

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет „Львівська політехніка”

ЖИДАЧЕВСЬКИЙ ЯРОСЛАВ АНТОНОВИЧ



УДК 548.571:548.4; 539.12.08; 535.377; 535.243

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРТОАЛЮМІНАТУ ІТРІЮ,
ЛЕГОВАНОГО МАРГАНЦЕМ, ДЛЯ
ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ ІОНІЗУЮЧОГО
ВИПРОМІНЮВАННЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті „Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Убізький Сергій Борисович,
професор кафедри напівпровідникової електроніки
Національного університету „Львівська політехніка”.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Космина Мирон Богданович,
головний науковий співробітник відділу лазерних кристалів Інституту монокристалів НАН України (м. Харків);

доктор технічних наук, професор
Ціж Богдан Романович,
завідувач кафедри загально-технічних дисциплін і контролю якості продукції Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького (м. Львів);

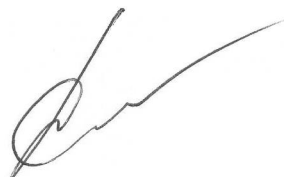
доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Неділько Сергій Герасимович,
завідувач науково-дослідної лабораторії “Спектроскопія конденсованого стану речовин” Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ).

Захист відбудеться 31 березня 2016 р. о 14³⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті „Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 226 гол. корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету „Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано 29 лютого 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради



Заячук Д.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Люмінесцентні методи пасивної дозиметрії, зокрема термолюмінесцентної дозиметрії, які дають можливість визначати інтегральну дозу іонізуючого випромінювання, поглинутого протягом певного періоду часу, уже близько 50 років є незамінними методами дозиметрії іонізуючих випромінювань у таких сферах як персональна дозиметрія, дозиметрія навколишнього середовища, дозиметрія у медицині та радіотерапії, а також аварійна та ретроспективна дозиметрія. За цей час досліджено і апробовано цілий ряд твердотільних фосфорів на основі фторидів, оксидів, сульфатів та боратів, окремі з яких, такі як LiF:Mg,Ti чи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, успішно використовуються сьогодні у практиці.

Незважаючи на те, що термолюмінесцентна дозиметрія (ТЛД), достатньо довго і успішно використовується для найрізноманітніших прикладних задач, а також наявний широкий спектр добре досліджених та комерційно доступних термолюмінесцентних детекторів на основі різних матеріалів, сьогодні немає універсальних детекторів, котрі б задовольняли увесь комплекс вимог, які висуваються до них потребами застосування. Тому для різноманітних задач практичної дозиметрії використовуються різні матеріали і жоден із них не є найкращим для усіх задач. Це зумовлює неперервний пошук та вдосконалення кращих матеріалів, які здійснюються обов'язково у контексті тих чи інших задач дозиметрії.

Крім цього, сучасний стан науки і технологій висуває щораз нові вимоги до матеріалів детекторів. Ці вимоги визначаються у першу чергу новими сферами контролю за радіаційною безпекою, у тому числі новими викликами техногенної та антитерористичної безпеки, необхідністю оцінки наслідків радіаційного забруднення, а також розвитком нових радіаційних технологій, таких як випробування та радіаційне оброблення матеріалів, неруйнівний контроль виробів, радіаційна медична терапія та діагностика, стерилізація їжі, медичних препаратів та інструментів тощо.

Дослідження, спрямовані на вдосконалення функціональних властивостей люмінесцентних детекторів, дають змогу суттєво розширити традиційні сфери застосування люмінесцентної дозиметрії до задач, які до останнього часу були недосяжні для цього типу дозиметрії, зокрема таких як дозиметрія середніх та високих доз поглинутого випромінювання, детектування та дозиметрія високоенергетичних частинок (α -частинок, протонів, заряджених іонів та швидких нейтронів) а також змішаних радіаційних полів. Тому вдосконалення існуючих та пошук нових матеріалів детекторів, котрі б мали розширений діапазон функціональних властивостей, є актуальною задачею сучасної дозиметрії іонізуючих випромінювань.

Після того, як було показано, що кристали ортоалюмінату ітрію (YAlO_3), леговані іонами двохвалентного Марганцю (Mn^{2+}), володіють інтенсивною термолюмінесценцією (ТЛ), яка спостерігається після дії іонізуючого випромінювання у вигляді порівняно простої за структурою кривої термо-висвічування із основним піком ТЛ в околі 200°C , постало питання про

встановлення придатності та перспективності використання кристалофосфору YAP:Mn^{2+} для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання, а також виникла необхідність комплексного фізико-технологічного дослідження цього матеріалу для встановлення шляхів керованої модифікації його властивостей та пошуку оптимальних технологічних умов виготовлення детекторів на основі цього матеріалу. Результати такого дослідження і лягли в основу цієї дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у лабораторії фізики оксидних кристалів науково-дослідницького центру твердотільної електроніки та сенсорів «Кристал» при кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка». Дисертаційні дослідження проводились у період з 2002 по 2015 р. відповідно до напрямків наукової діяльності кафедри в рамках держбюджетних НДР МОН України: «Дослідження процесів взаємодії між точковими дефектними центрами та іонами активаторів в оксидних лазерних кристалах» (ДБ «Іон», 2002–2003 рр., № д/р 0102U001183); «Вплив катіонного заміщення на структуру та дефектоутворення в складних оксидних кристалах» (ДБ «Катіон», 2004–2006 рр., № д/р 0104U002301); «Роль дефектної підсистеми у формуванні властивостей кристалів складних оксидів» (ДБ «Сегнет», 2007–2008 рр., № д/р 0107U001108); «Методи керування функціональними властивостями складних оксидних матеріалів та оптимізація перетворювальних пристроїв на їхній основі» (ДБ «Терн», 2009–2010 рр., № д/р 0109U001160); «Структурні, термічні, магнітні та оптичні властивості складних оксидів у формі монокристалів та наноструктурованих матеріалів» (ДБ «Неос», 2011–2013 рр., № д/р 0011U001228); НДР Національного університету «Львівська політехніка»: «Кристали ортоалюмінату ітрію (YAlO_3), леговані марганцем, для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання» (2/ГЛП-2009, 2009 р., № д/р 0109U001166) та «Оптимізація властивостей ортоалюмінату ітрію, легованого марганцем, для термолюмінесцентної дозиметрії іонізаційного випромінювання» (2/ГЛП-2010, 2010 р., № д/р 0110U001100); проектом міжурядового українсько-німецького науково-технічного співробітництва «Полівалентні дефекти в складних оксидних кристалах з гранатовою та перовськітоподібною структурою» (ДК М/53-2008, 2008 р., № д/р 0108U004774); госпдоговірних НДР «Розроблення елементів технології синтезу та характеристики наночастинок складних оксидів і нанокераміки на їх основі» (2010 р.) та «Розроблення елементів технології синтезу наночастинок складних оксидів та визначення їх характеристик» (2011 р.); а також проекту НАТО «Нова дозиметрія для класифікації потерпілих від іонізуючого випромінювання» (NUKR.SFPP 984649, 2014–2017 рр.) за програмою «Наука заради миру і безпеки».

Метою роботи є встановлення шляхів і способів надання ортоалюмінату ітрію, легovanому Марганцем, оптичних і люмінесцентних властивостей, необхідних для дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Для досягнення поставленої мети вирішуються такі задачі:

- Встановлення можливості та перспективності застосування кристалів ортоалюмінату ітрію, легovaných Марганцем, для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання шляхом вивчення оптичних і люмінесцентних властивостей цього матеріалу та впливу на них радіаційних і термічних полів;
- Встановлення закономірностей впливу хімічного складу та технологічних факторів, таких як співвідношення основних компонент кристала (Y_2O_3/Al_2O_3), склад легуючої компоненти (MnO чи MnO_2), наявність неізовалентних домішок (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом Чохральського, з метою отримання ефективного кристаллофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ придатного для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання;
- Визначення основних дозиметричних характеристик термолюмінесцентних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ та їхнє порівняння із комерційними детекторами;
- Синтез різними методами та дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалічних матеріалів та кераміки $YAlO_3:Mn$ з метою пошуку недорогої та повторюваної технології виготовлення люмінесцентних детекторів іонізуючого випромінювання на основі цього матеріалу;
- Порівняння кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ для детектування та дозиметрії різних видів фотонного та корпускулярного іонізуючого випромінювання.

Об'єктом дослідження є керована модифікація властивостей та оптимізація способів отримання складних оксидів, придатних для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції.

Предметом дослідження дисертаційної роботи є оптичні та люмінесцентні властивості ортоалюмінату ітрію, легovanого Марганцем, та дозиметричні властивості детекторів на його основі.

Методи дослідження включали в себе рентгеноструктурний аналіз, оптичну та електронну мікроскопію, оптичну спектрофотометрію, рентгено- та фотолюмінесценцію, оптично та термічно стимульовану люмінесценцію і суміжні методики, метод термолюмінесцентної дозиметрії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше показано можливість та переваги використання ортоалюмінату ітрію, легovanого Марганцем, для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції, запропоновано способи отримання ефективного кристаллофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ у вигляді монокристалів або кераміки, а також визначено

основні дозиметричні характеристики люмінесцентних детекторів на основі цього матеріалу. Зокрема вперше:

1. Показано, що для використання кристалів $YAlO_3:Mn$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання необхідною є наявність іонів Марганцю у зарядовому стані $2+$, які відповідальні за свічення матеріалу в зеленій ділянці спектра (поблизу 530 нм), що спостерігається в основному в єдиному піці ТЛ в околі 200 °С. Тоді як іони Mn^{4+} , які відповідальні за свічення матеріалу в червоній ділянці спектра поблизу 710 нм, з огляду на їхню чутливість до дії світла видимого діапазону є небажаними для дозиметрії на основі цього матеріалу.

2. Показано, що необхідною умовою високої ефективності термолюмінесценції кристалів чи кераміки $YAlO_3:Mn$ в околі $T = 200$ °С є наявність антиструктурних дефектів Y_{Al} , які виступають у ролі глибоких пасток електронів, звільнених у процесі іонізації іонів Марганцю (як Mn^{4+} так і Mn^{2+}) під час опромінення матеріалу.

3. Показано, що суттєво збільшити інтенсивність термовисвічування основного дозиметричного піка ТЛ в околі $T = 200$ °С можна за допомогою високотемпературного ($T \geq 1000$ °С) відпалу кристалів чи кераміки $YAlO_3:Mn$ в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі.

4. Показано, що збільшення ефективності термовисвічування кристалів та кераміки $YAlO_3:Mn$ в зеленій ділянці спектра та одночасного зменшення «паразитного» свічення іонів Mn^{4+} можна досягнути шляхом додаткового легування матеріалу іонами із зарядовим станом $\geq 4+$, що підтверджено на прикладі іонів Si^{4+} та Hf^{4+} .

5. Показано, що для одержання максимальної інтенсивності термовисвічування у зеленій ділянці спектра у піці ТЛ в околі 200 °С оптимальною концентрацією іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$, вирощеному із розплаву методом Чохральського, у концентраційному ряді $1.0; 0.5; 0.1; 0.05; 0.035$ та 0.02 ат.%, по відношенню до іонів рідкісноземельного елемента у розплаві вирощуваного кристала, є концентрація 0.05 ат.%

6. Показано, що при зменшенні концентрації іонів Mn^{2+} (≤ 0.035 ат.%) в кристалах $YAlO_3$, вирощуваних методом Чохральського, окрім піка ТЛ в околі 200 °С спостерігається також високотемпературний пік ТЛ в околі 350 °С із свіченням в оранжевій ділянці спектра (поблизу 640 нм), який також може бути використано для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. При цьому на відміну від піка ТЛ в околі 200 °С, зчитування якого може здійснюватися внаслідок оптичної стимуляції (ОСЛ) світлом синьо-зеленої ділянки спектра, пік ТЛ в околі 350 °С є нечутливим до засвічування світлом видимого діапазону.

7. Визначено основні дозиметричні характеристики кращих зразків монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ у першу чергу для γ -випромінювання (^{60}Co), а також отримано ряд експериментальних результатів для фотонних та корпускулярних випромінювань різної енергії, таких як рентгенівське випромінювання (прискорююча напруга $0.045, 0.22, 5,$

10 та 15 МВ), γ -випромінювання ізотопів ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{192}Ir та ^{131}Cs , β - ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) та α - (^{241}Am) випромінювання, а також протони (H^+) з енергією від 0.25 до 2 МеВ, що дозволило, зокрема, отримати енергетичну залежність чутливості досліджуваних детекторів.

