego poziomu pułpkowego. Opuszczając

w równaniach wskaźniki i oraz j otrzymujemy układ równań kinetycznych opisujących model STM dwupoziomowy (Mandowska, 2017).

2.5. Model przejść zlokalizowanych (LT)

Model dyskutowany w poprzednim podrozdziale zakładał, że uwalniany energią termiczną lub optyczną elektron przechodzi z pułapki do centrum rekombinacji poprzez zdelokalizowane pasmo transportowe (pasmo przewodnictwa) oraz że pułapki i centra rekombinacji rozmieszczone są równomiernie w objętości próbki, to znaczy nie ma korelacji pomiędzy stanami zlokalizowanymi. Halperin i Branner (1960) sugerowali, że możliwe są także przejścia zlokalizowane (ang. *localized transitions*, LT), które zachodzą w układzie par elektron-dziura, które znajdują się w bliskim sąsiedztwie (występuje korelacja pomiędzy stanami zlokalizowanymi). Wzbudzony termicznie lub optycznie nośnik nie trafia do pasma przewodnictwa, lecz przechodzi do stanu wzbudzonego wewnątrz pasma zabronionego, skąd może być następnie bezpośrednio wychwycony przez centrum rekombinacji. Schemat modelu LT pokazany jest na rysunku 2.5.1.



Rysunek 2.5.1. Model przejść zlokalizowanych (Chen i Pagonis, 2011).

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

n – koncentracja elektronów w pułapkach [cm^{-3}],

n_e – koncentracja elektronów wzbudzonych stymulacją [cm^{-3}],

A – gęstość prawdopodobieństwa przejścia elektronów do lokalnego przejścia wzbudzonego [cm^3s^{-1}],

R – gęstość prawdopodobieństwa ponownego pułapkowania [s^{-1}],

B – gęstość prawdopodobieństwa rekombinacji [s^{-1}],

E – energia aktywacji do poziomu wzbudzonego [eV],

s – czynnik częstotliwościowy, związany z termicznym uwalnianiem elektronów z pułapek [s^{-1}].

Równania kinetyki opisujące proces dla TL zostały zaproponowane przez Landa (1969):

$$-\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} - Rn_e \quad (2.4.1)$$

$$I = -\frac{dm}{dt} = Bn_c \quad (2.4.2)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_e}{dt} \quad (2.4.3)$$

Jak wykazano, w przybliżeniu quasi-równowagi, nawet przy udziale dużego ponownego pułapkowania otrzymujemy zawsze krzywą TL o charakterze pierwszego rzędu kinetyki:

$$I = s'n_0 e^{-E/kT} \exp[-(s'/\beta) \int_{T_0}^T e^{-E/k\theta} d\theta] \quad (2.4.4)$$

z efektywnym czynnikiem częstotliwościowym $s' = \frac{s}{1+A/B}$, który dla przejść zlokalizowanych ma pomniejszą wartość $s' < s$. Kinetyką pierwszego rzędu można opisać większość eksperymentalnie wyznaczonych charakterystyk TL, dlatego też wielu badaczy uważa, że duża część radiacyjnych przejść prowadzących do TL może zachodzić poprzez przejścia zlokalizowane. Weryfikację przejść zlokalizowanych można przeprowadzić eksperymentalnie, ponieważ przejściom tym nie towarzyszą piki TSC (ang. *thermally stimulated conductivity*) ani TSEE (ang. *thermally stimulated exoelectron emission*) związane z obecnością elektronów w paśmie przewodnictwa (Mandowski i in. 2002; Mandowski, 2005b).

2.6. Model przejść częściowo zlokalizowanych (SLT)

Naturalnym rozszerzeniem koncepcji przejść zlokalizowanych jest model przejść częściowo zlokalizowanych (SLT) zaproponowany przez Mandowskiego (2005a). Model SLT opisuje złożone, przestrzennie skorelowane systemy par pułapka-centrum rekombinacji (T-RC), dla których możliwe są przejścia zarówno zlokalizowane, jak i zdelokalizowane. Schemat takiego układu przedstawiony jest na rysunku 2.6.1.

W modelu SLT cały układ makroskopowy możemy przedstawić jako zespół wielu mikroukładów pułapka-centrum rekombinacji, w których każdy może znajdować się w jednym z niżej opisanych stanów:

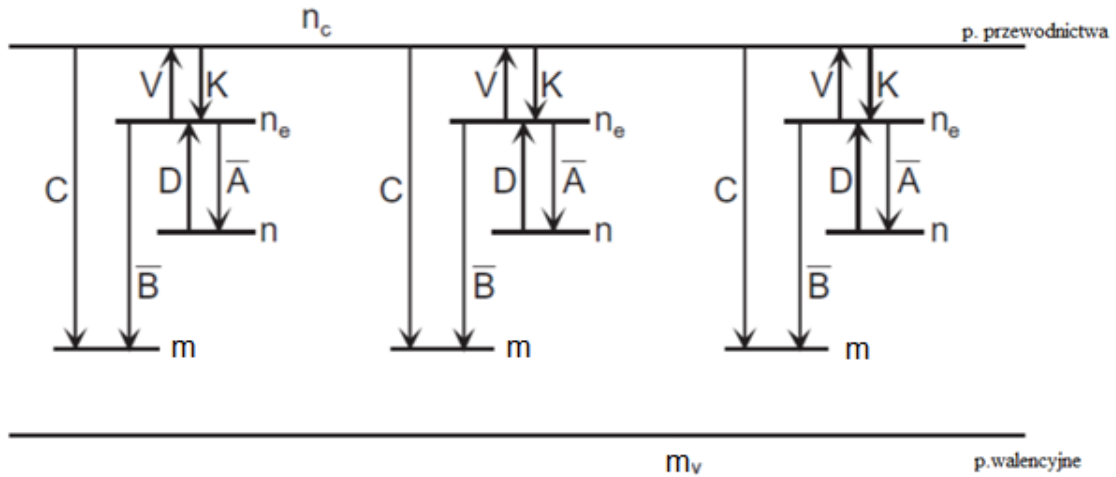
$$H_0^0 = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad H_1^0 = \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad H_0^1 = \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad H_1^1 = \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad (2.6.1)$$

$$E_0^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_1^0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_0^1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_1^1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.6.2)$$

Liczby wewnątrz nawiasu oznaczają:

$$\begin{pmatrix} \bar{n}_e \\ \bar{n} \\ \bar{m} \end{pmatrix} \quad (2.6.3)$$

gdzie \bar{n}_e liczba elektronów na poziomie wzbudzonym, \bar{n} liczba elektronów w pałapkach, \bar{m} liczba dziur w centrach rekombinacji. Liczby te dotyczą wyłącznie jednego mikroukładu T-RC. Zmienne $H_m^n(t)$ oznaczają koncentracje stanów z aktywnymi centrami rekombinacji, natomiast $E_m^n(t)$ oznacza koncentrację stanów z nieaktywnymi (pustymi) centrami rekombinacji, przy czym niemożliwe (mało prawdopodobne) są stany z dwoma aktywnymi elektronami H_1^1 oraz E_1^1 .



Rysunek 2.6.1. Model przejść częściowo zlokalizowanych (SLT) (Mandowski, 2005a).

\bar{A} – gęstość prawdopodobieństwa wychwytu (pałkowania) elektronu z lokalnego poziomu wzbudzonego do pałapki [s^{-1}],

\bar{B} – gęstość prawdopodobieństwa wychwytu elektronu (rekombinacji) z lokalnego poziomu wzbudzonego do centrum rekombinacji [s^{-1}],

C – koncentracja gęstości prawdopodobieństwa wychwytu elektronu (rekombinacji) z pasma przewodnictwa [cm^3s^{-1}],

D – gęstość prawdopodobieństwa wzbudzenia elektronu z i-tego poziomu pałapkowego do lokalnego poziomu wzbudzonego [s^{-1}],

V – gęstość prawdopodobieństwa wzbudzenia elektronu z lokalnego poziomu wzbudzonego do pasma przewodnictwa [s^{-1}],

K – gęstość prawdopodobieństwa wychwytu wolnego elektronu do lokalnego poziomu wzbudzonego [s^{-1}],

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

m_v – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym [cm^{-3}],

n – koncentracja elektronów na i-tym poziomie pałapkowym [cm^{-3}],

n_e – koncentracja elektronów w lokalnych poziomach wzbudzonym [cm^{-3}],

n_c – koncentracja elektronów swobodnych [cm^{-3}].

Kinetykę modelu SLT opisuje siedem następujących równań różniczkowych:

$$\dot{H}_1^0 = -(D + Cn_e)H_1^0 + \bar{A}H_0^1 \quad (2.6.4)$$

$$\dot{H}_0^1 = DH_1^0 - (\bar{A} + \bar{B} + V + Cn_c)H_1^0 \quad (2.6.5)$$

$$\dot{H}_0^0 = VH_0^1 - Cn_cH_0^0 \quad (2.6.6)$$

$$\dot{E}_1^0 = Cn_cH_1^0 - DE_1^0 + \bar{A}E_0^1 \quad (2.6.7)$$

$$\dot{E}_0^1 = Cn_cH_0^1 + DE_1^0 - (\bar{A} + V)E_0^1 \quad (2.6.8)$$

$$\dot{E}_0^0 = \bar{B}H_0^1 + Cn_cH_0^0 + VE_0^1 \quad (2.6.9)$$

$$\dot{n}_c = -Cn_c(H_1^0 + H_0^1 + H_0^0) + V(H_0^1 + E_0^1) \quad (2.6.10)$$

Współczynniki ekscytacji D i V dla termoluminescencji mogą zależeć od temperatury według zależności:

$$D(t) = \nu e^{-E/kT(t)} \quad (2.6.11)$$

$$V(t) = \nu_V e^{-E_V/kT(t)} \quad (2.6.12)$$

gdzie E i E_V oznaczają energię aktywacji dla procesów D i V oraz ν i ν_V odpowiadające im czynniki przedeksponencjalne.

Układ powyższych równań różniczkowych dla modelu SLT jest znacznie bardziej złożony niż układy opisujące kinetykę luminescencji w modelach STM i LT. Nie jest możliwe znalezienie dla niego dokładnych rozwiązań analitycznych. Relacje pomiędzy zmiennymi opisanymi w modelu SLT, a używanymi uprzednio w modelach STM i LT są następujące:

$$n = H_1^0 + E_1^0 \quad (2.6.13)$$

$$n_e = H_0^1 + E_0^1 \quad (2.6.14)$$

$$n_c = H_0^0 - E_0^1 - E_1^0 \quad (2.6.15)$$

$$m = H_1^0 + H_0^1 + H_0^0 \quad (2.6.16)$$

Proces emisji światła w modelu SLT może zachodzić na dwa sposoby, dla których intensywność luminescencji L dana będzie poniższymi wyrażeniami:

- 1) rekombinacja bezpośrednia z lokalnego poziomu wzbudzonego (opisana jako \bar{B})

$$L_{\bar{B}} = \bar{B}H_1^0 \quad (2.6.17)$$

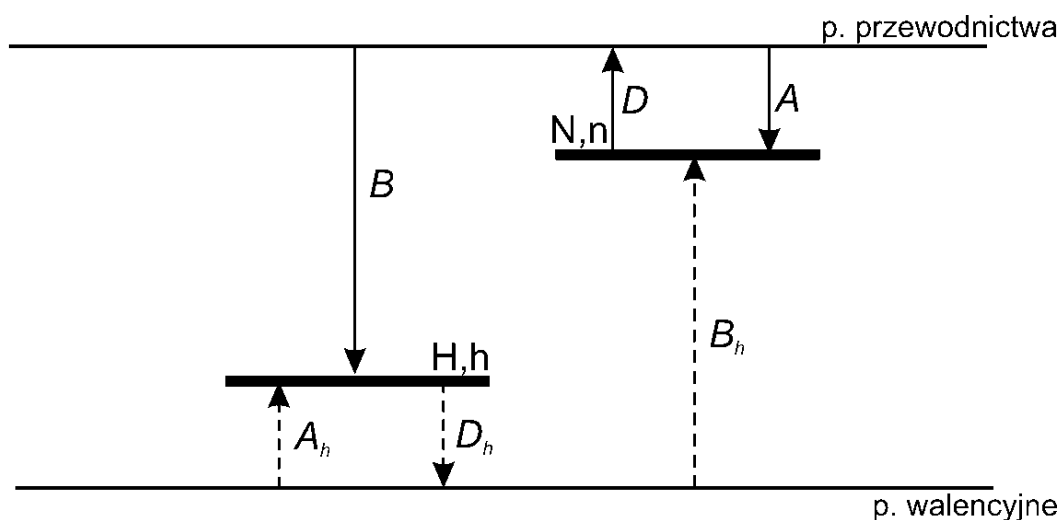
2) rekombinacja z pasma przewodnictwa (opisana jako C)

$$L_C = Cn_c m = Cn_c(H_1^0 + H_0^1 + H_0^0) \quad (2.6.18)$$

Model SLT tłumaczy wiele anomalnych efektów obserwowanych w eksperymentach TL – m.in. występowanie hiper-wysokich czynników częstotliwościowych (Mandowski, 2005a, 2006) i anomalny wzrost intensywności TL dla zmiennych prędkości grzania (Mandowski i Bos, 2011).

2.7. Inne modele

Oprócz opisanych powyżej sformułowano wiele innych, bardziej złożonych modeli. Model dwunośnikowy zaproponowany przez Schöna (1942) zakłada, że zarówno dziury, jak i elektrony mogą być jednocześnie uwalniane z pułapek. Luminescencja w układzie dwunośnikowym może być wynikiem przejść rekombinacyjnych pochodzących od obu rodzajów nośników, które scharakteryzowane są gęstością prawdopodobieństwa odpowiednio B i B_h . Schemat takiego modelu pokazany jest na rysunku 2.7.1. Podobnie jak STM, model dwunośnikowy nie posiada rozwiązań analitycznych.



Rysunek 2.7.1. Model dwunośnikowy. Przejścia elektronowe oznaczono liniami ciągłymi, a dziurowe liniami przerywanymi (Mandowska, 2017).

A, A_h – gęstość prawdopodobieństwa pułapkowania odpowiednio dla elektronów i dziur [cm^3s^{-1}],

D, D_h – gęstość prawdopodobieństwa uwalniania nośników odpowiednio dla elektronów i dziur [cm^3s^{-1}],

B, B_h – gęstość prawdopodobieństwa rekombinacji nośników odpowiednio dla elektronów i dziur [cm^3s^{-1}],

N, n – koncentracja pułapek elektronowych i elektronów zapałkowanych [cm^{-3}],

H, h – koncentracja centrów rekombinacji i dziur w nich zapałkowanych [cm^{-3}].

Modele klasterowe opisują układy TL o korelacji przestrzennej, w których zespoły pułapek i centrów rekombinacji połączone są w grupy, tzw. klaster. Gdy poszczególne grupy są od siebie izolowane i nie mają możliwości oddziaływania ze sobą, mówimy

o modelu klasterów izolowanych (IC). Emisja TL następuje tak samo, jak w modelu LT, tzn. poprzez termiczne lub optyczne przejście elektronu do lokalnego poziomu wzbudzonego oraz następującą rekombinację. Bardziej skomplikowanym modelem jest model interaktywnych klasterów (IAC), gdzie możliwe są oddziaływania pomiędzy poszczególnymi klasterami (wymiana nośników). Analiza teoretyczna tych modeli możliwa jest jedynie z zastosowaniem metod obliczeniowych typu Monte Carlo. W obliczeniach modelu IAC wymagane jest określenie położenia pułapek (klasterów) w przestrzeni. Położenie klasterów może być jednowymiarowe lub trójwymiarowe, np. z zastosowaniem sieci kubicznej z okresowymi warunkami brzegowymi (Mandowski, 2001a; 2001b; Mandowski i Świątek 1997, 2000).

3. Przegląd stosowanych metod pomiarowych

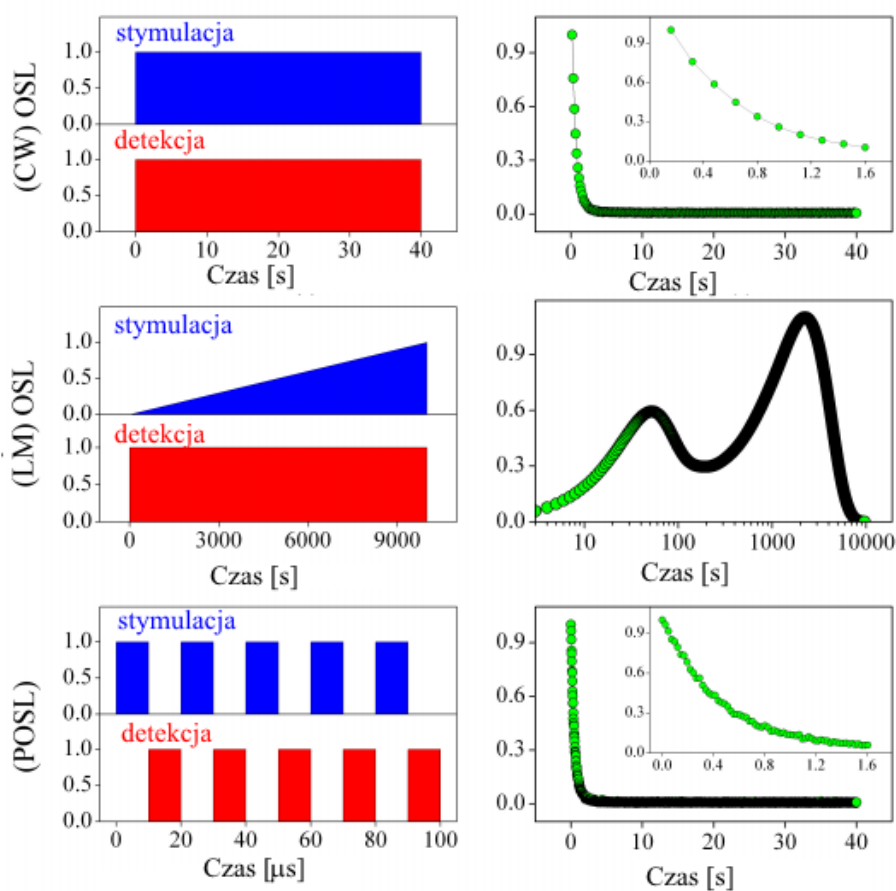
3.1. Optycznie stymulowana luminescencja

Ogólna zasada metod OSL polega na stymulacji detektora światłem o określonej długości fali oraz detekcji emitowanej przez materiał luminescencji, przy czym światło emitowane znajduje się w innym zakresie długości fal (zazwyczaj są to fale krótsze). Znanych jest wiele metod stymulacji OSL. Trzy najpopularniejsze: metoda fali ciągłej (*continuous wave OSL*, CW-OSL), liniowej modulacji (*linearly modulated OSL*, LM-OSL) oraz impulsowa (*pulsed OSL*, POSL) zostały przedstawione na rysunku 3.1.1. Najbardziej podstawową z wymienionych metod jest CW-OSL, która polega na stymulacji światłem o stałej intensywności oraz równoczesnym pomiarze emitowanej luminescencji. W metodzie CW-OSL wymagane jest użycie odpowiednich filtrów optycznych, które pozwolą na oddzielenie światła stymulacji od emisji. Fotopowielacz rejestruje sygnał luminescencji będący wiele rzędów wielkości mniejszy od natężenia światła pobudzającego (stymulacji). Wynikiem pomiaru CW-OSL jest zanikający sygnał OSL, tzw. krzywa zaniku OSL, charakterystyczna dla danego materiału. Krzywa CW-OSL ma kształt zbliżony do eksponentylnego, jednakże w wielu przypadkach jest on bardziej skomplikowany. Suma emitowanych fotonów w zjawisku OSL może być proporcjonalna do dawki promieniowania pochłoniętej przez detektor.

Liniowo modulowana OSL (LM-OSL) (Bulur, 1996) jest metodą, która, polega na liniowym wzroście intensywności światła stymulacji od 0 do pewnej intensywności I . Wynikiem pomiaru LM-OSL jest charakterystyczna krzywa w funkcji czasu pomiaru złożona z jednego lub kilku pików. Kształt krzywej jest związany z tym, że początkowa szybkość uwalniania nośników ładunku z pułapek jest mała z powodu stymulacji światłem o niskiej intensywności, następnie rośnie do osiągnięcia pewnego maksimum. Po osiągnięciu maksimum intensywność OSL spada nieliniowo jako konsekwencja ubytku elektronów w pułapkach. Pozycja pików w krzywej LM-OSL zależy od szybkości liniowej modulacji oraz od przekroju czynnego na fotojonizację pułapek. Metoda LM-OSL pozwala na odróżnienie sygnału OSL pochodzącego z pułapek o różnym przekroju czynnym na fotojonizację.

W metodzie impulsowej (POSL) (McKeever i in., 1996) stymulacja prowadzona jest w postaci impulsów, a emisja OSL mierzona jest w chwilach, pomiędzy kolejnymi impulsami światła stymulacji. Z tego powodu w metodzie POSL potrzeba używania filtrów

optycznych w celu rozdzielenia światła stymulacji od emisji jest mniejsza, a rozróżnienie to osiąga się poprzez zastosowanie rozdzielczości czasowej.



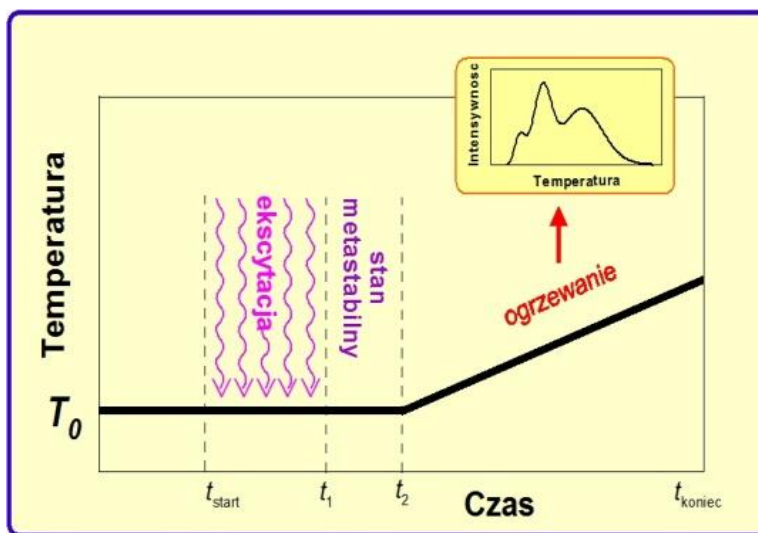
Rysunek 3.1.1. Schemat trzech metod stymulacji OSL: CW-OSL, LM-OSL oraz POSL. Po prawej stronie pokazane wyniki pomiarów dla poszczególnych metod uzyskane dla kwarcu. (Rys. zaczerpnięty z: Guide to „The Risø TL/OSL Reader”, DTU, Denmark, June 2017)

Oprócz opisanych powyżej, należy wymienić jeszcze metodę zmiennej energii stymulacji (ang. *variable energy of stimulation* OSL, VES-OSL) (Chruścińska, 2014), która polega na stymulacji światłem o różnych długościach fali oraz metody łączące w sobie stymulację optyczną i termiczną, takie jak termicznie wspomagana OSL (ang. *thermally-assisted* OSL, TA-OSL) (Polymeris i in., 2016) oraz termicznie modulowana OSL (ang. *thermally modulated* OSL, TM-OSL) (Chruścińska i Kijek, 2016).

3.2. Termoluminescencja

Metoda termoluminescencji polega na jednoczesnym podgrzewaniu materiału i rejestracji sygnału luminescencji tzw. krzywej jarzenia, który zazwyczaj jest proporcjonalny do zaabsorbowanej dawki. Na rysunku 3.2.1 przedstawiono schematycznie przebieg zjawisk TL, a dokładnie zmianę temperatury w czasie, który upływa od chwili

napromieniowania detektora poprzez jego przechowywanie, aż do momentu odczytu w celu odzyskania informacji o zaabsorbowanej dawce promieniowania. Krzywa jarzenia obrazuje intensywność emitowanej luminescencji w funkcji liniowo rosnącej temperatury i składa się z charakterystycznych dla danego materiału pików TL. Piki luminescencyjne pojawiają się w wyższej temperaturze, gdyż wraz ze wzrostem temperatury rośnie prawdopodobieństwo uwolnienia elektronów z pułapek.

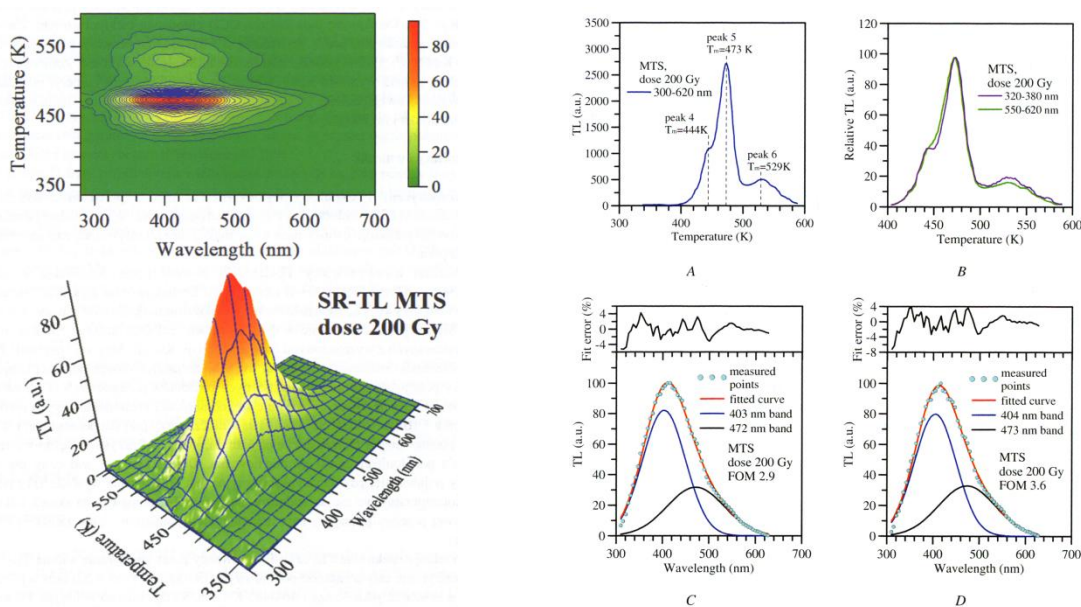


Rysunek 3.2.1. Schemat zmian temperatury w czasie radiacyjnie indukowanego zjawiska TL wraz z zaznaczeniem poszczególnych etapów procesów: ekscytacji (napromieniowywania), stanu metastabilnego (przechowywania detektora) i odczytu (detekcji sygnału TL). Na rysunku wstawce umieszczono krzywą jarzenia TL. (Rys. A. Mandowski, 1995).

Intensywność TL przy liniowej modulacji temperatury początkowo rośnie, po czym osiąga maksimum i szybko opada, co jest konsekwencją wyczerpywania się zasobów elektronów w pułapkach. Detektory termoluminescencyjne zawierają w swojej strukturze przeważnie wiele poziomów pułapkowych o różnych energiach aktywacji, co przekłada się na obecność kilku pików TL odpowiadających różnym poziomom energetycznym. Analiza krzywych jarzenia odbywa się m.in. poprzez ich dekonwolucję na piki elementarne z użyciem przybliżonych rozwiązań głównie dla równań kinetyki pierwszego lub drugiego rzędu. Poszczególne piki składowe otrzymane w wyniku dekonwolucji charakteryzowane są takimi parametrami jak: amplituda piku, położenie maksimum piku, pole powierzchni pod pikiem, energia aktywacji pułapki oraz czynnik częstotliwościowy. W wyniku dekonwolucji danej krzywej świecenia można otrzymać różne wartości parametrów dla pojedynczych pików składowych, dlatego też, jeżeli położenie i liczba pików nie są dobrze znane, to nawet bardzo dobre dopasowanie do krzywej jarzenia nie musi oznaczać poprawnej dekonwolucji.

3.3. Spektralnie rozdzielcza termoluminescencja

Standardowe pomiary TL przeprowadzane są bez rozdzielenia widmowego światła emitowanego. Metoda termoluminescencji spektralnie rozdzielczej (SR-TL) pozwala na dodatkową, oprócz rozdziału na piki temperaturowe, separację widma emitowanej luminescencji na poszczególne długości fali. Ze względu na bardzo niskie natężenie emisji, rozdział widma TL pod względem spektralnym jest zadaniem trudnym. Jest to możliwe jedynie w przypadku silnej luminescencji (np. dla bardzo dużych dawek napromieniowania) przy zastosowaniu odpowiedniego układu pomiarowego oraz bardzo czułych instrumentów detekcji. Widmo SR-TL przedstawiane jest na wykresach 3D, gdzie oś x i y stanowią odpowiednio temperatura oraz długość fali, a oś z pokazuje intensywność sygnału.



Rysunek 3.3.1. Przykładowe widmo SR-TL dla detektora MTS-N (po lewej) oraz dwuwymiarowe przekroje SR-TL dla tego detektora (po prawej). Przekroje A i B przedstawiają krzywe jarzenia, które powstały przez sumowanie po długości fali TL-3D, T_m oznacza temperaturę z maksimum piku, natomiast rysunki C i D pokazują gaussowską dekonwolucję widm TL powstałych przez sumowanie TL-3D w zakresie temperatur (patrz legenda) (Mandowska 2017).

Metoda SR-TL dostarcza wielu cennych informacji na temat właściwości badanych materiałów. Jest potencjalnym źródłem wiedzy dotyczącej położenia stanów pułpkowych oraz centrów rekombinacji istniejących w kryształach oraz kinetyki procesów pułpkowania i rekombinacji. Praktyczne wykorzystanie metody zależy od konkretnych modeli i metod matematycznych stosowanych podczas analizy danych. Podczas pomiarów SR-TL otrzymujemy dane na temat długości fal oraz temperatur, dla których występują maksima

spektralne lub temperaturowe. Analizę wyników można przeprowadzić wykorzystując poszczególne przekroje widma 3D lub widmo scałkowane po określonych długościach fali lub temperaturach. Dwuwymiarowe krzywe jarzenia otrzymane po scałkowaniu widma 3D po określonych długościach fali lub dla określonych przekrojów analizuje się poprzez dekonwolucję na piki elementarne, tak jak standardowe krzywe TL. Natomiast po scałkowaniu widma 3D w pewnym zakresie temperatur lub wybraniu przekroju dla danej temperatury otrzymuje się zależność emitowanej luminescencji od długości fali, na podstawie których wyznacza się pasma emisji. Pojedyncze pasma emisji są krzywymi o profilu gaussowskim w domenie energii. Dopasowanie wielu pików do danych pomiarowych dla danej intensywności $J_G(\lambda)$ możliwe jest z użyciem równania:

$$J_G(\lambda) = \sum_{s=1}^r G_s \left(\frac{\lambda_{0s}}{\lambda} \right)^3 \exp\left(\frac{h^2 c^2 (1/\lambda - 1/\lambda_{0s})^2}{2\sigma_s^2} \right) \quad (3.3.1)$$

gdzie λ_{0s} jest długością fali odpowiadającą maksimum emisji, σ_s jest miarą szerokości piku, G_s , σ_s oraz λ_{0s} są stałe dla danego piku, h – stała Plancka, c – prędkość światła w próżni (Mandowska i in., 2004, 2006, 2008).

Oprócz metod analizy przekrojów dwuwymiarowych możliwa jest analiza kształtu powierzchni SR-TL. Powierzchnia SR-TL rozkładana jest numerycznie na indywidualne piki powierzchniowe odpowiadające danym poziomom pułapkowym i centrom rekombinacji, dzięki czemu możliwe jest jednoczesne wyznaczenie energii aktywacji pułapek oraz pasm emisyjnych związanych z centrami rekombinacji. Ogólnie dla mechanizmu zdelokalizowanego transportu nośników można przyjąć, że układ zawierający p poziomów pułapkowych oraz q centrów rekombinacji może wytworzyć $p \cdot q$ pików, które mogą na siebie zachodzić. Całkowitą powierzchnię 3D opisuje wtedy równanie:

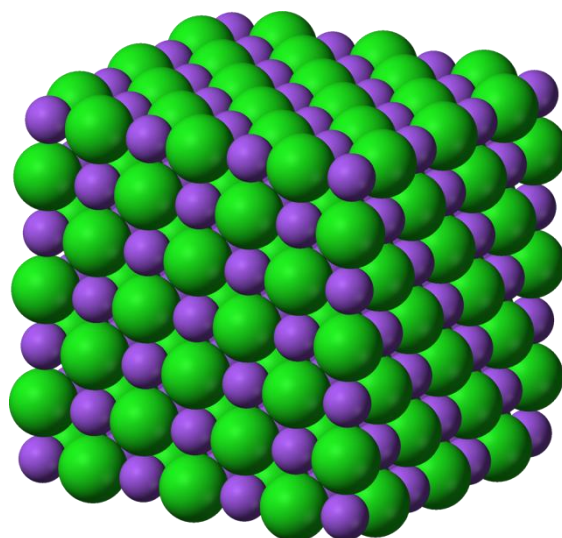
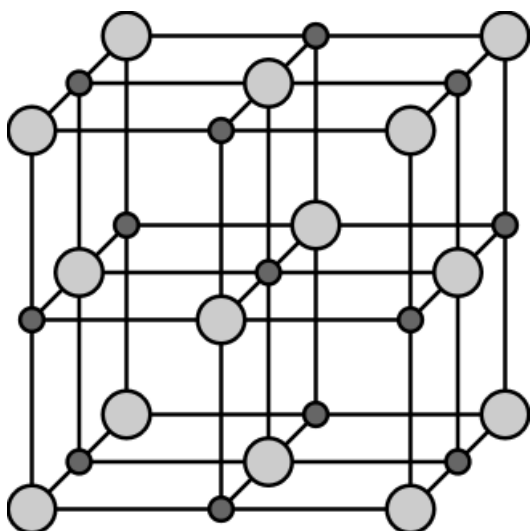
$$W(T, \lambda) = \sum_{j=1}^q \sum_{i=1}^p I_{ij}(T) G_j(\lambda) \quad (3.3.2)$$

gdzie $I_{ij}(T)$ jest intensywnością sygnału będącą skutkiem rekombinacji nośników z i -tego poziomu pułapkowego w j -te centrum rekombinacji, a $G_j(\lambda)$ jest funkcją opisującą profil pasma emisyjnego. Analizę kształtu powierzchni można przeprowadzić z użyciem algorytmu dla pików z więzami (gdy wszystkie piki związane z i -tym poziomem pułapkowym podczas rekombinacji z różnymi centrami pojawiają się w tej samej temperaturze oraz maksima spektralne pików związane z j -tym centrum pojawiają się dla tej samej długości fali) lub dla pików swobodnych (Mandowski i in. 2004, Mandowska i in., 2006, 2008; Mandowska 2017).

4. Charakterystyka i własności luminescencyjne chlorku sodu

4.1. Struktura krystaliczna i defektowa

Kryształy jonowe utworzone są na ogół z silnie elektrododatnich atomów metali i silnie elektroujemnych atomów chlorowców (Blatt, 1973). W węzłach sieci krystalicznej znajdują się jony. W przypadku chlorku sodu, elektron walencyjny atomu sodu przyłącza się do atomu chloru w wyniku czego otrzymujemy jony Na^+ i Cl^- , przy czym par przeciwnie naładowanych jonów nie można traktować jako oddzielnych cząsteczek, ponieważ w strukturze tej kolejne położenia zajmują jony obu rodzajów. Jon sodu ma całkowicie wypełnione stany 1s, 2s, 2p i podobnie jon chloru ma zupełnie wypełnione stany 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, zatem w zakresie tych jonów powstają trwałe konfiguracje oktetów elektronowych. Struktura kryształu NaCl należąca do typu oznaczonego symbolem B_1 jest przedstawiona na rys. 4.1.1 a) oraz b).



a) b)
Rysunek 4.1.1. Model kryształu NaCl: a) struktura B_1 [obraz zaczerpnięty z <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/tiki-index.php?page=Rodzaje+kryszta%C5%82%C3%B3w>], b) kule obrazują względne rozmiary jonów, mniejsze odpowiadają jonom Na^+ i tworzą sieć regularną powierchniowo centrowaną (Blatt, 1973) [obraz zaczerpnięty z https://pl.wikipedia.org/wiki/Chlorek_sodu#/media/File:Sodium-chloride-3D-ionic.png]

Kryształy jonowe, z uwagi na dużą energię wiązania, charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną. W literaturze można znaleźć wartości energii wiązania kryształu chlorku sodu wynoszące 153 kcal/mol (Blatt, 1973) oraz 180 kcal/mol (Buszmanow i Chromow, 1973).

W kryształach NaCl każdy jon Cl^- znajduje się w otoczeniu dodatnich jonów Na^+ , wskutek czego energia elektronu należącego do tego jonu maleje, równocześnie zaś

energia elektronu należącego do jonu sodu rośnie wskutek oddziaływania z otaczającymi jonami chloru. Elektrony walencyjne 3s sodu przechodzą do pasma 3p chloru i zapełniają w tym paśmie wszystkie wolne poziomy energetyczne. Pasma 3p chloru jest całkowicie zapełnione, natomiast pasmo 3s sodu jest puste. Pasma te są oddzielone pasmem wzbronionym (przerwą energetyczną) wynoszącą około 8,5 eV (Poole i in., 1975). W rezultacie kryształ NaCl w temperaturze pokojowej jest izolatorem (Buszmanow i Chromow, 1973). Wraz ze wzrostem temperatury, na skutek dyfuzji jonów, obserwuje się przewodnictwo jonowe.

Zaburzenia czy też odchylenia od periodyczności struktury krystalicznej zwane defektami strukturalnymi, można podzielić na dwie kategorie. Pierwsza z nich to defekty naturalnie (nierozłącznie) występujące w strukturze, natomiast drugi rodzaj to defekty wywołane przez czynnik zewnętrzny na przykład intencjonalne domieszkowanie materiału lub jego zanieczyszczenie. Do typowych defektów punktowych występujących w strukturze kryształów jonowych np. chlorku sodu można zaliczyć: defekty Schottky'ego i Frenkla, jak również podwójne luki po jonach oraz obce atomy w pozycji międzywęzłowej oraz w węźle. Zaobserwowano, że defekty Schottky'ego należą do najliczniej występujących w kryształach jonowych. Koncentrację defektów Frenkla (n_i) oraz Schottky'ego (n_v) w warunkach równowagi termodynamicznej można wyznaczyć jako:

$$n_i = (ANN_i)^{1/2} \exp(-W_i/2kT) \quad (4.1.1)$$

$$n_v = BN \exp(-W_s/2kT) \quad (4.1.2)$$

gdzie:

n_i – liczba jonów w pozycjach międzywęzłowych

n_v – liczba luk

N – całkowita liczba węzłów w idealnym kryształ

N_i – całkowita liczba pozycji międzywęzłowych

W_i – energia potrzebna na utworzenie defektu Frenkla

W_s – energia potrzebna na utworzenie defektu Schottky'ego

A i B – wartości stałe.

Na podstawie równań (4.1.1) oraz (4.1.2) wyznaczono dla chlorku sodu następujące wartości energii: $W_i = 2,9$ eV dla Na^+ oraz $W_s = 1,9 - 2$ eV. Wartości te wskazują, że defekty Schottky'ego będą, w tym przypadku, bardziej liczne (Sunta, 2015). Liczba defektów Schottky'ego występujących w NaCl w temperaturze pokojowej wynosi w przybliżeniu 10^6 defektów/cm³ (Sukiennicki i Zagórski, 1984).