Практичне значення роботи полягає у тому, що проведені дослідження можуть бути використані для серійного виробництва та практичного використання люмінесцентних дозиметрів, що володіють покращеними функціональними властивостями порівняно з існуючими дозиметрами. Зокрема:

1. На основі проведених досліджень розроблено лабораторні технології отримання оптимальних монокристалічних та керамічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ двох типів, перший – на основі піка ТЛ в околі 200°C з оптичною реєстрацією поблизу 530 нм, другий – на основі піка ТЛ в околі 350°C з оптичною реєстрацією поблизу 640 нм.

2. Проведений в роботі пошук оптимальних умов виготовлення термолюмінесцентних детекторів на основі кристалів чи кераміки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ дозволив отримати детектори, які поєднують у собі високу чутливість до дії іонізуючого випромінювання (до 40 разів по відношенню до TLD-100 для ^{60}Co) та широкий інтервал реєстрації поглинутої дози іонізуючого випромінювання (від кількох мкГр до декількох кГр) зі сталою чутливістю, а також суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання (збільшення до 40 разів для фотонного випромінювання з енергією 55 кеВ порівняно з ^{60}Co) та високу температурну, хімічну та радіаційну стійкість, що притаманна матеріалу детекторів.

3. Проведено випробовування експериментальних зразків детекторів для дозиметрії різних видів фотонних та корпускулярних випромінювань з ефективною енергією від 30 кеВ до 5 МеВ, та встановлено дозиметричні характеристики (чутливість, поріг реєстрації, діапазон лінійності дозової залежності, енергетична залежність чутливості, термічний фединг, повторюваність вимірювання дози, вплив видимого світла на дозиметричні властивості та ін.), що вказують на перспективність застосування пропонованих детекторів для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз опромінення а також задач пов'язаних із визначенням якості (ефективної енергії) іонізуючого випромінювання. Детектори із високотемпературним піком ТЛ поблизу 350°C можуть представляти інтерес для задач дозиметрії в умовах підвищених температур навколишнього середовища.

4. Склад матеріалу детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ захищений патентами на винахід України та Республіки Польща.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів. У представлених результатах здобувачу належить вирішальна роль у постановці задачі, експериментальних дослідженнях методами оптичної спектрофотометрії, фотолюмінесценції, оптично- та термостимульованої люмінесценції, термолюмінесцентної дозиметрії, а також інтерпретація отриманих результатів.

Постановка задачі дисертації та наукові положення, що виносяться на захист, сформульовані здобувачем спільно з науковим консультантом.

Апробація основних результатів досліджень. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на наукових конференціях і семінарах таких як: Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM'2002, Wroclaw, Poland, 1-5 July, 2002; EURODIM'2006, Milano, Italy, 10-14 July, 2006; EURODIM'2010, Pecs, Hungary, 12-16 July, 2010); Physical Aspects of the Luminescence of Complex Oxide Dielectrics (LOD'2002, Lviv, Ukraine, 8-10 July, 2002); European Conference on Lasers and Electro-Optics and the European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe – EQEC 2003) Munich, Germany, June 23-27, 2003; E-MRS 2003 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15-19 September, 2003; E-MRS 2011 Fall Meeting, 19-23 September, 2011; International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM'2004, Riga, Latvia, 11-16 July, 2004; ICDIM'2008, Aracaja, Brasil, 24-29 August, 2008); 2nd ASPECT Workshop on Advanced Spectroscopy, Kazimierz Dolny, Poland, 29 September – 2 October, 2005; International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (1-IWASOM, Gdansk, Poland, 11-14 June, 2006; 3-IWASOM, 17-22 July, 2011; 4-IWASOM, 14-19 July, 2013; 5-IWASOM, 19-24 July, 2015); European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR'2006, Lviv, Ukraine, 19-23 June, 2006; LUMDETR'2009, Krakow, Poland, 12-17 July, 2009; LUMDETR'2012, Halle (Saale), Germany, 10-14 September, 2012; LUMDETR'2015, Tartu, Estonia, 20-25 September, 2015); International Roundtable on Advanced Wide Band Gap Materials for Radiation Detectors (MATRAD'2007) Sinaia, Romania, 17-20 June, 2007; 3rd Laser Ceramics Symposium, Paris, France, 8-10 October, 2007; International Scientific and Technical Conference “Sensors Electronics and Microsystems Technology” (SEMST-3, Odessa, Ukraine, 2-7 June, 2008; SEMST-4, 28 June – 2 July, 2010); 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'2008) Lyon, France, 7-11 July, 2008; International Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application” (OMEE-2009, Lviv, Ukraine, June 22-26, 2009; OMEE-2012, September 3-7, 2012; OMEE-2014, May 26-30, 2014); International Conference “Crystal Materials 2010”, Kharkov, Ukraine, May 31 – June 3, 2010; German-Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG'2011) Frankfurt (Oder)/Słubice, Germany/Poland, March 14-18, 2011; XVII-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'11) Bystre, Poland, 12-15 June, 2011; International Conference “Functional Materials” (ICFM-2011, Partenit, Crimea, Ukraine, 3-8 October, 2011; ICFM-2013, Haspra, Crimea, Ukraine, 29 September – 5 October, 2013); International Conference “Actual Problems of Applied Physics” (APAP-2012) Sevastopol, Ukraine, 24-28 September, 2012; International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2013), Bukovel, Ukraine, 25 August – 1 September, 2013; International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV), Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 11-16, 2015; 3rd International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD'2015), Budva, Montenegro, June 8-12, 2015; 5th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2015), Lviv, Ukraine, 16-23 September, 2015.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 62 праці, у тому числі 19 статей у фахових журналах, що входять до філадельфійського переліку (*ISI Master Journal List*), 3 статті у вітчизняних фахових журналах, 3 статті у матеріалах конференцій та 35 тез доповідей на конференціях і семінарах, 2 патенти.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел, який налічує 259 бібліографічних найменувань. Її загальний обсяг складає 263 сторінки, містить 130 рисунків та 13 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі представлено обґрунтування теми дисертації та її актуальності, сформульовано мету та визначено основні завдання роботи, описано зв'язок роботи з науковими темами, новизну отриманих результатів, їхнє практичне значення, наведено дані про апробацію роботи.

У першому розділі коротко представлено фізичні основи та сутність методу термолюмінесцентної дозиметрії, його місце серед інших методів твердотільної дозиметрії. Представлено огляд сучасного стану ТЛД та напрямків її розвитку. Основну увагу приділено огляду матеріалів, які використовуються у сучасній дозиметрії на основі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції. Представлено огляд оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів $YAlO_3$, легованих іонами Марганцю, у якому показано ряд фізичних ефектів, які мають місце у цьому матеріалі під дією оптичного та іонізуючого випромінювання, та пов'язані із перезарядженням іонів Марганцю (Mn^{4+} та Mn^{2+}) у кристалі. Показано потенційну придатність та актуальність дослідження кристалів $YAlO_3:Mn$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. На основі аналізу сучасного стану проблем термолюмінесцентної дозиметрії сформульована мета та задачі дослідження.

Суть методу ТЛД полягає у тому, що матеріал детектора із певним набором точкових дефектів власного чи домішкового походження, так-званий накопичувальний кристалофосфор, після збудження іонізуючим випромінюванням при наступному його нагріванні випромінює світло видимого діапазону. Кількість випромінених при цьому оптичних квантів є пропорційною до поглинутої дози іонізуючого випромінювання. Таким чином, вимірювання інтенсивності свічення в процесі термічної активації детектора при відповідному калібруванні дає змогу визначити поглинуту дозу випромінювання. Мірою поглинутої дози може бути як світлосума (інтегральний метод) так й інтенсивність максимуму свічення (піковий метод). Обидва ці параметри є пропорційними поглинутій дозі випромінювання. Інтегральний метод є більш точним і характеризується меншою залежністю результатів від технічних параметрів вимірювальної апаратури, тоді як піковий метод є більш чутливим до режиму нагрівання, проте він є більш ефективним для вимірювання малих доз опромінення.

За сферами застосування термомінесцентну дозиметрію прийнято розділяти на: персональну дозиметрію, дозиметрію навколишнього середовища, дозиметрію у медицині та радіотерапії, ретроспективну та аварійну дозиметрію, датування, а також дозиметрію високих доз опромінення. Кожна із цих сфер опирається на розроблену методологію та відповідні матеріали детекторів, які задовольняють вимоги відповідних дозиметричних задач. Окремо слід відзначити дозиметрію високих доз, яка стала актуальною в останні роки для таких порівняно нових задач як випробування та радіаційне оброблення матеріалів, стерилізація їжі, медичних препаратів та інструментів. Для цих цілей необхідним є використання середніх та високих доз опромінення (від 10^2 до 10^6 Гр), при яких більшість відомих ТЛ-матеріалів є малопродатними.

В останні роки суттєвого розвитку зазнала дозиметрія на основі оптично стимульованої люмінесценції (ОСЛ). Незважаючи на те, що сам метод ОСЛ відомий ще з кінця 50-их років, у практичній дозиметрії він до останнього часу по суті не використовувався за браком відповідних кристалофосфорів, придатних для цих цілей. Метод оптичної стимуляції має ряд переваг над ТСЛ і при наявності відповідних матеріалів має передумови на масове використання у дозиметрії. Найбільш очевидною перевагою методики ОСЛ над ТСЛ є повністю оптичне зчитування сигналу без необхідності нагрівання детектора. Це дозволяє уникнути технічних проблем, пов'язаних із відтворюваністю процесу нагрівання, проблем, пов'язаних із температурним гасінням ефективності люмінесценції, яке притаманне окремим матеріалам, таким як наприклад $Al_2O_3:C$, а також дає можливість використовувати композитні матеріали на основі полімерних матриць. Крім цього, методика ОСЛ, зокрема режим імпульсної стимуляції, дозволяє здійснювати повторне зчитування сигналу, що у свою чергу дозволяє збільшити точність та відтворюваність вимірювання.

Кристалофосфори призначені для використання у практичній ТЛ-дозиметрії повинні відповідати цілому ряду загальних та специфічних вимог, таких як:

- висока концентрація пасток та висока ефективність рекомбінаційного свічення і, як наслідок, висока чутливість до дії радіації;
- проста структура кривої термовисвічування (в ідеалі єдиний пік ТЛ), що спрощує оброблення та інтерпретацію вимірюваного сигналу ТЛ. У випадку складнішої структури термовисвічування (більш ніж один пік ТЛ), основний (дозиметричний) пік повинен бути достатньо розділеним серед інших можливих піків ТЛ;
- положення максимуму основного піка термовисвічування для детекторів, які використовуються у нормальних температурних умовах, повинно бути в діапазоні від 180 до 250 °С;
- лінійність дозової залежності в якомога ширшому діапазоні доз;
- тривалий час зберігання накопиченої енергії (малий фединг сигналу ТЛ);
- відсутність залежності чутливості від потужності дози та кута дії випромінювання;
- відсутність залежності чутливості від енергії випромінювання, що є необхідною для більшості задач практичної дозиметрії. Для персональної та

медичної дозиметрії необхідною є еквівалентність матеріалу детектора до відповідної живої тканини. Натомість для задач визначення якості випромінювання необхідними є матеріали з якомога вищим ефективним атомним номером (Z_{eff});

- спектр свічення кристалофосфору повинен бути узгодженим із спектральною чутливістю фотоприймача. Оптимальним вважається свічення в області 300 – 550 нм з огляду на наявність комерційних детектуючих систем для цієї ділянки спектра та відсутність тут впливу теплового випромінювання нагрівача навіть при достатньо високих температурах зчитування;
- якомога нижчий поріг реєстрації, що є важливим у першу чергу для дозиметрії навколишнього середовища;
- нетоксичність матеріалу детектора, що є надзвичайно важливим для медичних застосувань *in-vivo*;
- низька, або навпаки, якомога вища чутливість до термічних нейтронів, що визначається задачею та сферою застосування детекторів, наприклад, на об'єктах атомної енергетики, прискорювачах заряджених частинок і т.п.;
- стабільність параметрів при багатократному використанні та зберіганні, що зумовлена, зокрема, радіаційною стійкістю матеріалу в області вимірюваних доз радіації;
- стійкість до дії негативних факторів навколишнього середовища, таких як денне світло, вологість, органічні розчинники, оточуюча атмосфера тощо;
- прийнятна ціна та можливість масового виробництва.

Досягнення належного поєднання таких різноманітних властивостей в одному матеріалі є надзвичайно складною та, в окремих випадках, принципово невирішеною проблемою. Незважаючи на те, що для різних дозиметричних задач були досліджені сотні різноманітних кристалофосфорів, сьогодні у практичній дозиметрії використовуються лише близько десятка матеріалів, які в різній мірі відповідають перерахованим вимогам. Основні дозиметричні характеристики популярних матеріалів для ТЛД представлено в табл. 1. По кожному із цих матеріалів ведуться неперервні дослідження, в результаті яких з'являються нові повідомлення про покращення тих чи інших їхніх властивостей та можливостей їхнього застосування.

Вдосконалення існуючих та пошук нових матеріалів детекторів, котрі б мали розширений діапазон функціональних властивостей, є одним із основних напрямків розвитку методу ТЛД.

Монокристали $YAlO_3$, до останнього часу, розглядалися в основному лише як лазерні або сцинтиляційні кристали. Проте, у 1998 році було виявлено низку нових цікавих властивостей, яких набувають кристали $YAlO_3$ внаслідок їх легування іонами Марганцю. Зокрема було показано, що кристали $YAlO_3:Mn$ виявляють значний фотохромний та фоторефрактивний ефекти і можуть бути придатними для голографічного записування та збереження інформації, а також оптичного обмежування інтенсивності оптичного випромінювання.

Таблиця 1.

Порівняльні характеристики основних матеріалів ТЛД.

Матеріал	Комерційна назва	Температура основного піка ТЛ, °С	Спектр ТЛ, нм	Ефективний атомний номер	Відносна чутливість до ^{60}Co	Діапазон лінійності дозової залежності, Гр	Термічний фединг	Енергетична залежність чутливості, 30 кеВ/ ^{60}Co
LiF:Mg,Ti	TLD-100	235	415	8.2	1	$5 \cdot 10^{-6} - 1$	5%/рік	1.3
LiF:Mg,Cu,P	GR-200	210	410	8.2	35	$3 \cdot 10^{-6} - 10$	5%/рік	0.98
CaF ₂ :Mn	TLD-400	310	495	16.3	7	$10^{-5} - 10$	12%/3 міс.	13
CaF ₂ :Dy	TLD-200	185	480, 575	16.3	30	$10^{-5} - 10$	16%/2 тижні	13
CaF ₂ :Tm	TLD-300	170	360, 450	16.3	3	1 - 10		13
Al ₂ O ₃ :C	TLD-500	210	420	10.2	30	$10^{-6} - 10$	5%/рік	2.8
Al ₂ O ₃ :Mg,Y	D-2/D-3	200, 400	320, 650	10.2	1	$10^{-3} - 10^4$	10%/3 доби	2.8
CaSO ₄ :Dy	TLD-900	225	480, 575	15.5	50	$10^{-6} - 10$	8%/6 міс.	12
CaSO ₄ :Tm	–	225	360, 450	15.5	60	$10^{-6} - 30$	8%/6 міс.	12
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	TLD-800	210	600	7.4	0.4	$10^{-4} - 3$	5%/60 днів	0.9
Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu	–	205	365	7.4	2	$10^{-4} - 10^3$	25%/60 днів	0.8
MgB ₄ O ₇ :Dy	–	230	480, 575	8.4	7	$10^{-5} - 1$		1.5
BeO	–	335	330	7.1	1	$10^{-4} - 0.5$	7%/2 міс.	1.4
MgO	–	200	750	10.0		$10^{-4} - 10^4$		

У результаті попередніх досліджень радіаційно- і термоіндукованих процесів, які відбуваються в кристалах $YAlO_3:Mn$, було виявлено, що в процесі нагрівання опромінених кристалів $YAlO_3:Mn$ спостерігається інтенсивне (помітне неозброєним оком) висвічування кристалів. При цьому колір свічення залежить від виду (оптичне чи іонізуюче) опромінення. Після закінчення висвічування забарвлення кристалів повертається до вихідного стану, що відповідає неопроміненому кристалу. Було показано, що термолюмінесценція кристалів $YAlO_3:Mn$ відбувається у двох спектральних ділянках – червоній та зеленій. За свічення в червоній ділянці спектра (в околі 710 нм) відповідають іони Mn^{4+} , що займають позиції іонів Al^{3+} у структурі кристала, тимчасом як за зелене свічення (в околі 530 нм) відповідають іони Mn^{2+} , що займають позиції іонів Y^{3+} . «Червоне» термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ спостерігається як після оптичного так і після іонізуючого опромінення, тимчасом як «зелене» термовисвічування, зумовлене іонами Mn^{2+} , спостерігається лише після дії іонізуючого випромінювання.

Той факт, що «зелене» термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ спостерігається лише після дії іонізуючого випромінювання, достатньо висока інтенсивність спостережуваного термовисвічування, а також порівняно проста структура кривої термовисвічування та положення основного піка ТЛ (див. рис. 1), навів на думку про потенційну придатність кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ для дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Для оцінки придатності та перспективності використання кристалофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання а також для встановлення шляхів керованої модифікації його властивостей та пошуку оптимальних технологічних умов виготовлення детекторів на основі цього матеріалу постала необхідність комплексного фізико-технологічного дослідження цього матеріалу, результати якого і лягли в основу цієї дисертаційної роботи.

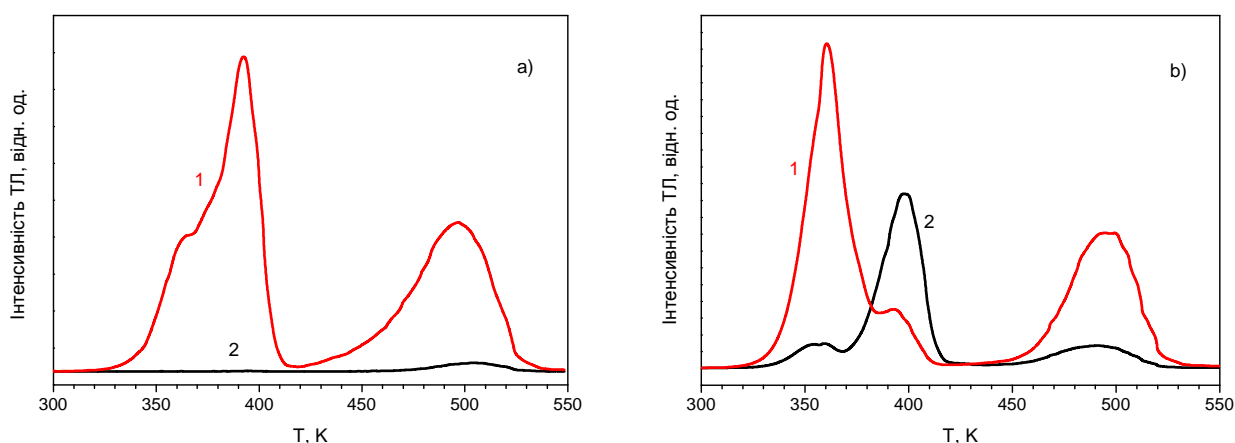


Рис. 1. Криві термовисвічування кристала $YAP:Mn(0.05\%)$ (L1), зареєстровані у червоній (1) та жовто-зеленій (2) ділянках спектра після лазерного ($\lambda = 488$ нм) (а) або γ -опромінення (б).

У другому розділі описано методи отримання монокристалів, нанокристалічних та керамічних зразків $YAlO_3:Mn$, методи підготовки зразків для досліджень, а також дослідження їхніх структурних, оптико-люмінесцентних та дозиметричних властивостей.

Для вирощування монокристалів $YAlO_3$, легованих Марганцем, використовувався метод витягування кристала з розплаву (метод Чохральського). Для підготовки шихти використовувались особливо чисті оксиди ітрію та алюмінію із вмістом основної компоненти не менше 99.99 ваг.%. Загалом в рамках роботи було досліджено понад 30 монокристалів $YAlO_3$, котрі відрізнялись складом, у тому числі концентрацією активної домішки Марганцю та додаткових домішок, а також технологічними параметрами вирощування.

Для синтезу керамічних зразків на основі ортоалюмінату ітрію, легovanого Марганцем, використовувався традиційний метод високотемпературного твердофазного синтезу, вихідними компонентами якого були оксиди (Y_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , SiO_2 або HfO_2) у вигляді звичайних порошків.

Для низькотемпературного синтезу нанопорошків $YAlO_3$ використовувався золь-гель метод (метод Печіні). Вихідними компонентами для синтезу були оксид ітрію (Y_2O_3), оцтова кислота (CH_3COOH), нітрат алюмінію нонагідрат ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), ацетат марганцю ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), а також деіонізована вода. Домішка Кремнію додавалась у вигляді тетраетилортосилікату (ТЕОС). Як комплексоутворюючий агент використовувався етиленгліколь ($C_2H_6O_2$).

Для одержання нанорозмірних порошків $YAlO_3$ використовувався також метод спалювання розчину (англ. *solution combustion synthesis*). У цьому випадку синтез відбувається внаслідок екзотермічної реакції нітратів металів (окисник) та палива (відновник), яким у нашому випадку була сечовина. Вихідними компонентами для синтезу були нітрат ітрію гексагідрат ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), нітрат алюмінію нонагідрат ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), нітрат марганцю тетрагідрат ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), хлорид гафнію ($HfCl_4$) а також сечовина (карбамід, $CO(NH_2)_2$) у відповідних пропорціях.

Крім самих нанопорошків отриманих методом золь-гель чи спалювання розчину, досліджувались також керамічні зразки отримані шляхом спікання відповідних порошків. Для цього зразки нанопорошків пресувались у таблетки розміром $\varnothing 12 \times 3$ мм та відпалювались на повітрі за температури 1300–1600 °C.

Дослідження оптично та термічно стимульованої люмінесценції зразків в діапазоні температур від кімнатної до 500 °C здійснювалось за допомогою вимірювальної установки з компактним резистивним нагрівачем, програмованим термоконтролером та монохроматором JOBIN YVON-SPEX Triax 320 з CCD камерою.

Для запису кривих термовисвічування в інтегральному режимі в діапазоні температур від кімнатної до 500 °C використовувався лабораторний ТЛ-зчитувач власної розробки, обладнаний фотопомножувачем Hamamatsu R928 та можливістю зміни смугових, крайових та амплітудних оптичних фільтрів.

Для дозиметричних досліджень використовувався в основному автоматизований зчитувач Risø DA-20 з білужним фотопомножувачем ЕМІ 9235QB, обладнаний власними джерелами β - та α -випромінювання.

Опромінення зразків здійснювалось γ -квантами із джерел на основі радіоізопів ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{131}Cs або ^{192}Ir , рентгенівським випромінюванням мікрофокусної трубки (45 кВ), джерела 220 кВ та лінійного прискорювача (5, 10 та 15 МВ), потоком заряджених частинок таких як електрони з джерела $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, протони (H^+) з тандемного прискорювача (0.25–2 МеВ) чи α -частинки з джерела ^{241}Am .

Для дозиметричних досліджень зразки монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ стандартно мали форму паралелепіпедів розміром $3\times 3\times 1$ мм, масою 50 ± 3 мг. Керамічні детектори так само мали розмір $3\times 3\times 1$ мм (див. рис. 2), проте маса їх складала від 15 до 25 мг залежно від технології синтезу та виготовлення кераміки. Розкид маси у партії керамічних детекторів не перевищував 2 мг.

Для визначення поглинутої дози опромінення використовувався інтегральний метод. Прецизійне визначення поглинутої дози здійснювалось шляхом усереднення результатів 3...5 вимірювань однакових детекторів із однієї партії.

Для порівняльних досліджень використовувались комерційні детектори MTS ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$) та MCP ($\text{LiF}:\text{Mg},\text{Cu},\text{P}$) польського виробництва, що мають чутливість відповідно 1.5 та 40 по відношенню до стандартного TLD-100, а також високочутливі комерційні монокристалічні детектори TLD-500 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$) російського виробництва, що мають чутливість 60 по відношенню до TLD-100.

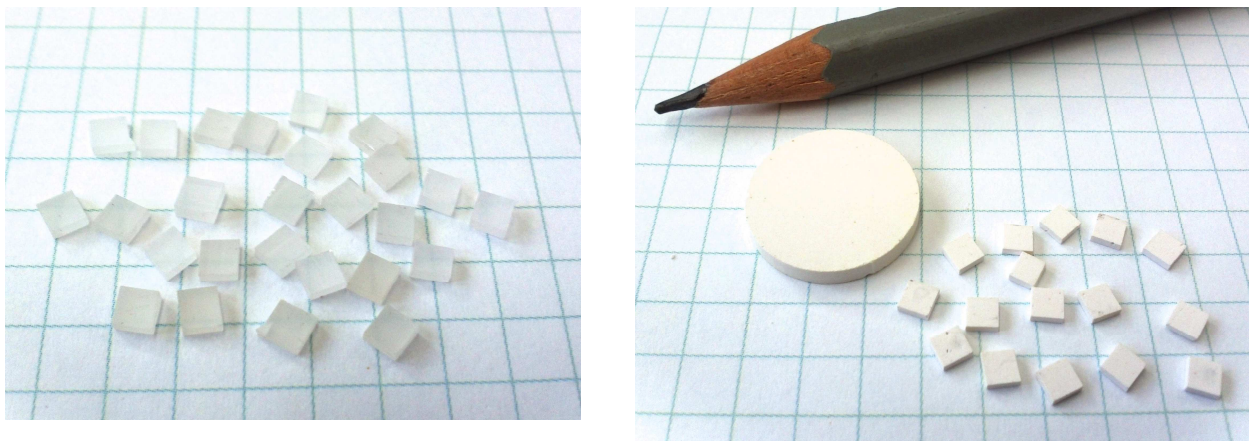


Рис. 2. Типовий зовнішній вигляд монокристалічних (а) та керамічних (б) детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$.