4.2. Centra barwne

Szczególnym rodzajem zaburzeń sieciowych, należących zasadniczo do defektów punktowych, są tak zwane centra barwne. Pomimo, iż czyste kryształy halogenków metali alkalicznych są bezbarwne, to można wywołać ich zabarwienie bez żadnych zmian ich stechiometrycznego i chemicznego składu np. w wyniku działania promieniowania jonizującego. Powstałe w ten sposób zaburzenia sieciowe (centra barwne) są odpowiedzialne za selektywną absorpcję światła w zakresie widzialnym lub bliskiej podczerwieni. Podstawowym zaburzeniem tego typu jest tak zwane centrum F stanowiące lukę anionową z zawartym w niej elektronem, który wiąże w jednakowym stopniu sześć najbliższych kationów. Nieskompensowany dodatni ładunek elektryczny luki anionowej stanowi pułapkę dla swobodnych elektronów powstających pod wpływem np. promieniowania jonizującego. Innym rodzajem centrów elektronowych o bardziej złożonej strukturze są tzw. centra barwne M, R i N. Centra te stanowią kolejno połączenie w formy klasterowe dwóch lub więcej sąsiadujących centrów F. Mechanizm powstawania centrów F zaproponowany przez Varleya sugeruje, że promieniowanie jonizujące powoduje utworzenie dodatniego jonu chlorowca, który następnie ulega przemieszczeniu w położenie międzywęzłowe. Powstała po nim luka może wychwycić swobodny elektron tworząc centrum F (Varley, 1954). W rzeczywistości proces powstawania centrów barwnych w halogenkach metali alkalicznych jest bardzo złożony i nie został on do tej pory dostatecznie wyjaśniony. Dziury również mogą ulec pułapkowaniu i tworzyć centra barwne. Centrum V_K tworzy się wówczas, gdy dziura ulegnie spułapkowaniu na parze jonów ujemnych (Kittel, 1970).

W wyniku silnego napromieniowania chlorku sodu w podwyższonej temperaturze można zaobserwować także tworzenie się defektów w postaci koloidalnego sodu oraz inkluzji cząsteczkowego chloru. Wprawdzie, w czystym chlorku sodu, tworzenie się koloidu jest trudne, jednak obecność domieszek jonów jak na przykład: potasu, fluoru, baru czy żelaza na poziomie 100 ppm, wzmacnia ten efekt (Weerkamp i inni, 1994).

Absorpcja światła przez centra F w chlorku sodu zmierzona w temperaturze 300 K wykazuje maksimum dla długości fali 459 nm, podczas gdy centra M związane są absorpcją z maksimum o długości fali 725 nm. Dane literaturowe wskazują również na istnienie w chlorku sodu centrów Z związanych z występowaniem w strukturze krystalicznej domieszek jonów takich jak: Ca, Sr, Eu, Sm, Yb, powodujących absorpcję światła w zakresie od 400 nm do 517 nm (Sirdeshmukh i inni, 2001). Pasmo absorpcji

związane z występowaniem w koloidalnego sodu zależy od kształtu i rozmiaru cząsteczek koloidu, ale zwykle związane jest z długością fali około 560 nm (Weerkamp i inni, 1994).

Zagadnienie badania centrów barwnych jest intensywnie podnoszone od połowy ubiegłego wieku. Dotychczas poznanych i sklasyfikowanych centrów barwnych, występujących w halogenkach metali alkalicznych, jest znacznie więcej, niż tych wymienionych w niniejszym podrozdziale. Ich szeroki opis można znaleźć w literaturze.

4.3. Przegląd wybranych własności luminescencyjnych

Radiacyjnie indukowana luminescencja chlorku sodu jest zagadnieniem badanym od wielu lat. Przegląd literatury dotyczący wybranych właściwości luminescencyjnych można rozpocząć od roku 1960, gdy Stoddard pierwszy raz zaobserwował stymulowany światłem transfer ładunku pochodzącego z płytkich pułapek dla chlorku sodu znajdującego się w temperaturze ciekłego azotu. W roku 1985 McKeever usystematyzował własności termoluminescencyjne różnych materiałów dozymetrycznych między innymi chlorku sodu, wskazując na jego potencjalną użyteczność w tym obszarze. Badanie możliwości zastosowania chlorku sodu w dozymetrii i datowaniu optycznym z wykorzystaniem metody OSL, rozpoczyna wiodąca praca Bailey, Adamca i Rhodessa z roku 2000. Wstępną obserwacją poczynioną przez autorów była detekcja sygnału luminescencji uprzednio napromieniowanego czystego chlorku sodu w okolicach 300 nm przy użyciu stymulacji optycznej w zakresie światła od niebieskiego do zielonego (420 – 560 nm) oraz dla stymulacji w podczerwieni (880 nm). W pracy tej wykazano niestabilność termiczną sygnału OSL stymulowanego podczerwienią (IRSL), spowodowaną zanikaniem emisji po wygrzaniu materiału w temperaturze od 180°C wzwyż. Wykazano, że sygnał OSL (stymulacja w zakresie 420 – 560 nm) jest stabilny termicznie do temperatury wygrzewania równej 200°C oraz że pozostaje on w korelacji z głównym pikem TL z maksimum emisji w około 290°C. Zasugerowano, że możliwe jest, ustalenie, w oparciu o badania OSL/TL chlorku sodu znajdującego się w środowisku naturalnym, dat wydarzeń paleohydrologicznych w zakresie przynajmniej 10 tysięcy lat. Według autorów, uzyskane w ten sposób dane mogłyby być bardzo pomocne w badaniach zmian klimatu oraz procesów geomorfologicznych. Do badań tych nawiązuje praca Zhanga i współpracowników z roku 2005 dotycząca soli kamiennej (halitu), w której potwierdzono użyteczność tego minerału w datowaniu optycznym.

Wyniki badań wykonanych metodami TL, CW-OSL, LM-OSL lub/i IRSL, dla różnych soli kuchennych, zarówno spożywczych, jak i innych, które można znaleźć w gospodarstwach domowych, były szeroko publikowane w kontekście zastosowań tego materiału w dozymetrii retrospektywnej lub awaryjnej (Thomsen i in., 2002; Murthy i in., 2006; Timar-Gabor i Trandafir, 2013; Bernhardsson i in., 2009; Christiansson i in. 2011, 2012, 2014; Polymeris i in., 2011; Hujita i in., 2011; Ekendahl i Judas, 2011, Ekendahl i in. 2015, 2016; Mesterházy i in., 2012; Datz i in., 2016; Druzhyna i in. 2016; Ademola, 2017; Roman-Lopez i in., (w druku); Yuce i Engin, 2017; Hunter i Spooner, 2017).

W pracy Polymerisa i współpracowników (2011) wykazano, że minimalna mierzalna dawka promieniowania dla najbardziej czułych próbek soli wynosiła 1-5 mGy. Wynik ten jest podobny do wartości podanych w pracach (Thomsen i in., 2002, Bernhardsson i in., 2009), gdzie dolny limit detekcji uzyskany za pomocą protokołu SAR wynosił 0.2-1 mGy. W pracach (Bernhardsson i in., 2009, Timar-Gabor, Trandafir, 2013) obserwowano liniowość zależności sygnału CW-OSL od dawki do 100 mGy, natomiast powyżej tej wartości aż do kilku Gy występowała zależność nadlinowa. Utrata sygnału OSL (fading), próbek soli przechowywanych w ciemności wynosiła 5-6% po 2-4 tygodniach (Thomsen i in., 2002; Ekendahl, Judas, 2011), podczas gdy w kontekście zastosowań tego materiału w dozymetrii retrospektywnej lub awaryjnej w pracy Timar-Gabor i Trandafir (2013) po jednym tygodniu od napromieniowania, zaobserwowano fading wynoszący 35%. Odnotowano również występowanie zjawiska przeciw-zaniku (inverse fading) sygnału OSL dla szwedzkiej soli kuchennej (Christiansson i in., 2014), a także soli kamiennej (halitu) (Biernacka i in., 2016).

Optymalizacja protokołu dozymetrycznego wyznaczania pochłoniętej dawki promieniowania metodą OSL dla chlorku sodu poruszana była w pracach (Bailey i in., 2000, Ekendahl, Judas, 2011, Zhang i in., 2005, Christiansson i in. 2012). Uzyskano poprawność wyników przy użyciu protokołu dozymetrycznego wykorzystującego metodę odtworzeniową pojedynczej porcji (SAR) (Murray i Wintle, 2003) oraz protokołu dozymetrycznego wykorzystującego metodę addytywną wielu porcji (MAA) (Bøtter-Jensen i in., 2003).

Sól kuchenna była również rozpatrywana jako możliwy materiał referencyjny do monitorowania napromieniowanej żywności (Fouchi i in., 2008). W pracy zwrócono uwagę na zalety stosowania soli takie jak niska cena, duża dostępność oraz silny i powtarzalny sygnał OSL, co czyni z niej obiecujący materiał dozymetryczny. Jest to

możliwe pod warunkiem zabezpieczenia materiału przed dostępem światła zewnętrznego po napromieniowaniu, zanim nastąpi pomiar OSL. Higroskopijność chlorku sodu w aspekcie dozymetrycznym jest wskazywana jako wada, bowiem powoduje utratę sygnału OSL nawet podczas przechowywania materiału w ciemności. Wyniki badań przeprowadzone przy użyciu dozymetru OSL opartego na chlorku sodu domieszkowanego miedzią zabezpieczonego przed dostępem wilgoci powłoką epoksydową, zostały zaprezentowane w pracy More i in. (2016). Inny rodzaj zabezpieczenia soli przed wpływem czynników zewnętrznych na utratę sygnału OSL, został zaprezentowany w pracy Ekendahl i in. (2016). Sól spożywczą jodowaną umieszczono w szczelnej polimerowej kapsułce, a następnie w zewnętrznej osłonie. Warstwy materiału kapsułki i osłony łącznie, chroniły sól przed dostępem światła zewnętrznego i odpowiadały gęstością tkance ludzkiej o grubości 1 cm. W ten sposób, wykonany dozymetr poddano irradacji promieniowaniem beta oraz fotonami X i gamma o różnych energiach. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość jego użycia w sytuacji awaryjnej do oszacowania dawki osobistej, jednak zwrócono uwagę, że dla irradacji fotonami o niskich energiach (< 100 keV), może być wymagana odpowiednia korekcja sygnału OSL, ponieważ otrzymana wartość równoważnika dawki będzie zawyżona.

Wczesne badania TL dla chlorku sodu zebrane przez McKeevera (1984) wykazały m.in. istnienie emisji w zakresie 590 nm związanej z zanieczyszczeniami jonami Mn^{2+} (López i in., 1977) oraz emisji 420 nm przypisanej do zaburzonej domieszkami emisji 400 nm, która pochodzi od rekombinacji centrów F i H w sieci kryształu (Delgado i Alvarez Rivas, 1982). Bardziej współczesne badania krzywych TL mierzonych bez rozdzielczości widmowej w określonym zakresie detekcji wykazały m.in. występowanie w zakresie detekcji do 390 nm, dla różnego rodzaju soli kuchennych, pięciu lub sześciu pików TL w zależności od rodzaju soli (zakres pomiarowy 25-300°C) (Polymeris i in., 2011); w zakresie detekcji od 300 nm do 400 nm obserwowano sześć pików temperaturowych dla krzywych mierzonych w zakresie temperatur od 25°C do 425°C (Gartia i in., 2012). Jednakże, w wyżej wymienionych przypadkach, rozplotu widm na poszczególne piki dokonano z użyciem kinetyki ogólnego rzędu, co nie ma większego sensu fizycznego. Natomiast w pracy Druzhyny i in. (2016, 2017) wykazano istnienie siedmiu pierwszorzędowych pików TL w soli kuchennej.

Wpływ rozmiaru ziaren sproszkowanej soli kuchennej pochodzącej z tureckiego słonego jeziora Taz na sygnał TL był badany przez Yüce i Engin (2017) dla pięciu frakcji

o rozmiarach od 63 do 250 μm . Po ekspozycji na promieniowanie beta dla każdej frakcji uzyskano dwa główne piki TL w temperaturach odpowiednio 110°C oraz 240°C (szybkość grzania 5°C/s), których intensywność rosła wraz z rosnącym rozmiarem ziaren. Ponadto dla proszków o rozmiarach ziaren $<90 \mu\text{m}$, zaobserwowano dodatkowe piki TL w temperaturach 80°C oraz 300°C, przy czym całkowita liczba obserwowanych pików oraz złożoność krzywej TL rosła wraz z malejącym rozmiarem ziaren ($<125 \mu\text{m}$). Największą czułość sygnału TL na promieniowanie beta wykazały ziarna z przedziałów 125-180 oraz 180-250 μm , dla których minimalna detektowalna wartość dawki wyniosła 0,4 Gy. Stabilność głównego pików dozymetrycznego w 240°C była badana dla ziaren przechowywanych po napromienianiu dawką 5 Gy przez okres jednego miesiąca w ciemności w warunkach normalnych. Po tym czasie zaobserwowano utratę sygnału TL na poziomie 15-20% niezależnie od rozmiaru ziaren. Zależność dawkowa zmierzona dla pików dozymetrycznego TL w 240°C wykazała liniowy charakter dla zakresu dawek od 0,4 do 55 Gy niezależnie od rozmiarów ziaren.

Badania spektralnie rozdzielcze (SR-TL) dla soli kuchennej różnego pochodzenia były prowadzone przez Spoonera i jego zespół (Spooner i in., 2011, 2012; Hunter i in., 2012, 2017). Pomiarów dokonano w zakresie widmowym 250-720 nm oraz temperaturowym 50-400°C. Dla większości badanych soli zaobserwowano kilka wyraźnych pików z maksimum emisji w zakresie 360 nm, 420 nm i 590 nm. Najbardziej intensywna emisja mierzona była w zakresie 590 nm, przy czym jej pochodzenie związane z występowaniem w materiale domieszki Mn^{2+} (López i in., 1977). Pik 590 nm wykazał dużą czułość na rosnącą dawkę, dlatego też dla tej emisji zmierzone zostały krzywe TL, które wykazały trzy główne piki temperaturowe związane z tą emisją: 100°C, 200°C i 240°C (szybkość grzania stosowana w pomiarach wynosiła 5 K/s). Najbardziej stabilny okazał się pik 240°C, dla którego wyznaczona energia aktywacji wynosiła $E = 1,45 \text{ eV}$, a czynnik częstotliwościowy $s = 7,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Czas życia pików 240°C, dla materiału przechowywanego w temperaturze 20°C, został oszacowany na cztery tysiące lat, podczas gdy dla kolejnych pików 100°C i 200°C uzyskano czasy życia odpowiednio: 7 godzin oraz 600 lat. Wyniki eksperymentalne przeprowadzone przez grupę badawczą Spoonera (2011, 2012) wskazały również, że pod wpływem wygrzewania stosowanego przed napromienianiem w temperaturach powyżej 300°C, pojawia się nowy pik w temperaturze 100°C z emisją w 370 nm, natomiast czułość emisji o długości fali 590 nm maleje. Zauważono również, że emisja 590 nm dla soli kopalnych jest znacznie słabsza, niż dla

soli morskich, rekrytalizowanych (Hunter i in., 2012). Emisja OSL w badaniach Spoonera mierzona była w zakresie do 390 nm, przy czym stwierdzono, że jest ona skorelowana z emisją TL w zakresie 360 nm i pochodzi z tych samych poziomów pułapkowych (Hunter i Spooner, 2017). Widma SR-TL mierzone były również przez Rodriguez-Lazcano i in. (2012) dla soli kuchennej w zakresie 200-800 nm. Badania prowadzone były dla NaCl po ekspozycji na dawkę 50 Gy promieniowania X i wykazały istnienie pięciu pików gaussowskich z λ_{\max} odpowiednio: 288, 369, 433, 504 i 624 nm. Trzy główne pasma to ~370, 430 i 500 nm, przy czym najbardziej intensywne było pasmo 430 nm. Maksymalna emisja wykryta w rejonie niebieskim i UV pochodziła od czterech pików temperaturowych TL, odpowiednio 70, 180, 220 i 315°C. Do analizy kinetyki wykorzystano równania pierwszego rzędu.

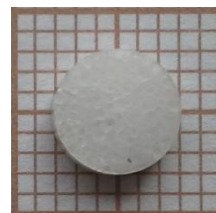
5. Przygotowanie eksperymentów oraz materiałów do badań

5.1. Preparatyka próbek

Badania opisane w niniejszej pracy zostały przeprowadzone głównie dla chlorku sodu o wysokim stopniu czystości (99,99 %). Próbki zostały przygotowane w formie kryształów oraz pastylek, które otrzymano z czystego analitycznie odczynnika chlorku sodu (proszek, producent Chempur). Do badań wykorzystano również chlorek sodu w postaci proszku o różnej gradacji ziaren. Kryształy NaCl powstały przez rozpuszczenie proszku w wodzie destylowanej oraz późniejszą rekrystalizację w temperaturze pokojowej przy obecności światła dziennego. Rozmiary kryształów (wysokość, szerokość) wahały się od 1 do 6 mm, a ich masa od kilku do kilkudziesięciu mg. Pastylki powstały poprzez prasowanie proszku pod ciśnieniem około 2 ton/cm². Standardowa średnica pastylki wynosiła 5 mm oraz 10 mm.



Rysunek 5.1.1 a) Kryształ NaCl.



Rysunek 5.1.1 b) Pastylka NaCl.

Wybrane pomiary przeprowadzono dla minerału – halitu (soli kamiennej) pozyskanego głównie z kopalni soli w Kłodawie. Materiały zostały pobrane z I, II i III pasa eksploatacyjnego. Była to najmłodsza sól kamienna różowa, średniokrystaliczna (oznaczona jako SK4) oraz starsza sól kamienna biała, średniokrystaliczna (oznaczona jako SK5). Próbki halitu zostały przygotowane poprzez cięcie dużych brył soli na mniejsze fragmenty o masach rzędu mg oraz o wymiarach rzędu mm.



Rysunek 5.1.2 a) Najmłodsza sól kamienna różowa (K.S. Kłodawa).



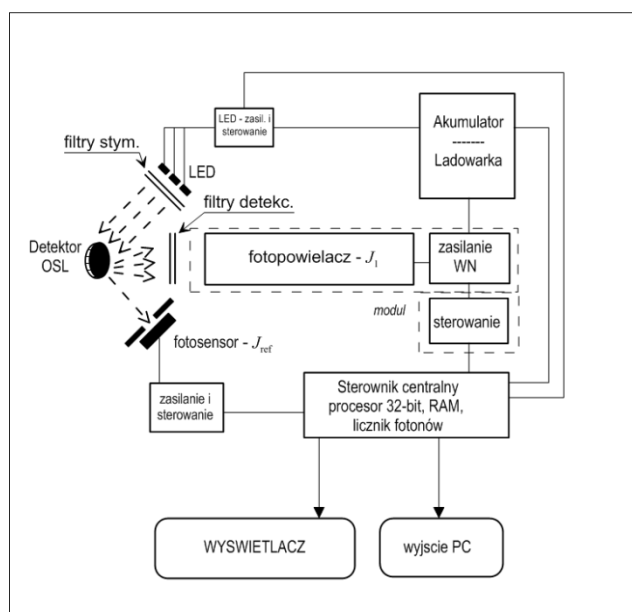
Rysunek 5.1.2 b) Starsza sól kamienna biała (K.S. Kłodawa).

5.2. Stanowisko do pomiarów OSL (czytnik Helios-1)

Pomiary OSL prowadzone były w Zakładzie Luminescencji i Biofotoniki Instytutu Fizyki AJD w Częstochowie z wykorzystaniem czytnika OSL Helios-1 własnej produkcji (Mandowski i in., 2010a). Układ stymulacji czytnika składa się m.in. z pięciu diod LED z soczewkami (typ G11492 prod. Seoul Semiconductor Co., Ltd.) o mocy 5 W każda, emitujących światło w zakresie 520-535 nm oraz filtrów optycznych. Układy stymulacyjne są wymienne, umożliwiając również stymulację także w zakresie niebieskim i podczerwonym. Filtry zamontowane w czytniku dla układu przy stymulacji zielonej (Schott GG495 oraz OG515) zapewniają odcięcie światła poniżej 500 nm. Detekcja luminescencji realizowana jest przez zintegrowany licznik fotonów H7360 (prod. Hamamatsu) z oknem kwarcowym. Filtry detekcji (Schott UG11) zapewniają pomiar światła w zakresie 300-380 nm. Czytnik obsługiwany jest przez dedykowaną elektronikę i oprogramowanie na komputerze PC. Przy użyciu standardowych detektorów $Al_2O_3:C$ (prod. Landauer, USA) czytnik osiąga bardzo dobrą czułość na poziomie 0,01 mGy.



Rysunek 5.2.1. a) Czytnik OSL Helios-1 (fot. A. Mandowski).



Rysunek 5.2.1. b) Schemat blokowy elementów czytnika OSL Helios-1 (rys. A. Mandowski).

5.3. Stanowisko do pomiarów TL/OSL Risø

Część pomiarów OSL została przeprowadzona w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej Uniwersytetu Lund w Malmö oraz w Interdyscyplinarnym Centrum Nowoczesnych Technologii UMK w Toruniu z użyciem czytników TL/OSL Risø (Risø National

Laboratory, Roskilde, Denmark) (Bøtter-Jensen i in., 2000) w wersji Risø TL/OSL-DA-15 (w Szwecji) lub Risø TL/OSL-DA-20 (w Toruniu). Czytniki Risø składają się z modułów do stymulacji optycznej, podgrzewania, napromieniania oraz detekcji luminescencji. Stymulacja niebieska prowadzona jest z użyciem diod LED o maksymalnej emisji w 470 nm (FWHM=20 nm). Całkowita moc diod w wersji czytnika Risø TL/OSL-DA-20 wynosi 80 mW/cm². Filtry użyte do rozdzielania światła stymulacji i detekcji to GG-420 oraz U-340 (Hoya). Detekcja realizowana jest z użyciem z fotopowielacza (EMI 9235QB PMT), który posiada maksymalną wydajność w zakresie od 200 do 400 nm. System grzewczy z mechanizmem windy zlokalizowany jest pod fotopowielaczem. Posiada on dwie funkcje: ogrzewanie próbki oraz umieszczenie próbki na pozycji pomiarowej. Elementem grzewczym jest pasek grzejny (Kenthal) specjalnie ukształtowany tak, aby pasować do talerzyka zawierającego próbkę. Grzanie realizowane jest z zadaną przez użytkownika szybkością, a maksymalna temperatura wynosi 700°C. Źródła promieniowania znajdujące się w stosowanych czytnikach to ⁹⁰Sr/⁹⁰Y emitujące promieniowanie beta. Moc dawki podczas pomiarów w Szwecji wynosiła 0,754 mGy/s, natomiast w Toruniu 122 mGy/s.



Rysunek 5.3.1. Czytnik Risø TL/OSL-DA-20 (fot. zaczerpnięta z: Guide to „The Risø TL/OSL Reader”, DTU, Denmark, June 2017)

5.4. Stanowisko do pomiarów spektralnie rozdzielczej termoluminescencji

Układ do pomiarów spektralnie rozdzielczej termoluminescencji z kamerą CCD składa się ze zautomatyzowanego spektrografu z dwoma siatkami dyfrakcyjnymi oraz chłodzoną kamerą CCD (Mandowska i in. 2004). Próbkę umieszcza się w kriostacie optycznym o zakresie pracy w temperaturach 78-700 K. Kriostat wyposażony jest w okna

kwarcowe, wbudowane przejścia elektryczne, dwie termopary oraz opcję uzupełniania ciekłego azotu w przypadku pomiarów niskotemperaturowych. Zarządzanie układem grzewczym oraz rejestracja temperatury odbywa się za pomocą kontrolera temperatury LakeShore Model 330. Emitowana luminescencja zbierana jest za pomocą światłowodu kwarcowego do adaptera światłowodu, a następnie do spektrografu. Spektrograf SP150 (Acton Research) połączony jest z detektorem, którym jest kamera PIXIS 256E (Princeton Instruments). Chip kamery ma format 1024x256 i jest czuły w zakresie spektralnym 190–1080 nm. Praca całego układu kontrolowana jest przez program Winspace (Princeton Instruments) oraz oprogramowanie własne. Uzyskane widma SR-TL są numerycznie kalibrowane z uwzględnieniem charakterystyki spektralnej układu pomiarowego.

Do wykonania pomiarów rozdzielczych spektralnie potrzebna jest dość duża ilość światła – kilka rzędów wielkości większa niż w przypadku typowych pomiarów TL i OSL. Z tego powodu pomiary te są wykonywane zwykle dla dużych dawek ekscytacyjnych. W sytuacji, gdy ilość światła jest wciąż niewystarczająca, można zastosować inną metodę pomiaru z wykorzystaniem monochromatora skanującego.

W metodzie tej, zamiast spektrografu z kamerą CCD, wykorzystany jest monochromator posiadający funkcję automatycznego skanowania dowolnie wybranego zakresu widma. Rejestracja sygnału odbywa się za pomocą fotopowielacza pracującego w trybie zliczania fotonów. Pozostałe elementy układu, takie jak, komora pomiarowa (kriostat) oraz kontroler temperatury, pozostają bez zmian.

W praktyce, metoda z wykorzystaniem monochromatora skanującego polega na tym, że światło emitowane przez badany materiał, trafia światłowodem do automatycznego skanującego monochromatora/spektrografu M266 (Solar Laser System, Standa) wyposażonego w cztery siatki dyfrakcyjne: 1800 rys/mm, 1200 rys/mm, 600 rys/mm, 200 rys/mm, połączonych z jedną z głowic zliczania fotonów H7360 (Hamamatsu) o detekcji w zakresie: 200-650 nm lub 300-850 nm. Spektrograf, poprzez obrót wybranej siatki dyfrakcyjnej, w sposób krokowy, skanuje widmo światła w wybranym zakresie spektralnym. Sukcesywnie rejestrowane wąskie fragmenty widma, przepuszczane są przez szczelinę wyjściową monochromatora. Ustawiając szerokości szczelin: wejściowej i wyjściowej (w zakresie 0-2 mm), jak również określając liczbę kroków oraz czas trwania pojedynczego pomiaru, mamy wpływ na ostatecznie osiągniętą zdolność rozdzielczą układu (Mandowska, 2017).

Opisana metoda pomiarowa jest mniej dokładna - ze względu na pomiar długości fali i temperatury - niż poprzednia. Dzięki rejestracji emitowanego światła w znacznie szerszym kącie bryłowym jest jednak bardziej czuła.

5.5. Charakterystyka źródeł do irradycji

Napromienianie próbek do pomiarów OSL i TL odbywało się za pomocą dwóch zewnętrznych źródeł promieniowania beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Stront-90 ulega rozpadowi beta o energii 0,5 MeV, a jego okres półtrwania wynosi 28 lat. Produktem rozpadu jest itr-90 ($T_{1/2}=64$ h), który również emituje promieniowanie beta o energii 2,24 MeV. Stosowane do pomiarów OSL przy użyciu czytnika Helios-1 oraz pomiarów SR-TL źródła posiadają aktywność 37 MBq lub 2,9 GBq. Moce dawki obu źródeł wynoszą odpowiednio 0,9 mGy/s oraz 0,073 Gy/s (styczeń 2016). Pomiarzy na czytnikach Risø przebiegały z użyciem wbudowanych wewnątrz źródeł $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ o mocach dawki 0,754 mGy/s (Szwecja) lub 122 mGy/s (Toruń).

5.6. Stanowiska do wygrzewania oraz wybielania optycznego

Wygrzewanie próbek przebiegało z użyciem dwóch pieców: (i) oporowym piecu muflowym typu FCF 2,5SHM (Czyłok), który umożliwia grzanie do 1300°C, (ii) komory badań cieplnych KBC-18G (Wamed), która umożliwia grzanie do 300°C. Wygrzewanie wykonywane podczas badań z użyciem czytnika Risø prowadzone było bezpośrednio w czytniku.

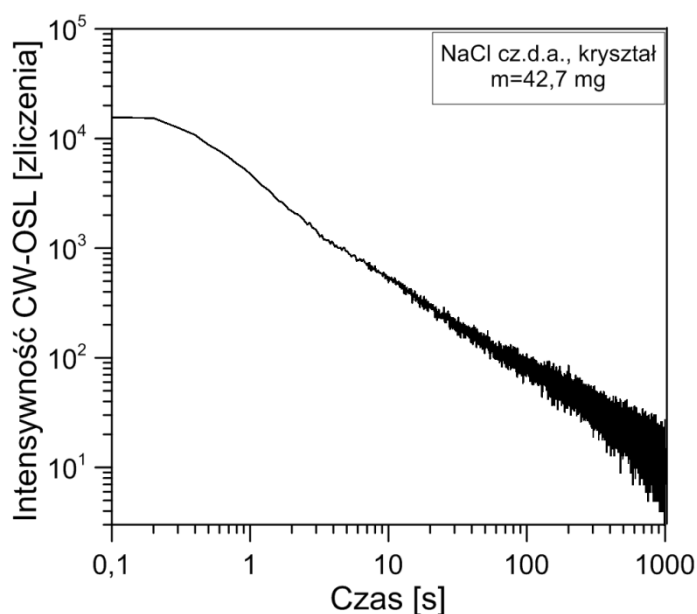
Wybielanie optyczne dla pomiarów OSL przy użyciu czytnika Helios-1 realizowano za pomocą zamontowanych zewnętrznie diod LED zielonej (527 nm) o mocy 5 W (Seoul Semiconductor G11492) lub niebieskiej (460 nm) o mocy 5 W (Seoul Semiconductor B11492). Próbkę umieszczano na specjalnie przygotowanym stanowisku i oświetlano przez określony czas.

6. Badanie właściwości OSL chlorku sodu

6.1. Charakterystyki zanikowe CW-OSL

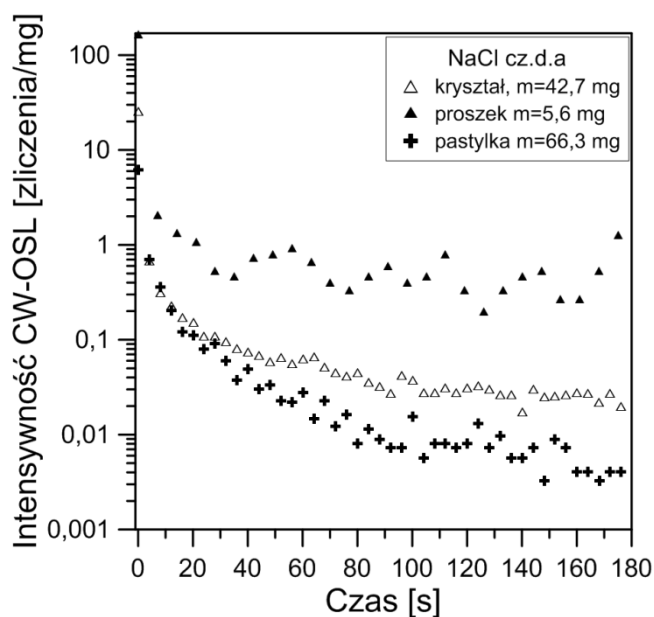
Radiacyjnie indukowane charakterystyki zanikowe CW-OSL dla chlorku sodu w różnych postaciach krystalicznych oraz o różnej czystości chemicznej były badane od roku 2011. W większości przypadków do pomiarów wykorzystywany był czytnik OSL Helios-1, natomiast do celów irradiacji – źródło beta o aktywności 37 MBq. Nie sposób byłoby przytoczyć w niniejszej pracy wszystkich uzyskanych wyników. Dlatego przedstawione zostaną tylko wybrane charakterystyki zanikowe CW-OSL dla chlorku sodu wraz próbą analizy ich kształtu.

Długi zanik CW-OSL (1000 s) dla kryształu czystego NaCl po ekspozycji dawką 190 mGy został przedstawiony na rysunku 6.1.1. Aby lepiej pokazać złożoność zaniku, wykres został przedstawiony w skali logarytmiczno-logarytmicznej.

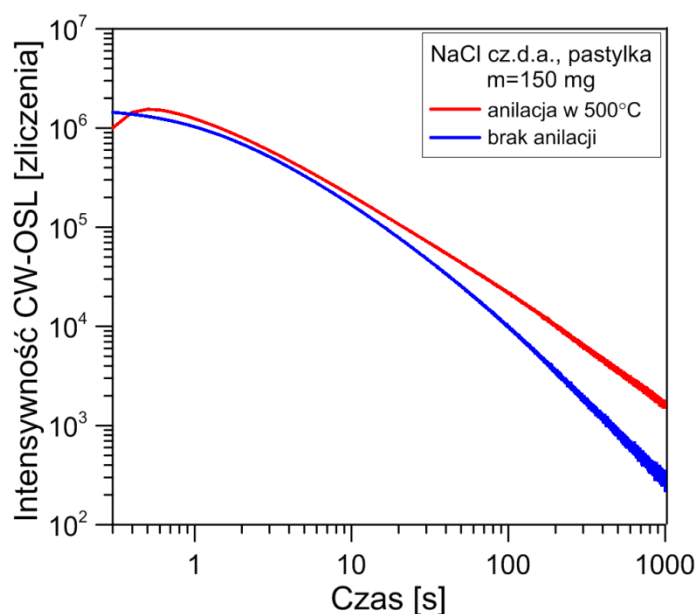


Rysunek 6.1.1. Zanik CW-OSL dla kryształu NaCl o masie 42,7 mg po napromienianiu dawką 190 mGy. Parametry odczytu OSL: czas zliczenia 1000 s, czas próbkowania 100 ms, prąd LED 100 mA (Biernacka i Mandowski, 2013).

Zaniki CW-OSL zostały zmierzone również dla innych form badanego materiału: proszków i tabletek. Próbkę została napromieniona dawką 190 mGy, a odczyt OSL prowadzony był przez czas 180 s. Wyniki przedstawiono na rysunku 6.1.2.



Rysunek 6.1.2. Zaniki CW-OSL dla NaCl w formie kryształu o masie 42,7 mg, pastylki o masie 66,3 mg oraz proszku o masie 5,6 mg. Dawka 190 mGy, parametry odczytu OSL: czas zliczenia 180 s, czas próbkowania 100 ms, prąd LED 100 mA (Biernacka i Mandowski, 2012).



Rysunek 6.1.3. Zaniki CW-OSL dla pastylek NaCl (anilowanej i nieanilowanej) o masach 150 mg po napromienianiu dawką 50 Gy. Parametry odczytu OSL: czas zliczenia 1000 s, czas próbkowania 100 ms, prąd LED 100 mA.

Wpływ wygrzewania (anilacji) pastylki NaCl cz.d.a przed napromieniowaniem na kształt uzyskanego zaniku CW-OSL przedstawiono na rysunku 6.1.3. W tym przypadku, obydwie pastylki o masach 150 mg, napromieniowane były dawką 50 Gy przy użyciu źródła beta o aktywności 2,9 GBq. Tylko jedną z próbek wstępnie wygrzano przez 1 godzinę w temperaturze 500°C, a następnie szybko schłodzono. Taki sposób preparatyki

pastylek NaCl był konieczny do uzyskania sygnału TL o intensywności pozwalającej na przeprowadzenie badań SR-TL (patrz podrozdz. 8.1). Niemniej jednak w przypadku wyników badań CW-OSL również widoczny jest wpływ zastosowanej procedury anilacji. Na początkowym etapie zaniku CW-OSL dla pastylki anilowanej widoczny jest wyraźny wzrost intensywności sygnału, podczas gdy dla pastylki nieanilowanej ten efekt nie występuje. W przedziale czasu 1-10 s obserwowane sygnały OSL zanikają ze zbliżoną szybkością, natomiast dla czasu powyżej 10 s przebieg zaników zaczyna się wyraźnie różnić. Widoczne jest, że dla pastylki anilowanej zanik CW-OSL w tym obszarze jest wolniejszy niż dla pastylki nieanilowanej. Znaczącą różnicę obserwujemy również porównując sumę liczby zliczeń fotonów w przedziale czasu od 0,3 s do 1000 s dla obydwu pastylek, uzyskując odpowiednio: 89×10^6 zliczeń dla pastylki nieanilowanej oraz 144×10^6 zliczeń dla pastylki anilowanej. Może to świadczyć o istotnej zmianie struktury defektowej chlorku sodu na skutek procesu anilacji.

W celu analizy zaników przeprowadzono próbę dopasowania krzywej teoretycznej do danych pomiarowych. Dopasowanie przeprowadzono z użyciem kilku metod. Pierwszą z nich była zależność wynikająca z modelu kinetyki OSL dla równań pierwszego rzędu (opisane w podrozdziale 2.3). W tym przypadku intensywność sygnału OSL wyrażana jest równaniem:

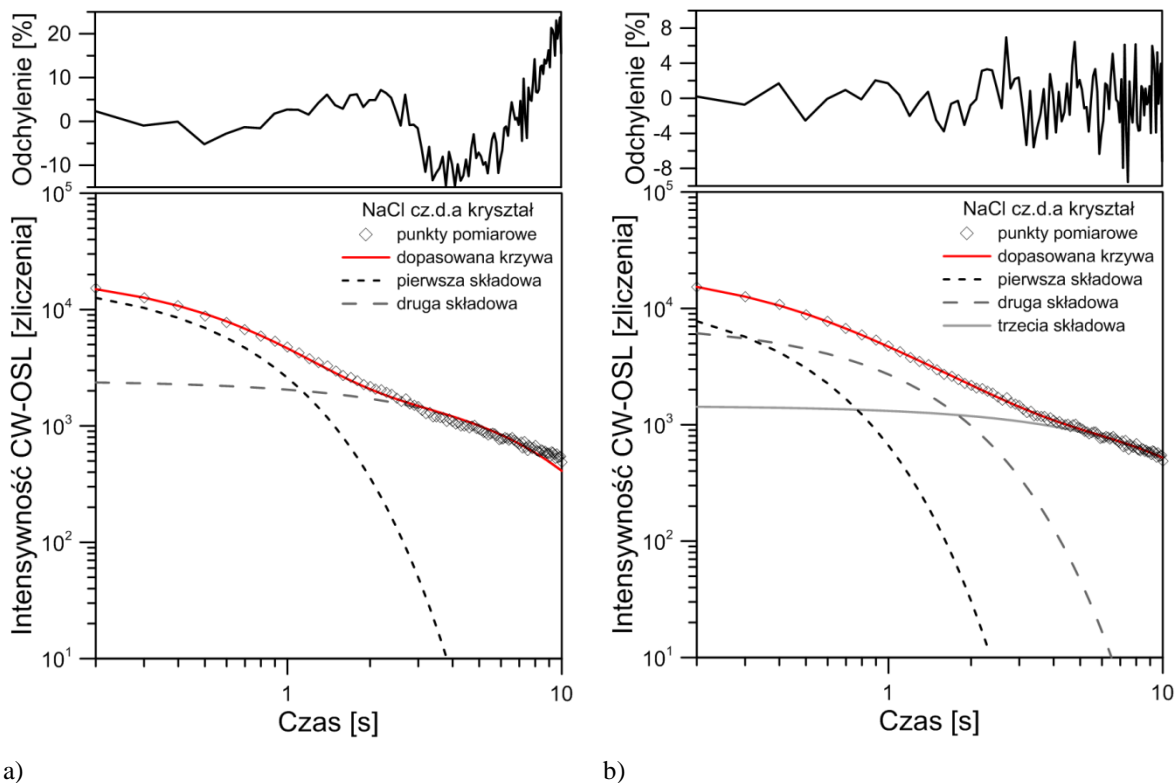
$$I_{OSL}(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (6.1.1)$$

Jest to przypadek, w którym pod uwagę brana jest jedna pułapka elektronowa. Zatem dla wielu poziomów nieoddziałujących pułapek otrzymujemy sumę eksponent, opisaną wzorem:

$$I_{OSL}(t) = \sum_{i=1}^N I_{0i} e^{-t/\tau_i} \quad (6.1.2)$$

Dla zaniku przedstawionego na wykresie 6.1.1. widać wyraźnie, że niemożliwe jest uzyskanie dobrego dopasowania jedno-eksponencjalnej krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych. Podjęto więc próbę dopasowania przy pomocy funkcji składającej się z sumy dwóch ($N=2$), trzech ($N=3$) oraz czterech składowych ($N=4$). Zanik dopasowywano dla różnych czasów trwania zaniku CW-OSL, tzn. dla 10 s, 60 s, 100 s i 1000 s. Zauważono, że błąd dopasowania (odchylenie krzywej teoretycznej od punktów pomiarowych) wzrasta wraz z czasem trwania pomiaru. Najmniejsze odchylenia obserwowane są podczas dopasowywania początkowego zakresu trwania zaniku, tzn. do 10 s i wynoszą maksymalnie około 8% dla trzech i czterech eksponent, podczas gdy dla

dopasowania dwiema eksponentami maksymalny błąd dopasowania wyniósł blisko 24%. Przy próbie dopasowania zaniku CW-OSL trwającego 60 s odchylenie jest już na poziomie około 40% dla trzech eksponent. Na rysunku 6.1.4 przedstawiono dopasowanie jedynie dla pierwszych 10 s zaniku. Przykładowe parametry dopasowania zestawiono w tabeli 6.1.1.