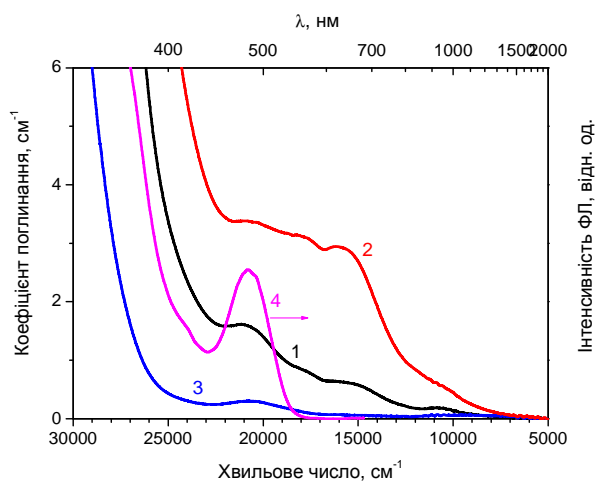
Третій розділ містить результати комплексного дослідження засобами оптичної спектроскопії кристалів YAlO_3 , легованих іонами Марганцю, що включають в себе вимірювання оптичного поглинання, фото-, рентгено- та термолюмінесценції, дослідження впливу високотемпературних термічних відпалів кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, а також дослідження впливу неізовалентного додаткового легування кристалів

іонами Кремнію (Si^{4+}) на їхні оптичні та термолюмінесцентні властивості. Представлено результати детального дослідження фотолюмінесцентних властивостей іонів Mn^{4+} в кристалі YAlO_3 , а також результати перших досліджень термічно та оптично стимульованої люмінесценції кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ з точки зору дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Проведені вимірювання оптичного поглинання та люмінесценції кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ без додаткового співлегуювання підтверджують наявність у досліджуваних кристалах, вирощених методом Чохральського, як іонів Mn^{4+} (поглинання в околі 480 нм, зумовлене переходом ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ в іоні Mn^{4+}) так й іонів Mn^{5+} , що відповідальні за поглинання у смугах в околі 380, 550, 650 та 850 нм (див. рис. 3). Високотемпературний відпал свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у відновлювальному середовищі, зокрема в атмосфері водню чи у вакуумі, усуває практично повністю іони Mn^{5+} шляхом їх відновлення до стану Mn^{4+} , зарядова компенсація чого відбувається внаслідок виходу Кисню з кристала в процесі такого відпалу. Високотемпературний відпал кристалів в окислювальній атмосфері, зокрема у повітрі, дає зворотний ефект. Такий відпал збільшує концентрацію іонів Mn^{5+} , наявних у свіжовирощеному кристалі, внаслідок окислення іонів Марганцю ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$) (див. рис. 3).

Збільшення концентрації іонів Mn^{4+} (смуга випромінювання в околі 710 нм) у кристалах, відпалених у відновлювальному середовищі, та зменшення їхньої концентрації після відпалу в окислювальній атмосфері підтверджується також результатами вимірювань рентгенолюмінесценції (РЛ) цих кристалів (див. рис. 4).

Крім іонів Mn^{4+} або Mn^{5+} у досліджуваних кристалах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ наявні також іони Mn^{2+} , що відповідальні за смугу випромінювання в околі 530 нм (див. рис. 4 та 5). При цьому було виявлено, що додаткове легування досліджуваних кристалів іонами Si^{4+} у концентрації, співмірній із концентрацією Марганцю в розплаві кристала, збільшує співвідношення концентрацій іонів $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ в основному за рахунок зменшення концентрації іонів Mn^{4+} у кристалі (рис. 5). З огляду на порівняно малий іонний радіус іонів Si^{4+} , було зроблено припущення, що вони займають структурні позиції іонів Al^{3+} в структурі YAlO_3 і конкурують з процесом входження іонів Mn^{4+} у ці позиції.



Інтенсивність ФЛ, відн. од.

Рис. 3. Спектри оптичного поглинання у видимій ділянці спектра, кристал $\text{YAP}:\text{Mn}(0.2\%)$ (B2): 1 – свіжовирощений; 2 – відпалений на повітрі ($T = 1300$ K); 3 – відпалений у водні ($T = 1300$ K). 4 – спектр збудження ФЛ іонів Mn^{4+} в околі 710 нм, записаний для свіжовирощеного кристала.

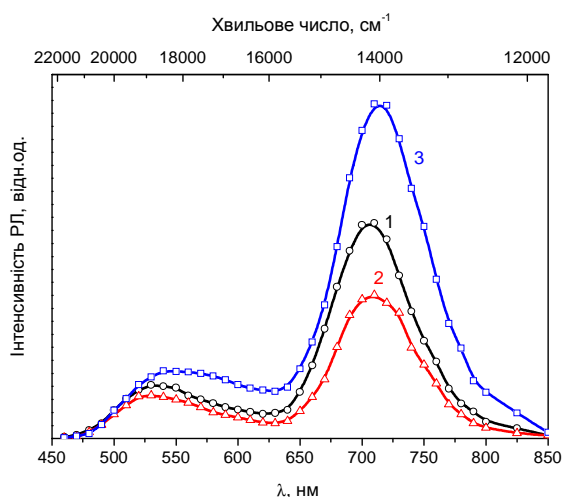


Рис. 4. Спектри РЛ, кристал YAP:Mn(0.2%) (B2): 1 – свіжовирощений; 2 – відпалений на повітрі; 3 – відпалений у водні.

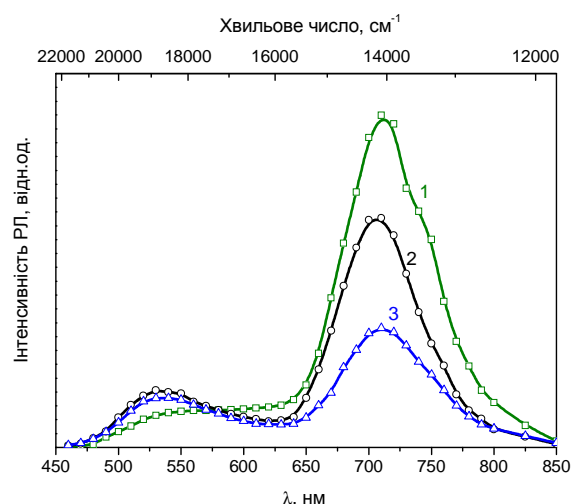


Рис. 5. Спектри РЛ свіжовирощених кристалів: 1 – YAP:Mn(0.1%) (B1); 2 – YAP:Mn(0.2%) (B2); 3 – YAP:Mn(0.2%), Si(0.2%) (B3).

Проведені вимірювання термолюмінесценції кристалів $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ як після засвічування світлом видимого діапазону, так і після дії іонізуючого випромінювання, вимірювання індукованого при цьому забарвлення кристалів, а також аналіз температурних кінетик знебарвлення кристалів в інтервалі температур 300–850 К, показали, що високотемпературний відпал кристалів в окислювальній атмосфері збільшує ефективність термовисвічування кристалів у піках ТЛ при 400 та 450 К (при швидкості нагрівання 0.4 К/с) (див. рис. 1).

Високотемпературний відпал кристалів у відновлювальному середовищі, навпаки, зменшує ефективність термовисвічування кристалів у цих піках ТЛ, натомість збільшує питому вагу рекомбінаційних процесів, які спостерігаються при вищих температурах (500–850 К) відігрівання опромінених кристалів. Зокрема, в кристалах відпалених у відновлювальному середовищі, після їх опромінення іонізуючим випромінюванням та наступного відігрівання до температури 500–700 К, були виявлені іони Mn^{3+} , які утворюються на місці іонів Mn^{4+} як проміжний метастабільний етап зарядової компенсації. При цьому, слід зауважити, що іони Mn^{3+} не спостерігались у кристалі відразу після відновлювального відпалу (без опромінення), а також після γ -опромінення цього зразка (без наступного його відігрівання). Індуковані таким чином іони Mn^{3+} зникають лише після нагрівання кристала до температури 800–850 К, в результаті якого забарвлення кристала повертається до вихідного стану, що відповідає неопроміненому кристалу.

Детальні дослідження фотолюмінесцентних (ФЛ) властивостей іонів Mn^{4+} ($3d^3$) у кристалі YAlO_3 показали, що спектр люмінесценції іонів Mn^{4+} , зумовлений переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, складається із двох безфононних ліній (R-ліній) з максимумами при 691.3 та 692.7 нм, які помітні лише при низьких температурах, та їхніх фононних повторень, що покривають при кімнатній температурі спектральний діапазон 660–740 нм (див. рис. 6). Температурне гасіння люмінесценції іонів Mn^{4+} , що зумовлене безвипромінювальною

рекомбінацією, спостерігається при температурах $T \geq 420$ К. При цьому було виявлено, що температурна залежність часу життя люмінесценції іонів Mn^{4+} є квазілінійною в інтервалі температур від 90 до 420 К (рис. 7), що вказує на можливість використання фосфору $YAlO_3:Mn^{4+}$ як активного елемента флуоресцентного вимірювача температури (на основі аналізу часу життя ФЛ) у цьому інтервалі температур.

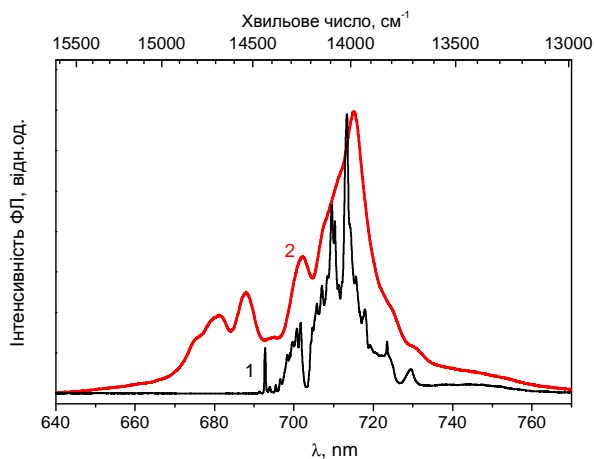


Рис. 6. Спектри ФЛ іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$, збудження $\lambda = 514.5$ нм, $T = 10$ К (1) та $T = 320$ К (2).

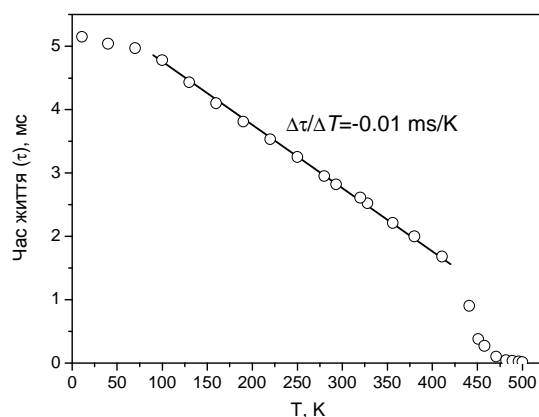


Рис. 7. Залежність часу життя ФЛ іонів Mn^{4+} в кристалі $YAlO_3$ від температури.

У результаті проведених досліджень термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ у зеленій ділянці спектра, що зумовлене іонами Mn^{2+} (див. рис. 8), було показано, що це термовисвічування спостерігається не тільки після опромінення кристалів іонізуючим випромінюванням, а й після опромінення УФ-світлом ($\lambda < 450$ нм). При цьому ТЛ-сигнал іонів Mn^{2+} , зумовлений УФ-опроміненням, насичується на рівні, що відповідає дозі γ -опромінення близько 1 Гр (рис. 11).

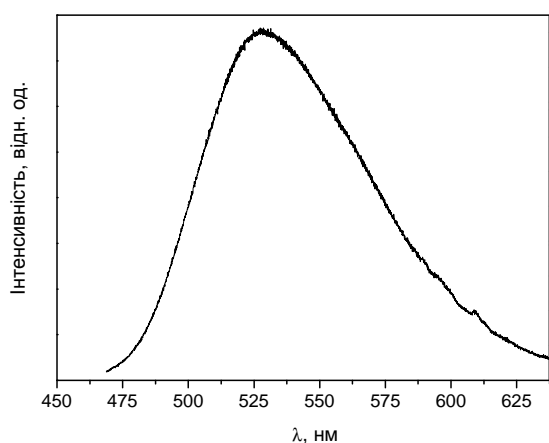


Рис. 8. Спектр ТЛ іонів Mn^{2+} , зареєстрований в процесі термічної стимуляції γ -опроміненого зразка $YAP:Mn(0.05\%)$ (L1).

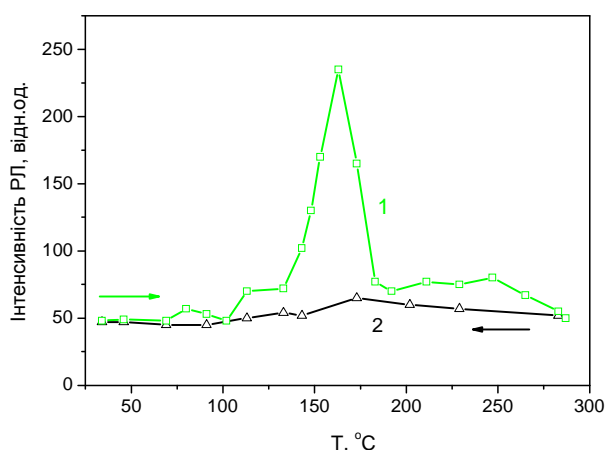


Рис. 9. Залежність інтегральної інтенсивності РЛ іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$ від температури (1 – нагрівання, 2 – охолодження).

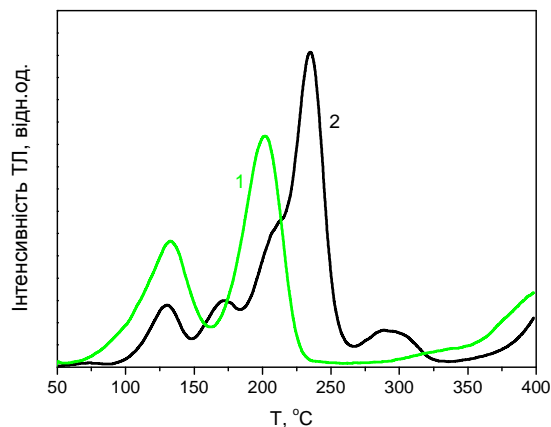


Рис. 10. Криві термовисвічування зразків YAP:Mn(0.05%) (L1) (1) при реєстрації у зеленій ділянці спектра та LiF:Mg,Ti (MTS) (2) після γ -опромінення (^{137}Cs , $D = 32$ мГр), нормовані на об'єм детекторів, швидкість нагрівання 4 град/с.

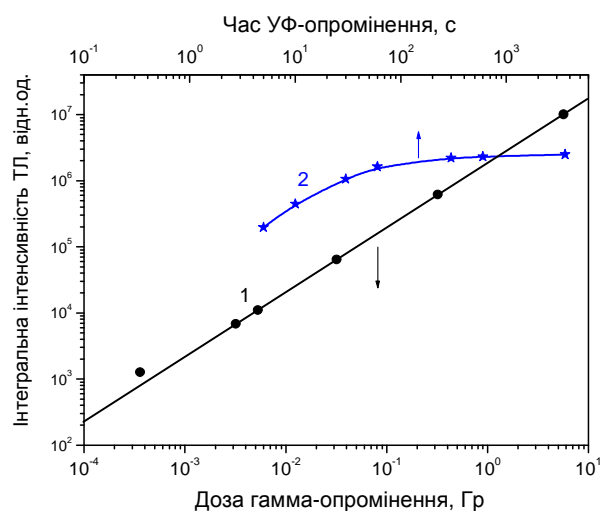


Рис. 11. Дозові залежності інтегральної інтенсивності «зеленої» ТЛ, кристал YAP:Mn(0.05%) (L1), після γ -опромінення (^{137}Cs) (1) та після УФ-опромінення ($\lambda = 254$ нм) (2).

Результати дослідження рентгенолюмінесценції іонів Mn^{2+} при підвищених температурах (рис. 9) вказують на відсутність термічного гасіння люмінесценції іонів Mn^{2+} при температурах щонайменше до 300 °С.

Було виявлено, що зразки перших досліджуваних монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ володіють чутливістю до γ -опромінення на рівні чутливості стандартного фосфору LiF:Mg,Ti (див. рис. 10). У цей же час кристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ демонструють лінійну залежність інтенсивності термовисвічування від дози γ -опромінення щонайменше до 10^3 Гр.

Було також виявлено, що термовисвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ у зеленій ділянці спектра є чутливим до дії світла видимого діапазону, що зумовлює знебарвлення опромінених кристалів та втрату відповідного сигналу ТЛ. Це вказує на те, що для уникнення втрати ТЛ-сигналу опромінених зразків, їх необхідно захищати від дії видимого випромінювання. Водночас оптична стимуляція може бути використана як ефективний метод зчитування опромінених зразків без їхнього нагрівання. Зокрема показано, що засвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ лазером синьо-зеленого діапазону потужністю декілька десятків міліват протягом кількох хвилин повністю усуває основний пік ТЛ в околі 200 °С (при швидкості нагрівання 4 град/с). Показано, що для неперервної оптичної стимуляції опромінених зразків оптимальним слід вважати діапазон 450–500 нм з огляду на те, що, по-перше, ефективність оптичної стимуляції у цьому діапазоні є достатньою для повного руйнування основного піка ТЛ іонів Mn^{2+} , по-друге, спектральна відстань до максимуму смуги випромінювання іонів Mn^{2+} , що знаходиться в околі 530–550 нм, дає можливість розділити довжини хвиль стимуляції і реєстрації, і, по-третє, оптична стимуляція у цьому діапазоні не індукує додаткового ТЛ-сигналу іонів Mn^{2+} .

Таким чином, проведені дослідження термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn$ у зеленій ділянці спектра вказують на перспективність фосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Слід зазначити, що представлені вище результати були одержані на кристалах $YAlO_3:Mn$ не оптимізованих для дозиметричного застосування, які містили значну концентрацію іонів Mn^{4+} , так, що співвідношення інтенсивностей термовисвічування іонів Mn^{2+} до іонів Mn^{4+} було не на користь іонів Mn^{2+} . Це вказує на необхідність оптимізації властивостей кристалів $YAlO_3:Mn$, зокрема підвищення співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} , а також підвищення ефективності термовисвічування матеріалу та, відповідно, його чутливості до дії іонізуючого випромінювання.

У четвертому розділі представлено результати дослідження закономірностей впливу хімічного складу та технологічних факторів, таких як співвідношення основних компонент кристала (Y_2O_3/Al_2O_3), склад легуючої компоненти (MnO чи MnO_2), наявність неізовалентних домішок (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі, на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом Чохральського. Представлено основні дозиметричні властивості термолюмінесцентних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$, такі як: чутливість, повторюваність вимірювання дози, стабільність збереження сигналу в нормальних умовах, дозова та енергетична залежності, вплив видимого світла на дозиметричні властивості детекторів та ін.

Дослідження, результати яких представлені у цьому розділі, дозволили сформулювати ряд технологічних вимог до умов вирощування монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ методом Чохральського з метою отримання матеріалу придатного до застосування у люмінесцентній дозиметрії іонізуючого випромінювання.

Показано, що використання в якості легуючої компоненти оксиду MnO на противагу оксиду MnO_2 дозволяє суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалах $YAlO_3:Mn$. Проте слід відзначити, що навіть у випадку легування оксидом MnO в кристалі спостерігається певна концентрація іонів Mn^{4+} та Mn^{5+} , що вказує на доцільність і в цьому випадку для зарядової компенсації використовувати додаткове легування неізовалентними іонами із стабільним зарядовим станом $\geq 4+$.

Показано, що використання для вирощування кристалів $YAlO_3:Mn$ шихти збагаченої оксидом ітрію (до 4 мол.% по відношенню до оксиду алюмінію) приводить до суттєвого збільшення ефективності термовисвічування як у зеленій так і у червоній ділянках спектра у піках ТЛ в околі 400 та 450 К (див. рис. 12). Цей експериментальний факт може бути пояснений тим, що використання складу кристала збагаченого Ітрієм стимулює утворення власних точкових дефектів, які виступають в ролі пасток, що відповідальні за спостережуване термовисвічування у цих піках ТЛ, та може бути використаний як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ в основному піці ТЛ поблизу 450 К.

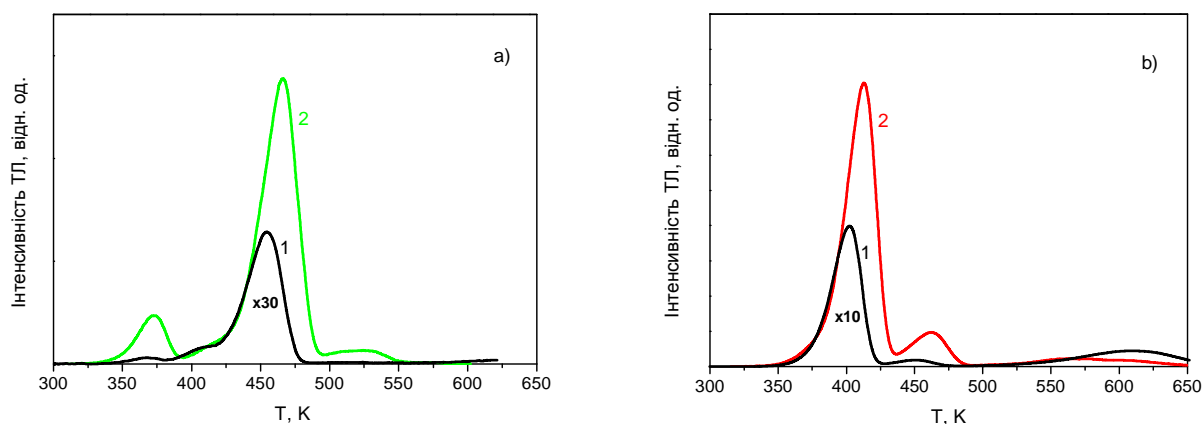


Рис. 12. Криві ТСЛ свіжовирощених кристалів $\text{YAlO}_3:\text{MnO}(0.1\%)$: 1 – стехіометричний кристал (В6); 2 – нестехіометричний кристал (В7), зареєстровані у зеленій (а) та червоній (б) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1$ кГр), швидкість нагрівання 0.4 К/с.

Також підтверджено, що попередній високотемпературний ($T \geq 1000$ °С) відпал кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі, дає змогу помітно збільшити загальну інтенсивність термовисвічування (як іонів Mn^{2+} так і йонів Mn^{4+}) у піках ТЛ поблизу 400 та 450 К (див. рис. 13). Тоді як відпал у відновлювальній середовищі, зокрема у водні, навпаки, призводить до зменшення інтенсивності термовисвічування у цих піках ТЛ, а також до збільшення інтенсивності термовисвічування іонів Mn^{2+} у низькотемпературному піку ТЛ поблизу 380 К. Зважаючи на те, що пік ТЛ поблизу 380 К є занадто низькотемпературним, щоб бути використаним для дозиметрії, відпал в окислювальній атмосфері, що призводить до збільшення ефективності «зеленого» термовисвічування поблизу 450 К, безумовно є більш корисним з точки зору термолюмінесцентної дозиметрії.

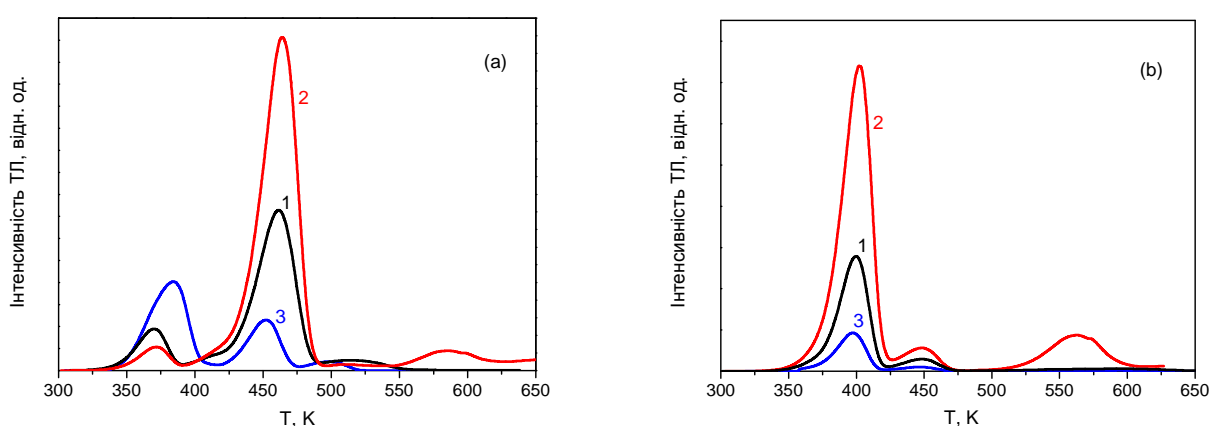


Рис. 13. Криві ТСЛ кристала $\text{YAP}:\text{MnO}(0.1\%)$ (В7), зареєстровані у зеленій (а) та червоній (б) ділянках спектра після γ -опромінення ($D = 1$ кГр): 1 – свіжовирощений кристал; 2 – відпалений на повітрі ($T = 1500$ К); 3 – відпалений у водні ($T = 1300$ К). Швидкість нагрівання 0.4 К/с.