Rysunek 6.1.4. Dopasowanie krzywą teoretyczną sumy a) dwóch i b) trzech eksponent, danych pomiarowych przedstawionych na rys. 6.1.1.

Oddziaływania pomiędzy pułapkami znacząco komplikują kinetykę OSL. W złożonych strukturalnie systemach (np. nieuporządkowanych ciałach stałych), zanik CW-OSL może mieć formę potęgową, zgodnie z równaniem:

$$I_{OSL}(t) = I_0 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-\gamma} \quad (6.1.3)$$

lub tak zwanej „rozciągniętej eksponenty” (ang. *stretched exponential*):

$$I_{OSL}(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\gamma \right] \quad (6.1.4)$$

gdzie γ i τ_0 są stałe (Chen i Pagonis, 2011; Biernacka i Mandowski, 2012). Dopasowanie z użyciem powyższej funkcji przeprowadzono dla zaników CW-OSL przedstawionych na rys. 6.1.2. W tym celu wyznaczono zależność $\ln[\ln(I_0/I_{OSL})]$ w funkcji trwania czasu pomiaru CW-OSL, którą przedstawiono na wykresie 6.1.5. Prezentowana na wykresie 6.1.5 zależność powinna odpowiadać prostej dopasowania, co świadczyłoby

o poprawności stosowanego modelu. Niestety proponowana metoda nie daje dobrych wyników dopasowania danych eksperymentalnych uzyskanych dla chlorku sodu bez względu na sposób preparatyki próbek, co widać szczególnie w początkowej części zaników CW-OSL (Biernacka i Mandowski, 2012).

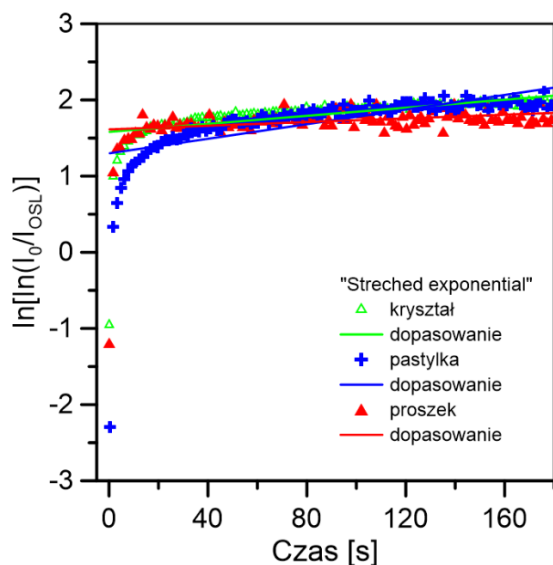
Tabela 6.1.1. Parametry uzyskane dla dopasowania zaniku CW-OSL pokazanego na rys. 6.1.3 a) i b) dla sumy eksponent (kinetyka pierwszego rzędu).

Parametr dopasowania	Wartość parametru dopasowania sumą dwóch funkcji eksponencjalnych	Wartość parametru dopasowania sumą trzech funkcji eksponencjalnych
R^2	0,99827	0,9996
I_{01}	2449 ± 77	14351 ± 640
τ_1 [s]	$5,60 \pm 0,20$	$0,33 \pm 0,02$
I_{02}	18724 ± 170	7494 ± 717
τ_2 [s]	$0,506 \pm 0,008$	$0,98 \pm 0,07$
I_{03}	-	1458 ± 85
τ_3 [s]	-	$9,71 \pm 0,73$

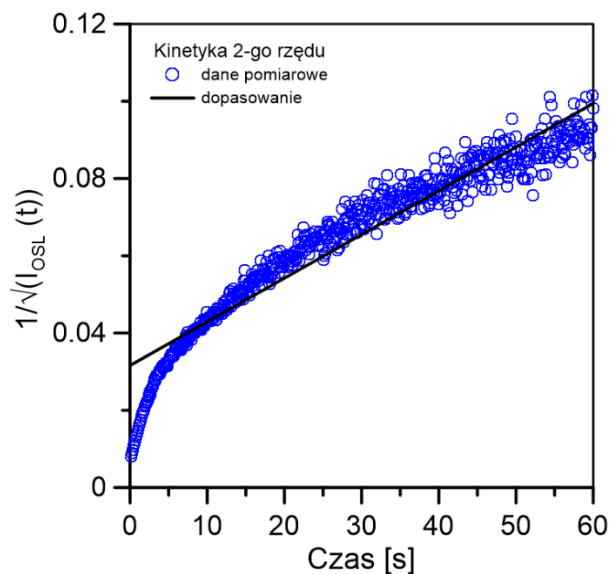
Kolejna możliwość to sprawdzenie czy intensywność OSL jest wynikiem procesów kinetyki drugiego rzędu, opisanej wcześniej w podrozdziale 2.3, dla której otrzymano rozwiązanie:

$$I_{OSL}(t) = \frac{n_0^2 f / N}{\left[1 + \frac{n_0 f t}{N}\right]^2} \quad (6.1.5)$$

W tym przypadku dopasowanie przebiega poprzez nakreślenie wykresu zależności $\frac{1}{\sqrt{I_{OSL}(t)}}$ od czasu. W przypadku poprawnego rozwiązania dostajemy linię prostą, dla której dopasowany współczynnik kierunkowy prostej wynosi $\frac{n_0 f / N}{\sqrt{I_0}}$, natomiast współczynnik b wynosi $\frac{1}{\sqrt{I_0}}$, przy czym $I_0 = n_0^2 f / N$. Przykładowe dopasowanie kinetyką drugiego rzędu dla zaniku pokazanego na rysunku 6.1.1 zostało przedstawione na rysunku 6.1.6, przy czym dopasowywano pierwsze 60 s zaniku. Jak można zauważyć, otrzymane dopasowanie bardzo odbiega od wyników eksperymentalnych (otrzymane odchylenie wynosi nawet ponad 90%), co oznacza, że analizowany zanik CW-OSL nie jest wynikiem procesów kinetyki drugiego rzędu.



Rysunek 6.1.5. Dopasowanie z użyciem funkcji „rociągniętej eksponenty” (stretched exponential) dla chlorku sodu w postaci kryształu, proszku i pastylki, których zaniki przedstawiono na rys. 6.1.2. (Biernacka i Mandowski, 2012)



Rysunek 6.1.6. Dopasowanie krzywej do danych pomiarowych dla rozwiązania wynikającego z kinetyki drugiego rzędu dla kryształu NaCl (zanik CW-OSL pokazany na rys. 6.1.1).

Przedstawiona powyżej próba analizy dopasowania kształtu zaniku CW-OSL chlorku sodu przy użyciu równań kinetyki pierwszego rzędu sumą kilku funkcji eksponencjalnych pozwala na wyznaczenie charakterystycznych czasów życia krzywej zaniku. Trzeba jednak zaznaczyć, że wartości te zależą nie tylko od istotnych parametrów pułpkowych, lecz również od intensywności strumienia światła stymulacji optycznej. Wyniki dopasowania zaników CW-OSL przy użyciu trzech składowych funkcji eksponencjalnych dla soli pozyskanej z Morza Martwego zostały przedstawione w pracy Roman-Lopeza i współpracowników (w druku). Otrzymali oni składową szybkość wynoszącą 0,49 s oraz składowe średnią i wolną o czasie życia równym odpowiednio 4,06 s oraz 38,57 s dla próbki napromieniowanej dawką 0,2 Gy w całkowitym czasie trwania odczytu równym 120 s. Autorzy przeprowadzili eksperyment przy użyciu źródła gamma ^{60}Co o mocy dawki równej 0,1426 Gy/min. Do celów stymulacji optycznej używali oni światła niebieskiego (455 ± 25 nm). Uzyskane przez Roman-Lopeza i współpracowników wyniki trudno porównać z tymi prezentowanymi w niniejszej pracy ze względu na różnice w czystości chlorku sodu, inne warunki pomiarowe oraz brak przedstawienia błędu dopasowania dla prezentowanych w publikacji czasów życia. Tym niemniej, wspólną cechą wyników przytoczonej pracy, jak również kilku innych wymienionych w rozdziale 4.3, jest złożoność kształtu krzywych zanikowych CW-OSL.

Próby dopasowania kształtu zaników CW-OSL przy wykorzystaniu „rozciągniętej eksponenty” oraz równań kinetyki drugiego rzędu również nie przyniosły dobrego rezultatu, w szczególności dla początkowych fragmentów krzywej, gdy sygnał CW-OSL ma największą intensywność. Kłopoty z dopasowaniem znanych mechanizmów kinetyki OSL pokazują, że rzeczywisty model pułapkowania i rekombinacji nośników ładunku w NaCl jest znacznie bardziej skomplikowany.

6.2. Charakterystyki dawkowe

Zależność sygnału OSL od pochłoniętej dawki promieniowania tzw. zależność dawkowa była wyznaczana już uprzednio dla czystego chlorku sodu w formie proszku (Bailey i in., 2000). Otrzymane w pracy Baileya wyniki wskazują na silny wzrost sygnału CW-OSL do 10 Gy oraz dalszy wolniejszy wzrost do 60 Gy, gdzie zaczyna się nasycenie.

Istotne jest sprawdzenie wpływu mocy dawki na charakterystyki dawkowe, jak również podjęcie próby uniknięcia wykonywania dodatkowych czynności wydłużających czas potrzebny na odzyskanie informacji o pochłoniętej dawce. Zatem, w niniejszej pracy, wyznaczono zależności dawkowe bez stosowania szczególnego protokołu dozymetrycznego. Do pomiarów wykorzystano pastylki przygotowane z proszku krystalicznego NaCl cz.d.a o masach 50 ± 1 mg, średnicy 6 mm i grubości 1 mm. W ten sposób powstałe próbki były przechowywane przez kilka dni, w celu uniknięcia wpływu ewentualnych naprężeń strukturalnych materiału na sygnał OSL. Nie poddawano jednak pastylek żadnym dodatkowym zabiegom takim jak wygrzewanie lub wybielanie optyczne. Miało to na celu ograniczenie do minimum wszelkich czynników, które mogłyby wpływać na zmianę charakterystyki dawkowej próbek wytwarzanych, przechowywanych i napromieniowywanych w warunkach normalnych. Pomiar CW-OSL przeprowadzono przy użyciu czytnika OSL Helios-1 na odrębnej próbce dla każdej dawki. W celu irradycji wykorzystano dwa laboratoryjne źródła promieniowania beta Sr^{90}/Y^{90} o aktywności i mocy dawki odpowiednio: 37 MBq i 0,0009 Gy/s oraz 2,9 GBq i 0,07 Gy/s.

Na wykresie 6.2.1 a) przedstawiono zależność dawkową dla zakresu od 5 mGy do 543 Gy mierzoną dla mocy dawki 0,9 mGy/s, natomiast na wykresie 6.2.1 b) w zakresie od 0,7 Gy do 5 250 Gy uzyskaną z użyciem mocy dawki 0,07 Gy/s. Uzyskane zależności dawkowe zostały podzielone na regiony, w których występuje liniowość, nadliniowość lub podliniowość, zgodnie z relacją:

$$\ln(J_{OSL}) = \gamma \cdot \ln(dawka) + C_1, \quad (6.2.1)$$

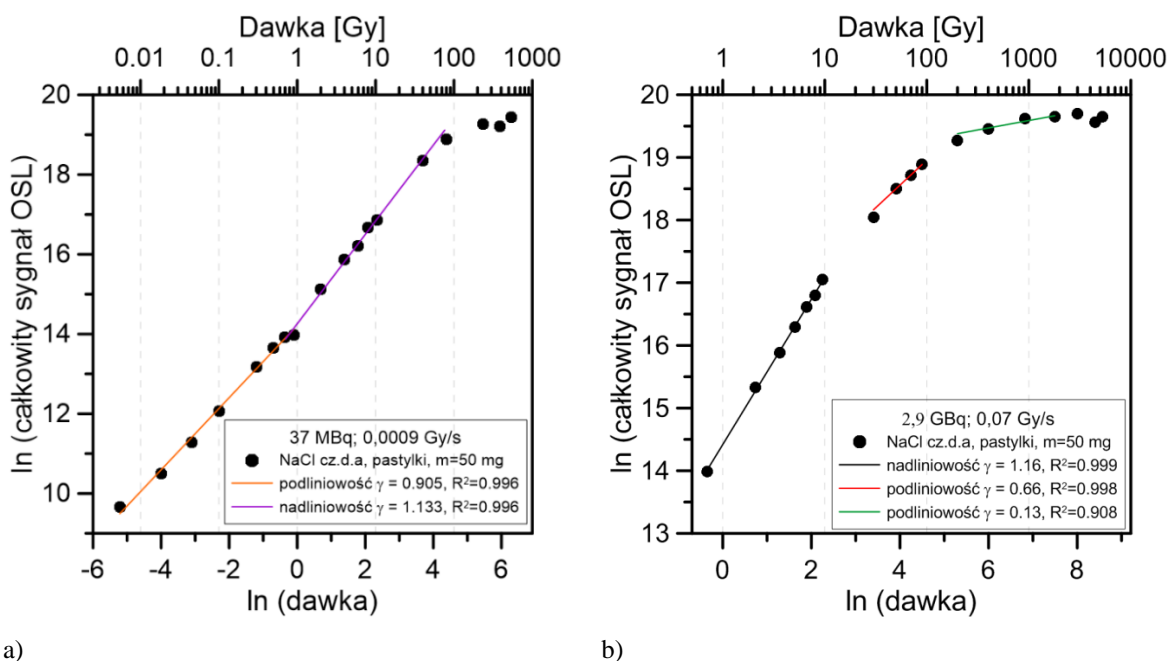
co daje

$$J_{OSL} = C_0 \cdot D^\gamma \quad (6.2.2)$$

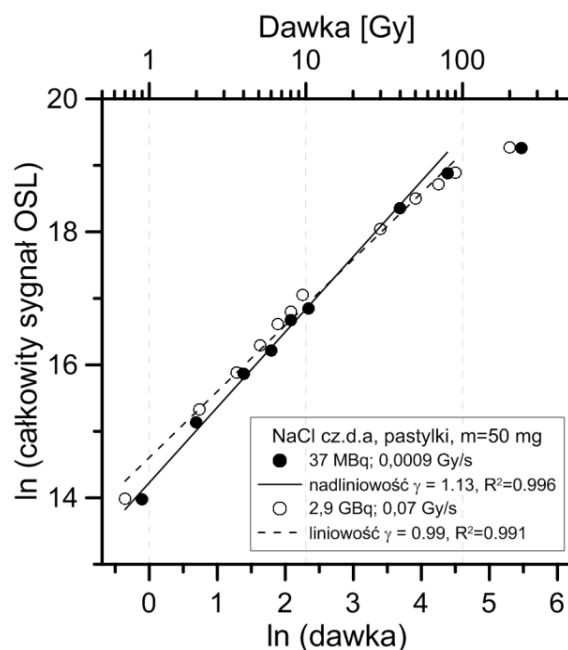
gdzie: C_0 , C_1 są stałymi, a γ jest wskaźnikiem, który informuje o:

- $\gamma > 1$ - nadliniowości
- $\gamma = 1$ - liniowości
- $\gamma < 1$ - podliniowości.

Współczynnik γ został wyznaczony z dopasowania liniowego dla zależności $\ln(J_{OSL})$ vs. $\ln(\text{dawka})$.



Rysunek 6.2.1. Zależność sygnału CW-OSL w funkcji pochłoniętej dawki promieniowania dla iradiacji wykonanej przy użyciu dwóch źródeł promieniowania beta Sr^{90}/Y^{90} o aktywności i szybkości dawkowania odpowiednio: a) 37 MBq, 0,0009 Gy/s oraz b) 2,9 GBq, 0,07 Gy/s. Każdy punkt odpowiada sumie zliczeń fotonów w trakcie 60 s pomiaru CW-OSL serii pastylek wykonanych z proszku krystalicznego NaCl cz.d.a. Na skali podwójnie logarytmicznej wykonano dopasowanie punktów pomiarowych funkcją liniową. Uzyskane wyniki dopasowania przedstawiono na legendach obydwu wykresów. Parametry pomiarowe: czas przechowywania próbek pomiędzy końcem iradiacji, a startem odczytu 150 s, czas stymulacji oraz detekcji CW-OSL 60 s, czas próbkowania 0,1 s, prąd LED 100 mA.



Rysunek 6.2.2. Dane eksperymentalne z wykresów 6.2.1 a i b przedstawione na wspólnym wykresie w celu zobrazowania wpływu mocy dawki na charakterystykę dawkową dla pastylek NaCl cz.d.a. Parametry dopasowania punktów pomiarowych prostą teoretyczną widoczne na legendzie.

Uzyskane wyniki wskazują na występowanie podliniowości dla małych dawek do 1 Gy oraz nadliniowości od 0,7 Gy do 80 Gy dla pomiarów z użyciem źródła o aktywności 37 MBq. W przypadku źródła o większej aktywności 2,9 GBq uzyskano nadliniowość dla dawek poniżej 10 Gy, a następnie podliniowość. Niezależnie od użytego źródła, powyżej 100 Gy obserwujemy nasycanie się sygnału OSL wraz ze wzrostem zastosowanej dawki promieniowania. Zakres podliniowości został wyodrębniony dla źródła 2,9 GBq już dla dawek powyżej 10 Gy (rys. 6.2.1 b czerwona prosta).

Po zestawieniu wyników prezentowanych na rys. 6.2.1 a) i b), które pokazano na rysunku 6.2.2, widoczne jest, że jedynie dla zakresu dawek powyżej 10 Gy wpływ mocy dawki na kształt uzyskanej charakterystyki jest niewielki. Poniżej tej wartości linie dopasowania nie pokrywają się. Świadczy to o pewnym wpływie mocy dawki na kształt uzyskanej zależności. Z dopasowania prostą punktów doświadczalnych dla całego prezentowanego na rysunku 6.2.2 zakresu dawek, to jest od 0,7 Gy do 80 Gy, otrzymano liniowość dla mocy dawki 0,07 Gy/s oraz nadliniowość dla mocy dawki 0,9 mGy/s. Obserwowane różnice można częściowo wyjaśnić różnym czasem napromieniania i związanymi z tym procesem zjawiskami regeneracji i utraty sygnału (fading).

Porównując uzyskane wyniki zależności dawkowych OSL dla czystego chlorku sodu z danymi literaturowymi można wskazać na pracę Bernhardssona i współpracowników (2009), w której używając źródła beta o mocy dawki 0,094 Gy/s

uzyskano liniową zależność dla 1-100 mGy oraz nadliniową zależność w zakresie od 0,1 Gy do 9 Gy. Odpowiedź dawkowa OSL dla soli kuchennych różnego pochodzenia była szeroko badana także przez inne grupy badawcze, gdzie uzyskano liniowość w zakresie 12-96 mGy (Timar-Gabor i Trandafir, 2013) oraz liniowość dla dawek w zakresie 205 mGy-3,3 Gy (Ademola, 2017).

W obszarze ultra-niskich dawek (do 0,1 Gy) porównanie liniowości uzyskanej przez (Bernhardssona i in., 2009) do tych uzyskanych przez autorkę (rys. 6.2.1a) wskazuje na dużą zgodność wyników. Wyznaczony współczynnik gama równy 0,905 (patrz legenda rys. 6.2.1a) jest bliski jedności, a dokonana na jego podstawie interpretacja uzyskania zależności podliniowej zależy od doboru kryterium wartości współczynnika, dla którego możemy przyjąć (uznać) dany rodzaj zależności. W cytowanej pracy wykorzystano źródło beta o dwukrotnie większej mocy dawki oraz użyto innej długości światła symulacji (470 ± 30 nm) niż w wynikach przedstawionych na rys. 6.2.1 a), co mogło mieć wpływ na charakter uzyskanej zależności dawkowej. Autorka miała możliwość przeprowadzenia badań (dla dawek do 0,1 Gy) wyłącznie przy użyciu źródła beta o mocy dawki 0,0009 Gy/s, ponieważ minimalny czas ekspozycji źródła beta o mocy dawki 0,073 Gy/s wynosił 10 s, zatem minimalna dawka uzyskana za jego pomocą wynosiła 0,73 Gy.

Porównanie uzyskanej zależności dawkowej w przedziale od 0,73 Gy do 10 Gy (patrz legenda na rys. 6.2.1 b) jest również możliwe – dla czystego chlorku sodu otrzymano w obydwu pracach nadlinowość przy użyciu porównywalnych mocy dawek, lecz różnych długości fali światła stymulacji.

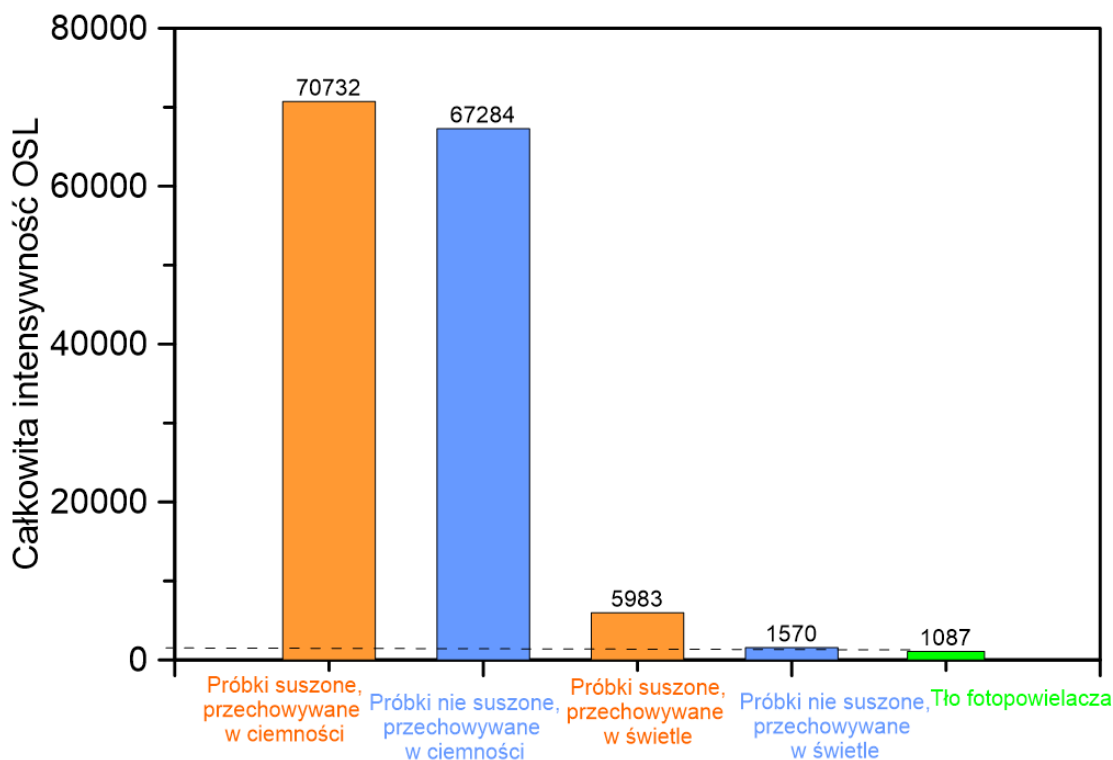
Saturacja dawki powyżej 60 Gy (Bailey i in., 2000) jest w przybliżeniu zgodna w wynikiem przedstawionym na rys. 6.2.1b, gdzie dla dawek powyżej 30 Gy zależność zmienia charakter na podliniowy i charakter ten utrzymuje się wraz z dalszym wzrostem dawki, przy czym powyżej 2 kGy sygnał OSL zaczyna nieznacznie maleć. Efekt uzyskania wartości maksymalnej, a następnie spadek całkowitej wartości sygnału OSL wraz z dalszym wzrostem dawki, jest również widoczny w przypadku zależności przedstawionej na rys. 6.2.1 a) z tym, że zachodzi on dla dawki powyżej 200 Gy.

Zależności dawkowe oraz wpływ mocy dawki zostały wyznaczone również dla halitów Kłodawskich i przedstawione są w podrozdziale 8.3.

6.3. Wpływ warunków przechowywania i wygrzewania na sygnał OSL

Niezwyczajnie istotne z punktu widzenia pomiaru OSL są warunki przechowywania próbek chlorku sodu zarówno przed, jak i po napromienianiu. Na utratę sygnału OSL w trakcie przechowywania materiału po napromienianiu, wpływ mogą mieć takie czynniki, jak np. oświetlenie, temperatura czy wilgotność. Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie wyników wpływu warunków przechowywania kryształów NaCl cz.d.a. na sygnał CW-OSL.

Badaniom poddano dwie grupy kryształów: takie, które przed napromienieniem były poddane procesowi suszenia, tzn. były wygrzewane w piecu przez 1 godzinę w temperaturze 100 °C oraz takie, które nie były suszone, czyli były przechowywane w warunkach normalnych. Próbek, które były suszone, nie zabezpieczano w żaden sposób przed dostępem wilgoci, ale niezwłocznie poddano je dalszym badaniom. Wszystkie próbki zostały napromienione dawką 200 mGy, a następnie przechowywane przez czas 150 s w różnych warunkach. Pierwsza podgrupa była przechowywana w ciemności, natomiast druga podgrupa w świetle dziennym. Obie podgrupy zawierały po trzy próbki uprzednio suszone jak i nie suszone. Po przechowywaniu przeprowadzono pomiary CW-OSL przy użyciu czytnika Helios-1 przez czas 60 s, z czasem próbkowania 100 ms oraz dla prądu LED 100 mA. Próbki przenoszone były z miejsca ekscytacji do miejsca stymulacji w obecności światła czerwonego. Otrzymany sygnał CW-OSL sumowano oraz obliczono średni sygnał z trzech próbek w każdej badanej podgrupie. Uzyskane wyniki pokazano na rysunku 6.3.1.

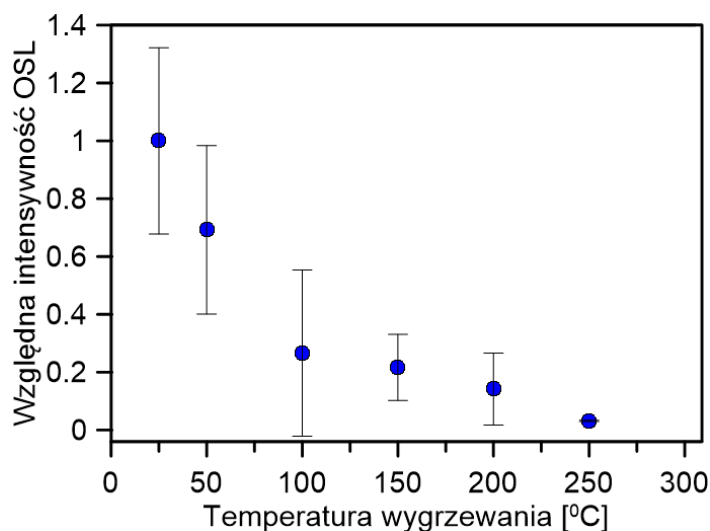


Rysunek 6.3.1. Całkowity sygnał OSL uzyskany dla kryształów OSL o masach 15 ± 1 mg (średnia z trzech próbek), poddanych procesowi suszenia przez 1 godz. w 100°C oraz nie suszonych dla różnych warunków przechowywania (w ciemności lub w świetle dziennym). Dawka 200 mGy, czas przechowywania 150 s, parametry OSL: odczyt 60 s, czas próbkowania 100 ms, prąd LED 100 mA.

Z rysunku można odczytać, że całkowity sygnał OSL był większy dla próbek poddanych suszeniu w porównaniu z kryształami uprzednio nie suszonymi. Zależność ta jest widoczna zarówno dla próbek przechowywanych w ciemności, jak i w świetle dziennym. Całkowity sygnał CW-OSL jest mniejszy odpowiednio o 5% dla próbek przechowywanych w ciemności i 75% dla próbek, które miały dostęp do światła dziennego. W przypadku przechowywania w ciemności nie ma więc istotnego znaczenia czy próbki były uprzednio suszone, czy też nie.

Znacząca utrata sygnału OSL nastąpiła dla próbek, które przechowywane były w świetle dziennym w porównaniu z intensywnością OSL dla kryształów, które przechowywane były w ciemności. Już po 150 s ekspozycji na światło słoneczne, sygnał OSL malał o 92% dla próbek suszonych oraz o 98% dla próbek nie poddanych suszeniu. Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, iż światło słoneczne jest skuteczne i może być stosowane do usuwania sygnału OSL z próbek NaCl. Chcąc zachować informację o dawce musimy bezwzględnie chronić materiał od wpływu światła słonecznego.

Silny wpływ światła dziennego na utratę (wybielanie) sygnału OSL oraz sugestia, iż do celów dozymetrycznych sól musi być zabezpieczana przed niepożądanym dostępem światła, były omawiane podnoszona w również pracach Bailey i in. (2000), Ekendahl i Judas, (2011), Christiansson i in. (2014). Podczas wykonywania czynności laboratoryjnych przy użyciu napromieniowanego chlorku sodu zaleca się używanie czerwonego światła, które wykazuje względnie niewielki wpływ na utratę sygnału OSL w tym materiale (Christiansson i in. 2014).



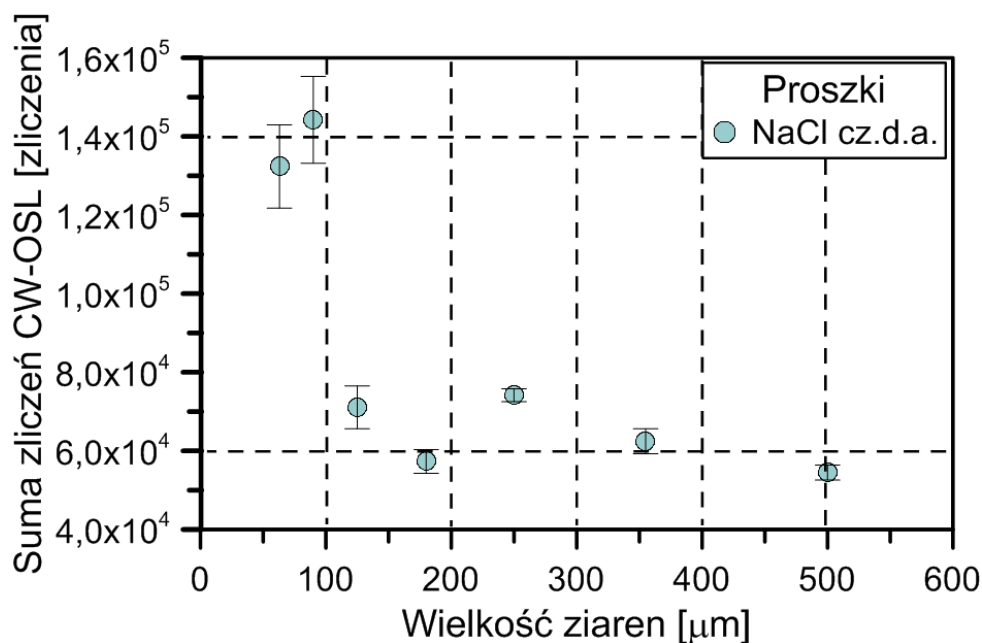
Rysunek 6.3.2. Spadek intensywności OSL dla próbek NaCl poddanych procesowi wygrzewania w danej temperaturze przez 100 s po napromienianiu, a przed odczytem. Dawka 200 mGy, czas przechowywania 150 s, parametry OSL: odczyt 60 s, czas próbkowania 100 ms, prąd LED 100 mA.

Wyniki prezentowane na rys. 6.3.2 dotyczyły próbek przechowywanych w temperaturze pokojowej. Kolejny eksperyment miał na celu sprawdzenie, w jaki sposób temperatura przechowywania wpływa na wartość całkowitego sygnału CW-OSL. W tym celu kryształy NaCl zostały napromienione dawką 200 mGy, a następnie były przechowywane w ciemności przez 150 s. Podczas przechowywania w ciemności zastosowano również wygrzewanie w określonej temperaturze przez czas 100 s. Do wygrzewania stosowano temperatury z zakresu 50-250 °C. Sygnał OSL uzyskany dla kolejnych próbek poddanych wygrzewaniu w funkcji temperatury wygrzewania pokazany jest na rysunku 6.3.2. Podany na wykresie względny sygnał OSL liczony jest w odniesieniu do pomiaru bez wygrzewania. Jak można zauważyć, sygnał OSL maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. W temperaturze 250°C intensywność OSL jest niewiele większa od poziomu tła fotopowielacza.

Znaczący wpływ temperatury wygrzewania uprzednio napromieniowanej soli spożywczej na redukcję sygnałów OSL oraz TL był badany również przez Polymerisa i współpracowników (2011). Autor zaobserwował redukcję względnego sygnału LM-OSL o połowę już dla temperatury wygrzewania około 190°C. W swojej pracy podnosił on problem wpływu temperatury na zmniejszanie czułości soli co może utrudniać stosowanie protokołu SAR metodą OSL do odzyskania informacji o pochłoniętej dawce nawet dla możliwie niskich temperatur wygrzewania w przedziale 180-220°C, które wykonuje się w celu usunięcia sygnału pochodzącego z niestabilnych i płytkich pułapek.

6.4. Wpływ wielkości ziarna krystalicznego na sygnał OSL

W celu zbadania wpływu wielkości ziarna kryształów NaCl cz.d.a na sygnał CW-OSL wykonano pomiary na trzech niezależnych seriach naważek proszków o masach 50 ± 1 mg. W każdym przypadku użyto stałej dawki promieniowania równej 160 mGy. Następnie, po okresie 150 s przechowywania proszku w ciemności, wykonano 200 sekundowy odczyt CW-OSL. Wybrano następujące zakresy gradacji proszków reprezentowanych głównie przez wartości ich dolnych przedziałów: 63-90, 90-125, 125-180, 180-250, 250-355, 355-500, 500-710 [μm]. Scałkowany średni sygnał CW-OSL w funkcji wielkości ziaren został przedstawiony na rys. 6.4.1. Naniesione na wykres krzyże niepewności pomiarowych stanowią odchylenia standardowe od średnich.



Rysunek 6.4.1. Zależność całkowitego sygnału CW-OSL od wielkości ziaren krystalicznych dla średnich z trzech serii naważek proszków NaCl cz.d.a. po napromieniowaniu dawką 160 mGy.

Zaobserwowano wyraźną zależność intensywności sygnału CW-OSL od wielkości ziaren krystalitów na korzyść ziaren w rozmiarze 63-90 μm . Dla większych rozmiarów ziaren obserwowany jest spadek sygnału, przy czym najniższy sygnał został odnotowany dla rozmiaru 500 μm . W przedziale 180 – 500 μm obserwowane są wahania w całkowitej liczbie zliczeń CW-OSL. Pomimo, że zaobserwowana wartość minimalna całkowitej liczby zliczeń sygnału CW-OSL jest ponad 2,5 krotnie mniejsza od uzyskanej wartości maksymalnej to czułość chlorku sodu pozostaje, w przypadku dużych kryształów, na tyle wysoka, że wciąż możliwe jest uzyskanie mierzalnego sygnału OSL przy napromieniowaniu NaCl dawkami rzędu mGy.

Zaobserwowany charakter zależności przedstawiony na rys. 6.4.1 jest zbliżony dla analogicznego zmierzonego dla proszków przygotowanych z rozdrobnionego detektora $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Przytaczając interpretację zamieszczoną w artykule (Mandowski, i in., 2010b) można podjąć próbę wyjaśnienia powodu większego całkowitego sygnału CW-OSL dla najmniejszych rozmiarów proszków w ten sposób, że mniejsza ilość aktywnych centrów rekombinacji rekompensowana jest częściowo słabszą absorpcją emitowanego sygnału OSL. Oznaczałoby to, że istnienie wtórnej absorpcji sygnału OSL w przypadku większych rozmiarów ziaren, powoduje większe obniżenie mierzonego sygnału luminescencji. Innym możliwym wytłumaczeniem jest duża rola defektów przypowierzchniowych w powstawaniu sygnału OSL, co preferuje proszki złożone z mniejszych krystalitów.

Dla porównania, największą czułość sygnału TL (intensywność głównego piku dozymetrycznego w 240°C) na promieniowanie beta uzyskano dla rozmiarów ziaren soli kuchennej w przedziałach od 125-180 oraz 180-250 μm (Yüce i Engin, 2017). Zatem rozmiar ziaren chlorku sodu równy 125 μm wydaje się być optymalnym w kontekście użycia proszków do celów dozymetrii retrospektywnej przy wykorzystaniu zarówno metody OSL jak również TL.

Z uwagi na fakt, że praca z materiałem sypkim, jakim są proszki jest uciążliwa przy przenoszeniu naważek pomiędzy miejscami ekscytacji i stymulacji oraz dodatkowo pracochłonna ze względu na proces preparatyki, w pracy skupiono się głównie na badaniu chlorku sodu w postaci kryształów, jak również pastylek.