Показано, що для одержання максимальної інтенсивності термовисвічування у зеленій ділянці спектра у піку ТЛ в околі 450 К оптимальною

концентрацією іонів Mn^{2+} в кристалі $YAlO_3$, вирощеному методом Чохральського, у концентраційному ряді 1.0; 0.5; 0.1; 0.05; 0.035 та 0.02 ат.% є концентрація 0.05 ат.% (по відношенню до іонів рідкісноземельного елемента у розплаві вирощуваного кристала).

Водночас було помічено, що із зменшенням вмісту Марганцю в кристалі спостерігається ріст високотемпературного піка ТЛ поблизу 570 К із свіченням оранжевого кольору. Так, найвища інтенсивність цього піка термовисвічування по відношенню до піків при 400 та 450 К спостерігається для кристала $YAP:Mn(0.02\%),Si(0.2\%)$ (B17) (див. рис. 14). Спектр термовисвічування у цьому піці представляє собою широкую складну смугу люмінесценції в області 600–800 нм, яка відрізняється від характерного спектра люмінесценції іонів Mn^{4+} . З огляду на те, що термовисвічування в околі 570 К проявляється при зменшенні концентрації іонів Марганцю, а також беручи до уваги результати представлені в роботі, можна з високою степінню впевненості стверджувати, що висвічування, принаймні в діапазоні 700–750 нм, зумовлене іонами Cr^{3+} , які присутні у досліджуваних кристалах як неконтрольована домішка. Тоді як висвічування у широкій смузі з максимумом в околі 640 нм може бути зумовлене іонами Cr^{2+} ($3d^4$) або ж ізоелектронними іонами Mn^{3+} .

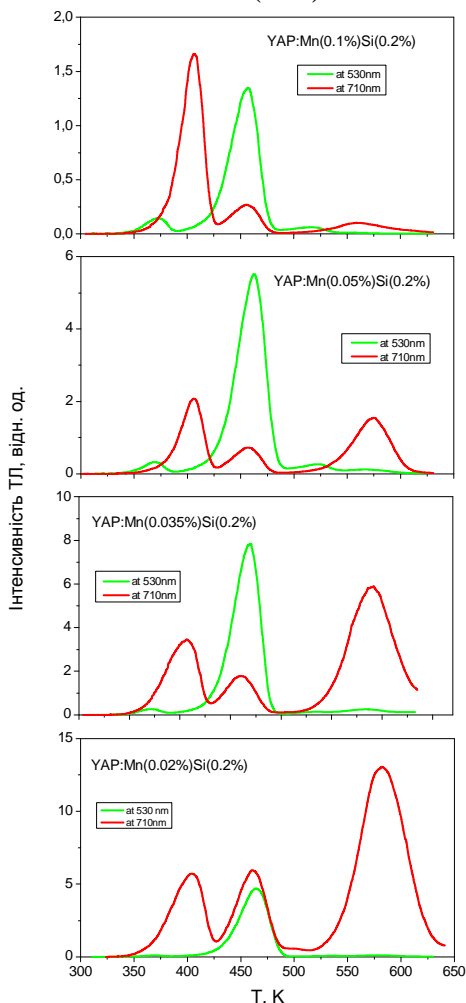


Рис. 14. Криві ТСЛ кристалів $YAP:Mn(0.1\%),Si(0.2\%)$ (B14), $YAP:Mn(0.05\%),Si(0.2\%)$ (B15), $YAP:Mn(0.035\%),Si(0.2\%)$ (B16), $YAP:Mn(0.02\%),Si(0.2\%)$ (B17), зареєстровані після γ -опромінення ($D = 1$ кГр) у зеленій та червоній ділянках спектра. Швидкість нагрівання 0.4 К/с.

Показано, що додаткове легування досліджуваних кристалів іонами Гафнію (Hf^{4+}) дає можливість суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів

Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалі, так, що люмінесцентний сигнал іонів Mn^{4+} стає непомітним на фоні люмінесценції іонів Cr^{3+} , які присутні в досліджуваних кристалах $YAlO_3$ як неконтрольована домішка (див. рис. 15 та 16).

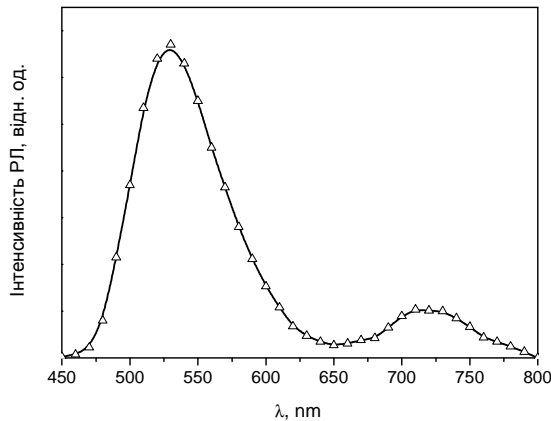


Рис. 15. Спектр РЛ свіжовирощеного кристала $YAP:Mn(0.05\%),Hf(0.2\%)$ (B31).

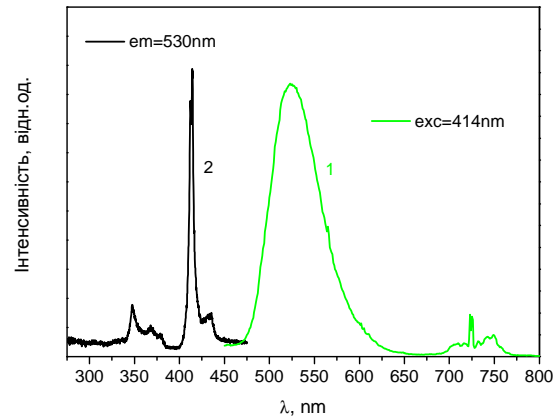


Рис. 16. Спектр ФЛ (1) та спектр збудження ФЛ (2) свіжовирощеного кристала $YAP:Mn(0.05\%),Hf(0.2\%)$ (B31).

Таким чином, використання згаданих вище технологічних прийомів дало змогу отримати оптимальні монокристали $YAlO_3:Mn^{2+}$ із високою ефективністю термовисвічування у зеленій ділянці спектра ($\lambda \sim 530$ нм) з основним піком ТЛ поблизу $200^\circ C$ або свіченням оранжевого кольору ($\lambda = 600-800$) у високотемпературному піці ТЛ поблизу $350^\circ C$ (див. рис. 17). При цьому на відміну від піка ТЛ в околі $200^\circ C$, зчитування якого може здійснюватися внаслідок оптичної стимуляції світлом синьо-зеленої ділянки спектра, пік в околі $350^\circ C$ є нечутливим до засвічування світлом видимого діапазону.

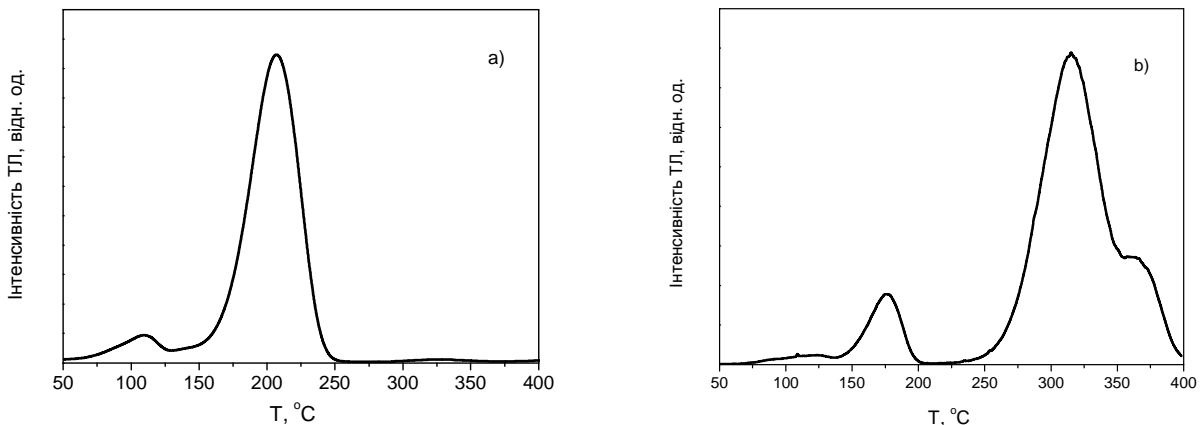


Рис. 17. Типові криві термовисвічування монокристаличних детекторів 1-го (а) та 2-го (б) типів після γ -опромінення, оптична реєстрація в околі 530 нм (а) та 620 нм (б), швидкість нагрівання 2 град/с (а) та 0.4 град/с (б).

У результаті проведених досліджень визначено основні дозиметричні характеристики термолюмінесцентних детекторів на основі оптимальних

кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для обох піків термовисвічування – поблизу 200 та 350 °С (див. табл. 2). Зокрема показано, що термічний фединг монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ не перевищує 20 %/рік (для піка 200 °С) та 5 %/рік (для піка 350 °С) (див. рис. 18). Вимірювання залежності інтегральної інтенсивності сигналу ТЛ для обох типів детекторів від дози опромінення (див. рис. 18) вказують на лінійний відгук детекторів до 2 кГр (для детекторів 1-го типу) та близько 300 Гр (для детекторів 2-го типу). Максимальна чутливість до випромінювання ^{60}Co відносно TLD-100, яка була досягнута для кращих монокристалічних детекторів на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$, становить 40 та 10 відповідно для детекторів 1-го та 2-го типів.

Високий ефективний атомний номер матеріалу детекторів ($Z_{\text{eff}} = 31.4$) зумовлює суттєву залежність їхньої чутливості від енергії випромінювання. Як показують результати розрахунків та експериментальних вимірювань (див. рис. 20), максимум чутливості до фотонного випромінювання спостерігається в околі 55 кеВ, де відносна чутливість становить близько 40 по відношенню до випромінювання ^{60}Co .

Окремо слід відзначити високу температурну та хімічну стійкість матеріалу детекторів, особливо монокристалічних детекторів, що у свою чергу не вимагає жодних спеціальних умов зчитування, таких як нейтральна газова атмосфера, періодична сушка або термічна обробка матеріалу для підтримування його стабільної чутливості, а також високу радіаційну стійкість, що притаманна матеріалу детекторів.

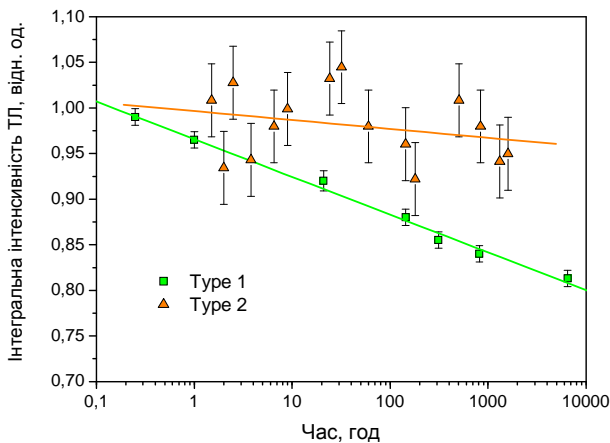


Рис. 18. Термічний фединг ТЛ-сигналу при 200 °С (1-ий тип детекторів) та в околі 350 °С (2-ий тип) в результаті зберігання детекторів в темноті при кімнатній температурі.

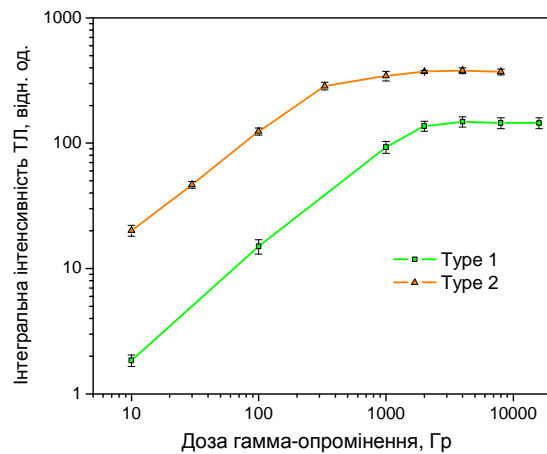


Рис. 19. Дозові залежності інтегральної інтенсивності ТЛ-сигналу детекторів 1-го та 2-го типів, γ -опромінення (^{60}Co).

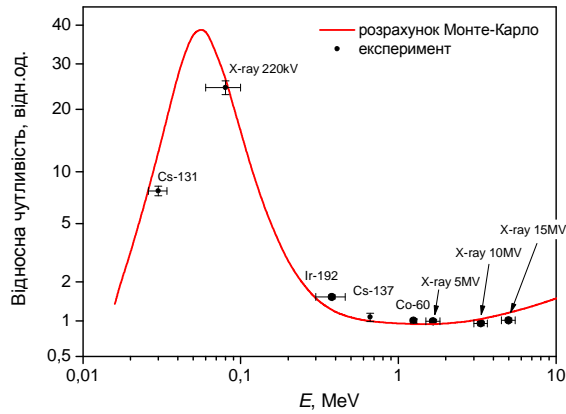


Рис. 20. Експериментальні значення чутливості детекторів 1-го типу до фотонного опромінення різної енергії відносно ^{60}Co ($E \sim 1.25$ MeV). Розрахована енергетична залежність для чистого YAlO_3 представлена неперервною лінією.

Таблиця 2.

Основні дозиметричні характеристики пропонованих ТЛ-детекторів на основі монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$.

Матеріал	Монокристали $\text{YAlO}_3:\text{Mn},\text{Si}$ або $\text{YAlO}_3:\text{Mn},\text{Hf}$	
Густина, г/см^3	5.36	
Ефективний атомний номер (Z_{eff})	31.4	
Положення максимуму оптичного випромінювання, нм	530	600-800
Максимальна чутливість до ^{60}Co (відносно TLD-100)	40	10
Положення основн. піка ТЛ, $^{\circ}\text{C}$	200	350
Енергетична залежність чутливості ($55 \text{ кеВ}/^{60}\text{Co}$)	~40	
Поріг реєстрації, мкГр	3	
Діапазон лінійності, Гр	$3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^3$	до $0.3 \cdot 10^3$
Залежність чутливості від потужності дози ($0.01-0.6 \text{ кГр/год}$)	Відсутня	
Залежність чутливості від швидкості нагрівання ($0.1-10 \text{ град/с}$)	Відсутня	
Повторюваність вимірювань, %	≤ 2	
Відхилення значень чутливості у партії детекторів, %	≤ 5	
Термічний фединг (в темноті за кімнатної температури), %/рік	≤ 20	≤ 5
Вплив денного світла на фединг	Сильний, можливе ОСЛ-зчитування	Відсутній
Кількість циклів використання	Необмежена	
Інше	Висока радіаційна, температурна та хімічна стійкість матеріалу	

П'ятий розділ містить результати дослідження, у першу чергу люмінесцентних властивостей, нанопорошків та кераміки $YAlO_3:Mn$, синтезованих різними методами, включаючи метод золь–гель (метод Печіні), високотемпературний твердофазний синтез та метод спалювання розчину, з метою пошуку і оптимізації простої та доступної технології отримання порошків та кераміки $YAlO_3:Mn^{2+}$ придатних для ТЛ-дозиметрії іонізуючого випромінювання. Представлено також окремі результати порівняльних досліджень кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ для детектування та дозиметрії різних видів (γ -, β - та α -) іонізуючих випромінювань.

В результаті проведених досліджень показано, що нанорозмірні порошки $YAlO_3:Mn$, синтезовані методом золь–гель, а також керамічні зразки, виготовлені шляхом спікання цих порошків, характеризуються низькою ефективністю термовисвічування в діапазоні температур вище кімнатної. Це пояснюється низькою концентрацією у цих матеріалах антиструктурних дефектів типу Y_{Al} , які виступають у ролі електронних пасток та є відповідальними за піки термовисвічування в околі 150 та 200 °С. Низька концентрація антиструктурних дефектів у цих матеріалах підтверджується також даними рентгенофазового аналізу досліджуваних зразків і може бути пояснена високою термодинамічною рівноважністю низькотемпературного процесу синтезу золь–гель.

У цей же час показано, що використання звичайної технології високотемпературного твердофазного синтезу у поєднанні із співлегкуванням іонами Si^{4+} або Hf^{4+} дає змогу отримати кераміку $YAlO_3:Mn^{2+}$ із достатньо високою загальною ефективністю термовисвічування а також з високою відносною інтенсивністю свічення іонів Mn^{2+} в зеленій ділянці спектра, як це показано на рис. 21.

При цьому було помічено, що при використанні шихти збагаченої Ітрієм (надлишок Y_2O_3 по відношенню до Al_2O_3 в кількості 2–4 мол.%), після кожного повторного процесу синтезу загальна інтенсивність термовисвічування зразків помітно зростає, що корелює із зменшенням вмісту паразитної фази YAM ($Y_4Al_2O_9$) у цих зразках (див табл. 3). Це спостереження підтверджує припущення про те, що принаймні два піки термовисвічування поблизу 150 та 200 °С пов'язані із антиструктурними дефектами Y_{Al} , котрі виступають у ролі пасток електронів у структурі $YAlO_3$.

Дослідження керамічних зразків, отриманих методом твердофазного синтезу в інертній атмосфері, підтверджують також корисний вплив високотемпературного відпалювання в окислювальній атмосфері на інтенсивність термовисвічування, який спостерігався для монокристалів $YAlO_3:Mn$, вирощених методом Чохральського. Як видно з таблиці 3, такий відпал приводить до помітного збільшення інтенсивності термовисвічування керамічних зразків в основному піку ТЛ в околі 200 °С.

Таблиця 3.

Перелік основних досліджуваних зразків $YAP:Mn,Si$, отриманих методом твердофазного синтезу.

Номер зразка	Номінальний склад та умови синтезу	Фазовий склад (дані рентгенофазового аналізу)	Відносна інтенс. ТЛ
SS1	$Y_{1.01}Al_{0.99}O_3:Mn(0.05%),Si(0.2%)$ Один процес синтезу в інертній атмосфері (~1500 °C, 10 год)	YAP + YAM (10.2 ваг.%)	1
SS2	Подвійний синтез в інертній атмосфері	YAP + YAM (5.4 ваг.%)	8
SS3	Потрійний синтез в інертній атмосфері	YAP + YAM (2 ваг.%)	16
SS3-1	Відпал на повітрі (1650 °C, 4 год) після потрійного синтезу		110

Таблиця 4.

Перелік основних досліджуваних зразків $YAP:Mn,Hf$, отриманих методом твердофазного синтезу.

Номер зразка	Номінальний склад та умови синтезу	Співвідн. Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними РЛ	Співвідн. Mn^{2+}/Mn^{4+} за даними ТЛ
SH1	$Y_{1.01}Al_{0.99}O_3:Mn(0.05%),Hf(0.2%)$, попередній синтез на повітрі (1300 °C, 10 год)	0.44	0.6
SH1-1	Відпал на повітрі (~1860 °C, 1 год) після попереднього синтезу	0.40	0.4
SH1-2	Відпал в N_2 (~1860 °C, 1 год) після попереднього синтезу	0.85	1.0
SH1-3	Відпал в $N_2 + 5\% H_2$ (~1860 °C, 1 год) після попереднього синтезу	0.94	1.1
SH2	$Y_{1.02}Al_{0.98}O_3:Mn(0.05%),Hf(0.2%)$ Потрійний синтез на повітрі (1600 °C, 6 год)	1.16	3.8
SH2-2	Відпал в N_2 (~1700 °C, 4 год) після потрійного синтезу	1.89	16.9

Як видно з рис. 21, кращі керамічні зразки $YAP:Mn,Hf$, отримані в результаті потрійного твердофазного синтезу на повітрі за температури 1600 °C, характеризуються термовисвічуванням іонів Mn^{2+} , що перевищує на порядок інтенсивність свічення іонів Mn^{4+} в червоній ділянці спектра. Таким чином, отримані результати дають можливість розглядати технологію високотемпературного твердофазного синтезу як один із можливих методів отримання кераміки $YAlO_3:Mn^{2+}$ потенційно придатної для термолюмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання.

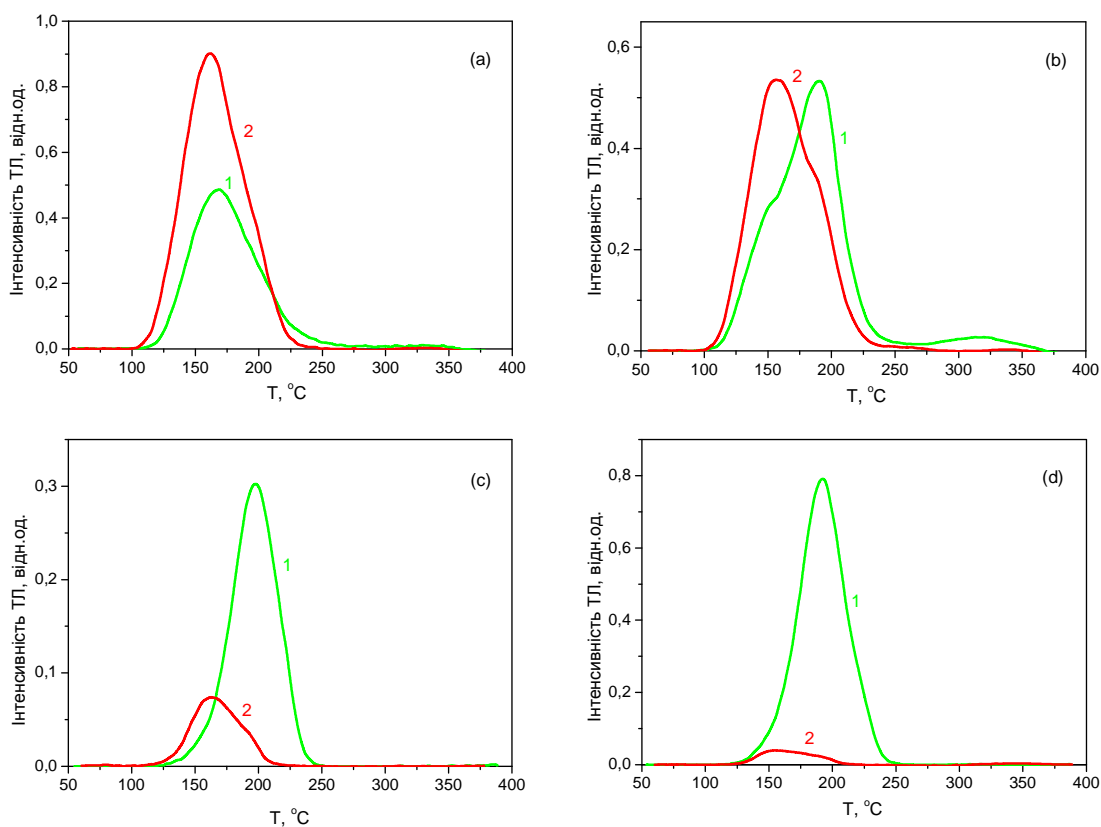


Рис. 21. Криві ТСЛ керамічних зразків SH1 (a), SH1-2 (b), SH2 (c) та SH2-2 (d) (див. табл. 3) після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 100$ Гр), зареєстровані у зеленій (1) або червоній (2) ділянках спектра. Швидкість нагрівання 1 град/с.

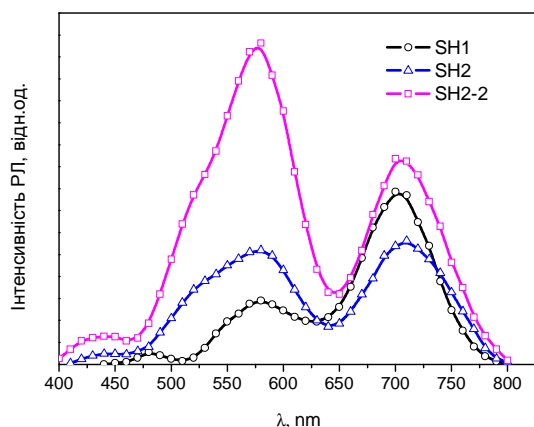


Рис. 22. Спектри РЛ, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків SH1, SH2 та SH2-2.

Ще кращі результати отримано для кераміки, виготовленої із нанопорошків, які у свою чергу були синтезовані методом спалювання розчину. Використання цієї технології у поєднанні з технологічними вимогами, сформульованими у четвертому розділі, дали змогу отримати керамічні зразки $\text{YAP}:\text{Mn},\text{Hf}$ із високою загальною ефективністю термовисвічування (у 10 разів вищою за кращі зразки, отримані методом твердофазного синтезу) а також відносною інтенсивністю свічення іонів Mn^{2+} , що в основному піку ТЛ поблизу 200°C на два порядки перевищує свічення іонів Mn^{4+} (див. рис. 23 та 24).