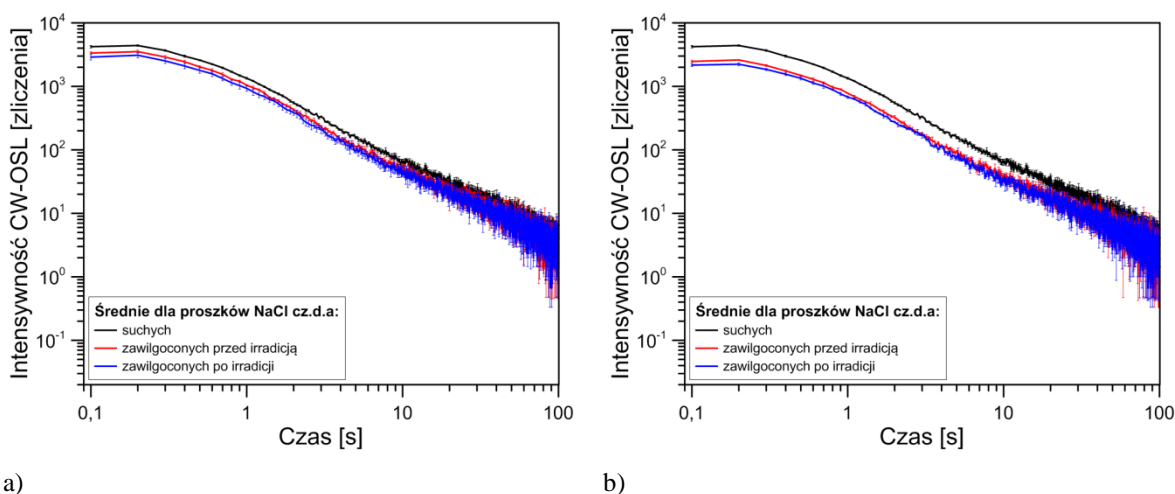
6.5. Wpływ wilgotności na sygnał OSL

Chlorek sodu jest materiałem higroskopijnym i z tego powodu jest wykluczany z listy komercyjnych detektorów luminescencyjnych. Zawilgocenie bowiem może

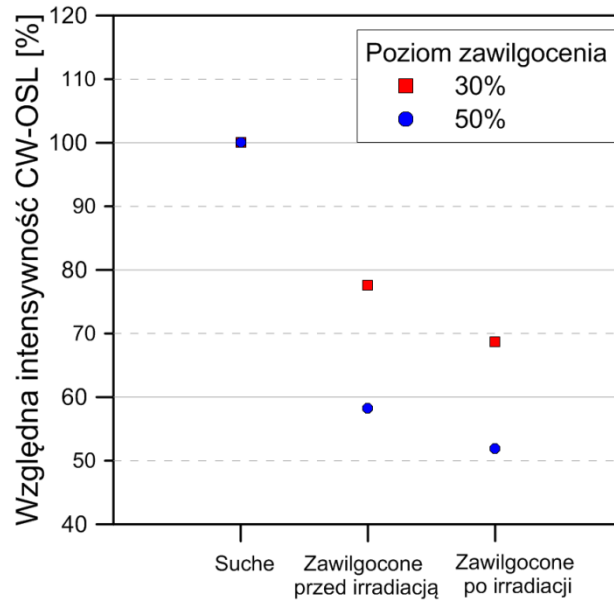
osłabiać emitowany sygnał luminescencji i w związku z tym spowodować błąd w wyznaczeniu pochłoniętej dawki promieniowania. Wilgotność była wymieniana jako czynnik, który należy brać pod uwagę podczas zastosowania soli w dozymetrii (Bernhardsson i in., 2009). Jednak dane literaturowe nic nie mówią na temat wpływu sposobu preparatyki chlorku sodu na jego podatność na zawilgocenie oraz zależności sygnału CW-OSL od chwili czasu, w którym zawilgocenie nastąpiło.

Poniżej zaprezentowano wyniki badań CW-OSL przeprowadzonych dla chlorku sodu cz.d.a. o różnych sposobie preparatyki (proszek krystaliczny, kryształ i pastylka) poddanemu intencjonalnemu zawilgoceniu wodą destylowaną zarówno przed jak i po napromieniowaniu.

Próbki proszków podzielone były na trzy serie: (1) proszek nie zawilgocony, to jest przechowywany w warunkach normalnych, (2) proszek zawilgocony przed napromienianiem, (3) proszek zawilgocony po napromienianiu. Zawilgocenie przebiegało poprzez nakropienie wody na próbkę proszku, znajdującego się w plastikowej miseczce. Po napromienianiu dawką 189 mGy, próbki były przechowywane w ciemności (przez 150 s), co oznacza również, że zawilgacanie dla serii trzeciej przebiegało bez dostępu światła dziennego. Zawartość wody w mierzonych próbkach wynosiła 30% lub 50% (masa wody jako procent masy całkowitej próbki). Zaniki CW-OSL otrzymane dla proszków przedstawione są na rysunku 6.5.1 a) wilgotność 30% oraz 6.5.1 b) wilgotność 50%.



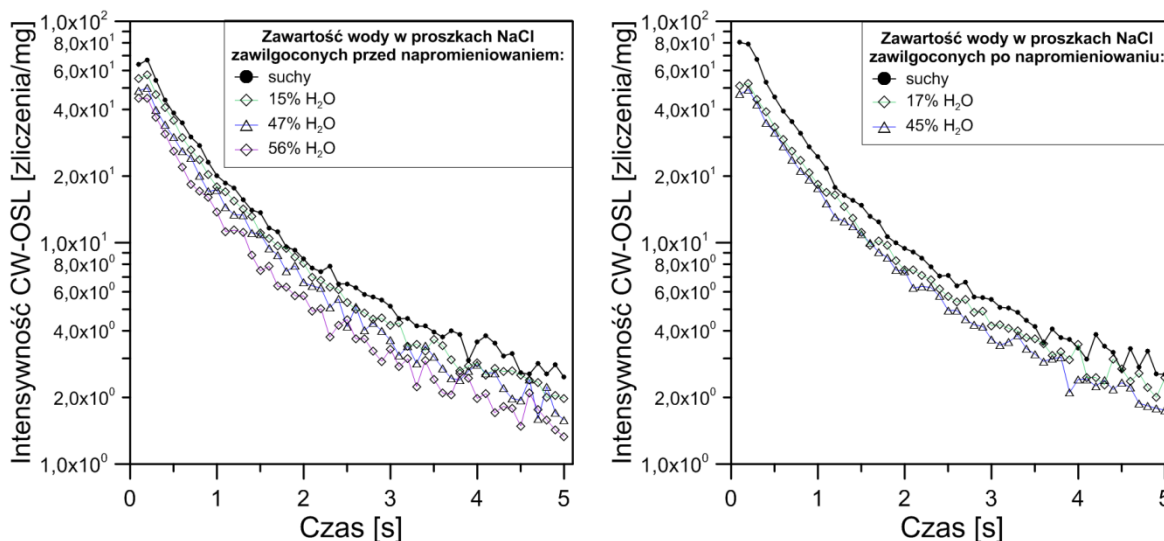
Rysunek 6.5.1. Zaniki CW-OSL dla proszków NaCl. Każdy punkt jest średnią dla trzech próbek o podobnych masach około 50 mg. Parametry CW-OSL: czas odczytu 100 s, czas przechowywania 150 s, dawka 189 mGy. Poziom zawilgocenia przed i po napromienianiu około: a) 30%, b) 50%.



Rysunek 6.5.2. Względna intensywność CW-OSL dla próbek zawilgoconych przed i po napromienianiu dla wilgotności 30% i 50%. Prezentowane dane dotyczą całkowitej liczby zliczeń dla zaników przedstawionych na rysunku 6.5.1.

Jak można zauważyć, kształt krzywej CW-OSL zasadniczo nie zależy ani od zawartości wody w próbce, ani od chwili czasu wystąpienia zawilgoconia względem momentu irradiacji. Jednakże całkowita intensywność sygnału OSL maleje wraz ze wzrostem zawilgoconia. Spadek ten jest większy dla próbek, które były zawilgocone po napromienianiu (rysunek 6.5.2).

Kolejne zaniki CW-OSL dla próbek o różnej zawartości procentowej wody przedstawiono na wykresach 6.5.3 a) oraz 6.5.3 b). Zaprezentowane zaniki CW-OSL dotyczą pięciu początkowych sekund odczytu OSL, ponieważ to właśnie w tym obszarze widać najlepiej otrzymane różnice. Na wykresach zauważyć można wyraźny spadek sygnału OSL wraz ze wzrostem procentowego zawilgoconia, zarówno dla próbek zawilgoconych przed jak i po napromienianiu.

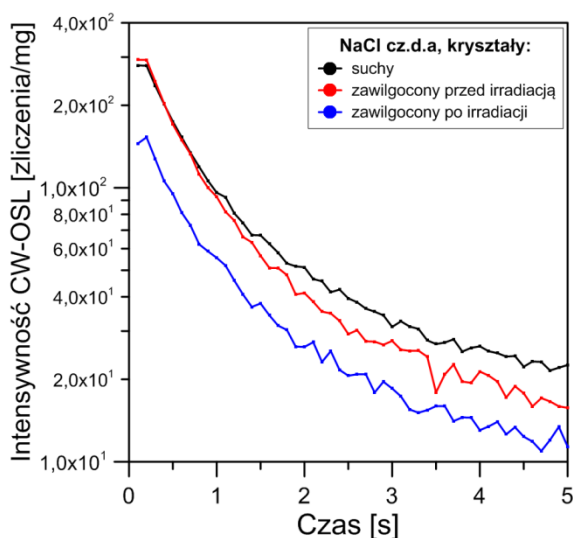


a)

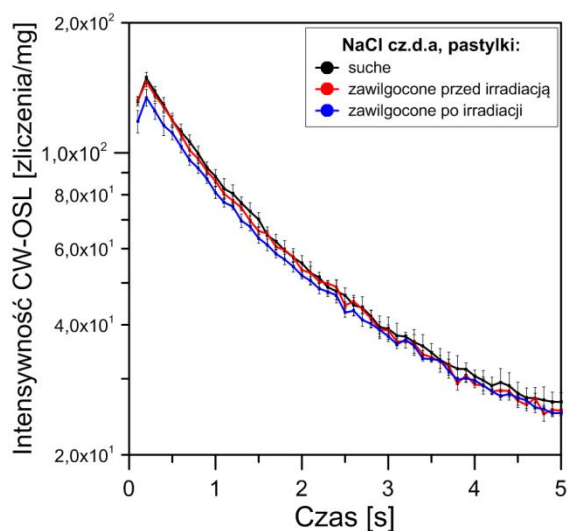
b)

Rysunek 6.5.3. Zaniki CW-OSL dla próbek proszków NaCl z różną zawartością wody: a) zawilgocone przed, b) zawilgocone po napromieniowaniu. Parametry CW-OSL: czas zliczenia 5 s, czas przechowywania 150 s, dawka 189 mGy. Masa próbek: a) około 60 mg, b) około 50 mg.

Podobny eksperyment dotyczący wpływu wody na sygnał OSL przeprowadzono dla pastylek i kryształów NaCl. Odpowiednie próbki zostały zawilgocone przed lub po napromieniowaniu i porównane z próbkami suchymi. Zawilgocenie kryształów wynosiło około 1%, podczas gdy dla pastylek wyznaczenie tej wartości było niemożliwe ze względu na spływanie wody z gładkiej powierzchni pastylki. Krzywe zaniku CW-OSL zmierzone po napromieniowaniu dawką 189 mGy zostały przedstawione na rysunku 6.5.4 dla kryształów oraz 6.5.5. dla pastylek. Jak można zauważyć, dla kryształów zawilgocenie powoduje zmniejszenie intensywności sygnału OSL, przy czym jest ono znacznie większe dla zawilgocenia po niż przed napromieniowaniem. Należy jednak zauważyć, że kryształy wykazują większe odchylenie mas i wymiarów, co może powodować większy statystyczny rozrzut pomiarów dla takiego samego zawilgocenia. W przypadku pastylek, dla zawilgocenia przed napromieniowaniem, nie zaobserwowano zmniejszenia intensywności sygnału CW-OSL, natomiast niewielkie obniżenie jest widoczne dla zawilgocenia po napromieniowaniu.



Rysunek 6.5.4. Zaniki CW-OSL dla kryształów NaCl suchych, zawilgoconych przed i po napromienianiu. Parametry CW-OSL: czas zliczenia 5 s, czas przechowywania 150 s, dawka 189 mGy. Masa próbek około 22 mg. Poziom zawilgocenia około 1%.



Rysunek 6.5.5. Zaniki CW-OSL dla pastylek NaCl suchych, zawilgoconych przed i po napromienianiu. Parametry CW-OSL: czas zliczenia 5 s, czas przechowywania 150 s, dawka 189 mGy. Każdy punkt jest średnią dla trzech próbek o podobnych masach około 50 mg. Zawartość wody trudna do oszacowania.

Uzyskane wyniki wskazują na to, że intensywność sygnału OSL zależy od zawartości wody w próbkach soli oraz od chwili czasu, w jakiej dana próbka była zawilgocona względem momentu irradycji. Małe ziarna proszków mają lepszy kontakt z wodą (sumaryczny udział powierzchni jest duży), co powoduje redukcję intensywności sygnału CW-OSL. Duże próbki (kryształy i pastylki) są trudniejsze do zawilgocenia, jednakże i dla takich próbek obserwuje się niewielki spadek sygnału CW-OSL po zawilgoceniu, przy czym jest on bardziej istotny dla kryształów niż dla pastylek. Zaobserwowano, że pomimo obniżenia intensywności sygnału CW-OSL w wyniku zawilgocenia próbek, emisja luminescencji jest wciąż bardzo duża, nawet gdy próbka z proszkiem zawiera w większości wodę.

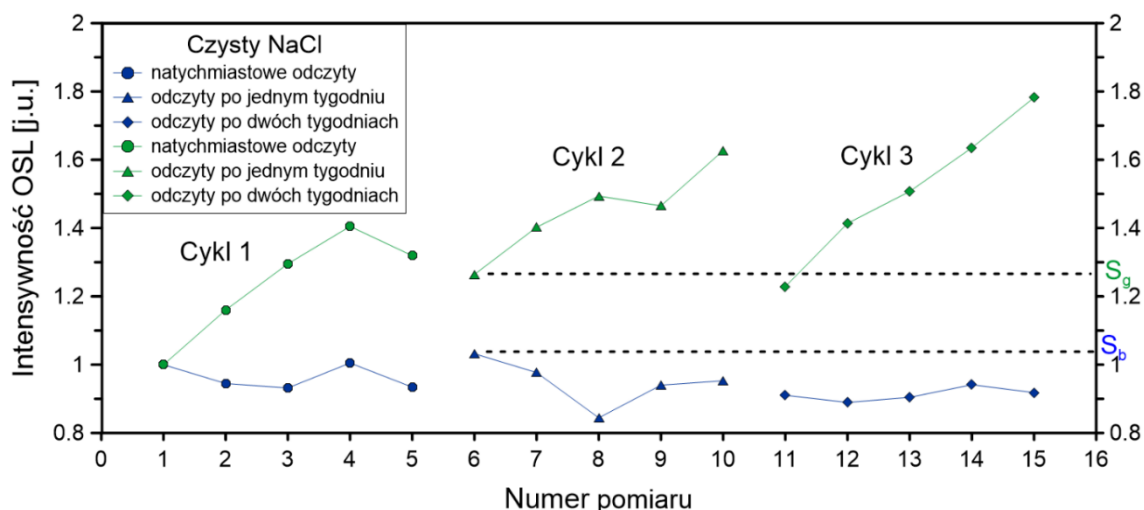
Podsumowując, dozymetr wykonany z chlorku sodu należy chronić przed dostępem wody, zwłaszcza po napromienianiu. NaCl w formie pastylek jest bardziej odporny na zawilgocenie niż kryształy i proszek, dlatego też ten sposób preparatyki materiału wydaje się być bardziej odpowiedni do celów dozymetrycznych, przy braku stosowania specjalnej ochrony przez wilgocią. Konieczność zabezpieczania pastylki przed wilgocią w kontekście dozymetrycznym postulowana jest również w pracy More i współpracowników (2016).

6.6. Wpływ wybielania optycznego na sygnał OSL (badania zmian czułości)

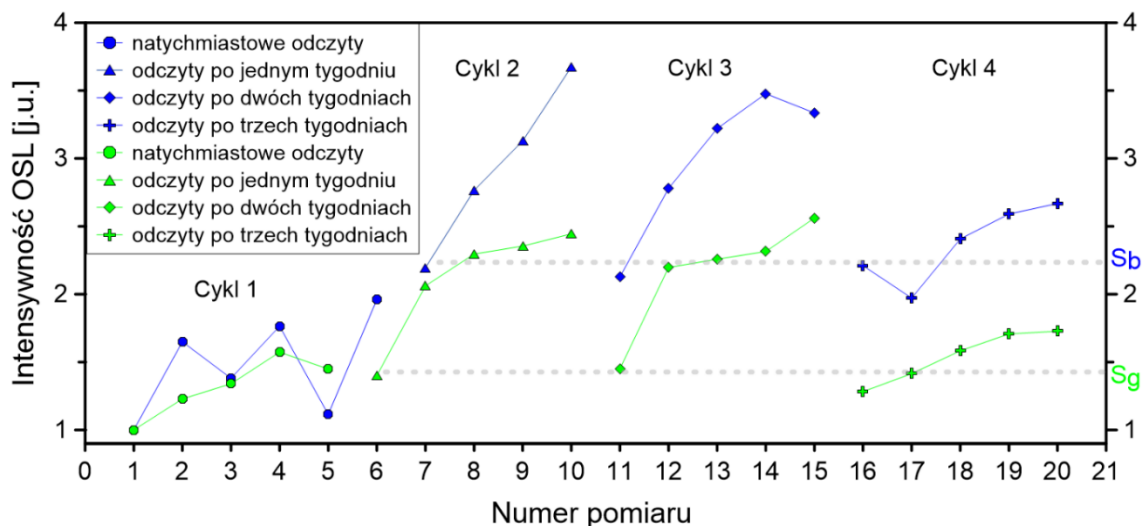
Badania zmian czułości (sensytyzacji) wykonano dla kryształów czystego chlorku sodu oraz halitu poddanych wielokrotnie powtarzanej procedurze: napromieniowanie – odczyt CW-OSL – wybielanie optyczne. Usuwanie resztkowego sygnału OSL pomiędzy pomiarami, tzw. wybielanie optyczne, wykonano za pomocą intensywnego oświetlenia badanej próbki diodami LED o długości fali 460 nm lub 527 nm, co w przypadku czystego chlorku sodu miało duże znaczenie dla obserwowanych zmiany czułości materiału.

Kryształy NaCl uzyskane w wyniku rekrytalizacji były napromieniowane dawką 189 mGy, a następnie po okresie przechowywania (120 s) w ciemności przeprowadzano odczyt CW-OSL przez 60 s. Następnie wybielano optycznie próbkę przy użyciu światła LED zielonego przez 7 min (czas potrzebny do usunięcia z próbki resztkowego sygnału OSL). Procedurę tą przeprowadzono pięć razy w cyklach powtarzanych przez kolejne trzy tygodnie dla tej samej próbki przechowywanej w ciemności pomiędzy cyklami. Analogiczne postępowanie zastosowano do kolejnej próbki soli, przy czym, w tym przypadku, zastosowano wybielanie optyczne diodą LED niebieską przez 5 min (czas potrzebny do przywrócenia tła próbki w tym przypadku był krótszy). Na rysunku 6.6.1 przedstawiono scałkowany sygnał OSL dla czasu od 0 do 60 s (suma zliczeń) znormalizowany do pierwszego odczytu w funkcji numeru odczytu CW-OSL. Symbolami S_g oraz S_b (linie poziome) zaznaczono względny poziom uwrażliwienia soli dla każdego rodzaju wybielania (odpowiednio zielonego i niebieskiego) utrzymujące się po tygodniowej przerwie w pomiarach.

Z rysunku 6.6.1 odczytać można, że uwrażliwienie przy użyciu wybielania światłem niebieskim właściwie nie zachodzi, podczas gdy jest ono znaczące dla wybielania światłem zielonym. Zaobserwowanie zjawiska uwrażliwienia materiału wykorzystując jego intensywne oświetlenie do usuwania resztkowego sygnału OSL, może świadczyć o braku możliwości opróżnienia głębokich pułapek przy użyciu światła zielonego. Nie można też wykluczyć zjawiska foto-transferu nośników pomiędzy pułapkami. Po ponownym napromieniowywaniu materiału, podczas kolejnego odczytu, zapełnione w ten sposób aktywne pułapki OSL dają swój przyczynę w sygnale CW-OSL zawyżając jego wartość. W drugim i trzecim cyklu charakterystyczna zmiana czułości jest powtarzalna i zaczyna się od podobnego poziomu S_g .



Rysunek 6.6.1. Przebieg zmian czułości sygnału CW-OSL dla chlorku sodu czystego podczas wielokrotnego odczytu CW-OSL przy użyciu światła zielonego oraz niebieskiego w celu wybielania optycznego pomiędzy odczytami. Cykle cotygodniowe. Kolor punktów na wykresie odpowiada barwie światła użytego do wybielania.



Rysunek 6.6.2. Przebieg zmian czułości sygnału CW-OSL dla soli kamiennej podczas wielokrotnego odczytu CW-OSL przy użyciu światła zielonego oraz niebieskiego w celu usuwania sygnału resztkowego pomiędzy odczytami. Cykle cotygodniowe (Biernacka i in., 2016).

Zjawisko uwrażliwiania materiału (sensytyzacja) zostało zaobserwowane również dla soli kamiennej (halitu) (Biernacka i in., 2016). Początkowo badaniom poddano sól kamienną przezroczystą komercyjnie zakupioną w byłej Kopalni Soli w Wieliczce, której próbki stanowiły wycięte fragmenty minerału o masach 25 ± 1 mg. W przypadku halitu procedura pomiarowa była identyczna, jak ta użyta dla czystego NaCl, z tą różnicą, iż przeprowadzono cztery cykle pomiarowe. Wykres obrazujący zmiany czułości został przedstawiony na rysunku 6.6.2.

Znaczącą sensytyzację w halicie zaobserwowano zarówno dla wybielania zielonego, jak i niebieskiego, przy czym przeciwnie jak dla czystego NaCl, zmiany były

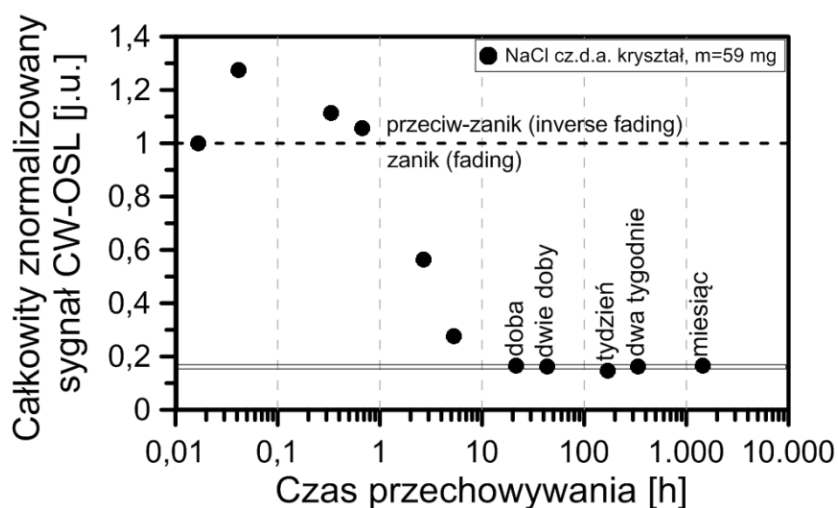
większe dla wybielania niebieskiego. Przyczyna obserwowanych różnic nie jest znana. Podobnie, jak w przypadku czystego NaCl, po tygodniowym przechowywaniu nowy cykl startuje z określonego poziomu, podobnego dla kolejnych tygodni (poziomy oznaczone jako S_g i S_b), przy czym w przypadku halitu poziom ten jest wyższy dla wybielania niebieskiego.

Na podstawie przedstawionych wyników trudno określić jednoznaczną przyczynę obserwowanych zmian czułości soli podczas wielokrotnego odczytu OSL. Z uwagi na fakt, że uwrażliwienie materiału, w kontekście dozymetrycznym, nie jest zjawiskiem pożądanym, planowane jest kontynuowanie badań mających na celu opracowanie metody minimalizacji efektu sensytyzacji dla chlorku sodu.

7. Charakterystyki długożyciowe OSL dla chlorku sodu

7.1. Wpływ czasu przechowywania na zanik sygnału OSL

Zjawisko samoczynnej utraty sygnału OSL (ang. fading), materiału przechowywanego po napromieniowaniu, jest spowodowane ucieczką elektronów (lub/i dziur) z pułapek pod wpływem drgań sieci krystalicznej. Utrata ta jest bezpowrotna, a jej wielkość może być związana z długością czasu przechowywania. Występowanie zjawiska zaniku sygnału CW-OSL dla chlorku sodu potwierdzają dane literaturowe m.in. (Christiansson i in., 2014). Jednak w różnych skalach czasowych, można zaobserwować również zupełnie odmienne zjawiska. Mianowicie, w krótkiej skali czasu, dla niektórych soli, występuje przeciw-zanik (ang. inverse fading) sygnału OSL. Polega on na wzroście całkowitego sygnału OSL wraz z upływem czasu przechowywania próbki po napromieniowaniu określoną dawką.



Rysunek 7.1.1. Zależność względnego sygnału CW-OSL (sumy zliczeń) od czasu przechowywania próbki krysztala NaCl cz.d.a. między irradycją (dawką 190 mGy), a odczytem CW-OSL. Stymulacja i detekcja w ramach odczytu CW-OSL: 5 s, czas próbkowania 100 ms. Obszar występowania zjawiska przeciw-zaniku to punkty powyżej poziomej linii przerywanej; normalny zanik sygnału OSL obrazują punkty poniżej tej linii. Wartość sygnału CW-OSL ustabilizowaną na poziomie około 16% względem sygnału początkowego zaznaczono podwójną linią poziomą (Biernacka i in., 2016).

W celu zbadania wpływu przechowywania chlorku sodu na zanik sygnału OSL przeprowadzono eksperyment, w którym kryształ NaCl cz.d.a. o masie 59 mg, był poddawany napromieniowaniu dawką 190 mGy, i przechowywany w ciemności, w warunkach normalnych. Następnie zmierzono sygnał CW-OSL przy użyciu czytnika Helios-1. Stymulacja i detekcja sygnału CW-OSL trwała 5 sekund, czas próbkowania wynosił 100 ms. Całkowity sygnał CW-OSL (suma zliczeń) podzielony przez sumę zliczeń

pierwszego odczytu CW-OSL wykonanego po czasie przechowywania 1 min, został przedstawiony w funkcji czasu przechowywania próbki na rys. 7.1.1. Każdy z punktów na wykresie odpowiada pomiarowi CW-OSL przeprowadzonemu przy użyciu tej samej próbki, która była poddawana irradacji jednakową dawką dla każdego czasu przechowywania. Poziomą linią przerywaną rozdzielono obszar występowania zjawiska przeciw – zaniku OSL (punkty leżące powyżej linii) oraz zaniku sygnału (punkty leżące poniżej linii). Można łatwo zaobserwować, że dla czasu przechowywania poniżej 1 godziny, sygnał OSL samoczynnie narasta. Dla czasu przechowywania 2,5 min, przeciw-zanik osiąga maksymalną przewagę (27%) nad wartością sygnału zmierzonego dla czasu przechowywania równego 1 min. Jednak, wraz z wydłużaniem czasu przechowywania próbki po napromieniowaniu, zaczyna dominować utrata części sygnału OSL. Zanik ten, po upływie doby, stabilizuje się na poziomie 16% sygnału początkowego CW-OSL i utrzymuje tę wartość przez badany okres czterech tygodni. Analogiczne zjawisko występowania przeciw-zaniku oraz zaniku sygnału CW-OSL w funkcji czasu przechowywania materiału między irradacją, a odczytem, zaobserwowano dla halitu (Biernacka i in., 2016), a także dla kryształów oraz pastylek KCl (Majgier i in., 2017 w druku).

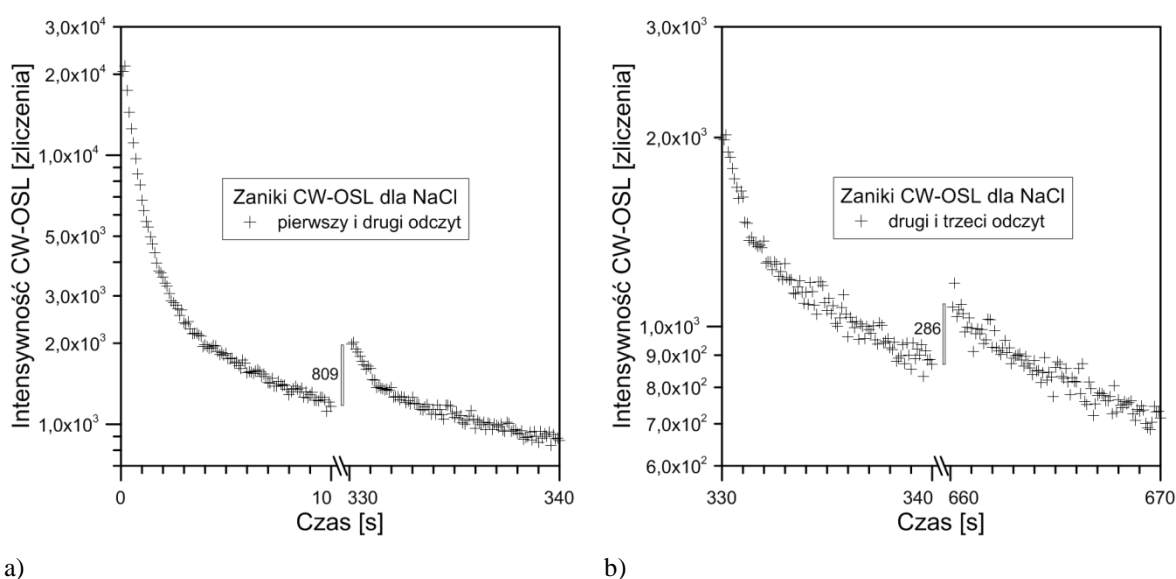
Inne, odmienne do zaniku, zjawisko można zaobserwować dla chlorku sodu w długich skalach czasu. Polega ono na samoczynnej regeneracji sygnału OSL. Szczegółowy opis zjawiska regeneracji znajduje się w dalszych podrozdziałach.

7.2. Odkrycie zjawiska regeneracji sygnału OSL

Regeneracja sygnału OSL polega na samoczynnym odnowieniu się części sygnału podczas przechowywania uprzednio napromieniowanego materiału pomiędzy dwoma kolejnymi pomiarami CW-OSL. Zjawisko regeneracji w chlorku sodu zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez autorkę oraz promotora w 2011 roku. Badania kontynuowano w 2012 roku, a wstępne wyniki zostały opublikowane (Biernacka i Mandowski, 2013). Odkrycie regeneracji w chlorku sodu nastąpiło w sposób przypadkowy, podczas wykonania dwukrotnego pomiaru sygnału CW-OSL dla tej samej próbki znajdującej się wewnątrz czytnika Helios-1. Początkowo przyczynę regeneracji upatrywano w urządzeniu pomiarowym, szukając jego usterek lub błędów w oprogramowaniu, ale po wykonaniu szeregu testów, wykonaniu identycznego eksperymentu dla komercyjnego detektora OSL $Al_2O_3:C$ produkowanego przez firmę

Landauer Ltd., w którym nie zaobserwowano samo-odnowienia się sygnału OSL oraz po uzyskaniu powtarzalności wyniku dla chlorku sodu, wykluczono przyczynę sprzętową.

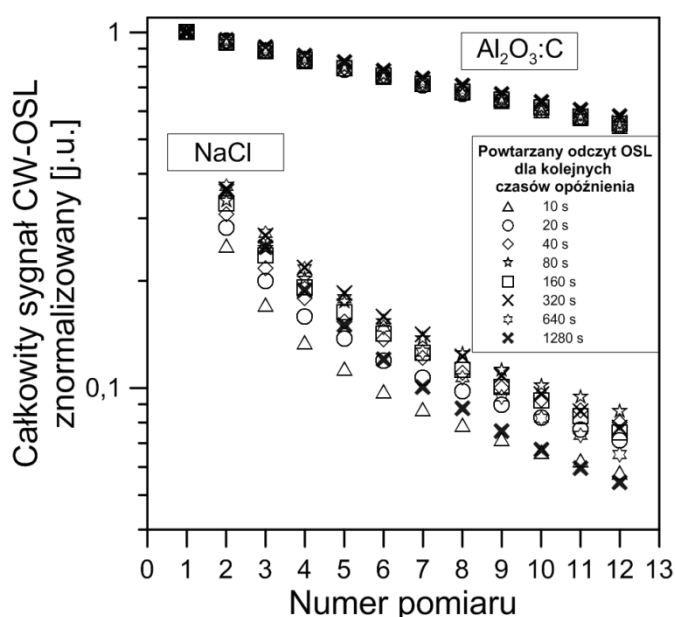
Badania regeneracji przeprowadzono przy użyciu kryształu NaCl o masie 59 mg, powstałego na skutek rekrystalizacji z proszku NaCl cz.d.a. Po jego napromieniowaniu dawką 190 mGy i okresie 150 s przechowywania w ciemności, wykonano 10 sekundowy pomiar sygnału CW-OSL. Następnie próbkę ponownie przechowywano w ciemności, wewnątrz urządzenia, przez czas 320 s i wykonano drugi 10 sekundowy odczyt CW-OSL. Powyżej opisaną procedurę: przechowywanie (320 s) – odczyt CW-OSL (10 s), powtórzono jeszcze kilkakrotnie. Na rysunku 7.2.1 a) i b) przedstawiono wyniki uzyskane dla trzech następujących po sobie odczytów CW-OSL.



Rysunek 7.2.1. Zobrazowanie efektu regeneracji dla trzech kolejnych odczytów CW-OSL dokonanych dla tej samej próbki, jednokrotnie (na początku) napromieniowanej dawką 190 mGy. Wykres a) przedstawia pierwszy oraz drugi zanik, wykres b) zanik drugi i trzeci. Charakterystyczny przyrost sygnału po okresie przechowywania (miejsce łamania osi czasu), w jednostce liczby zliczeń fotonów, został umieszczony na wykresach pomiędzy zanikami. Parametry pomiarowe: czas zliczenia każdego odczytu CW-OSL 10 s, czas próbkowania 0,1 s, odstęp pomiędzy odczytami 320 s, prąd LED 0,1 A (Biernacka i Mandowski, 2013).

Regeneracja sygnału OSL manifestuje się w tym, że liczba zliczeń kolejnego odczytu rozpoczyna się z wyższego poziomu niż ten, który osiągnął sygnał w końcowej fazie poprzedniego odczytu. Na rysunkach 7.2.1 a) i b) widoczne są różnice zliczeń pomiędzy pierwszą wartością kolejnego odczytu, a ostatnią wartością poprzedzającego go odczytu. Są to odpowiednio 809 zliczenia oraz 286 zliczeń. Zjawisko regeneracji osiągnęło więc poziom 70% pomiędzy pierwszym, a drugim odczytem oraz 23% pomiędzy drugim, a trzecim odczytem. Różnice zliczeń pomiędzy kolejnymi odczytami mają charakter malejący, aż do ich całkowitego zaniku.

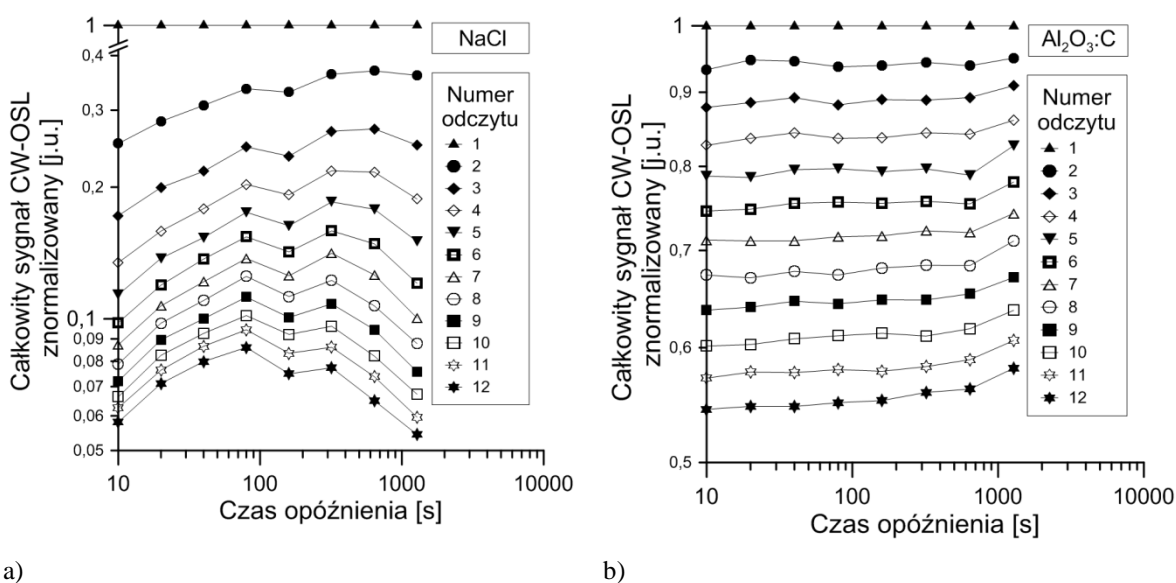
Na rysunku 7.2.2 przedstawiono całkowity sygnał CW-OSL znormalizowany do intensywności pierwszego odczytu w funkcji numeru pomiaru przeprowadzonego dla kolejnych 12-stu odczytów dokonanych przy zwiększaniu czasu opóźnienia pomiędzy nimi. Po zakończeniu 12-stu odczytów, dla pierwszego czasu opóźnienia $t_{del}=10$ s, próbka była wybielana optycznie 3 min przy użyciu oświetlenia niebieską diodą LED. Następnie po napromieniowaniu próbki stałą dawką 190 mGy, wykonano kolejne 12-ście odczytów, przy czym czas opóźnienia zwiększono dwukrotnie. Analogiczną procedurę powtarzano na tej samej próbce dla czasów opóźnienia: 40, 80, 160, 320, 640, 1280 s. Badaniom poddano wcześniej opisane próbki NaCl cz.d.a oraz komercyjny detektor $Al_2O_3:C$.



Rysunek 7.2.2. Wykres prezentujący znormalizowany całkowity sygnał CW-OSL w funkcji numeru pomiaru, w którym serie stanowią czasy opóźnienia pomiędzy odczytami. Wyniki uzyskane dla kryształu NaCl cz.d.a (u dołu) oraz dla detektora $Al_2O_3:C$ (na górze) (Biernacka i Mandowski, 2013).

Na rysunku 7.2.2 widoczne są znaczące różnice w intensywności zmierzonego sygnału CW-OSL mające niemonotoniczny charakter w przypadku chlorku sodu (Biernacka i Mandowski, 2013). Dla detektora $Al_2O_3:C$ zmienny czas opóźnienia nie wpływa na wahania intensywności sygnału i zgodnie z oczekiwaniami, przy zwiększaniu czasu opóźnienia, względna intensywność sygnału OSL z każdym kolejnym odczytem maleje liniowo. Niewielki wzrost sygnału OSL jest obserwowalny dla $Al_2O_3:C$ tylko w przypadku najdłuższego czasu opóźnienia (1280 s) od piątego odczytu włącznie, który może być spowodowany niewielkim uwrażliwianiem się tego materiału lub istnieniem regeneracji zachodzącej w znacznie dłuższej skali czasu (Biernacka i Mandowski, 2013).

W celu analizy zmian względnej intensywności sygnału CW-OSL w czasie, przygotowano zestawienie uzyskanych danych pomiarowych, w postaci wykresów, w których serie stanowią numery kolejnych odczytów, natomiast na osi poziomej położono wartości ustalonych opóźnień pomiędzy odczytami. W rezultacie uzyskano charakterystyki długożyciowe OSL mające postać pikową w przypadku chlorku sodu (rys. 7.2.3 a), natomiast dla wzorcowego detektora OSL, jakim jest $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, uzyskano niemal dokładnie poziome linie równoległe do osi czasu, świadczące o niewystępowaniu w tym materiale takich zjawisk jak regeneracja oraz fading (rys. 7.2.3 b). Lewa część (narastanie intensywności) charakterystyki uzyskanej dla NaCl, może być interpretowana jako występowanie zjawiska regeneracji związane ze wzrastaniem liczby nośników ładunku w aktywnych pułapkach. Przy czym, powody owego wzrastania liczby nośników, nie są na chwilę obecną w pełni znane. Natomiast prawa część charakterystyki (spadek intensywności), może odpowiadać takim czasom opóźnień, dla których regeneracja maleje i dominującą rolę zaczyna odgrywać zanik sygnału (Biernacka i Mandowski, 2013).



Rysunek 7.2.3. Charakterystyka długożyciowa OSL: a) dla kryształu NaCl cz.d.a., b) dla detektora $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Zależność całkowitego sygnału CW-OSL znormalizowanego do pierwszego odczytu w funkcji czasu opóźnienia pomiędzy odczytami. Serie stanowią numery odczytów od 1 do 12. Parametry pomiarowe: czas zliczania każdego odczytu CW-OSL 10 s, czas próbkowania 0,1 s, odstęp pomiędzy odczytami: 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640, 1280 s, prąd LED 0,1 A (Biernacka i Mandowski, 2013).

Na podstawie uzyskanych krzywych pikowych można szacunkowo określić czas (rzęd wielkości), dla którego obserwuje się efekt regeneracji. Dane (rys. 7.2.3 a i b) należy analizować najpierw odczytując czas opóźnienia, dla którego względny sygnał CW-OSL jest maksymalny dla danej serii, a następnie tą wielkość pomnożyć przez numer odczytu odpowiadający wybranej serii. Dla przykładu, rozpatrując serię pomiarów nr 12 dla NaCl

(symbol gwiazdki), można odczytać czas opóźnienia równy 80 s, w którym występuje maksimum względnej intensywności sygnału OSL. Mnożąc tę wartość przez numer rozpatrywanego odczytu (12), otrzymamy czas równy 960 s, który można interpretować jako ten, w którym (w danych warunkach pomiarowych w badanym materiale) dominuje zjawisko regeneracji. Wykonując analogiczną analizę dla każdej serii danych, można określić rząd wielkości czasu, w którym, niezależnie od zastosowanego chwilowego czasu opóźnienia, zjawisko regeneracji jest dominujące. W ten sposób, na podstawie danych z rys. 7.2.3 a), wyznaczony rząd wielkości maksimum regeneracji dla chlorku sodu wynosi 10^3 s (Biernacka, Mandowski, 2013).

Jak wspomniano wcześniej, efekt regeneracji jest charakterystyczny dla chlorku sodu i nie został wyraźnie stwierdzony dla popularnego detektora $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. NaCl nie jest jednak wyjątkiem, gdyż regeneracja została również zaobserwowana dla chlorku potasu (Majgier, i in., 2016). Podobny efekt, nazwany rekuperacją sygnału radiacyjnie indukowanej luminescencji stymulowanej światłem czerwonym (632 nm) był badany w związku $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ przez Harrisona i współpracowników (1995). W celu wyjaśnienia obserwowanych zjawisk zaproponowali oni model zakładający ruchliwość defektów zawierających zapułpkowane nośniki. Zagadnienie to jednak nie było dalej badane przez innych autorów. Literatura nie daje więc ostatecznej odpowiedzi na pytanie, dlaczego niniejsze zjawisko jest obserwowane w solach ani jaka jest fizyczna przyczyna samoodnawiania się sygnału OSL. W dalszej części opiszemy szczegółowo nową metodę pomiarową OSL za pomocą, której przeprowadzone zostały badania prezentowane na rysunkach 7.2.2 i 7.2.3.

7.3. Metoda zmiennego opóźnienia OSL (VD-OSL)

Nowa technika pomiarowa OSL polega na wykonaniu wielu odczytów CW-OSL przy jednoczesnym zwiększaniu, w kontrolowany sposób, odstępu czasu pomiędzy nimi, w celu obserwowania zmian w uzyskiwanej liczbie zliczeń w długiej skali czasu. Zaproponowana nazwa to *metoda zmiennego opóźnienia OSL* (ang. *variable delay optically stimulated luminescence*, w skrócie VD-OSL). Dzięki tej metodzie można badać charakterystyki długożyciowe OSL pokazujące takie zjawiska jak regeneracja oraz fading. Poniżej, przedstawiono ogólną procedurę pomiarową metody VD-OSL.

1. Wybielenie optyczne lub termiczne materiału z resztkowego lub naturalnego sygnału OSL poprzez ekspozycję określony czas na światło lub wysoką temperaturę. Można też wybrać nową próbkę z tej samej szarży (partii).
2. Napromieniowanie materiału określoną dawką promieniowania.
3. Przeprowadzenie następujących po sobie, kilku lub kilkunastu odczytów CW-OSL dla ustalonego czasu opóźnienia pomiędzy nimi.
4. Powtórzenie kroków 1 – 3 dla kolejnego czasu opóźnienia (np. opóźnienie równe 10 s, 20 s, 40 s, itd.).
5. Opracowanie wyników – otrzymane sumy zliczeń CW-OSL dla poszczególnych odczytów zostają znormalizowane do sumy zliczeń pierwszego odczytu. Następnie sporządza się wykres zależności względnego sygnału OSL w funkcji czasu opóźnienia lub (polecane) w funkcji całkowitego czasu opóźnienia (licząc od pierwszego odczytu) (Mandowski i Biernacka, 2014). Na wykresie tym, serie danych związane są z poszczególnymi numerami odczytów.

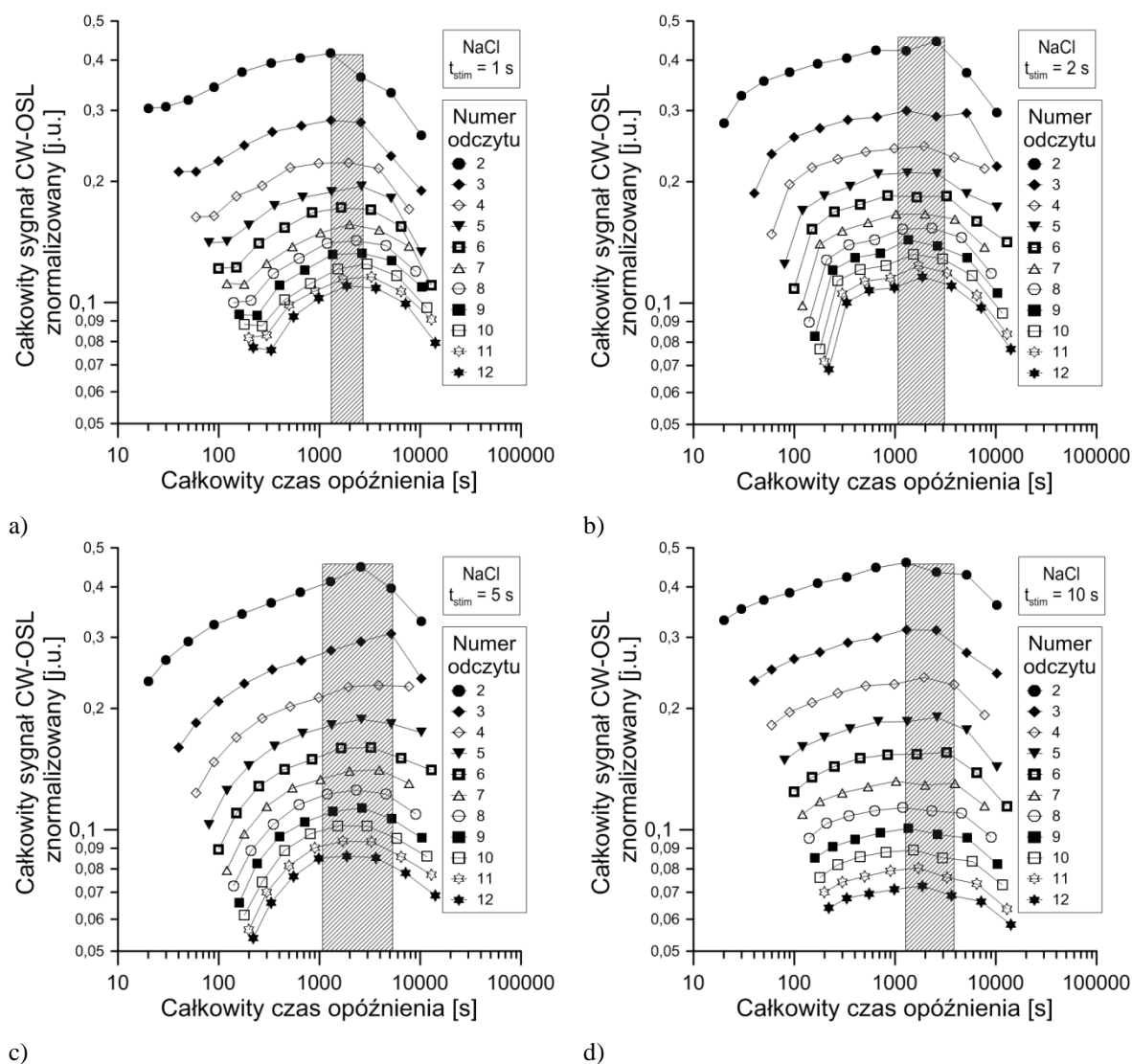
7.4. Charakterystyki VD-OSL dla różnych parametrów pomiarowych

Wpływ długości czasu stymulacji optycznej na zjawisko regeneracji.

Procedurę VD-OSL zastosowano do pomiarów wpływu długości czasu stymulacji na efekt regeneracji tego samego kryształu NaCl cz.d.a. (59 mg) napromieniowanego dawką 180 mGy. Zastosowano czasy stymulacji optycznej będące jednocześnie czasami detekcji sygnału OSL równe: $t_{stim}= 1, 2, 5$ oraz 10 s. Długości czasów opóźnień zostały ustalone następująco: $t_{del}=20, 50, 90, 170, 330, 650, 1290, 5130$ i 10250 s. Liczba odczytów n została ustalona w ten sposób, aby całkowity czas pomiaru w danej serii $t_{tot}=n \cdot t_{del}$ nie był dłuższy niż 15000 s (Mandowski i Biernacka, 2014). Wybielenie optyczne przeprowadzano poprzez trzyminutowe oświetlenie próbek diodą LED niebieską (460 nm). Wyniki eksperymentu VD-OSL zostały zestawione na wykresach (rys. 7.4.1. a, b, c, i d). Pierwsze odczyty nie zostały pokazane na tych wykresach bowiem, z powodu normalizacji, ich wartości są zawsze równe jeden. Wszystkie prezentowane krzywe mają charakter pikowy. Zakresy całkowitych czasów opóźnienia, dla których znormalizowany sygnał OSL jest maksymalny zaznaczono prostokątami. We wszystkich przypadkach czasy te wahają się w granicach od 1000 s do 5000 s (Mandowski i Biernacka, 2014).

Zgodnie z pkt. 5 procedury pomiaru VD-OSL uzyskany wykres pozwala obserwować charakterystykę długożyciową OSL danego materiału i wyznaczyć przedziały

czasu, licząc od chwili rozpoczęcia pomiaru, w których dominuje regeneracja i zanik sygnału lub efekty te równoważą się.

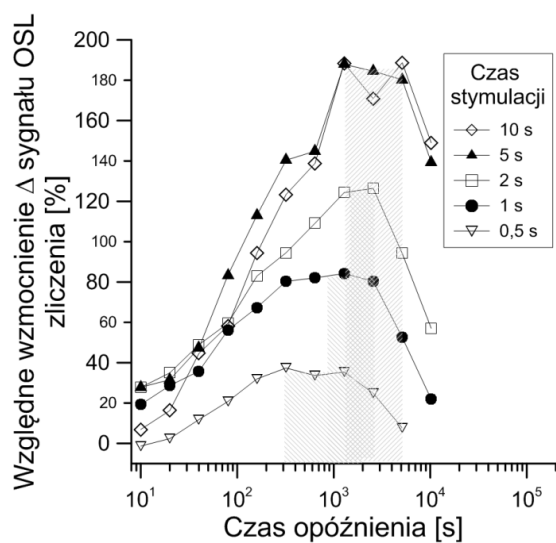


Rysunek 7.4.1. Wyniki pomiarów VD-OSL dla tego samego kryształu NaCl cz.d.a napromieniowanego dawką 180 mGy, dla różnych czasów stymulacji optycznej (czasie zliczania): a) 1 s, b) 2 s, c) 5 s i d) 10 s. Całkowity znormalizowany sygnał CW-OSL został przedstawiony w funkcji całkowitego czasu opóźnienia. Kreskowane prostokąty wskazują zakres czasu opóźnienia, w którym krzywe VD-OSL osiągają maksimum względnej intensywności (Mandowski i Biernacka, 2014). Parametry pomiarowe: czas próbkowania 0,1 s, odstęp pomiędzy odczytami: 20, 50, 90, 170, 330, 650, 1290, 5130 i 10250 s, prąd LED 0,5 A, liczba odczytów 12.

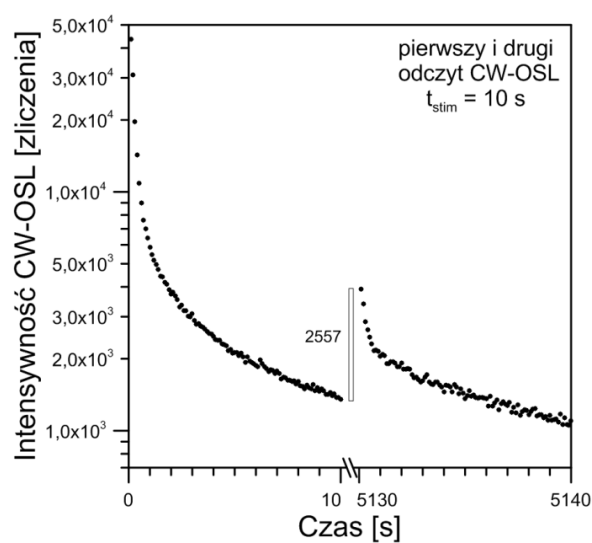
Możliwa jest też bardziej bezpośrednia metoda. W praktyce najwygodniej użyć do tego celu dwóch pierwszych następujących po sobie odczytów. Wówczas względne wzmocnienie sygnału OSL oznaczane symbolem Δ można zdefiniować w następujący sposób:

$$\Delta = \frac{\mathcal{L}_{start}^{(n+1)} - \mathcal{L}_{stop}^{(n)}}{\mathcal{L}_{stop}^{(n)}} \cdot 100\% \quad (7.4.1)$$

gdzie $\mathcal{L}_{stop}^{(n)}$ oraz $\mathcal{L}_{start}^{(n+1)}$ oznaczają końcową oraz początkową liczbę zliczenia (wartości intensywności sygnału CW-OSL) dla pomiarów o numerach odpowiednio n oraz $(n+1)$ w danej serii. Zwykle parametr ten (7.4.1) powinien być ujemny lub bliski zeru (brak regeneracji). Niemniej jednak, badania dla NaCl wykazują wartości dodatnie. Rysunek 7.4.2. przedstawia wartości parametrów Δ wyłącznie dla dwu pierwszych odczytów oraz pięciu różnych czasów stymulacji optycznej (0,5 s ... 10 s) obliczonych przy użyciu danych pomiarowych przedstawionych na rys. 7.4.1. Generalnie, maksymalne wartości wzmocnienia Δ występują w przedziale czasów od 1000 s do 5000 s, a więc podobnie jak na wykresach 7.4.1, z wyjątkiem przypadku najkrótszego czasu stymulacji 0,5 s. Można również zaobserwować tendencję do wzrostu wartości względnej regeneracji Δ wraz z wydłużaniem czasu stymulacji oraz przesuwania się maksimum krzywych pikowych w kierunku dłuższych czasów opóźnienia. Efekt ten jednak, wydaje się nasycać, dla czasów stymulacji 5-10 s. Maksymalna wartość względnej regeneracji została osiągnięta dla czasów stymulacji 5 oraz 10 s i wynosiła blisko 190%. Taki optymalny przypadek uzyskanej regeneracji został analogicznie do rys. 7.2.1 a) przedstawiony na rys. 7.4.3. (Mandowski i Biernacka, 2014).



Rysunek 7.4.2. Względne wzmocnienie sygnału OSL zdefiniowane wzorem (7.4.1) obliczone dla danych eksperymentalnych pochodzących z dwóch następujących po sobie odczytów CW-OSL dla wybranych czasów stymulacji optycznej (0,5 ... 10 s). Zakreśkowane prostokąty wyznaczają zakresy całkowitego czasu, dla których Δ była maksymalna (Mandowski i Biernacka, 2014). Parametry pomiarowe te same co na rys. 7.4.1.



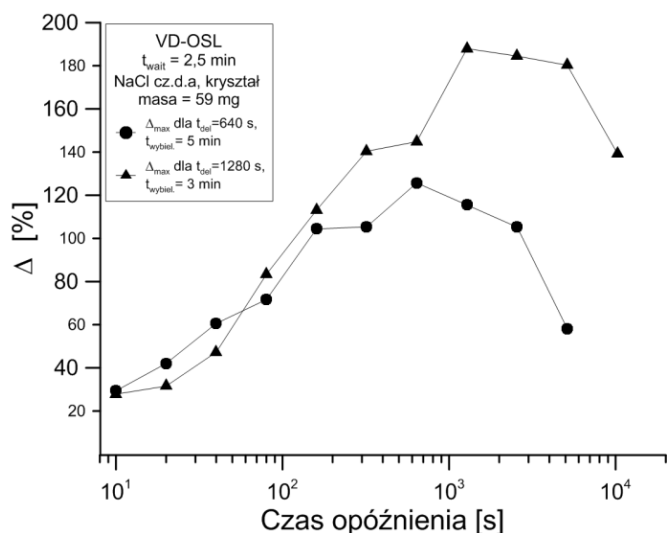
Rysunek 7.4.3. Przypadek dużej wartości zregenerowanego sygnału CW-OSL zmierzony podczas dwukrotnego odczytu CW-OSL, długością stymulacji równą 10 s oraz opóźnieniem (odstępem czasu pomiędzy odczytami) równym 5120 s (Mandowski i Biernacka, 2014).

Uzyskano maksymalną różnicę w liczbie zliczeń pomiędzy początkiem drugiego, a końcem pierwszego odczytu, dla tego samego kryształu chlorku sodu, równą 2557. Przy czym, wzrost tej wartości względem wcześniej uzyskanej równej 809 zliczeń (rys. 7.2.1 a), wynika z odnalezienia, dzięki przeprowadzeniu pomiarów metodą VD-OSL, takiego czasu opóźnienia (5120 s), dla którego efekt regeneracji jest największy (wcześniejszy czas opóźnienia wynosił 320 s). Kolejnym powodem mogącym mieć wpływ na wzrost wartości regeneracji może być liczba przeprowadzonych serii pomiarowych (napromieniowywanie – odczyty CW-OSL i wybielania optyczne) przy użyciu tej samej próbki, na skutek uwrażliwiania się materiału.

Wpływ długości trwania wybielania optycznego na zjawisko regeneracji.

Po dokonaniu analizy danych pomiarowych uzyskanych z przeprowadzonych pomiarów VD-OSL, sprawdzono skuteczność zastosowanego czasu wybielania optycznego przy użyciu diody LED niebieskiej (470 nm) zwiększając go w ten sposób, aby w pomiarze kontrolnym CW-OSL, przeprowadzanym po wybielaniu próbki, zarejestrowany sygnał OSL był na poziomie tła fotopowielacza. Wykonano badania uproszczoną techniką VD-OSL (po dwa odczyty CW-OSL dla kolejnych czasów opóźnienia) dla tej samej próbki NaCl cz.d.a o masie 59 mg z czasem wybielania równym 5 minut, który okazał się spełniać kryterium całkowitego wyzerowania resztkowego sygnału OSL. W badaniu tym, zastosowano 5-cio sekundowy czas stymulacji oraz 10-cio sekundowy czas zliczania, co pozwoliło zestawić uzyskane wyniki dla obydwu czasów wybielania na jednym wykresie (rys. 7.4.4). Pozostałe parametry pomiarowe pozostały niezmiennione.

Przy zastosowaniu 5-cio minutowego wybielania pomiędzy kolejnymi cyklami pomiarowymi, zaobserwowano nieznaczne przesunięcie maksimum krzywej pikowej VD-OSL w kierunku krótszych czasów opóźnienia oraz spadek intensywności względnego wzmocnienia sygnału OSL. Niemniej jednak, zjawisko regeneracji w dalszym ciągu występowało w badanym materiale i nie może być przypisane nieskutecznym zerowaniem sygnału resztkowego OSL pomiędzy cyklami pomiarowymi. Aby mieć pewność skuteczności zerowania w dalszych badaniach VD-OSL stosowano wybielanie 5-cio minutowe.



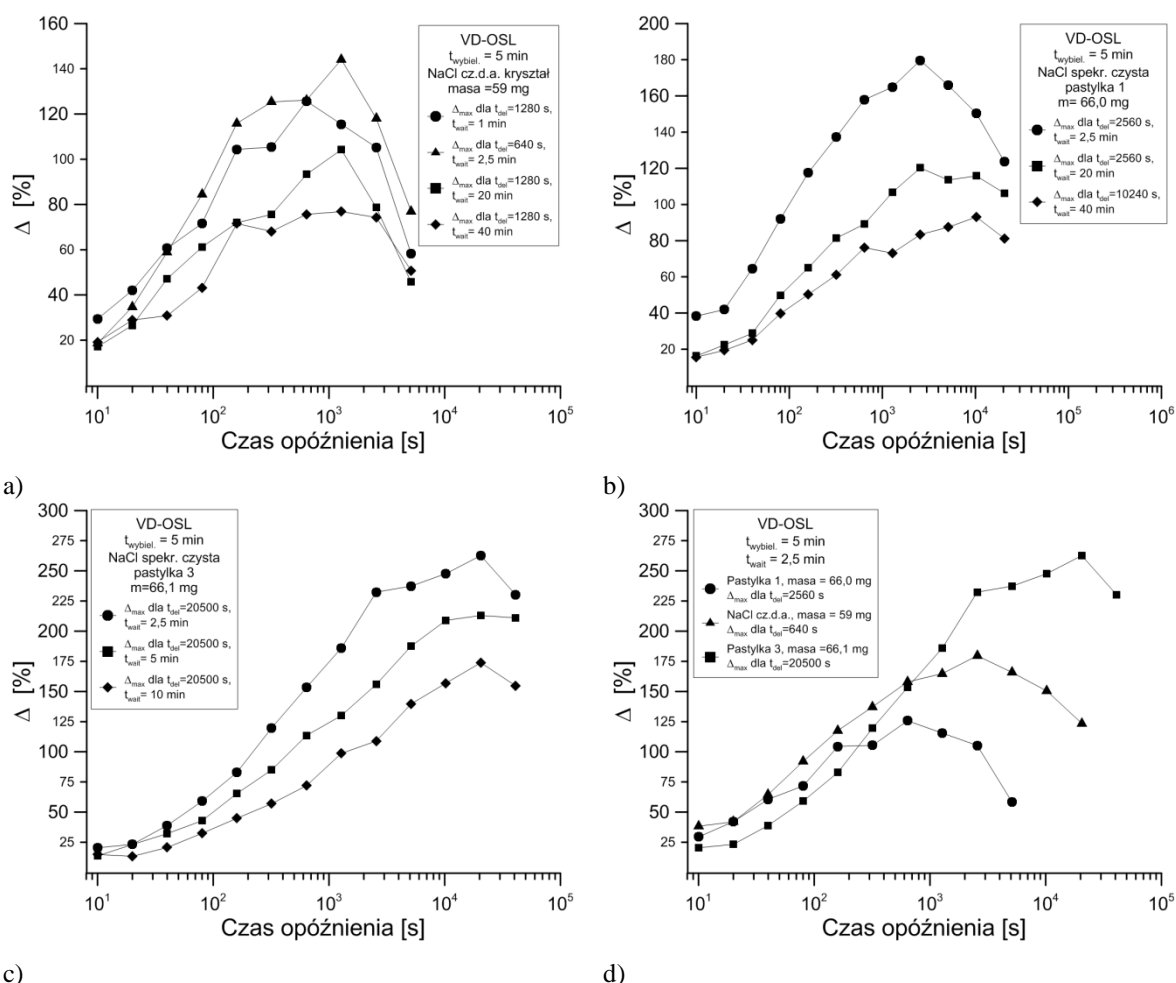
Rysunek 7.4.4. Względne wzmocnienie sygnału OSL obliczone dla danych eksperymentalnych pochodzących z dwóch następujących po sobie odczytów CW-OSL dla czasu stymulacji optycznej 5 s oraz czasów wybielania pomiędzy cyklami (LED 470 nm) 5 min (kółka) oraz 3 min (trójkąty). Parametry pomiarowe te same co na rys. 7.2.3 a) i b).

Wpływ sposobu preparatyki próbek oraz czasu ich przechowywania po napromieniowaniu na zjawisko regeneracji.

Badania VD-OSL analogiczne jak te przedstawione na rys. 7.4.4, przeprowadzono dla chlorku sodu spektralnie czystego w postaci pastylek oznaczonych numerami 1 i 3 o masach równych odpowiednio 66,0 mg i 66,1 mg, jak również, dla wcześniej badanego metodą VD-OSL, kryształu NaCl cz.d.a o masie 59 mg. Sprawdzano wpływ sposobu preparatyki oraz czasu przechowywania próbek (t_{wait}) między napromieniowywaniem, a rozpoczęciem pierwszego odczytu CW-OSL, na efekt regeneracji. Uzyskane charakterystyki VD-OSL zestawiono na wykresach – rys. 7.4.5 a), b), c) i d).

Zaobserwowano, że wraz z wydłużaniem czasu t_{wait} przechowywania próbek po napromieniowywaniu (zawsze były one przechowywane w ciemności), wartość (intensywność) parametru Δ malała zarówno w przypadku kryształu jak i pastylek. Natomiast dla danej próbki, czas przechowywania nie wpływał istotnie na czas opóźnienia, dla którego względne wzmocnienie sygnału Δ osiągało wartość maksymalną (oznaczone na legendzie wykresów symbolem Δ_{max}). Rząd wielkości czasu opóźnienia, występowania maksimum zjawiska regeneracji, podobnie jak w poprzednich badaniach, wynosił 10^3 s dla kryształu NaCl cz.d.a. oraz pastylki NaCl nr 1, oraz 10^4 dla pastylki NaCl nr 3. Różnice w uzyskanych wynikach badań przy użyciu pastylek 1 oraz 3, mogą wynikać z faktu, że

pastylka nr 3 była wcześniej wykorzystywana do innych badań OSL, natomiast pastylka nr 1 była użyta po raz pierwszy do niniejszego badania metodą VD-OSL.



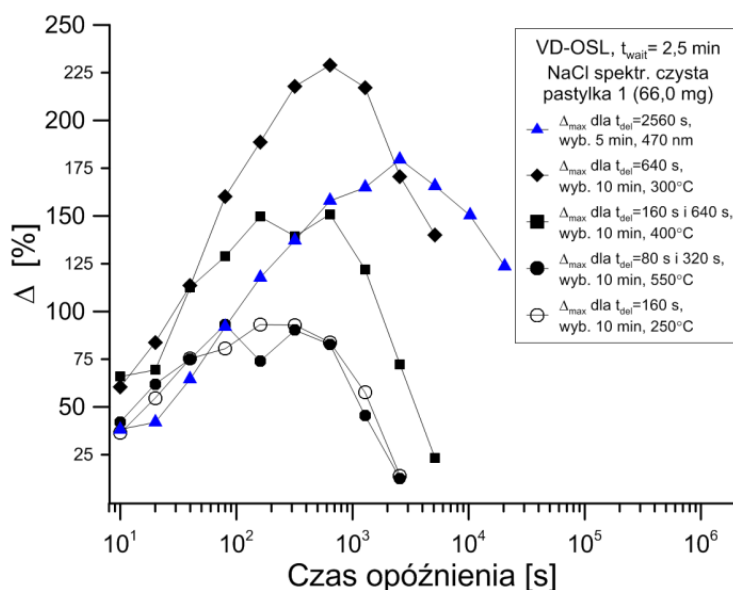
Rysunek 7.4.5. Względne wzmocnienie sygnału OSL obliczone dla danych eksperymentalnych pochodzących z dwóch następujących po sobie odczytów CW-OSL dla czasu wybielania pomiędzy cyklami (LED 470 nm) 5 min. Wyniki dla następujących próbek przechowywanych po napromieniowaniu przez określony czas (t_{wait}) a) NaCl cz.d.a. kryształ, b) NaCl spektr. czysta pastylka nr 1, c) NaCl spektr. czysta pastylka nr 3. Wykres c) zestawienie wcześniej uzyskanych wyników dla każdej próbki przy ustalonym czasie przechowywania $t_{wait}=2,5$. Parametry pomiarowe te same co na rys. 7.4.4.

Reasumując, wpływ czasu przechowywania materiału po jego napromieniowaniu, na zjawisko regeneracji jest związany z występowaniem w chlorku sodu konkurencyjnego do regeneracji zjawiska utraty sygnału. Niemniej jednak, regeneracja jest na tyle trwałym efektem, że po 40 minutach przechowywania kryształu NaCl, względne wzmocnienie sygnału OSL jest wciąż na dużym poziomie, zwłaszcza dla czasu opóźnienia równego 1280 s. Zatem, zasadnym wydaje się być, przeprowadzanie pomiarów VD-OSL dla znacznie dłuższych czasów przechowywania próbek po napromieniowaniu, jak również, zbadanie wpływu zaabsorbowanej dawki promieniowania na efekt regeneracji. Preparatyka

próbek chlorku sodu, nie wydaje się być szczególnie istotna dla badania zjawiska regeneracji.

Wpływ wybielania termicznego na zjawisko regeneracji.

W kolejnych badaniach VD-OSL sprawdzono wpływ wybielania termicznego na zjawisko regeneracji w chlorku sodu. Do tego celu użyto wcześniej badaną próbkę NaCl spektralnie czystą pastylkę nr 1. Sposób wybielania poległ na wygrzewaniu próbki przez okres 10 min w następujących temperaturach.: 300°, 400°, 550° oraz 250° C. Temperatura 300° C, została ustalona na podstawie literatury (Bailey i in., 2000), w której przedział 250 – 300° C przyjmuje się jako ten, w którym wszystkie nośniki z pułapek odpowiedzialnych za OSL zostają usunięte. Należy zaznaczyć, że wszystkie pomiary VD-OSL (po dwa odczyty CW-OSL dla ustalonych czasów opóźnienia) dla kolejnych temperatur wybielania, zostały przeprowadzone przy użyciu tej samej próbki (pastylka nr 1). Parametry pomiarowe VD-OSL pozostały takie same jak dla wyników prezentowanych za rys. 7.4.4. Uzyskane wyniki zestawiono na rys. 7.4.6.



Rysunek 7.4.6. Względne wzmocnienie sygnału OSL obliczone dla danych eksperymentalnych pochodzących z dwóch następujących po sobie odczytów CW-OSL dla NaCl spektralnie czystej pastylki nr 1. W celu wyzerowania resztkowego sygnału OSL zastosowano 10-minutowe wygrzewanie próbki w temperaturach w następującej kolejności: 300°, 400°, 550°, 250° C. Wyniki zestawiono z analogicznym pomiarem, wykonanym wcześniej, przy użyciu tej samej próbki wybielanej optycznie (5 min, 470 nm, na wykresie symbole niebieskich trójkątów). Pozostałe parametry pomiarowe te same co na rys. 7.4.4.

Uzyskane charakterystyki VD-OSL przy zastosowaniu wygrzewania próbki w celu usunięcia resztkowego OSL są zasadniczo podobne (co do kształtu) z tymi, w których

zastosowano wybielanie optyczne. W przypadku wygrzewania w temp. 300°C obserwujemy wzrost intensywności parametru Δ , względem wybielania optycznego. Przy zwiększaniu temperatury w kolejnych cyklach pomiarowych, intensywność parametru Δ maleje, osiągając w temp. 400°C wartość zbliżoną z wybielaniem optycznym. Wygrzewanie w temp. 550°C powoduje ponad dwukrotny spadek parametru Δ względem wybielania optycznego. Wykonanie ostatniego pomiaru VD-OSL z wygrzewaniem w temperaturze 250°C nie przynosi oczekiwanego rezultatu, który byłby podobny do osiągniętego dla wygrzewania w temperaturze 300°C. Obserwujemy tutaj pokrywanie się punktów pomiarowych uzyskanych dla wygrzewania w temperaturze 250°C z wynikami osiągniętymi dla temperaturze wygrzewania 550°C, co może o świadczyć trwałych zmianach strukturalnych w materiale jakie zaszły podczas wygrzewania w 550°C. W celu ustalenia zmian charakterystyk VD-OSL w funkcji temperatury wygrzewania, badania należałoby przeprowadzić na serii niezależnych próbek, tak aby wcześniejsze warunki pomiarowe nie wpływały na wyniki uzyskiwane dla kolejnych temperatur wygrzewania.

Analizując wpływ temperatury wygrzewania na czas opóźnienia, w którym względne wzmocnienie sygnału Δ osiągało wartość maksymalną, obserwujemy przesunięcie Δ_{\max} w kierunku krótszych czasów, osiągając rząd wielkości 10^2 s. Jest to istotna zmiana względem wybielania optycznego (patrz legenda rysunek 7.4.6). Świadczy to o istotnym wpływie temperatury na przebieg procesów związanych ze zjawiskiem regeneracji. Wpływ ten może polegać na opróżnianiu termicznym pułapek odpowiedzialnych za przechowywanie nośników (pułapek nie aktywnych optycznie), a następnie przenoszeniu uwolnionych nośników do pułapek OSL. Oznaczałoby to przyspieszenie zachodzenia zjawiska regeneracji w czasie przechowywania pomiędzy odczytami. Z drugiej strony, mogłoby to oznaczać przyspieszenie procesów odpowiedzialnych za utratę sygnału, co stanowiłoby wyjaśnienie obserwowanego spadku intensywności względnego wzmocnienia Δ w funkcji temperatury wygrzewania.

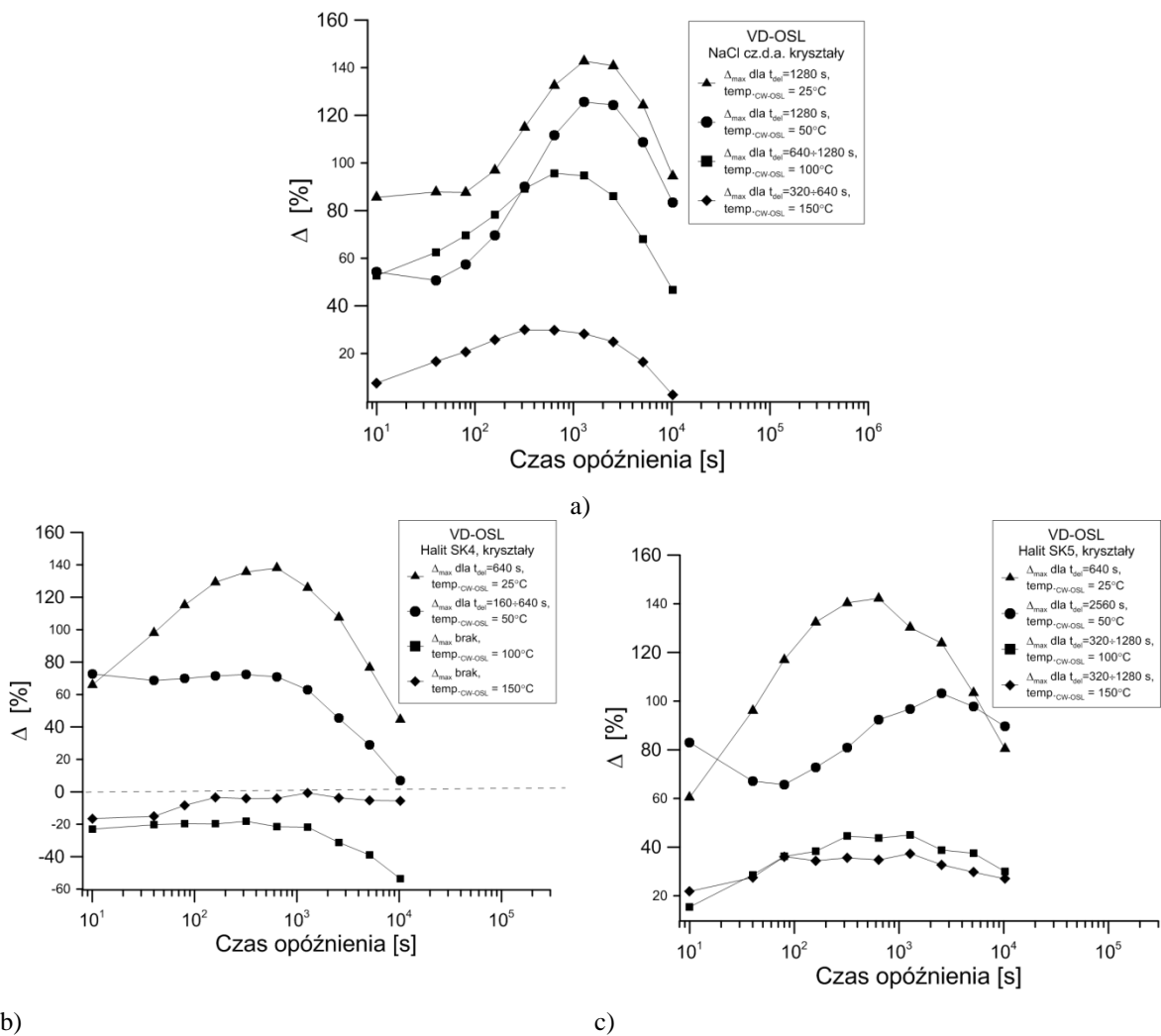
Wpływ temperatury na zjawisko regeneracji, badania TA-VD-OSL (*thermally associated variable delay optically stimulated luminescence*)

Dotychczas prezentowane wyniki badań uzyskane techniką VD-OSL były prowadzone w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem czytnika OSL Helios-1. W celu zbadania wpływu temperatury na zjawisko regeneracji zaprojektowano i przeprowadzono pomiary techniką, którą nazwano *termicznie wspomaganą VD-OSL (TA-VD-OSL)*. Badania

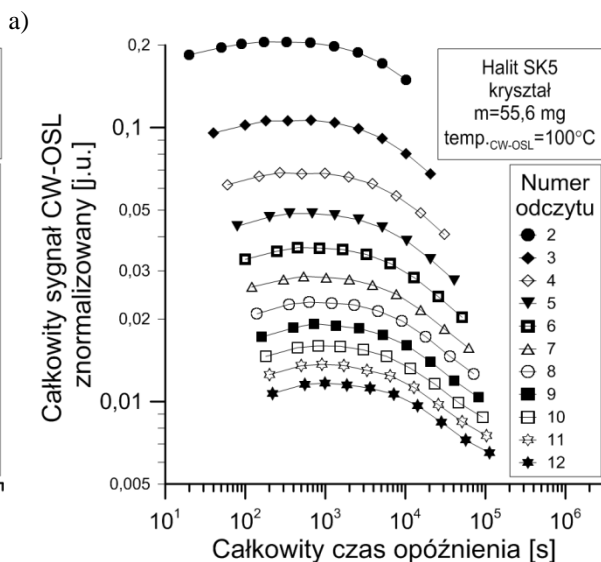
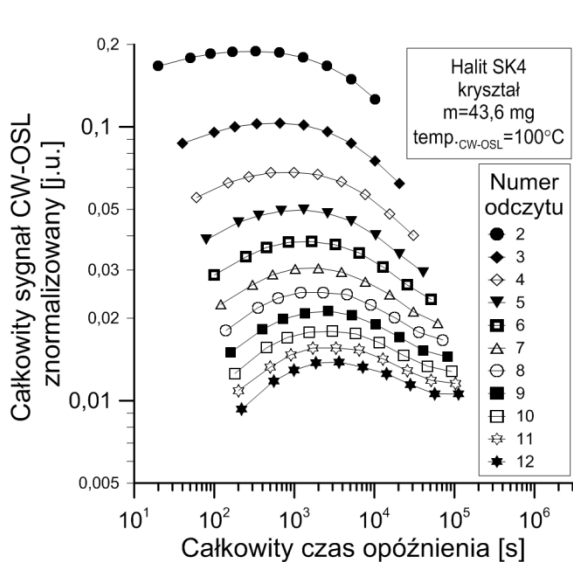
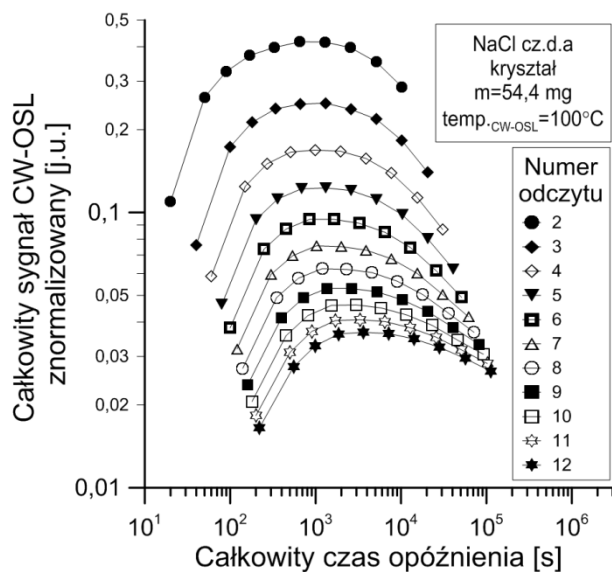
przeprowadzono w dwóch ośrodkach naukowych: w Szwecji oraz w Toruniu, w obydwu przypadkach przy użyciu czytników TL/OSL firmy Risø.

Wyniki badań TA-VD-OSL 1

Do pomiarów użyto czytnika TL/OSL-15 firmy Risø znajdującego się na Uniwersytecie w Lund w Zakładzie Fizyki Radiacyjnej, Malmö (Szwecja). Moc dawki źródła promieniowania beta Sr^{90}/Y^{90} wynosiła 0,9 mGy/s.



Rysunek 7.4.7. Względne wzmocnienie sygnału OSL obliczone dla danych pochodzących z dwóch następujących po sobie odczytów CW-OSL uzyskanych w eksperymencie TA-VD-OSL: a) dla kryształów NaCl cz.d.a, b) dla halitów SK4 oraz c) dla halitów SK5.



b)

c)

Rysunek 7.4.8. Wyniki pomiarów TA-VD-OSL (12 odczytów CW-OSL w temp. 100°C) dla: a) kryształu NaCl cz.d.a, b) halitu SK4 oraz c) halitu SK5.

Zgodnie z procedurą opisaną w pkt. 7.3, ustalono następujące parametry pomiarowe eksperymentu TA-VD-OSL: dawka 190 mGy; $t_{\text{wait}} = 2,5 \text{ min} + \text{czas do\ j\ d\ o\ z\ a\ d\ a\ n\ e\ j\ t\ e\ m\ p\ e\ r\ a\ t\ u\ r\ y\ o\ d\ c\ z\ y\ t\ u}$; odczyt CW-OSL: stymulacja oraz zliczanie 5 s, próbkowanie 0,1 s, stymulacja przy wykorzystaniu 15% mocy diod LED **470 nm**, tj. $7,5 \text{ mW/cm}^2$, temperatura odczytu 25°C (następnie: 50, 100, 150 $^\circ\text{C}$), przy szybkości grzania 5°C/s ; odstęp czasu pomiędzy kolejnymi odczytami CW-OSL (opóźnienie): 15 s (następnie: 45, 85, 165, 325, 645, 1285, 2565, 5125, 10245 [s]); wybielanie optyczne z resztkowego sygnału OSL prowadzono wewnątrz urządzenia, przez czas 5 min, z wykorzystaniem 90% mocy diod stymulacyjnych LED. Pomiary VD-OSL (po dwa odczyty CW-OSL) w danej temperaturze dla wszystkich kolejnych czasów opóźnienia, były wykonane na różnych

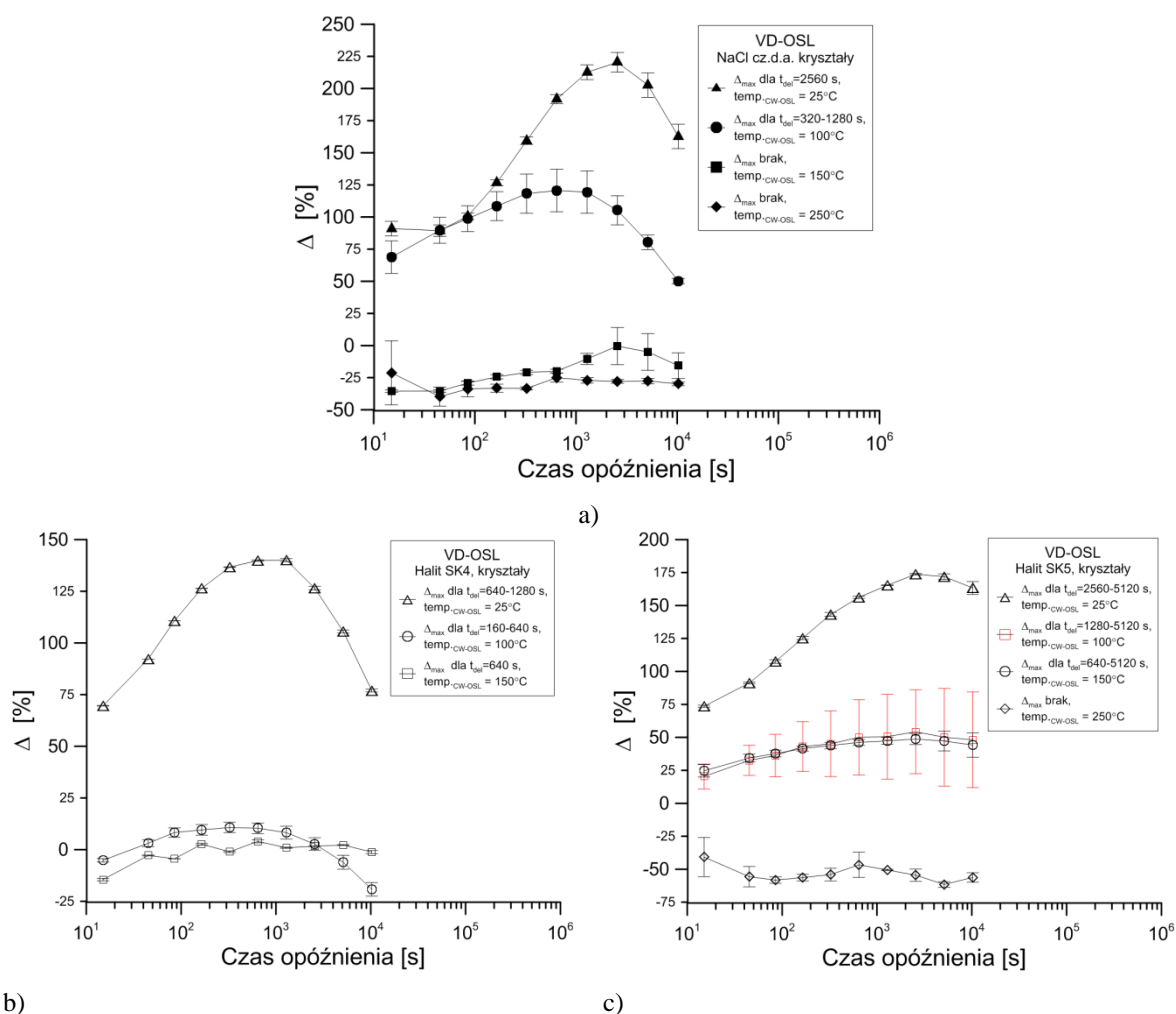
próbkach. Do badań użyto kryształów NaCl cz.d.a o następujących masach: 48,8; 46,2; 46,7; 48,2 [mg] w kolejności odpowiadającej wartościom zastosowanych temperatur odczytu OSL tj.: 25, 50, 100, 150 [°C]. Analogiczne badania przeprowadzono dla soli naturalnej tj. halitów Kłodawskich oznaczonych symbolami SK4 oraz SK5 o masach odpowiednio: 32,4; 36,9; 36,7; 32,2 [mg] oraz 32,4; 36,9; 36,7; 32,2 [mg]. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunkach 7.4.7. a), b) i c).

Ponadto, dla temperatury 100°C przeprowadzono po 12-ście odczytów CW-OSL dla każdego czasu opóźnienia, dla kolejnych próbek o masach: 54,4 mg (NaCl cz.d.a), 43,6 mg (SK4) oraz 55,6 mg (SK5). Uzyskane wyniki zestawiono na rysunkach 7.4.8. a), b) i c).

Wyniki uzyskane z eksperymentu TA-VD-OSL są zasadniczo podobne do wyników VD-OSL prowadzonych w temperaturze pokojowej. Można zaobserwować spadek intensywności parametru Δ wraz ze zwiększaniem temperatury odczytu CW-OSL, przy czym, jedynie dla halitu SK4 (rys. 7.4.7. b) w temperaturach 100°C oraz 150°C przyjął on wartości ujemne, co świadczyłoby, w tym przypadku, o zaniku regeneracji pomiędzy pierwszym, a drugim odczytem CW-OSL dla zastosowanych czasów opóźnienia pomiędzy odczytami. Na wykresach (rys. 7.4.8. b i c) obserwujemy zmianę kształtu charakterystyk długożyciowych, które mogą być związane z zanikaniem zjawiska regeneracji w temperaturze 100°C dla halitów. Dla porównania charakterystyka długożyciowa (rys. 7.4.8. a) dla kryształu NaCl cz.d.a. w tej samej temperaturze, ma wciąż wyraźny kształt pikowy, a parametr Δ jest na poziomie 96 % (patrz rys. 7.4.7. a). Niestety na podstawie otrzymanych charakterystyk długożyciowych TA-VD-OSL (rys. 7.4.8.), nie można jednoznacznie stwierdzić czy w danej temperaturze zjawisko regeneracji jeszcze zachodzi. Świadczy o tym, duże podobieństwo w kształcie uzyskanych krzywych dla halitów (rys. 7.4.8. b i c). Dla halitu SK5 w temperaturze 100°C, parametr Δ osiąga wartość maksymalną na poziomie 45% (patrz rys. 7.4.7. c), jednak nie manifestuje się ten fakt w odmiennym kształcie krzywej (rys. 7.4.8. c) od tej, uzyskanej dla halitu SK4 (rys. 7.4.8 b), gdzie parametr Δ był ujemny. Niemniej jednak, uzyskane wyniki rzucają nowe światło na naturę zjawiska regeneracji potwierdzając, niezależnie od czystości chemicznej chlorku sodu, zależność występowania efektu regeneracji od temperatury odczytu sygnału OSL. W zakresie temperatur poniżej 100°C wpływ ten jest na tyle niewielki, że zjawisko regeneracji wciąż jest mierzalne. Rząd czasu opóźnienia, dla którego parametr Δ jest maksymalny, waha się nieznacznie pozostając zbliżony do wyników uzyskanych w temperaturze pokojowej.

Wyniki badań TA-VD-OSL 2

Przeprowadzono pomiary TA-VD-OSL przy wykorzystaniu czytnika TL/OSL-20 firmy Risø znajdującego się w Interdyscyplinarnym Centrum Nowoczesnych Technologii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Moc dawki źródła promieniowania beta Sr^{90}/Y^{90} wynosiła 122 mGy/s. Próbki (kryształy NaCl cz.d.a oraz hality: SK4 i SK5) o masach 20 ± 1 mg, napromieniowano dawką 500 mGy. Pomiary TA-VD-OSL (po dwa odczyty), przeprowadzono w temperaturach 25, 100, 150, 250 [°C]. Wszystkie pozostałe parametry i procedury pomiarowe były takie same jak dla pomiarów TA-VD-OSL przeprowadzonych w Szwecji. Dla każdej temperatury wykonano pomiary na trzech niezależnych próbkach. Uśrednione wyniki przedstawiono na rys. 7.4.9. a), b) i c).



Rysunek 7.4.9. Względne wzmocnienie sygnału OSL obliczone dla danych pochodzących z dwóch następujących po sobie odczytów CW-OSL uzyskanych w eksperymencie TA-VD-OSL. Wartości średnie z trzech serii próbek: a) dla kryształów NaCl cz.d.a, b) dla halitów SK4 oraz c) dla halitów SK5.

Wyniki TA-VD-OSL zaprezentowane na rys. 7.4.9. różnią się od wyników uzyskanych w Szwecji przedstawionych na rys. 7.4.7. Niemniej jednak, w obydwu

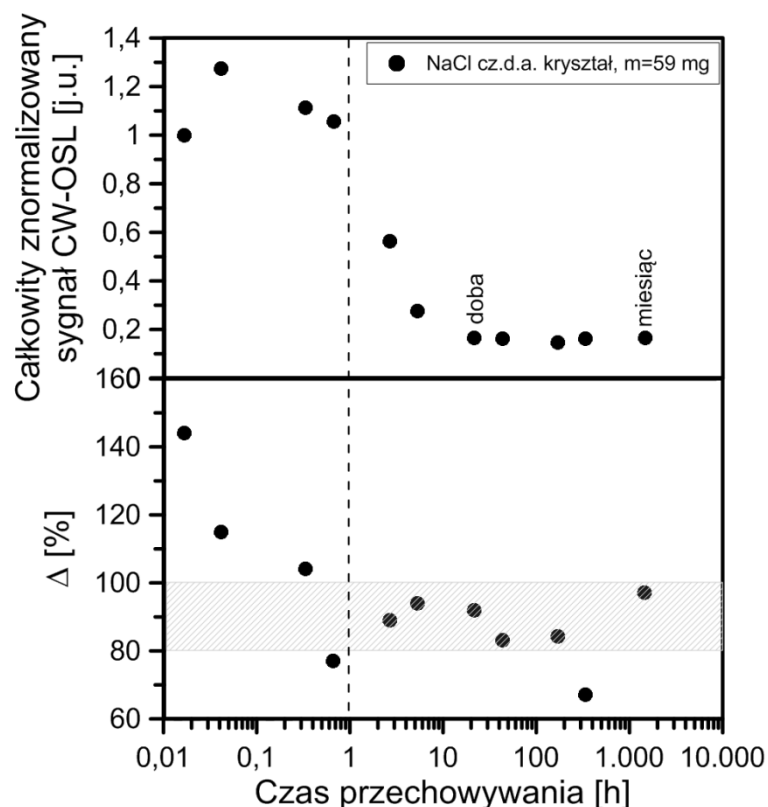
przypadkach obserwujemy podobną zależność wartości parametru Δ od temperatury. Modyfikacją w niniejszym eksperymencie było zastosowanie przeszło dwukrotnie większej dawki promieniowania oraz przeprowadzenia pomiarów w temperaturze 250°C, pominięto natomiast przeprowadzenie pomiarów w temperaturze 50°C. Ponadto, masy próbek w tym przypadku, były o około połowę mniejsze niż w poprzednich eksperymentach. Silne wahania w liczbie zliczeń fotopowielacza dla serii próbek halitu SK4 w temperaturze 250°C spowodowały wykluczenie tej krzywej TA-VD-OSL w wykresu prezentowanego na rys. 7.4.9. b). Podobnie, z powodu znacznego rozrzutu wyników uzyskanych dla halitu SK5 w temperaturze 100°C, słupki błędów stanowiących odchylenia standardowe z trzech pomiarów, zaznaczono kolorem czerwonym (rys. 7.4.9. c). W pozostałych przypadkach uzyskano zadowalającą powtarzalność uzyskanych wyników w ramach serii badanych próbek. Rząd czasu opóźnienia, dla którego wartość parametru Δ jest maksymalna pozostaje w zgodzie z wcześniejszymi wynikami TA-VD-OSL. W temperaturze 250°C, w przypadku żadnych z pośród badanych próbek, nie zaobserwowano odnawiania się sygnału OSL, dla przyjętych wartości czasów opóźnienia pomiędzy odczytami. Świadczy to o istnieniu temperatury granicznej, dla której zjawisko regeneracji w chlorku sodu nie jest już obserwowane.

7.5. Zależność wzmocnienia sygnału OSL od pochłoniętej dawki promieniowania

Trwałość i powtarzalność występowania zjawiska regeneracji w temperaturze pokojowej była motywacją do podjęcia próby jego praktycznego wykorzystania. W tym celu, przeprowadzono eksperyment, w którym zbadano wpływ czasu przechowywania próbki pomiędzy irradycją, a odczytem OSL na intensywność względnego wzmocnienie sygnału CW-OSL. Ponadto, wykonano badania zależności efektu regeneracji od zaabsorbowanej dawki promieniowania.

Pierwszym etapem było wykonanie skróconej wersji eksperymentu VD-OSL (dwa odczyty CW-OSL) tylko dla jednego wybranego czasu opóźnienia, dla którego efekt wzmocnienia sygnału wyrażany parametrem Δ był maksymalny. W przypadku wielokrotnie mierzonego kryształu NaCl cz.d.a o masie 59 mg czas opóźnienia dla Δ_{\max} wynosił 1280 s. Eksperyment przeprowadzono identycznie z tym opisanym w podrozdziale 7.1, przy czym wykonano dwa odczyty CW-OSL z czasem opóźnienia pomiędzy nimi równym 1280 s. Kryształ chlorku sodu, po wykonanym pomiarze CW-

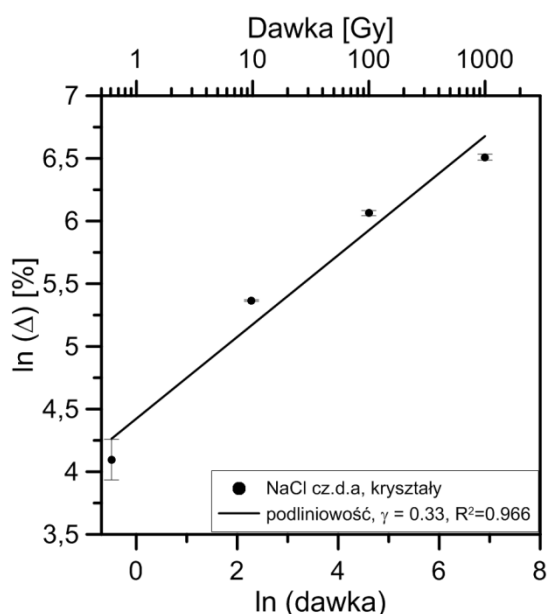
OSL, każdorazowo był wybielany optycznie (5 min, 470 nm), a następnie ponownie napromieniowywany tą samą dawką (190 mGy) i przechowywany określony czas, po którym następował kolejny skrócony pomiar VD-OSL. Uzyskane wyniki obliczonych wartości parametrów Δ w funkcji kolejnych czasów przechowywania kryształu pomiędzy irradycją, a pierwszym odczytem CW-OSL przedstawiono na wykresie (rys. 7.5.1. dolny) wraz z danymi prezentowanymi wcześniej na rys. 7.1.1 (rys. 7.5.1 górny).



Rysunek 7.5.1. Opis do wykresu górnego – patrz rys. 7.1.1. Zależność intensywności parametru Δ obliczonego na podstawie dwóch odczytów CW-OSL z czasem opóźnienia między nimi równym 1280 s w funkcji czasu przechowywania kryształu NaCl cz.d.a. między irradycją (dawką 190 mGy), a pierwszym odczytem CW-OSL (wykres dolny). Parametry pomiarowe takie same jak dla rys.7.1.1. Wyniki częściowo opublikowane (Biernacka i in., 2016).

Na rys. 7.5.1, pionową linią przerywaną rozdzielono punkty pomiarowe dla czasów przechowywania poniżej godziny od reszty punktów, z powodu występowania zjawiska przeciw-zaniku (patrz podrozdział 7.1). Dla tego zakresu czasów przechowywania, wartość parametru Δ silnie maleje. Zakreskowanym prostokątem na rys. 7.5.1 dolnym, zaznaczono obszar, w którym wartości parametru Δ wahają się w przedziale między 80%, a 100%. Można zaobserwować, że większość punktów mieści się w tym zakresie, co jest obiecującym wynikiem. Wskazuje on bowiem, że efekt regeneracji dla chlorku sodu sygnału utrzymuje się na względnie stabilnym poziomie, przez okres co najmniej 1 miesiąca przechowywania w ciemności kryształu po napromieniowaniu. Zatem istnieje

możliwość wykorzystania efektu regeneracji do odzyskania informacji o pochłoniętej dawce. Do sprawdzenia pozostawał kształt zależności dawkowej wyznaczonej na podstawie wartości parametru Δ . Z tego powodu przeprowadzono kolejny eksperyment, w którym kryształy NaCl cz.d.a o masach między 33 mg, a 51 mg zostały napromieniowane dawkami: 0,612 Gy, 9,79 Gy, 100 Gy, 1000 Gy (po trzy próbki dla każdej dawki). Próbki przechowywano po irradacji przez 2,5 min, po czym wykonano skrócony pomiar VD-OSL (2 odczyty) dla czasu opóźnienia 320 s. Wszystkie pozostałe parametry pomiarowe pozostały niezmiennione względem wcześniejszego eksperymentu VD-OSL. Kryształy były napromieniowywane i używane do badań VD-OSL po raz pierwszy. Zależność efektu regeneracji od zaabsorbowanej dawki promieniowania dla wartości średnich z trzech kryształów NaCl cz.d.a, dla każdej dawki przedstawiono na rys. 7.5.2.



Rysunek 7.5.2. Zależność dawkowa wyznaczona na podstawie obliczeń parametru Δ względnego wzmocnienie sygnału CW-OSL, pomiędzy dwoma odczytami CW-OSL rozdzielonymi czasem opóźnienia 320 s dla trzech serii kryształów NaCl cz.d.a (punkty pomiarowe przedstawiają wartości średnie). Dopasowanie prostej według równań (6.2.1 i 6.2.2) zaznaczono linią ciągłą. Parametry pomiarowe: dawka odpowiednio: 0,612; 9,79; 100; 1000 [Gy], $t_{\text{wait}} = 150$ s, $t_{\text{stim}} = 5$ s, czas próbkowania 0,1 s, liczba odczytów CW-OSL – 2.

Prezentowana na rys. 7.5.2 zależność parametru Δ od pochłoniętej dawki promieniowania zawiera jedynie cztery punkty pomiarowe. Zatem, wyznaczony na podstawie dopasowania prostej według równań (6.2.1) oraz (6.2.2), podliniowy charakter zależności dawkowej, ma znaczenie jedynie orientacyjne. Procentowe odchylenie standardowe parametru Δ wyniosło 16% jedynie w przypadku najmniejszej dawki równej 0,612 Gy. W pozostałych przypadkach odchylenie standardowe parametru Δ wyniosło

1-2%, co świadczy o dużej powtarzalności uzyskanych wyników. Badanie miało na celu ujęcie możliwie szerokiego zakresu dawek. Z pewnością potrzebne jest przeprowadzenie dalszych pomiarów dla znacznie większej liczby dawek promieniowania, jak również, dla rosnących czasów przechowywania materiału pomiędzy irradacją, a pierwszym odczytem CW-OSL. Wówczas wartościowym byłoby porównanie uzyskanych wyników zależności dawkowych z analogicznymi uzyskanymi powszechnie stosowanymi metodami. Niemniej jednak, otrzymany wynik prezentowany na rys. 7.5.2, można uznać za obiecujący w perspektywie wykorzystania efektu odnawiania się sygnału w dozymetrii retrospektywnej.

7.6. Metoda próbkowania OSL (OSL-Probe)

W celu badania zjawiska odnawiania się sygnału podczas wielokrotnego odczytu w chlorku sodu, zaproponowano jeszcze jedną nową metodę pomiarową OSL. Do tego celu konieczne było wykorzystanie nowej funkcji oprogramowania czytnika Helios-1 polegającej na ustaleniu sposobu stymulacji w postaci krótkotrwałych impulsów oraz czasów detekcji sygnału OSL zarówno w czasie trwania impulsu, jak również po jego ustaniu (jest to tzw. wyświecanie z ang. after-glow). Metoda została roboczo nazwana OSL-Probe. Jest ona częściowo podobna do stosowanej już metody Pulse-OSL, jednak różni się funkcjonalnością. Zaletą zastosowania krótkich czasów stymulacji jest stopniowe próbkowanie sygnału OSL, a nie jego natychmiastowe, gwałtowne usuwanie, jak to ma miejsce przy standardowym odczycie CW-OSL. Ponadto, próbkowanie sygnału OSL daje możliwość (czasową) zaobserwowania równoległe przebiegających w materiale innych procesów rekombinacyjnych, takich jak regeneracja oraz pośrednio utrata sygnału. Efekty te, manifestują się w kształcie uzyskiwanego zaniku OSL-Probe w postaci krzywej pikowej. W zależności od doboru parametrów pomiarowych takich jak, intensywność oświetlania impulsem LED, jak również odstęp czasu pomiędzy impulsami, można uzyskać zróżnicowany wgląd charakterystyk OSL-Probe.

7.7. Charakterystyki OSL-probe

Początkowe próby zastosowania metody OSL-Probe sprowadzały się do napromieniowania chlorku sodu dotychczas stosowaną dawką promieniowania wynoszącą 200 mGy i wykonania próbkowania impulsami stymulacyjnymi o długości trwania 10 ms z odstępem czasu między impulsami 120 s. Jednak uzyskane w ten sposób charakterystyki

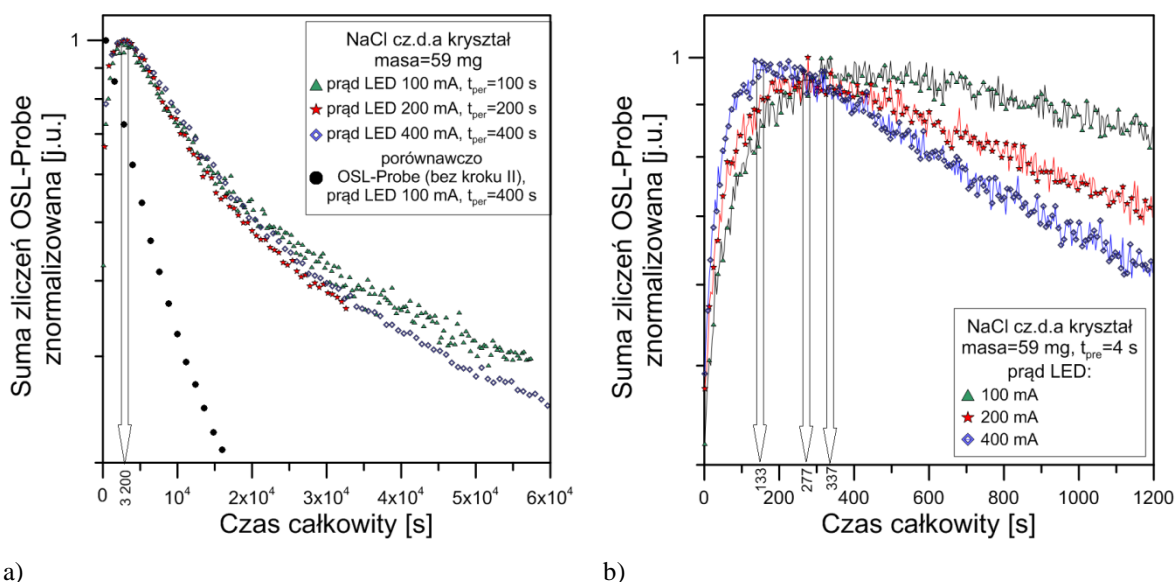
OSL-Probe miały postać bardzo zbliżoną do standardowych zaników CW-OSL. Stąd powstała idea przeprowadzenia pomiaru OSL-Probe w trzech następujących krokach:

1. Irradiacja: dawka około 3,78 Gy, czas przechowywania próbki w ciemności $t_{\text{wait}}=150$ s.
2. Odczyt CW-OSL: prąd LED 0,5 A, czas stymulacji 10 s, czas próbkowania fotopowielacza 0,1 s. Redukcja intensywności sygnału OSL o 95%.
3. Odczyt OSL-Probe: czas „martwy” 0,5 s, **prąd LED 0,1 A**, czas stymulacji 10 ms, czas próbkowania fotopowielacza 0,1s, czas detekcji: od 0,5 s do 1 s, **czas odstępu pomiędzy impulsami stymulacyjnymi $t_{\text{per}}=100$ s**, liczba powtórzeń impulsów: kilkaset.

Wyżej przedstawione kroki powtórzono dla różnych wartości prądu LED diod stymulacyjnych stosowanych podczas pomiarów OSL-Probe równych: 0,2 A oraz 0,4 A, oraz dla różnych czasów odstępu między impulsami stymulacyjnymi wynoszących: 4 s, 200 s oraz 400 s. Wszystkie pomiary przeprowadzono przy użyciu czytnika OSL Helios-1 w warunkach normalnych. Irradiację wykonywano za pomocą źródła beta o aktywności 37 MBq.

Pomiary przeprowadzono przy użyciu tego samego kryształu NaCl cz.d.a, o masie 59 mg. Każdorazowo, po kroku trzecim, usuwany był reszkowy sygnał OSL próbki za pomocą oświetlania jej niebieską diodą LED, aż do uzyskania poziomu tła fotopowielacza, sprawdzanego kontrolnym pomiarem CW-OSL. Zastosowanie większej dawki promieniowania (blisko 4 Gy) miało na celu zapełnienie dużej liczby pułapek, co wtórnie miało przyczynić się do początkowego wzrostu intensywności sygnału OSL podczas krótko-impulsowego próbkowania OSL. Wykonanie odczytu CW-OSL w drugim kroku procedury, miało na celu początkowe zubożenie liczby nośników w pułapkach. Wyznaczony eksperymentalnie czas trwania tego odczytu (10 s) pozwolił na redukcję intensywności sygnału OSL względem początkowej liczby zliczeń o 95%. Zastosowany w tym przypadku względnie duży prąd LED (0,5 A) stymulacji, miał na celu możliwie szybkie osiągnięcie wstępnego usunięcia sygnału OSL. Istnienie kroku drugiego w procedurze, również było wyznaczone eksperymentalnie, a jego pominięcie spowodowałoby sprowadzenie charakterystyki OSL-Probe do postaci standardowego zaniku CW-OSL. Czas „martwy” jest to okres, potrzebny na otwarcie przesłony chroniącej fotopowielacz oraz ustanie początkowej niestabilności podczas rozbłysku diod LED (początek impulsu stymulacyjnego).

Charakterystyki OSL-Probe (rys. 7.7.1 a i b) zostały opracowane na podstawie uzyskanej sumy liczby zliczeń fotopowielacza podczas trwania impulsu stymulacyjnego oraz w ciągu czasu 0,5 s po jego ustaniu, wyrażonej łącznie jako suma sygnału OSL-Probe w funkcji całkowitego czasu, który upłynął od początku pomiaru OSL-Probe (pod uwagę brany jest tylko trzeci krok wyżej wymienionej procedury pomiarowej). Normalizacja sumy liczby zliczeń OSL-Probe polegała na podzieleniu kolejnych sum przez wartość maksymalnej sumy uzyskanej przy ustalonych parametrach pomiarowych. Ponadto, na rysunku 7.7.1 a) zamieszczono, w celu porównawczym, sygnał OSL-probe wykonany z pominięciem kroku drugiego wyżej opisanej procedury pomiarowej (oznaczony symbolem czarnych kółek). Na legendach wykresów (rys. 7.7.1 a i b) przedstawiono wartości stosowanych prądów LED oraz czasy odstępu między impulsami (t_{per}). Strzałkami zaznaczono czasy odpowiadające wartościom maksimum uzyskanych krzywych pikowych.



Rysunek 7.7.1. Charakterystyki OSL-Probe dla czasów odstępu między impulsami: a) rzędu 10^2 s oraz b) 4 s, dla następujących wartości prądu LED diod stymulacyjnych: 0,1 A (symbole zielonych trójkątów), 0,2 A (symbole czerwonych gwiazdek) oraz 0,4 A (symbole niebieskich rombów).

Dzięki próbkowaniu sygnału OSL możemy zaobserwować początkowe narastanie sygnału. Czas, w którym krzywa pikowa charakterystyki OSL-Probe osiąga maksimum intensywności (3 200 s) zdaje się nie zależeć ani od czasu odstępu między impulsami stymulacyjnymi (dla czasów rzędu 10^2 s), ani od intensywności impulsu stymulacyjnego (różne wartości prądu LED). Natomiast, po upływie całkowitego czasu pomiaru rzędu 10^3 s, kształt wyżej opisanych charakterystyk zaczyna się różnić (patrz rys. 7.7.1 a). Inaczej efekt ten wygląda dla krótkiego czasu opóźnienia pomiędzy impulsami stymulacyjnymi (patrz rys. 7.7.1 b). W tym przypadku, dla każdej wartości prądu LED

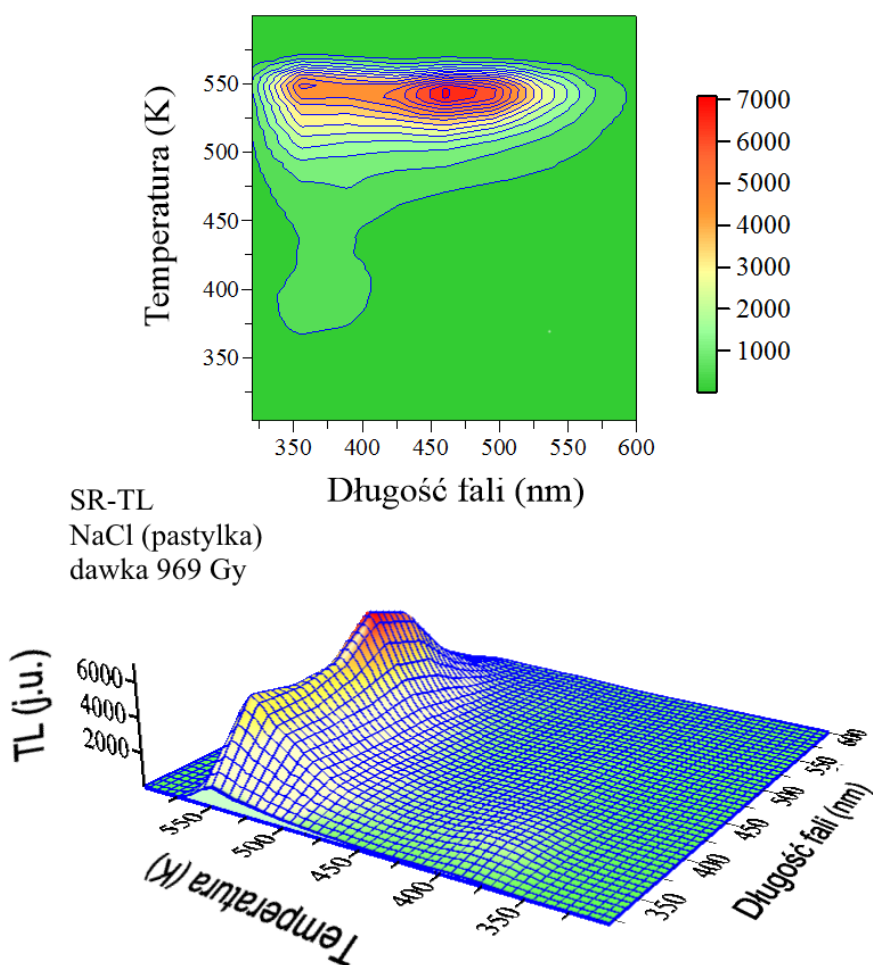
uzyskano inne czasy odpowiadające maksymalnym wartościom intensywności krzywych pikowych. Wraz ze wzrostem prądu LED obserwujemy tu przesuwanie się pików w kierunku krótszych czasów całkowitych licząc od chwili rozpoczęcia pomiaru OSL-Probe. W przypadku 4-ro sekundowych odstępów między impulsami widać również znaczne rozbieżności między kształtem charakterystyk OSL-Probe od samego początku trwania pomiaru. Można stwierdzić, że dla prądu LED 100 mA sygnał OSL w czasie narasta i zanika wolniej niż dla prądu 200 mA oraz 400 mA. Nie jest to jednak zaskakujący efekt, zważywszy na istnienie zależności szybkości zaniku sygnału OSL od intensywności strumienia stymulacji optycznej.

Obiecującym rezultatem metody OSL-Probe jest możliwość obserwowania początkowego narastania sygnału OSL w czasie pomiaru, co może być związane z występowaniem zjawisk tj. regeneracja lub/oraz przeciw-zanik. Niemniej jednak, przedstawione wyniki stanowią jedynie wstępne badania, na podstawie których trudno jest wyciągnąć wiążące wnioski czy dokonać interpretacji uzyskanych rezultatów. Dalsze badania chlorku sodu przy użyciu metody OSL-Probe będą kontynuowane w przyszłości.

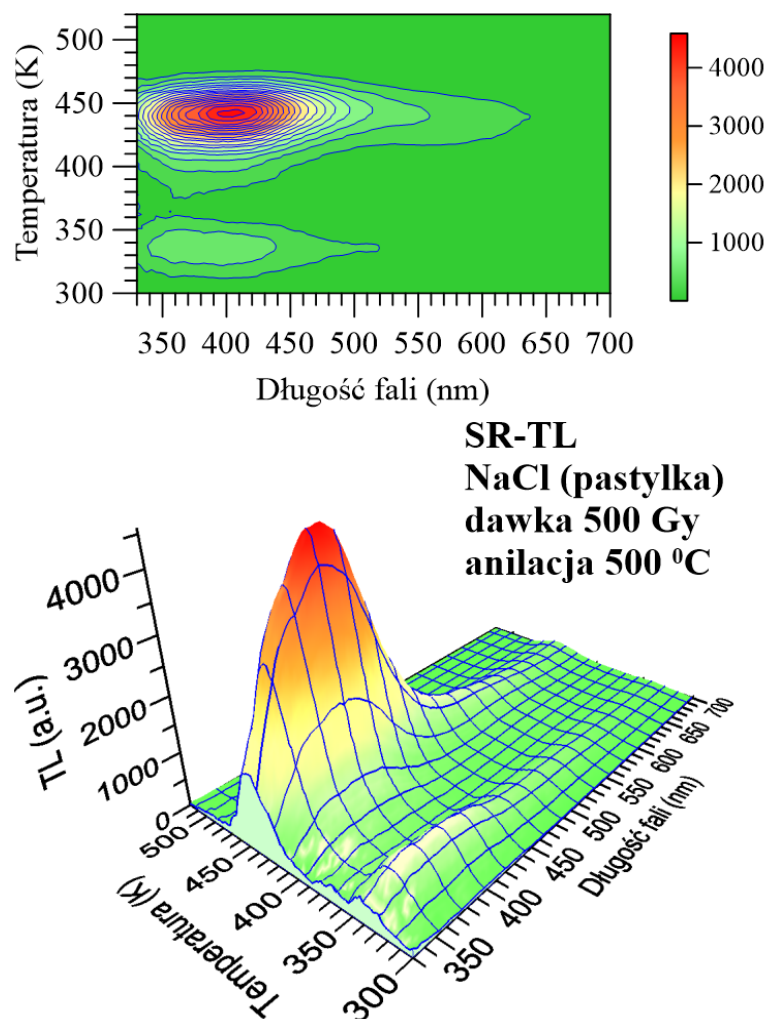
8. Inne badania eksperymentalne

8.1. Charakterystyki spektralne TL

Do wyznaczenia charakterystyki widmowej emitowanej przez chlorek sodu luminescencji została wykorzystana metoda spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (spectrally resolved thermoluminescence – SR-TL). Wstępne badania SR-TL przeprowadzono z użyciem NaCl w formie pastylki o średnicy 5 mm o masie około 50 mg. Pastylka została napromieniona dawką 969 Gy, po czym przeprowadzono pomiar SR-TL od temperatury pokojowej do 600 K z szybkością grzania 0,7 K/s. Badanie przeprowadzono przy użyciu opisanego wcześniej układu z fotonowielczem i skanującym monochromatorem. Uzyskane widmo, które przedstawiono na rysunku 8.1.1, składa się z trzech głównych pików temperaturowych o maksimach w 127°C (400 K), 266°C (539 K) i 276°C (549 K) oraz co najmniej dwóch pasm emisji z maksimum w 355 nm i 460 nm.



Rysunek 8.1.1. Widmo SR-TL dla pastylki NaCl uzyskane po napromienianiu dawką 969 Gy. Masa pastylki około 50 mg.



Rysunek 8.1.2. Widmo SR-TL dla pastylki NaCl uzyskane po napromienianiu dawką 500 Gy. Przed napromienianiem pastylka poddana była anilacji przez 1 godzinę w temperaturze 500°C. Masa pastylki 148,2 mg.

W kolejnych badaniach wykorzystano NaCl w formie pastylki o średnicy 10 mm i masie 148,2 mg. Pomiar przeprowadzono przy użyciu układu złożonego z chłodzonej kamery CCD oraz spektrografu. Układ ten zapewnia bardzo dobrą rozdzielczość, jednak wymaga większej ilości światła. Ze względu na potrzebę uzyskania silnego sygnału luminescencyjnego do badań spektralnie rozdzielczych, pastylka NaCl została przed napromienianiem poddana anilacji (wygrzewaniu) w temperaturze 500°C przez jedną godzinę, a następnie szybko schłodzona na metalowej płycie o temperaturze pokojowej. Zastosowana anilacja powoduje znaczny wzrost sygnału luminescencyjnego. Jak można zauważyć na rysunkach 8.1.1 oraz 8.1.2, istnieją wyraźne różnice w widmach SR-TL mierzonych dla pastylek nieanilowanej oraz anilowanej. Dla próbki anilowanej poddanej irradacji dawką 500 Gy w widmie SR-TL otrzymano jedno wyraźne maksimum

odpowiadające temperaturze 443 K i długości fali 396 nm dla głównego obszaru znajdującego się w zakresie 380-470 K oraz 330-640 nm. W widmie tym znajduje się również drugi, mniej intensywny obszar wzrostu sygnału, który znajduje się w zakresie 320-360 K oraz 330-520 nm. Różnice w widmach SR-TL dla pastylek anilowanej oraz nieanilowanej mogą oznaczać znaczną zmianę struktury krystalicznej NaCl pod wpływem anilacji.

Maksymalna emisja w próbce anilowanej wystąpiła dla długości fali 396 nm. Uzyskane maksimum jest podobne do tych podawanych w literaturze dla soli kuchennej: 420 nm (Spooner i in., 2011, 2012; Hunter i in., 2012, 2017) i 430 nm (Rodriguez-Lazcano i in., 2012). Pomiary SR-TL nie wykazały istnienia emisji w 590 nm obserwowanej w wyżej wymienionych pracach. Może być to związane z tym, że badaniom poddany był czysty chlorek sodu z niską zawartością jonów Mn^{2+} odpowiedzialnych za tę emisję. Dodatkowo, procedura anilacji przed napromienianiem również mogła przyczynić się do spadku luminescencji w tym zakresie.

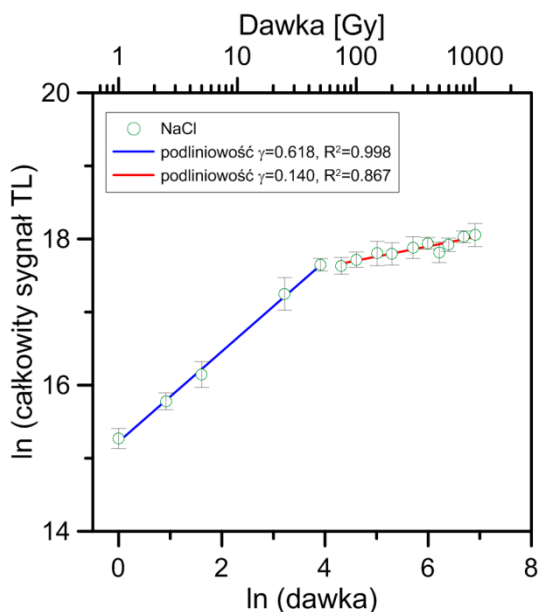
8.2. Charakterystyka dawkowa dla termoluminescencji

Pomiary termoluminescencji w zależności od pochłoniętej dawki zostały wykonane z użyciem czytnika Risø model TL/OSL-DA-20 w Toruniu. NaCl cz.d.a przygotowano w formie kryształów o masach 15 ± 1 mg. Zależność dawkowa została zmierzona dla dawek z zakresu 1-1000 Gy (napromienianie z mocą dawki równą 112 mGy/s), przy czym na każdą dawkę przypadało pięć próbek. Termoluminescencja mierzona była w zakresie do 400°C z szybkością grzania 2°C/s. Na rysunku 8.3.1 przedstawiono uzyskaną charakterystykę dawkową dla danych przedstawionych w takiej samej formie, jak dla zależności dawkowych OSL w podrozdziale 6.2.

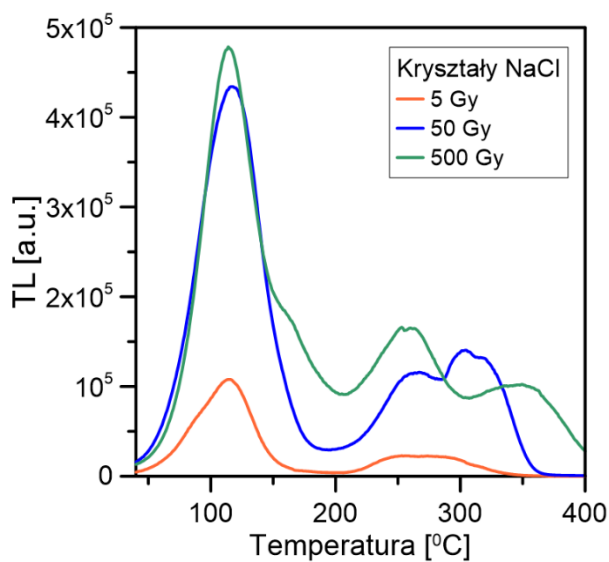
Uzyskane wyniki można podzielić na dwa rejony, do których dopasowano linię prostą. Wartość współczynnika gamma w obu obszarach wskazuje na zależności podliniowe. Pierwszy obszar podliniowości, w którym sygnał TL silnie rośnie wraz z dawką, znajduje się w zakresie dawek od 1 do 50 Gy. Drugi obszar dotyczy dawek powyżej 50 Gy i wiąże się z nasyceniem charakterystyki dawkowej.

Przykładowe krzywe TL zostały pokazane na rysunku 8.2.2 dla trzech wybranych dawek: 5, 50 i 500 Gy. Krzywe te odpowiadają punktom przedstawionym na wykresie 8.2.1 dla zależności dawkowej. Charakterystyczne dla wszystkich badanych próbek jest występowanie pików o dużej intensywności z maksimum w temperaturze około 114°C.

Z uwagi na fakt, że od dawki około 50 Gy obserwujemy nasycenie się sygnału w funkcji dawki, różnica w polu pod krzywą jarzenia jest tylko nieznacznie większa dla dawki 500 Gy w porównaniu z krzywą uzyskaną dla dawki 50 Gy. W każdym z widm TL w temperaturach w zakresie 200-400°C również obserwowano piki, które były bardzo niestabilne, różniąc się znacznie intensywnością i położeniem maksimum w zależności od badanej próbki.



Rysunek 8.2.1. Zależność sygnału TL (suma pod całą krzywą TL) w funkcji pochłoniętej dawki promieniowania wykonany przy użyciu źródła o mocy dawki 122 mGy/s. Każdy punkt danych odpowiada średniej dla pięciu pomiarów wykonanych na odrębnych kryształach NaCl. Na skali podwójnie logarytmicznej dopasowano punkty pomiarowe funkcją liniową. Uzyskane wyniki dopasowania przedstawiono na legendzie. Szybkość grzania 2°C/s.



Rysunek 8.2.2. Krzywe TL dla wybranych kryształów NaCl uzyskane dla różnych dawek przedstawionych na legendzie. Szybkość grzania 2°C/s.

W literaturze można znaleźć wyniki badań zależności dawkowej TL dla soli o różnym stopniu czystości. Na przykład Polymeris wraz z współpracownikami (2011) badali zależność dawkową w zakresie od 1 Gy do 100 Gy dla głównego piku TL (występującego powyżej 200°C) dla różnych tureckich soli kuchennych oraz naturalnej soli pozyskanej z jeziora Tuz. Liniowe zachowanie stwierdzono dla soli naturalnej w praktycznie całym badanym zakresie do 100 Gy, co oznaczałoby możliwość jej zastosowania w datowaniu optycznym, natomiast liniowość otrzymana dla soli kuchennych uzyskana w zakresie 0,25-10 Gy, mogłaby być wykorzystana w dozymetrii wypadkowej oraz retrospektywnej. Ademola (2017) przeprowadził pomiary nigeryjskiej

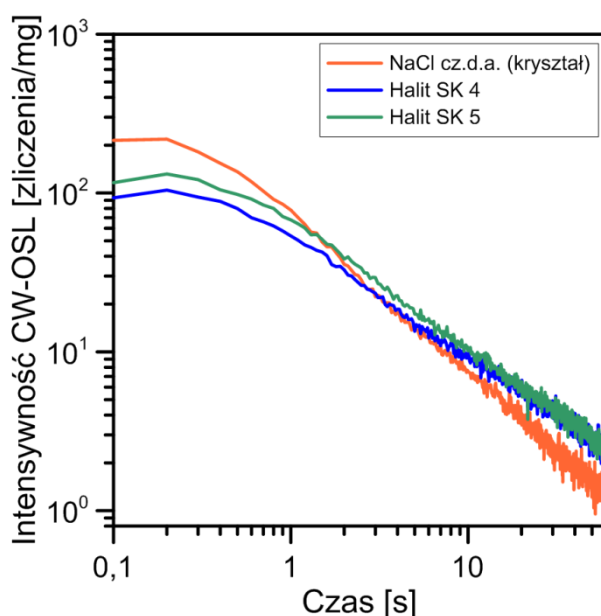
solu kuchennej i otrzymał zależność liniową sygnału TL wyrażonego jako suma liczby zliczeń w przedziale temperatury od 50-310°C w całym badanym zakresie dawek, tj. 205 mGy – 3,3 Gy. Liniową zależność dawkową dla sygnału TL pochodzącego od proszków soli kuchennej o różnej gradacji ziaren (od 63 do 250 µm) uzyskali również Yüce i Engin (2017) w zakresie od 0,4 do 55 Gy, przy czym uzyskane przez autorów parametry dopasowania prostej znacząco różniły się w funkcji wielkości ziarna.

Różnica w wynikach zależności dawkowych TL uzyskanych przez autorkę (podliniowy charakter zależności) względem przytoczonych powyżej danych literaturowych (liniowość w porównywalnym zakresie dawek) może wynikać z kilku czynników. Pierwszy z nich dotyczy odmiennych warunków pomiarowych tj. moc dawki, szybkość grzania, czułość wykorzystywanej aparatury pomiarowej, czas, który upłynął od chwili końca irradacji do chwili rozpoczęcia odczytu sygnału TL. Drugi to czystość oraz sposób preparatyki chlorku sodu, który ma wpływ na czułość materiału. Trzeci to sam sposób obliczenia sygnału TL względem pochłoniętej dawki promieniowania. W większości publikacji dotyczących własności dozymetrycznych soli przy wykorzystaniu metody TL prezentowany jest wyłącznie sygnał pochodzący od piku dozymetrycznego występującego w okolicach 240 °C, podczas gdy w niniejszej pracy przedstawiono zależność wartości sygnału TL w całym zakresie temperatury, w którym pomiar był wykonany (sygnał całkowity TL). Fakt uzyskania podliniowego charakteru zależności dawkowej TL dla kryształów czystego chlorku sodu nie przekreśla jego możliwości aplikacyjnych w dozymetrii retrospektywnej.

8.3. Porównanie wybranych właściwości luminescencyjnych chlorku sodu do niektórych halitów kłodawskich

Sól kamienna (halit) jest minerałem zawierającym głównie chlorek sodu. W zależności od stopnia czystości minerału zawartość NaCl waha się od 95% do 99,9%. Niemniej jednak, z uwagi na naturalnie występujące domieszki innych pierwiastków śladowych halit może być rozpatrywany jako naturalny materiał kompozytowy. W konsekwencji zmiany składu chemicznego oraz strukturalnego chlorku sodu związanego z wysoką temperaturą i ciśnieniem podczas formowania się pokładów geologicznych, jak również obecność w otoczeniu pierwiastków radioaktywnych, może powodować występowanie znaczących różnic właściwości luminescencyjnych pomiędzy solami. Różnice te widać już podczas porównywania zaników CW-OSL, zmierzonych

w tych samych warunkach. Przykładowe zaniki dla NaCl cz.d.a. w formie kryształu oraz dla halitów kłodawskich (młodsza sól pomarańczowa SK4 i starsza biała SK5) przedstawiono na rysunku 8.3.1.



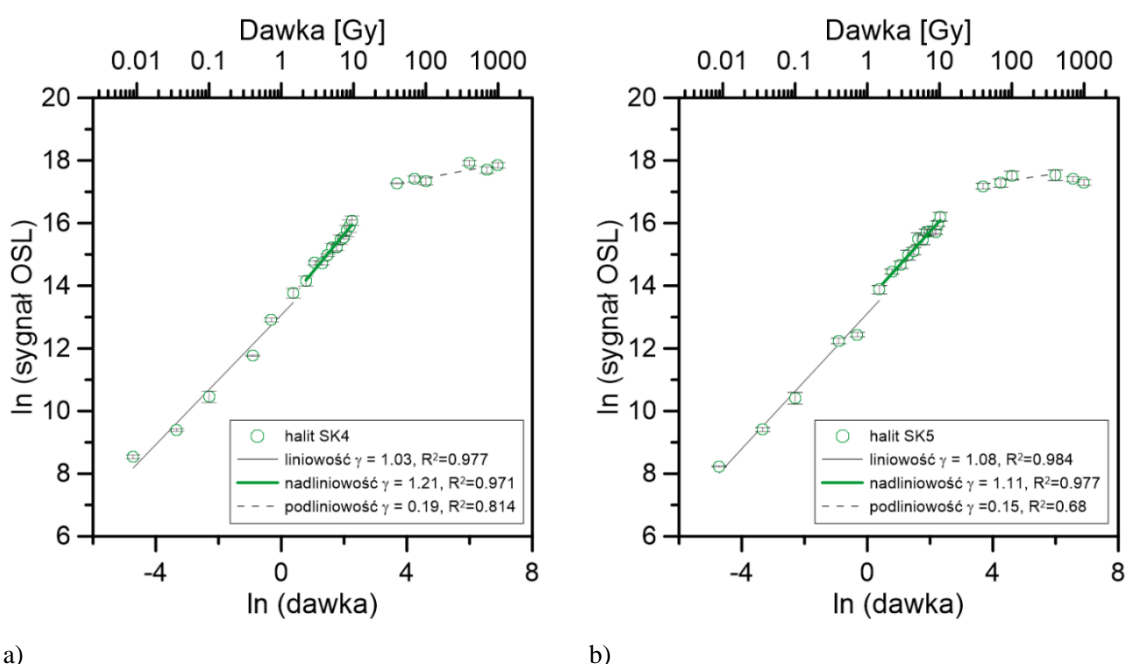
Rysunek 8.3.1. Porównanie zaników CW-OSL dla czystego kryształu NaCl i dwu halitów kłodawskich (uśredniony zanik dla trzech próbek, masy 15 ± 3 mg). Dawka 200 mGy, szybkość dawkowania 0,9 mGy/s. Parametry pomiarowe: czas stymulacji 60 s, czas próbkowania 100 ms, prąd LED 100 mA (Biernacka i in., 2017).

Tabela 8.3.1. Parametry uzyskane dla dopasowania zaników CW-OSL (dla czasu w przedziale od 0,1 s do 10 s) pokazanych na rys. 8.3.1 rozwiązaniem równań kinetyki pierwszego rzędu.

Parametr dopasowania	Wartość parametru dopasowania dla NaCl	Wartość parametru dopasowania dla SK4	Wartość parametru dopasowania dla SK5
R^2	0,99959	0,99862	0,99884
I_{01}	157 ± 6	$54,6 \pm 9,4$	$60,3 \pm 9,4$
τ_1 [s]	$0,27 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,07$	$0,42 \pm 0,07$
I_{02}	149 ± 8	$58,2 \pm 8,3$	$82,2 \pm 8,8$
τ_2 [s]	$0,93 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,24$	$1,41 \pm 0,16$
I_{03}	$24,6 \pm 1,2$	$18,0 \pm 2,8$	$23,5 \pm 2,8$
τ_3 [s]	$8,2 \pm 0,5$	$14,6 \pm 3,5$	$12,0 \pm 1,9$

Kształty zaników CW-OSL otrzymane dla halitów SK4 oraz SK5 są do siebie zbliżone, podczas gdy różnią się one od kształtu zaniku uzyskanego dla czystego kryształu NaCl. Początkowa intensywność sygnału CW-OSL jest większa dla NaCl cz.d.a. niż dla

halitów, natomiast zanik sygnału jest szybszy dla kryształu NaCl i po upływie kilku sekund jego intensywność (dla czystego NaCl) jest mniejsza niż dla obydwu halitów. Przedstawienie zaników CW-OSL dla halitów na skali podwójnie logarytmicznej wskazuje jednoznacznie na ich złożoność, przez co konieczne jest zastosowanie przynajmniej trzech składowych eksponencjalnych w celu dopasowania krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych (Biernacka i in., 2017). Parametry dopasowania zaników CW-OSL przedstawionych na rysunku 8.3.1 są zestawione w tabeli 8.3.1. Punkty pomiarowe były dopasowywane w zakresie początkowych 10 sekund trwania zaniku.



a)

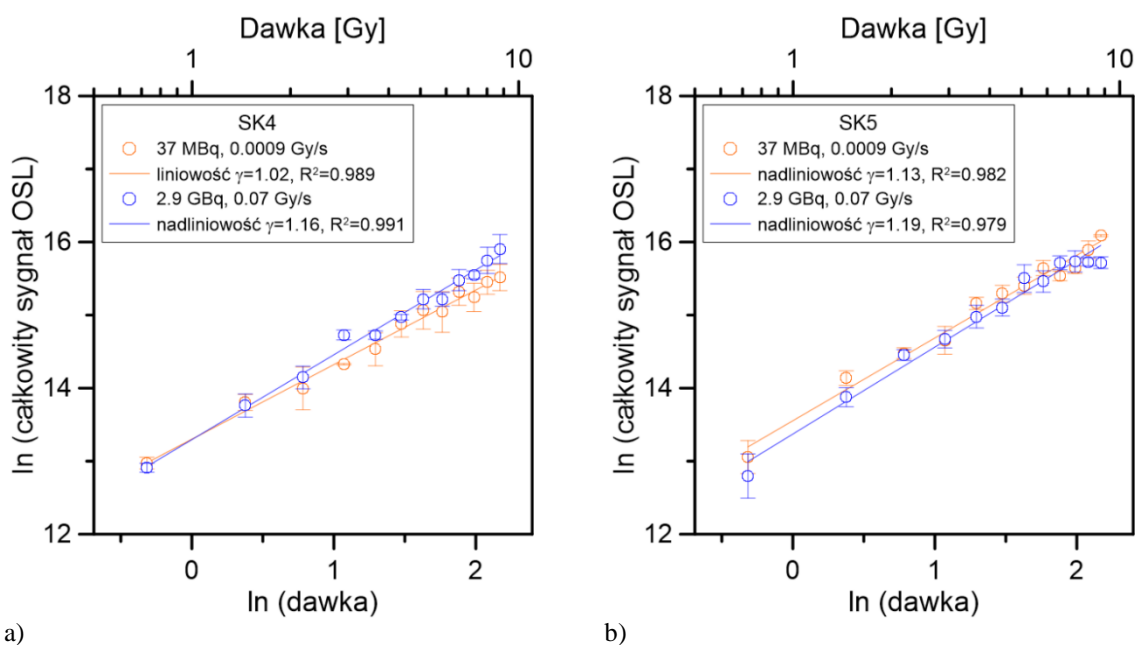
b)

Rysunek 8.3.2. Charakterystyki dawkowe dla halitów a) SK4 i b) SK5 wyznaczone przy użyciu źródła promieniowania beta Sr^{90}/Y^{90} o aktywności 2,9 GBq i mocy dawki 0,07 Gy/s. Każdy punkt odpowiada średniej dla trzech odrębnych próbek. Na skali podwójnie logarytmicznej wykonano dopasowanie punktów pomiarowych funkcją liniową. Uzyskane wyniki dopasowania przedstawiono na legendach obydwu wykresów. Parametry pomiarowe: czas przechowywania próbek pomiędzy końcem irradiacji, a startem odczytu 150 s, czas stymulacji oraz detekcji CW-OSL 60 s, czas próbkowania 0,1 s, prąd LED 100 mA, stymulacja zielona (Biernacka i in., 2017).

Zależności dawkowe OSL dla pastylek wykonanych z czystego chlorku sodu były pokazane w podrozdziale 6.2. Podobne zależności dawkowe wyznaczono dla halitów kłodawskich zarówno dla stymulacji zielonej, jak i podczerwonej (Biernacka i in., 2017). Próbkę halitu (SK4 i SK5) zostały przygotowane w formie kryształów o masach 15 ± 3 mg. Zależności dawkowe w szerokim zakresie dawek 0,7-1 000 Gy wyznaczono z użyciem źródła o aktywności 2,9 GBq i mocy dawki 0,07 Gy/s. Uzyskane wyniki dla stymulacji zielonej przedstawione są na rysunkach 8.3.2 a i b.

Zarówno halit SK4 jak i SK5 w początkowym zakresie małych dawek do około 1 Gy wykazują liniowość. Zależność dawkowa staje się następnie nadliniową do około 10 Gy, a następnie podliniowa aż do 1000 Gy. Porównując zależności dawkowe otrzymane dla tej samej szybkości dawkowania dla pastylek wykonanych z czystego chlorku sodu, zaobserwowano dużą zgodność wyników. W przypadku czystego NaCl dla dawek 0,7-10 Gy obserwowano również nadliniowość, a dla wyższych dawek podliniowość.

Przeprowadzono także badania porównawcze wpływu mocy dawki na zależności dawkowe dla halitów w zakresie 0,7-10 Gy. Pomiar prowadzone były dla źródeł o aktywności i szybkości dawkowania odpowiednio: 37 MBq i 0,0009 Gy/s oraz 2,9 GBq i 0,07 Gy/s. Uzyskane wyniki przedstawione są na rysunkach 8.4.3 a i b.

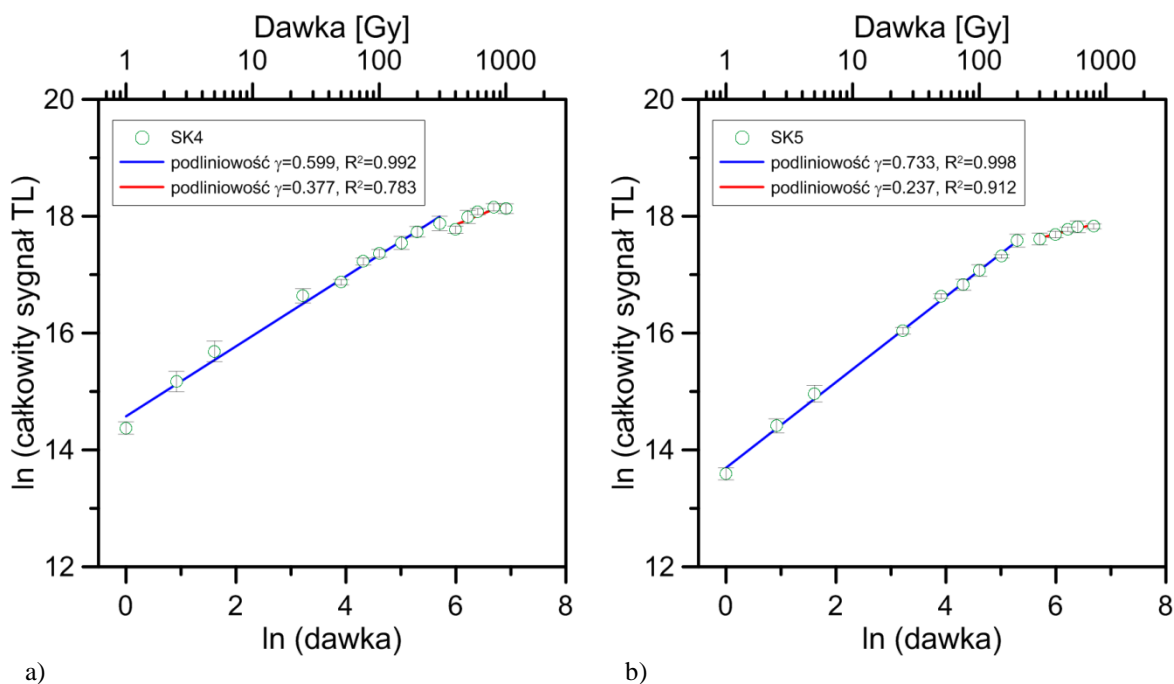


Rysunek 8.3.3. Charakterystyki dawkowe dla halitów a) SK4 i b) SK5 wyznaczone przy użyciu dwóch źródeł promieniowania beta Sr^{90}/Y^{90} o aktywności i szybkości dawkowania odpowiednio: 37 MBq, 0,0009 Gy/s oraz 2,9 GBq, 0,07 Gy/s. Każdy punkt odpowiada średniej dla trzech odrębnych próbek. Na skali podwójnie logarytmicznej wykonano dopasowanie punktów pomiarowych funkcją liniową. Uzyskane wyniki dopasowania przedstawiono na legendach obydwu wykresów. Parametry pomiarowe: czas przechowywania próbek pomiędzy końcem iradiacji, a startem odczytu 150 s, czas stymulacji oraz detekcji CW-OSL 60 s, czas próbkowania 0,1 s, prąd LED 100 mA, stymulacja zielona (Biernacka i in., 2017).

W przypadku obydwu halitów (SK4 i SK5) dla źródła o aktywności 2,9 GBq i mocy dawki 0,07 Gy/s zaobserwowano nadliniowość, podczas gdy dla źródła 37 MBq i mocy dawki 0,9 mGy/s – liniowość dla SK4 oraz nadliniowość dla SK5. Podobnie zależności otrzymano dla pastylek wykonanych z czystego NaCl, gdzie również dla zakresu dawek od 0,7 do 10 Gy obserwowano nadliniowość dla obydwu szybkości dawkowania, natomiast dla szerszego zakresu od 1 Gy do 80 Gy obserwowano liniowość dla mocy dawki 0,07 Gy/s lub nadliniowość dla 0,9 mGy/s.

Charakterystyki dawkowe IRSL dla halitów przedstawiono w publikacji Biernacka i in. (2017). W tym przypadku dla obu halitów w początkowym zakresie dawek otrzymano liniowość: do 40 Gy dla SK4 oraz do 10 Gy dla SK5. Dla wyższych dawek obserwowano podliniowość.

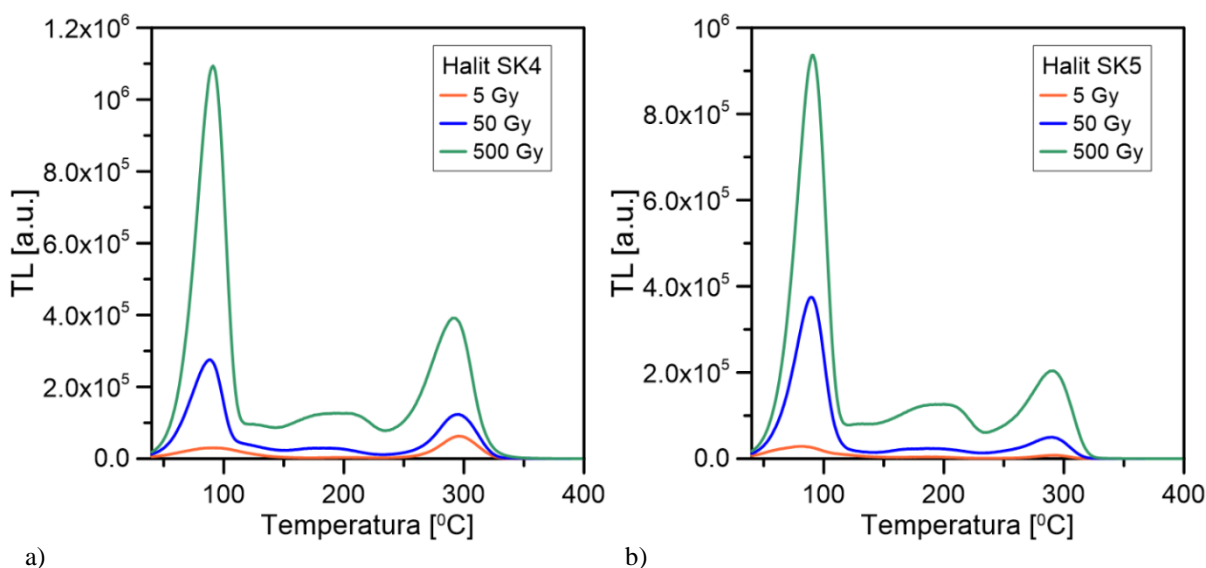
Zależności dawkowe dla halitów kłodawskich zostały wyznaczone również metodą TL przy użyciu czytnika Risø model TL/OSL-DA-20. Parametry pomiarowe były takie same, jak dla wyznaczania charakterystyki dawkowej TL uzyskanej dla kryształów NaCl cz.d.a., opisanej w podrozdziale 8.3. Próbkę halitów przygotowano w formie kryształów o masach 15 ± 1 mg. Po pięć próbek każdego rodzaju zostało napromienionych jedną dawką z zakresu 1-1000 Gy z mocą dawki równą 112 mGy/s. Termoluminescencja mierzona była do 400°C z szybkością grzania 2°C/s . Uzyskane charakterystyki dawkowe dla obydwu halitów pokazano na rysunku 8.4.4 a) i b).



Rysunek 8.3.4. Zależność sygnału TL (suma pod całą krzywą TL) w funkcji pochłoniętej dawki promieniowania wykonany przy użyciu źródła promieniowania o mocy dawki 122 mGy/s dla halitu: a) SK4, b) SK5. Każdy punkt pomiarowy odpowiada średniej dla pięciu pomiarów wykonanych na odrębnych próbkach. Na skali podwójnie logarytmicznej wykonano dopasowanie punktów pomiarowych funkcją liniową. Uzyskane wyniki dopasowania przedstawiono na legendach obydwu wykresów. Szybkość grzania 2°C/s .

Z analizy zależności dawkowej TL, dla halitów wynika, że otrzymane charakterystyki dają się podzielić na dwa obszary podliniowości. Pierwszy mieści się w szerokim zakresie od 1 Gy do 300 Gy dla SK4 oraz od 1 Gy do 200 Gy dla SK5 i związany jest z silnym wzrostem sygnału TL wraz z dawką. Drugi obszar, powyżej

300 Gy dla SK4 oraz powyżej 200 Gy dla SK5, związany jest z nasyceniem zależności dawkowej. W przypadku sygnału OSL (stymulacja zielona) dla halitów obserwowano nasycenie już dla dawek powyżej 10 Gy, natomiast dla dawek od 1 do 10 Gy obserwowano nadliniowość. Charakterystyka dawkowa TL dla kryształów czystego chlorku sodu o podobnych rozmiarach i masach wykazała analogiczne obszary podliniowości, pierwszy dla dawek od 1 Gy do 50 Gy oraz drugi powyżej 50 Gy (nasycenie).



Rysunek 8.3.5. Krzywe TL dla wybranych próbek halitu: a) SK4, b) SK5 uzyskane dla trzech różnych dawek. Parametry pomiarowe: zakres temperatur 0-400°C, szybkość grzania 2°C/s.

Przykładowe krzywe TL dla halitów, przedstawione wcześniej na wykresie 8.4.4 w zależności dawkowej, zostały pokazane na rysunku 8.4.5 dla trzech wybranych dawek: 5, 50 i 500 Gy. Otrzymane krzywe TL są podobne dla obydwu halitów i składają się z kilku pików TL, przy czym wyróżnić można dwa najważniejsze obszary pikowe z maksimum w około 90°C oraz około 290-295°C co jest zgodne z wynikami otrzymanymi dla czystego chlorku sodu oraz danymi literaturowymi – m.in. Timar-Gabor i Trandafir (2013) oraz Gartia i in. (2009). Przedstawione krzywe jarzenia pokazują wzrost intensywności wymienionych pików, jak również całego pola pod krzywą TL wraz z dawką. W przypadku kryształów czystego NaCl o podobnych masach i rozmiarach (podrozdział 8.3), dla dawek powyżej 50 Gy obserwowano już nasycenie sygnału TL. Z tego porównania wynika, że hality kłodawskie mogłyby być brane pod uwagę jako detektory TL w dozymetrii retrospektywnej.

9. Model kinetyki optycznie stymulowanej luminescencji w NaCl

9.1. Wstęp do modelu – koncepcja i założenia

Badanie eksperymentalne wykazały, że kryształy chlorku sodu cechują się złożoną kinetyką radiacyjnie indukowanej luminescencji. W materiale tym występuje zarówno utrata sygnału OSL w czasie po napromienianiu, jak również regeneracja sygnału OSL. Utrata sygnału podczas długiego przechowywania jest właściwością znaną dla wielu detektorów luminescencyjnych i związana jest z ucieczką nośników ładunku z pułapek w temperaturze otoczenia. Natomiast efekt regeneracji jest zjawiskiem charakteryzującym niewiele materiałów, do tej pory obserwowanym jedynie w chlorku sodu i chlorku potasu (Majgier i in., 2016).

Analiza kinetyki OSL dla prostego modelu pułapkowego (STM) potwierdza, że efekt regeneracji nie może być wyjaśniony jedynie za pomocą przejść zdelokalizowanych, co udowodnimy matematycznie poniżej (Biernacka i Mandowski, 2013).

Równania kinetyczne opisujące prosty model w przypadku stymulacji optycznej są następujące (oznaczenia jak dla modelu STM w podrozdziale 2.2):

$$\frac{dn}{dt} = -fn + A_n(N - n)n_c \quad (9.1.1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = fn - A_n(N - n)n_c - A_m mn_c \quad (9.1.2)$$

$$m = n + n_c \quad (9.1.3)$$

Emitowana luminescencja jest opisana równaniem:

$$I_{OSL}(t) = -\frac{dm}{dt} = A_m mn_c \quad (9.1.4)$$

Jeśli rozważymy pierwszy i drugi odczyt CW-OSL, to w fazie końcowej pierwszego odczytu krzywa CW-OSL jest malejąca, czyli:

$$\frac{dI_{OSL}(t)}{dt} = -\frac{d^2m}{dt^2} < 0. \quad (9.1.5)$$

Po obliczeniu drugiej pochodnej równania (9.1.4) oraz podstawieniu pochodnych z równań (9.1.1) i (9.1.2) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
-\frac{d^2m}{dt^2} &= A_m \left(\frac{dm}{dt} n_c + \frac{dn_c}{dt} m \right) = \\
&= mA_m \left[-A_m n_c^2 + fn - A_n (N-n)n_c - A_m n_c (n+n_c) \right] = \\
&= mA_m \left[fn - A_n (N-n)n_c - A_m n_c n - 2A_m n_c^2 \right] < 0
\end{aligned} \tag{9.1.6}$$

Wyrażenie mA_m jest zawsze większe od zera, zatem:

$$n_c \left[A_n (N-n) + A_m n + 2A_m n_c \right] > fn \tag{9.1.7}$$

Biorąc pod uwagę równanie (9.1.3) i rozwiązując powyższą nierówność dostajemy:

$$n_c > \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} - \alpha \tag{9.1.8}$$

gdzie: $\alpha = \frac{A_n N + (A_m - A_n)m + f}{2(A_n + A_m)}$ oraz $\beta = \sqrt{\frac{fm}{A_n + A_m}}$.

Drugi odczyt, który mierzony jest po określonej przerwie (opóźnieniu) ma kształt piku, ponieważ dla początkowej części tego odczytu mamy:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{dI_{OSL}(t)}{dt} \right|_{t=0} &= - \left. \frac{d^2m}{dt^2} \right|_{t=0} = A_m m \left[fn - A_n (N-n)n_c + A_m n n_c + 2A_m n_c^2 \right] \Big|_{t=0} = \\
&= A_m f m n \Big|_{t=0} = A_m f m^2 \Big|_{t=0} > 0
\end{aligned} \tag{9.1.9}$$

Oznacza to, że początkowo luminescencja wzrasta. Musi ona osiągnąć maksimum, po czym maleje wraz za zmniejszaniem się liczby dziur w centrach rekombinacji i uwolnionych nośników ładunku (wzór 9.1.4). Skorzystaliśmy tu z warunku, że w przypadku braku stymulacji $n_c \approx 0$. Dla większości odczytów CW-OSL, wynikający z powyższego równania początkowy wzrost jest niezauważalny, ponieważ czas jego trwania jest znacznie krótszy od czasu zbierania danych. Zatem maksimum intensywności osiągnięte jest już dla pierwszego lub drugiego punktu pomiarowego. Aby wyznaczyć maksimum piku dla drugiego odczytu należy użyć warunku:

$$\frac{dI_{OSL}(t)}{dt} = - \frac{d^2m}{dt^2} = 0. \tag{9.1.10}$$

Przeprowadzając podobne obliczenia otrzymujemy:

$$n_c = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} - \alpha \tag{9.1.11}$$

Otrzymujemy więc dwa podobne rozwiązania, które możemy oznaczyć jako n_{c1} oraz n_{c2} odpowiednio dla końcowej części pierwszego odczytu (9.1.8) oraz dla początkowej części drugiego odczytu (9.1.11). Zmienne α i β zależą od czasu, dlatego ich wartości w równaniach (9.1.8) oraz (9.1.11) będą inne. Koncentracja dziur $m(t)$ jest funkcją monotonicznie malejącą, dlatego $m_2 \leq m_1$. Zatem, aby otrzymać nierówność $I_{OSL,2} \leq I_{OSL,1}$ wystarczy uzyskać $n_{c2} \leq n_{c1}$. Wynik ten może zostać udowodniony przy rozważaniu równań (9.1.8) oraz (9.1.11) w odpowiednich przedziałach czasu. Taka nierówność w oczywisty sposób zachodzi, gdy n_c (w powyższych równaniach) jest proporcjonalne do m . Proporcjonalność ta może być zweryfikowana numerycznie. Jednakże zależność znacznie upraszcza się dla założenia $\beta \gg \alpha$. W tym przypadku otrzymujemy:

$$n_c \cong \beta = \sqrt{\frac{fm}{A_n + A_m}} \quad (9.1.12)$$

Z zależności tych wynika, że początkowa intensywność drugiego odczytu wynosi:

$$I_{OSL,2} = A_m m_2 \sqrt{fm_2 / (A_n + A_m)} \quad (9.1.13)$$

i jest zawsze niższa od końcowej intensywność pierwszego odczytu, która wynosi:

$$I_{OSL,1} \geq A_m m_1 \sqrt{fm_1 / (A_n + A_m)} \quad (9.1.13)$$

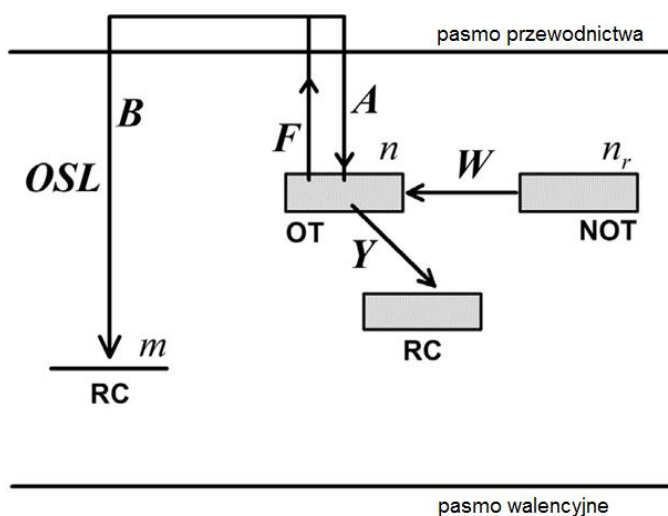
Powyższa analiza pokazuje, że efekt regeneracji nie może być wyjaśniony na podstawie prostego modelu pułapkowego, opisującego jedynie przejścia zdelokalizowane poprzez pasma transportowe (Biernacka i Mandowski, 2013). Istnieje możliwość, że anomalne narastanie początkowego sygnału OSL jest wynikiem współistnienia w materiale przejść zlokalizowanych i zdelokalizowanych (Mandowski, 2005a, 2006). Dlatego też potrzebny jest nowy model opisujący kinetykę OSL, który uwzględniałby regenerację sygnału. Prawdopodobnie za efekt regeneracji, ale również za utratę sygnału OSL, odpowiedzialny jest mechanizm, w którym wypełnienie aktywnych optycznie pułapek zachodzi bez udziału (lub przy częściowym udziale) pasm transportowych. Możliwe jest to przy założeniu złożonych interakcji pomiędzy poziomami pułapkowymi zakładającymi również przejścia zlokalizowane.

W celu jakościowego opisanie kinetyki luminescencji w NaCl zaproponowano model, który uwzględnia zarówno utratę sygnału OSL w czasie, jak i efekt regeneracji OSL (Mandowski i Biernacka, 2014). Model ten jest uproszczonym schematem kinetyki

przejsć częściowo zlokalizowanych w systemie, który zakłada istnienie dwóch poziomów pułapkowych oraz dwóch rodzajów centrów rekombinacji. Dokładny opis modelu znajduje się w kolejnych częściach tego rozdziału.

9.2. Model fenomenologiczny uwzględniający regenerację i utratę sygnału OSL

Rozważmy schemat poziomów energetycznych w NaCl dla układu z dwoma pułapkami elektronowymi i dwoma centrami rekombinacji (rysunek 9.2.1).



Rysunek 9.2.1. Prosty model kinetyki luminescencji w NaCl, uwzględniający efekt regeneracji i utraty sygnału OSL (Mandowski i Biernacka, 2014)

Oznaczenia na rysunku i w równaniach:

A – gęstość prawdopodobieństwa pułpkowania nośników ładunku [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$],

B – gęstość prawdopodobieństwa rekombinacji [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$],

F – gęstość prawdopodobieństwa uwolnienia nośników z pułpek [s^{-1}],

W – gęstość prawdopodobieństwa przejść zlokalizowanych z pułpek nieaktywnych optycznie do pułpek aktywnych [s^{-1}],

Y – gęstość prawdopodobieństwa przejść zlokalizowanych z pułpek aktywnych do lokalnego centrum rekombinacji [s^{-1}],

OT – pułпка aktywna optycznie,

NOT – pułпка nieaktywna optycznie,

RC – centrum rekombinacji,

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

n – koncentracja elektronów w pułpkach aktywnych optycznie [cm^{-3}],

n_r – koncentracja elektronów w pułpkach nieaktywnych optycznie [cm^{-3}],

n_c – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa [cm^{-3}].

Tylko jedna z dwóch pułpek jest opróżniana z elektronów przez optyczną stymulację (OT). Druga pułпка (NOT) nie jest aktywna optycznie, tzn. podczas stymulacji optycznej elektrony nie są z niej uwalniane. W modelu możliwe są przejścia zlokalizowane (W)

elektronów z pułapek nieaktywnych optycznie *NOT* do pułapek aktywnych *OT*. Przejścia *W* odpowiedzialne są za regenerację sygnału OSL. Drugim możliwym przejściem zlokalizowanych jest *Y*, które związane jest z utratą sygnału OSL w czasie. Przejścia *W* i *Y* są bezpromieniste, tzn. nie przyczyniają się do emisji luminescencji lub związane są z emisją, która wykracza poza zakres możliwości detekcyjnych używanego czytelnika. Oprócz przejść zlokalizowanych *W* i *Y*, w układzie możliwe są przejścia zdelokalizowane, to znaczy zachodzące poprzez pasmo przewodnictwa. Prawdopodobieństwo uwolnienia elektronów z pułapek *OT* pod wpływem stymulacji, oznaczonego jako *F*, jest proporcjonalne do intensywności światła stymulacji. Przejście *B* prowadzi do promienistej rekombinacji elektronów i dziur, wynikiem której jest emitowana OSL.

Równania kinetyczne, które możemy zapisać dla przypadku, gdy badana próbka znajduje się w ciemności podczas przerwy między kolejnymi odczytami OSL (brak stymulacji optycznej), są następujące:

$$\frac{dn}{dt} = -Yn + Wn_r \quad (9.2.1)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = -Wn_r \quad (9.2.2)$$

Podczas stymulacji optycznej równania kinetyczne stają się bardziej skomplikowane:

$$\frac{dn}{dt} = -(F + Y)n + Wn_r + An_c(N - n) \quad (9.2.3)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = -Wn_r \quad (9.2.4)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = Fn - An_c(N - n) - Bm \quad (9.2.5)$$

$$\frac{dm}{dt} = -Bn_c m \quad (9.2.6)$$

Trzeba zaznaczyć, że proponowany układ równań (9.2.1-6) stanowi jedynie przybliżony opis procesów, jakie zachodzą w detektorze OSL. Jednym z przybliżeń jest zaniechanie możliwości „blokowania” przejścia *W* w sytuacji, gdy lokalny poziom pułapkowy (*OT*) jest już wypełniony. Uwzględnienie takiej sytuacji jest możliwe, ale prowadziłoby do dalszej komplikacji powyższych równań. Możemy jednak przyjąć, że w przypadkach dalekich od saturacji, a więc przy niewielkim wypełnieniu istniejących w detektorze

pułapek, powyższe równania są dobrym przybliżeniem i jakościowo oddają charakter kinetyki OSL.

9.3. Rozwiązanie równań kinetycznych

Przedstawione w poprzednim podrozdziale równania od (9.2.3) do (9.2.6) nie posiadają analitycznego rozwiązania dla przypadku ogólnego. Możemy jednak założyć, że główne procesy prowadzące do utraty i regeneracji sygnału OSL zachodzą w ciemności, gdy nie jest prowadzona stymulacja optyczna. Obowiązują wtedy równania (9.2.1) oraz (9.2.2). Dla takiego przypadku możliwe jest uzyskanie analitycznego rozwiązania. Rozwiązanie szczegółowe obrazujące zmianę koncentracji nośników w pułapkach aktywnych (*OT*) ma następującą postać:

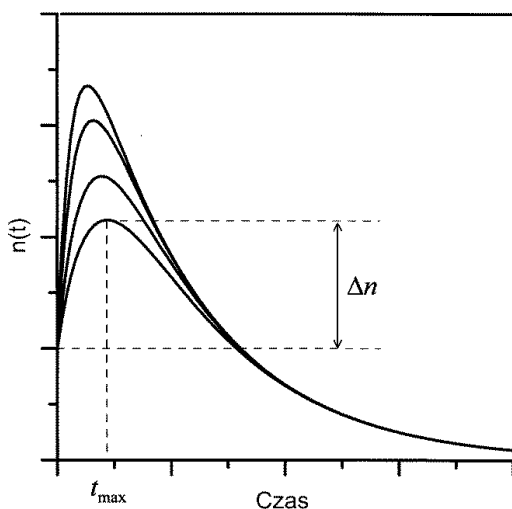
$$n(t) = \left(n_0 + n_{r0} \frac{W}{W-Y} \right) \cdot e^{-Yt} - n_{r0} \frac{W}{W-Y} \cdot e^{-Wt} \quad (9.3.1)$$

gdzie n_0 i n_{r0} oznaczają początkową koncentrację zapuławkowanych nośników odpowiednio w *OT* i *NOT*. Dla pułapek nieaktywnych (*NOT*) otrzymujemy natomiast zanik eksponencjalny:

$$n_r(t) = n_{r0} \cdot e^{-Wt} \quad (9.3.2)$$

Rozwiązanie otrzymane dla pułapek optycznie aktywnych ma kształt pików z maksimum w czasie:

$$t_{max} = \frac{1}{Y-W} \ln \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0}{n_{r0}} \frac{(W-Y)}{W} + 1 \right) \right] \quad (9.3.3)$$



Rysunek 9.3.1. Typowy pikowy kształt rozwiązań dla modelu wyrażonego równaniami (9.2.1) oraz (9.2.2).

Przykłady symulacji krzywych pikowych uzyskanych z rozwiązania równania (9.3.3) zostały przedstawione na rysunku 9.3.1. Można zauważyć, że liczba elektronów w pułapkach aktywnych optycznie zmienia się w czasie, uzyskując w chwili t_{max} maksymalny przyrost oznaczony jako Δn . Przyrost ten, odpowiedzialny jest za występowanie zjawiska regeneracji sygnału OSL. Koncentracja elektronów w pułapkach aktywnych optycznie w chwili t_{max} daje się wyrazić wzorem:

$$\begin{aligned}
n(t_{max}) &= \left(n_0 + n_{r0} \frac{W}{W-Y} \right) e^{\frac{-Y}{Y-W} \ln \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]} - n_{r0} \frac{W}{W-Y} e^{\frac{-W}{Y-W} \ln \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]} = \\
&= \left(n_0 + n_{r0} \frac{W}{W-Y} \right) \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} - n_{r0} \frac{W}{W-Y} \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-W}{Y-W}} = \\
&= \left(n_0 + n_{r0} \frac{W}{W-Y} \right) \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} - n_{r0} \frac{W}{W-Y} \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-W}{Y-W}} = \\
&= \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} \left\{ \left(n_0 + n_{r0} \frac{W}{W-Y} \right) - n_{r0} \frac{Y}{W-Y} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right\} = \\
&= \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} \left\{ \left(n_0 + n_{r0} \frac{W}{W-Y} \right) - \left(n_0 \frac{Y}{W} + n_{r0} \frac{Y}{W-Y} \right) \right\} \\
n(t_{max}) &= \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} \left\{ n_0 \left(1 - \frac{Y}{W} \right) + n_{r0} \right\} \tag{9.3.4}
\end{aligned}$$

Stąd, przyrost koncentracji elektronów w pułapkach aktywnych optycznie będzie miał postać:

$$\begin{aligned}
\Delta n(t_{max}) &= \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} \left\{ n_0 \left(1 - \frac{Y}{W} \right) + n_{r0} \right\} - n_0 = \\
&= n_0 \left\{ \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} \left[\left(1 - \frac{Y}{W} \right) + \frac{n_{r0}}{n_0} \right] - 1 \right\} = \\
&= n_0 \left\{ \left[\frac{Y}{W} \left(\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right) \right]^{\frac{-Y}{Y-W}} \frac{n_{r0}}{n_0} \left[\frac{n_0 (W-Y)}{n_{r0} W} + 1 \right] - 1 \right\}
\end{aligned}$$

$$\Delta n(t_{\max}) = n_0 \left\{ \frac{n_{r0}}{n_0} \left(\frac{Y}{W} \right)^{\frac{-Y}{Y-W}} \left(\frac{n_0}{n_{r0}} \frac{(W-Y)}{W} + 1 \right)^{\frac{-Y}{Y-W} + 1} - 1 \right\} \quad (9.3.5)$$

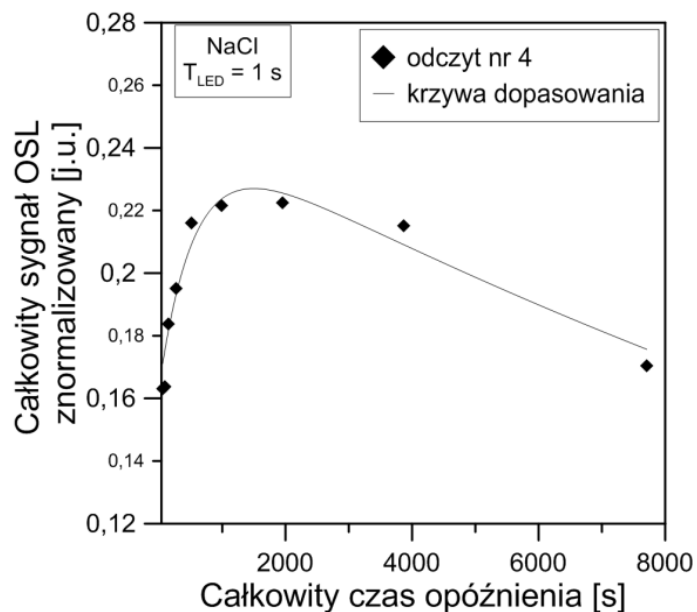
Dokonując odpowiednich przekształceń, można zapisać:

$$n(t) = n_0 \left[e^{-Yt} + \frac{(e^{-Yt} - e^{-Wt})}{\frac{W}{Y} e^{(Y-W)t_{\max}} - 1} \right] \quad (9.3.10)$$

oraz:

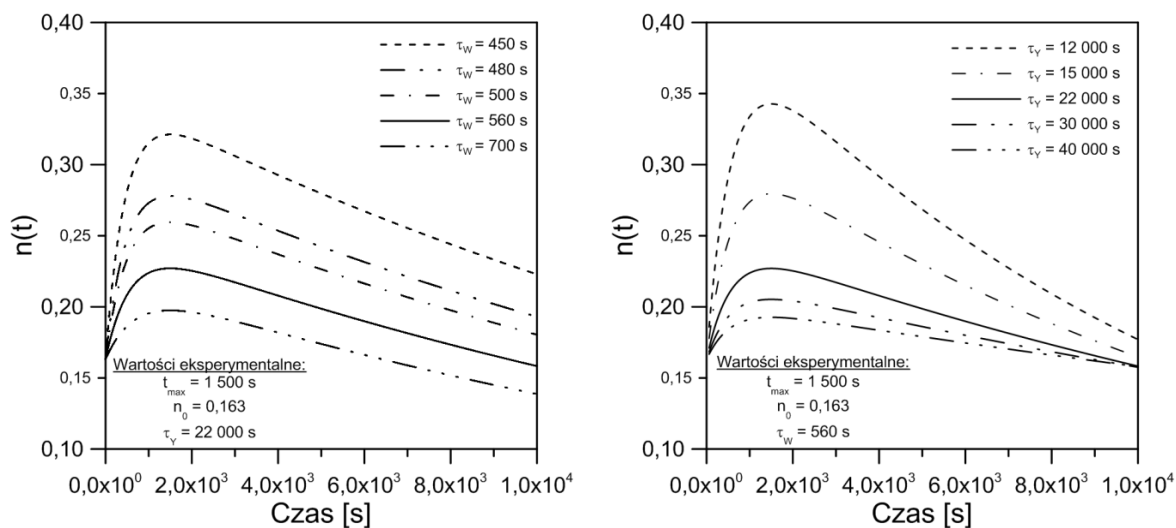
$$\Delta n(t_{\max}) = n_0 \left[e^{-Yt_{\max}} + \frac{(e^{-Yt_{\max}} - e^{-Wt_{\max}})}{\frac{W}{Y} e^{(Y-W)t_{\max}} - 1} - 1 \right]. \quad (9.3.11)$$

Równania te mogą posłużyć do eksperymentalnej weryfikacji modelu teoretycznego. Otrzymaną funkcję porównano do czwartego odczytu cyklu VD-OSL uzyskanego dla czasu stymulacji równego 1 s (patrz rys. 9.3.2). W wybranym przypadku czas stymulacji był krótki, zatem można założyć, że całkowita liczba zliczeń dla kolejnych odczytów CW-OSL była wartością proporcjonalną do aktualnej koncentracji elektronów w pułapkach aktywnych $n(t)$ (równanie 9.3.1). Z charakterystyki VD-OSL prezentowanej na rysunku 7.4.1 a) odczytano wartości $t_{\max} = 1500$ s (czas, dla którego osiągnięto maksymalną regenerację sygnału OSL) oraz $n_0 = 0,163$ i zastosowano jako wartości stałe w symulacjach numerycznych. W wyniku przeprowadzonego dopasowania wyznaczono następujące parametry: $W = 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $Y = 4,55 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\tau_W = 560$ s, $\tau_Y = 22\ 000$ s, gdzie τ_W i τ_Y są charakterystycznymi czasami życia (Mandowski i Biernacka, 2014).



Rysunek 9.3.2. Dopasowanie rozwiązania (9.3.1) równań kinetycznych opisujących zjawisko regeneracji (9.2.1-9.2.2) do danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 7.4.1 a). Parametry eksperymentu: cykl VD-OSL dla stymulacji 1 s, dawka 180 mGy, dane dla odczytu czwartego (Mandowski i Biernacka, 2014).

Przykładowe symulacje numeryczne dla wartości otrzymanych z eksperymentu (dopasowanie) i zmiennych stałych czasowych τ_Y oraz τ_W przedstawiono na rys. 9.3.3.



a)

b)

Rysunek 9.3.3. Wyniki symulacji zmiany koncentracji elektronów w pułapkach aktywnych optycznie dla modelu wyrażonego równaniami (9.2.1) oraz (9.2.2). Wartości t_{max} oraz n_0 zaczerpnięto z eksperymentu a) przy założeniu stałego czasu τ_Y , b) przy założeniu stałego czasu τ_W .

9.4. Interpretacja modelu

Dowiedziano, że zjawisko samoczynnego odnawiania się sygnału OSL dla dwóch następujących po sobie stymulacjach optycznych, nie może być wyjaśnione teoretycznie

w oparciu o prosty model pułpkowy (STM). W celu jednoczesnego wyjaśnienia zjawiska regeneracji i utraty sygnału OSL w chlorku sodu, zaproponowano prosty model fenomenologiczny uwzględniający zarówno przejścia zlokalizowane zachodzące w najbliższym sąsiedztwie pułpki jak również przejścia zdelokalizowane, poprzez pasma transportowe. Ten uproszczony model zakłada istnienie dwóch typów pułpek elektronowych: optycznie aktywnych (*OT*), które są opróżniane podczas odczytu OSL oraz pułpek mniej aktywnych, będących rezerwuarem nośników, oznaczonych jako (*NOT*). Rezerwuuar zapelnia się nośnikami ładunku podczas ekscytacji materiału promieniowaniem jonizującym. Nośniki te pozostają w rezerwarze pewien czas po ustaniu procesu irradacji migrując do pułpek aktywnych.

Gdy materiał po napromieniowaniu jest przechowywany (w ciemności), zachodzą dwa podstawowe typy przejść. Pierwsze z nich, oznaczone w modelu symbolem *W*, odpowiedzialne jest za regenerację pułpek *OT*. Drugie przejście, oznaczone w modelu symbolem *Y* odpowiada za samoczynną utratę sygnału OSL (fading). Obydwa przejścia są zlokalizowane. Porównanie otrzymanego rozwiązania analitycznego (równanie 9.3.1) dla zaproponowanego modelu z danymi eksperymentalnymi (rys. 9.3.1), pozwoliło na oszacowanie charakterystycznych czasów życia dla przejść *W* i *Y*, wynoszących odpowiednio 560 s oraz 22 000 s (Mandowski i Biernacka, 2014).

Zaprezentowane wyniki nie przesądzają czy przejścia *W* i *Y* są zależne od temperatury czy też nie, choć z badań eksperymentalnych TA-VD-OSL wynika, że wzrost temperatury, powoduje zmniejszenie wydajności względnego wzmocnienie sygnału OSL, aż do całkowitej utraty regeneracji dla temperatur pomiaru powyżej 150-200°C w przypadku czystego chlorku sodu. Nie jest również pewne, na ile założenie o niskiej czułości pułpek *NOT* na światło jest poprawne. Aby zweryfikować powyższe wątpliwości niezbędne jest prowadzenie dalszych badań eksperymentalnych oraz interpretacja uzyskanych wyników w oparciu o zaproponowany model (Mandowski i Biernacka, 2014). Pochodzenie pułpek aktywnych optycznie w chlorku sodu prawdopodobnie związane jest w występowaniem w tym materiale centrów F (Bøtter Jensen i in., 2003). Natomiast pochodzenie pułpek *NOT* nie jest na obecną chwilę znane.

10. Podsumowanie

W niniejszej pracy badano właściwości luminescencyjne chlorku sodu przy użyciu metod OSL, TL oraz SR-TL.

Przeprowadzono pomiary OSL metodą fali ciągłej dla chlorku sodu w celu zbadania charakterystyk optycznie stymulowanej luminescencji w zależności od sposobu preparatyki materiału oraz różnych czynników zewnętrznych. Kształt uzyskanych charakterystyk zanikowych CW-OSL wskazuje na istnienie w badanych materiałach złożonych procesów rekombinacyjnych, które nie pozwalają na ich interpretowanie w ramach najprostszycy modeli kinetycznych.

Zaobserwowano wpływ szeregu czynników takich jak sposób preparatyki, oświetlenie, temperatura, wilgotność oraz czas przechowywania na właściwości OSL chlorku sodu. Zwrócono uwagę na występowanie zjawiska uwrażliwiania się tego materiału, przy stosowaniu wielokrotnej procedury napromieniowywania i odczytu sygnału OSL.

W celu zbadania potencjalnej użyteczności chlorku sodu w dozymetrii, zastosowano nową metodę pomiaru długoczasowej kinetyki OSL ze zmiennym opóźnieniem (*variable delay optically stimulated luminescence* – VD-OSL) oraz metodę OSL-Probe. Przeprowadzono szereg pomiarów VD-OSL dla chlorku sodu w celu zbadania efektów utraty sygnału oraz zaobserwowanego po raz pierwszy efektu *regeneracji* sygnału OSL. Analizując uzyskane charakterystyki długożyciowe VD-OSL wyznaczono przedziały czasu dla których, w danych warunkach pomiarowych, występowały zjawiska regeneracji i utraty sygnału.

Wykonano dodatkowe badania chlorku sodu metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji w celu uzyskania informacji odnośnie struktury centrów rekombinacji odpowiedzialnych za emisję luminescencji stymulowanej termicznie. Silny sygnał SR-TL uzyskano dla pastylek chlorku sodu uprzednio wygrzanych w wysokich temperaturach i szybko schłodzonych. Ponadto, przedstawiono wyniki porównawcze wybranych badań czystych kryształów NaCl z naturalnymi halitami kłodawskimi, wskazując na potencjalną użyteczność halitów w dozymetrii.

Podjęto próbę skonstruowania prostego modelu fenomenologicznego do opisu procesów regeneracji i utraty sygnału OSL w NaCl. Model zakłada współistnienie w materiale przejść zlokalizowanych i zdelokalizowanych (poprzez pasma transportowe). Wstępne porównanie nowego modelu z wynikami eksperymentalnymi pozwoliło

wyznaczyć orientacyjne czasy życia obu przejść zlokalizowanych odpowiedzialnych za efekty utraty i regeneracji sygnału OSL dla chlorku sodu.

Kontynuowanie badań dotyczących efektów regeneracji i utraty sygnału OSL w chlorku sodu może pozwolić nie tylko na poprawę możliwości jego zastosowania w dozymetrii, a także na lepsze zrozumienie procesów fizycznych zachodzących w innych materiałach wykazujących zjawiska indukowanej radiacyjnie luminescencji. Takie badania są obecnie prowadzone dla halitów Kłodawskich w ramach kierowanego przez autorkę projektu naukowego NCN Preludium 8 nr 2014/15/N/ST10/05148, zatytułowanego: *„Badanie długożyciowej luminescencji i model odpowiedzi dozymetrycznej kryształów halitu (soli kamiennej) ze złóż polskich kopalni”*.

Spis literatury

- Ademola, J. A. (2017). Luminescence properties of common salt (NaCl) available in Nigeria for use as accident dosimeter in radiological emergency situation. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10(2), 117-121.
- Bailey, R. M., Adamiec, G., Rhodes, E. J. (2000). *OSL properties of NaCl relative to dating and dosimetry*. *Radiation measurements*, 32(5), 717-723.
- Bernhardsson, C., Christiansson, M., Mattsson, S., Rääf, C. L. (2009). *Household salt as a retrospective doseimeter using optically stimulated luminescence*. *Radiation and environmental biophysics*, 48(1), 21-28.
- Biernacka, M.**, Mandowski, A. (2012). *OSL properties of natural sodium chloride*, (proceedings of The First International Conference of Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research RAD), 63-66.
- Biernacka, M.**, Mandowski, A. (2013). *Investigation of regeneration effect of blue luminescence in NaCl using variable delay optically stimulated luminescence (VD-OSL)*. *Radiation Measurements*, 56, 31-35.
- Biernacka, M.**, Majgier, R., Maternicki, K., Liang, M., Mandowski, A. (2016). *Peculiarities of optically stimulated luminescence in halite*. *Radiation Measurements*, 90, 247-251.
- Biernacka, M.**, Majgier, R., Smyka, R., Maternicki, K., Liang, M., Mandowski, A. (2017). *OSL properties of halite from Kłodawa salt mine*. *Radiation Measurements* (w druku)
- Blatt, F.J. (1973). *Fizyka zjawisk elektronowych w metalach i półprzewodnikach*. PWN, Warszawa, wraz z referencjami
- Bluszcz, A. (2000). *Datowanie luminescencyjne osadów czwartorzędowych – teoria, ograniczenia, problemy interpretacyjne*. Zeszyty Naukowe Politechnik Śląskiej, Seria Matematyka – Fizyka z. 86, Geochronometria 17, Gliwice.
- Bulur, E. (1996). *An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment*. *Radiation Measurements*, 26(5), 701-709.
- Buszmanow, B.N., Chromow, J.A. (1973). *Fizyka ciała stałego*. WN-T, Warszawa, wraz z referencjami
- Bøtter-Jensen, L., Bulur, E., Duller, G. A. T., Murray, A. S. (2000). *Advances in luminescence instrument systems*. *Radiation Measurements*, 32(5), 523-528.
- Bøtter-Jensen, L., McKeever, S.W.S., Wintle A.G. (2003), *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Elsevier.
- Chen, R., McKeever, S.W.S. (1997), *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific.

- Chen, R., Pagonis, V. (2011). *Thermally and Optically Stimulated Luminescence*. Wiley.
- Christiansson, M., Bernhardsson, C., Mattsson, S., Rääf, C. L. (2011). *Using an optimised OSL single-aliquot regenerative-dose protocol for low-dose retrospective dosimetry on household salt*. Radiation protection dosimetry, 144(1-4), 584-587.
- Christiansson, M., Mattsson, S., Bernhardsson, C., Rääf, C. L. (2012). *Optimizing a readout protocol for low dose retrospective OSL-dosimetry using household salt*. Health physics, 102(6), 631-636.
- Christiansson, M., Bernhardsson, C., Geber-Bergstrand, T., Mattsson, S., Rääf, C. L. (2014). *Household salt for retrospective dose assessments using OSL: signal integrity and its dependence on containment, sample collection, and signal readout*. Radiation and environmental biophysics, 53(3), 559-569.
- Chruścińska, A. (2014). *Experimental demonstration of the variable energy of stimulation optically stimulated luminescence (VES-OSL) method*. Radiation Measurements, 71, 247-250.
- Chruścińska, A., Kijek, N. (2016). *Thermally modulated optically stimulated luminescence (TM-OSL) as a tool of trap parameter analysis*. Journal of Luminescence, 174, 42-48.
- Curie, D. (1965). *Luminescencja fosforów krystalicznych*. PWN, Warszawa.
- Datz, H., Druzhyna, S., Oster, L., Orion, I., Horowitz, Y. (2015). *Study of the suitability of Israeli household salt for retrospective dosimetry*. Radiation protection dosimetry, (2016) 170 (1-4): 407-411.
- Delgado, L., Rivas, J. A. (1982). *On the charge compensation and thermoluminescence in NaCl: Mn irradiated at room temperature*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 15(7), 1591.
- Druzhyna, S., Datz, H., Horowitz, Y. S., Oster, L., Orion, I. (2016). *Thermoluminescence characteristics of Israeli household salts for retrospective dosimetry in radiological events*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 377, 67-76.
- Druzhyna, S., Datz, H., Oster, L., Lerch, M., Rosenfeld, A., Cullen, A., Horowitz, Y. S. (2017). *Thermoluminescence dose response of photon irradiated NaCl: Unified interaction model analysis of the dependence of the supralinearity on photon energy*. Radiation Measurements (w druku)
- Ekendahl, D., Judas, L. (2011). *NaCl as a retrospective and accident dosimeter*. Radiation protection dosimetry, 145(1), 36-44.
- Ekendahl, D., Bulánek, B., Judas, L. (2015). *Comparative measurements of external radiation exposure using mobile phones, dental ceramic, household salt and conventional personal dosimeters*. Radiation Measurements, 72, 60-65.

- Ekendahl, D., Bulánek, B., Judas, L. (2016). *A low-cost personal dosimeter based on optically stimulated luminescence (OSL) of common household salt (NaCl)*. Radiation Measurements, 85, 93-98.
- Fuochi, P. G., Alberti, A., Bortolin, E., Corda, U., La Civita, S., Onori, S. (2008). *PSL study of irradiated food: NaCl as possible reference material*. Radiation measurements, 43(2), 483-486.
- Fujita, H., Jain, M., Murray, A. S. (2011). *Utilisation of OSL from Table Salt in Retrospective Dosimetry*. Japanese Journal of Health Physics, 46(1), 60-65.
- Garlick, G. F. J., Gibson, A. F. (1948). *The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors*. Proceedings of the physical society, 60(6), 574.
- Gartia, R. K. (2009). *Paleothermometry of NaCl as evidenced from thermoluminescence data*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(17), 2903-2907.
- Gartia, R. K., Rey, L., Singh, T. T., Singh, T. B. (2012). *Thermoluminescence of alkali halides and its implications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 274, 129-134.
- Halperin, A., Braner, A. A. (1960). *Evaluation of thermal activation energies from glow curves*. Physical Review, 117(2), 408.
- Harrison, A., Harrison, M. T., Keogh, G. P., Templer, R. H., Wills, A. S. (1996). *Trapped charge migration in BaFBr:Eu²⁺: The recuperation of photostimulated luminescence*. Physical Review B, 53(9), 5039.
- Hunter, P. G., Spooner, N. A., Smith, B. W., Creighton, D. F. (2012). *Investigation of emission spectra, dose response and stability of luminescence from NaCl*. Radiation Measurements, 47(9), 820-824.
- Hunter, P. G., Spooner, N. A. (2017). *Investigation of the role of the production process on the luminescence of sea salt products*. Geochronometria, 44(1), 121-128.
- Kittel, C. (1970). *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa
- Land, P. L. (1969). *Equations for thermoluminescence and thermally stimulated current as derived from simple models*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30(7), 1693-1708.
- López, F. J., Jaque, F., Fort, A. J., Agulló-López, F. (1977). *Thermoluminescence and electron spin resonance after room-temperature X-ray irradiation of NaCl: Mn²⁺*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 38(9), 1101-1109.
- Majgier, R., **Biernacka, M.**, Mandowski, A. (2016). *Influence of thermal treatment on OSL regeneration in potassium chloride*. Radiation Measurements, 90, 242-246.
- Majgier, R., **Biernacka, M.**, Smyka, R., Mandowski, A. (2017). *Analysis of OSL decay characteristics for beta-irradiated potassium chloride samples*. Radiation Measurements (w druku)

- Mandowska, E., Mandowski, A., Świątek, J. (2004). *Ultraweak spectrally resolved thermoluminescence in polymers*. In *Macromolecular Symposia* (vol. 212, no. 1, pp. 251-256).
- Mandowska, E., Mandowski, A., Bilski, P., Świątek, J. (2006). *Analysis of spectrally resolved thermoluminescence of LiF: Mg, Cu, P detectors by the surface fitting method using algorithm for unrestricted peak positions*. *Radiation protection dosimetry*, 119(1-4), 89-92.
- Mandowska, E., Mandowski, A., Bilski, P., Świątek, J. (2008). *Spectrally resolved thermoluminescence and the surface fitting analysis. An application to LiF: Mg, Cu, P*. *Optical Materials*, 30(5), 696-698.
- Mandowska, E. (2017). *Właściwości spektralne termoluminoforów. Metody eksperymentalne i analiza*. Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie.
- Mandowski, A. (1995). *Kinetyka pułapkowania i rekombinacji nośników ładunku w procesach termicznie wymuszonej relaksacji TSC i TL*. Praca doktorska, Uniwersytet Łódzki
- Mandowski, A., Świątek, J. (1997). *Trapping and recombination properties due to trap clustering*. *Journal de Physique III*, 7(12), 2275-2280.
- Mandowski, A., Świątek, J. (2000). *The kinetics of trapping and recombination in low dimensional structures*. *Synthetic metals*, 109(1), 203-206.
- Mandowski, A. (2001a). *One-dimensional thermoluminescence kinetics*. *Radiation measurements*, 33(5), 745-749.
- Mandowski, A. (2001b). *Modelling of charge carriers' transport and trapping phenomena in one-dimensional structures during thermal stimulation*. *Journal of Electrostatics*, 51, 585-589.
- Mandowski, A., Świątek, J., Iacconi, P., Bindi, R. (2002). *Numerical analysis of simultaneous TL/TSC measurements*. *Radiation protection dosimetry*, 100(1-4), 187-190.
- Mandowski, A. (2004). *Termoluminescencja w przestrzennie skorelowanych układach pułpkowych*. Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa.
- Mandowski, A., Mandowska, E., Świątek, J., Bilski, P. (2004). *Surface fitting—new tool for spectrally resolved thermoluminescence analysis*. *Radiation measurements*, 38(4), 793-797.
- Mandowski, A. (2005a). *Semi-localized transitions model for thermoluminescence*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(1), 17.
- Mandowski, A. (2005b). *On the verification of the simple trap model by simultaneous TL/TSC measurements*. *Physica B: Condensed Matter*, 358(1), 166-173.
- Mandowski, A. (2006). *Topology-dependent thermoluminescence kinetics*. *Radiation protection dosimetry*, 119(1-4), 23-28.

- Mandowski, A., Mandowska, E., Kokot, L., Bilski, P., Olko, P., Marczevska, B. (2010a). *Mobilny system wykrywania zagrożeń radiacyjnych przy użyciu mikrodetektorów OSL*. Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, 51(2), 136-138.
- Mandowski, A., Marczevska, B., Mandowska, E., Bilski, P., Kokot, L., Olko, P. (2010b). *Badanie mikrodetektorów optycznie stymulowanej luminescencji (OSL) dla dozymetrii promieniowania jonizującego*. Przegląd Elektrotechniczny, 86, 194-196.
- Mandowski, A., Bos, A. J. J. (2011). *Explanation of anomalous heating rate dependence of thermoluminescence in $YPO_4: Ce^{3+}, Sm^{3+}$ based on the semi-localized transition (SLT) model*. Radiation Measurements, 46(12), 1376-1379.
- Mandowski, A., **Biernacka, M.** (2014). *Anomalous regeneration of OSL in sodium chloride—Experiment and modelling*. Radiation Measurements, 71, 265-269.
- McKeever, S. W. S. (1984). *Thermoluminescence in the alkali halides*. Radiation protection dosimetry, 8(1-2), 3-23.
- McKeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge Univ. Press.
- McKeever, S. W. S., Akselrod, M. S., Markey, B. G. (1996). *Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using alpha- $Al_2O_3:C$* . Radiation Protection Dosimetry, 65(1-4), 267-272.
- Mesterházy, D., Osvay, M., Kovács, A., Kelemen, A. (2012). *Accidental and retrospective dosimetry using TL method*. Radiation Physics and Chemistry, 81(9), 1525-1527.
- More, Y. K., Wankhede, S. P., Patil, R. R., Kulkarni, M. S., Kumar, M., Moharil, S. V. (2016). *Preparation of waterproof OSL dosimeters from hygroscopic materials with a special reference to NaCl: Cu*. In AIP Conference Proceedings (vol. 1728, no. 1, p. 020144). AIP Publishing.
- Murray, A. S., Wintle, A. G. (2003). *The single aliquot regenerative dose protocol: potential for improvements in reliability*. Radiation measurements, 37(4), 377-381.
- Murthy, K. V. R., Pallavi, S. P., Rahul, G., Patel, Y. S., Sai Prasad, A. S., Elangovan, D. (2006). *Thermoluminescence dosimetric characteristics of beta irradiated salt*. Radiation protection dosimetry, 119(1-4), 350-352.
- Polymeris, G. S., Kitis, G., Kiyak, N. G., Sfamba, I., Subedi, B., Pagonis, V. (2011). *Dissolution and subsequent re-crystallization as zeroing mechanism, thermal properties and component resolved dose response of salt (NaCl) for retrospective dosimetry*. Applied Radiation and Isotopes, 69(9), 1255-1262.
- Polymeris, G. S. (2016). *Thermally assisted OSL (TA-OSL) from various luminescence phosphors; an overview*. Radiation Measurements, 90, 145-152.
- Poole, R. T., Jenkin, J. G., Liesegang, J., Leckey, R. C. G. (1975). *Electronic band structure of the alkali halides. I. Experimental parameters*. Physical Review B, 11(12), 5179.

- Randall, J. T., Wilkins, M. H. F. (1945). *Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions*. In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 184, no. 999, pp. 365-389.
- Rodriguez-Lazcano, Y., Correcher, V., Garcia-Guinea, J. (2012). *Luminescence emission of natural NaCl*. Radiation Physics and Chemistry, 81(2), 126-130.
- Roman-Lopez, J., López, Y. P., Cruz-Zaragoza, E., Marcazzó, J. (2017). *Optically stimulated luminescence of natural NaCl mineral from Dead Sea exposed to gamma radiation*. Applied Radiation and Isotopes, (w druku).
- Schön, M. (1942). *Zum leuchtmechanismus der kristallphosphore*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 119(7), 463-471.
- Sirdeshmukh, D. B., Sirdeshmukh, L., Subhadra, K. G. (2001). *Alkali Halides: A Handbook of physical properties*. Springer, wraz z referencjami
- Spooner, N. A., Smith, B. W., Williams, O. M., Creighton, D. F., McCulloch, I., Hunter, P. G., Questiaux, D.G., Prescott, J. R. (2011). *Analysis of luminescence from common salt (NaCl) for application to retrospective dosimetry*. Radiation Measurements, 46(12), 1856-1861.
- Spooner, N. A., Smith, B. W., Creighton, D. F., Questiaux, D., Hunter, P. G. (2012). *Luminescence from NaCl for application to retrospective dosimetry*. Radiation Measurements, 47(9), 883-889.
- Stoddard, A. E. (1960). *Effects of illumination upon sodium chloride thermoluminescence*. Physical Review, 120(1), 114.
- Sukiennicki, A., Zagórski A. (1984) *Fizyka ciała stałego WN-T*, Warszawa
- Sunta, C. M. (2014). *Unraveling thermoluminescence*. (vol. 202). Springer.
- Thomsen, J. K., Bøtter-Jensen, L., S. Murray, A. (2002). *Household and workplace chemicals as retrospective luminescence dosimeters*. Radiation protection dosimetry, 101(1-4), 515-518.
- Timar-Gabor, A., Trandafir, O. (2013). *On optically stimulated luminescence properties of household salt as a retrospective dosimeter*. Radiation protection dosimetry, 155(4), 404-409.
- Varley, J. O. (1954). *A new interpretation of irradiation-induced phenomena in alkali halides*. Journal of Nuclear Energy (1954), 1(1-2), 130-143.
- Weerkamp, J. R. W., Groote, J. C., Seinen, J., Den Hartog, H. W. (1994). *Radiation damage in NaCl. I. Optical-absorption experiments on heavily irradiated samples*. Physical Review B, 50(14), 9781.
- Yüce, Ü. R., Engin, B. (2017). *Effect of particle size on the thermoluminescence dosimetric properties of household salt*. Radiation Measurements, 102, 1-9.
- Zhang, J. F., Yan, C., Zhou, L. P. (2005). *Feasibility of optical dating using halite*. Journal of luminescence, 114(3), 234-240.