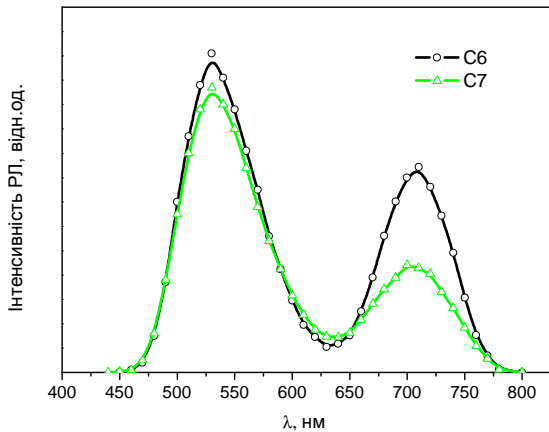


Рис. 23. Спектри РЛ, зареєстровані за кімнатної температури для керамічних зразків YAP:Mn,Hf (С6) та (С7).

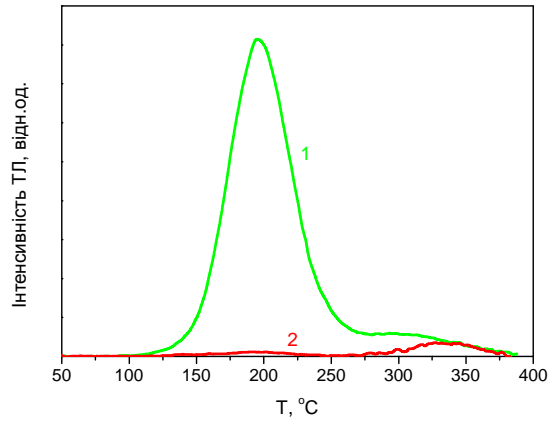


Рис. 24. Криві ТСЛ керамічних зразків YAP:Mn,Hf (С6) після γ -опромінення (^{60}Co , $D = 100$ Гр), зареєстровані у зеленій (1) або червоній (2) ділянках спектра. Швидкість нагрівання 1 град/с.

Показано, що кращі керамічні детектори товщиною 1 мм при використанні їх для детектування випромінювання високої проникаючої здатності, зокрема β -випромінювання з джерела $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, демонструють на порядок нижчу чутливість за кращі монокристалічні детектори тієї самої товщини (див. рис. 25), що пов'язано із оптичною непрозорістю керамічних детекторів. Натомість при використанні керамічних детекторів для детектування важких заряджених частинок, зокрема α -випромінювання з джерела ^{241}Am , що характеризується низькою проникаючою здатністю, чутливість кращих керамічних детекторів є співмірною із чутливістю монокристалічних детекторів (див. рис. 26)

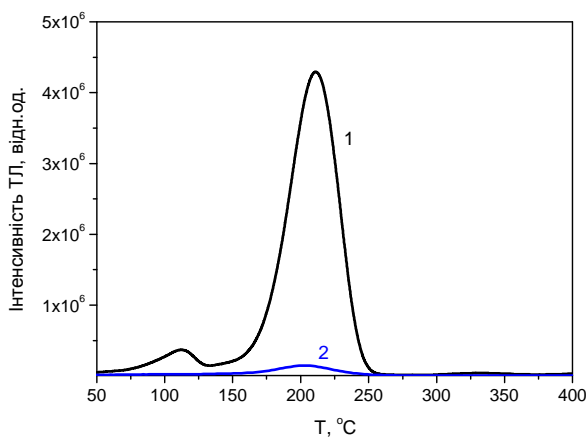


Рис. 25. Криві ТСЛ монокристалічних детекторів YAP:Mn,Hf (В28) (1) та керамічних детекторів С6 (2) після β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $D = 0.28$ Гр). Швидкість нагрівання 2 град/с.

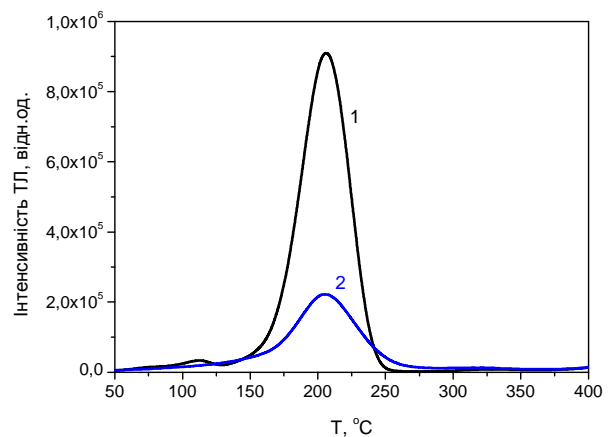


Рис. 26. Криві ТСЛ монокристалічних детекторів В28 (1) та керамічних детекторів С6 (2) після α -опромінення (^{241}Am). Швидкість нагрівання 2 град/с.

Виявлено, що керамічні детектори на основі $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ характеризуються несподівано великим термічним федингом. Як видно з рис. 27, керамічні детектори, що були отримані методом твердофазного синтезу, уже після 10 годин зберігання за кімнатної температури у захищених від денного світла умовах втрачають близько половини ТЛ-сигналу, а після одного місяця зберігання – близько 90 % сигналу. Подібний фединг, який спостерігався також за даними літератури для керамічних детекторів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg},\text{Y}$ (див. табл. 1), очевидно є характерним для полікристалічних оксидних матеріалів із великою поверхнею границь зерен і зумовлений, ймовірно, рекомбінаційними процесами, що відбуваються за участю дефектів на цих границях зерен.

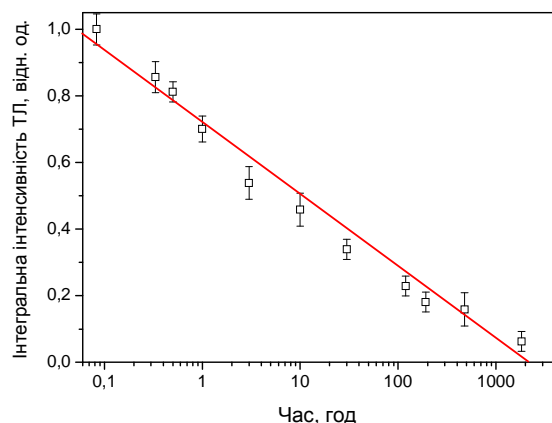


Рис. 27. Термічний фединг піка ТЛ при 200 °С керамічних детекторів SH2-2 після β -опромінення ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) в результаті зберігання детекторів в темноті при кімнатній температурі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації проведено комплексне фізико-технологічне дослідження ортоалюмінату ітрію, легованого Марганцем, в результаті якого запропоновано способи отримання ефективного кристалофосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ у вигляді монокристалів або кераміки, придатного для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції, показано можливість та переваги використання фосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання, а також визначено основні дозиметричні характеристики люмінесцентних детекторів на основі цього матеріалу, що дає основу для серійного виробництва та практичного використання пропонованих детекторів для дозиметрії іонізуючого випромінювання. Основні результати та висновки роботи полягають у наступному.

1. Показано, що для використання кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання необхідною є наявність іонів Mn^{2+} , які відповідальні за свічення матеріалу в зеленій ділянці спектра (поблизу 530 нм), що спостерігається в основному в єдиному піці ТЛ в околі 200 °С. Тоді як термовисвічування кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ у червоній ділянці спектра поблизу 710 нм, зумовлене іонами Mn^{4+} , яке спостерігається після засвічування світлом видимого діапазону, є небажаним для дозиметрії на основі цього матеріалу. Тому для одержання ефективного фосфору $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ придатного для практичної люмінесцентної дозиметрії необхідним є зменшення до мінімуму концентрації «паразитних» іонів Mn^{4+} .

2. Детальні дослідження фотолюмінесцентних властивостей іонів Mn^{4+} у кристалі $YAlO_3$ показали, що температурне гасіння ФЛ цих іонів, зумовлене безвипромінювальною рекомбінацією, спостерігається при температурах $T \geq 420$ К. Температурна залежність часу життя ФЛ іонів Mn^{4+} є квазілінійною в інтервалі температур від 90 до 420 К із температурним коефіцієнтом -0.01 мс/К, що вказує на можливість використання фосфору $YAlO_3:Mn^{4+}$ як активного елемента флуоресцентного вимірювача температури у цьому інтервалі температур.

3. Показано, що термовисвічування кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ у зеленій ділянці спектра (пік ТЛ в околі 200 °С) є чутливим до дії світла видимого діапазону, що зумовлює знебарвлення опромінених кристалів та втрату відповідного сигналу ТЛ. Це вказує на можливість використання оптичної стимуляції для зчитування опромінених зразків без їхнього нагрівання. Показано, що оптимальним для неперервної оптичної стимуляції опромінених зразків є світло із довжиною хвилі 450–500 нм.

4. Проведені дослідження дозволили сформулювати ряд технологічних вимог до умов вирощування методом Чохральського кристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$, придатних до застосування у люмінесцентній дозиметрії іонізуючого випромінювання. Показано, що використання як легуючого компонента оксиду MnO на противагу MnO_2 дозволяє суттєво збільшити співвідношення концентрацій іонів Mn^{2+}/Mn^{4+} в кристалі. При цьому, для отримання максимальної інтенсивності ТЛ іонів Mn^{2+} , оптимальною є їхня концентрація, що відповідає 0.05 ат.% (по відношенню до іонів Ітрію) у шихті вихідного кристала. Показано, що використання для вирощування кристалів шихти збагаченої Ітрієм (до 4 мол.% по відношенню до Алюмінію) може бути використане як ефективний спосіб для збільшення ефективності термовисвічування кристалів у піці ТЛ поблизу 200 °С. Показано, що додаткове легування досліджуваних кристалів іонами Si^{4+} чи Hf^{4+} дає можливість суттєво збільшити співвідношення концентрацій Mn^{2+}/Mn^{4+} , так, що люмінесцентний сигнал іонів Mn^{4+} стає непомітним на фоні люмінесценції іонів Cr^{3+} , які присутні у досліджуваних кристалах як неконтрольована домішка. Показано, що попередній високотемпературний ($T \geq 1000$ °С) відпал кристалів в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі, дає змогу суттєво збільшити загальну інтенсивність термовисвічування (як іонів Mn^{2+} так і йонів Mn^{4+}) у піці ТЛ поблизу 200 °С. Тоді як відпал у відновній атмосфері, зокрема у водні, навпаки, призводить до зменшення загальної інтенсивності термовисвічування у цьому піці ТЛ, а також до збільшення інтенсивності ТЛ іонів Mn^{2+} у низькотемпературному піці поблизу 100 °С.

5. Показано, що при зменшенні концентрації іонів Mn^{2+} (≤ 0.035 ат.%) в кристалах $YAlO_3$, вирощуваних методом Чохральського, окрім піка ТЛ в околі 200 °С спостерігається також високотемпературний пік в околі 350 °С, пов'язаний із неконтрольованою домішкою Хрому у досліджуваних кристалах. Цей високотемпературний пік також може бути використано для ТЛ-дозиметрії іонізуючого випромінювання за оптичної реєстрації поблизу 640 нм.

6. У результаті проведених досліджень визначено основні дозиметричні характеристики ТЛ-детекторів на основі кристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ для обох піків ТЛ – поблизу 200 та 350 °С. Зокрема, визначено такі параметри як чутливість, повторюваність вимірюваного сигналу, термічний фединг, вплив денного світла на вимірюваний сигнал, дозову та енергетичну залежності для фотонного випромінювання, вплив потужності дози на вимірюваний сигнал тощо.

7. Показано, що основними особливостями досліджуваних детекторів на основі монокристалів $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ є: високий ефективний атомний номер матеріалу детектора ($Z_{\text{eff}} = 31.4$), що зумовлює суттєву залежність чутливості від енергії випромінювання (збільшення до 40 разів для фотонного випромінювання з енергією 55 кеВ порівняно з ^{60}Co); висока чутливість до дії іонізуючого випромінювання (до 40 разів по відношенню до TLD-100 для ^{60}Co) і, як наслідок, низький поріг реєстрації (3 мкГр для піка ТЛ поблизу 200 °С); широкий інтервал лінійності дозової залежності для γ -випромінювання (до 2 кГр); оптичне випромінювання у видимій ділянці спектра (в околі 530 або 640 нм), можливість ОСЛ-зчитування (для піка ТЛ поблизу 200 °С); термічний фединг, що не перевищує 20 %/рік (для піка 200 °С) або 5 %/рік (для піка 350 °С); відсутність залежності чутливості від потужності дози опромінення у діапазоні щонайменше 0.01–0.6 кГр/год; висока температурна та хімічна стійкість матеріалу, що у свою чергу не вимагає жодних спеціальних умов зчитування, таких як нейтральна газова атмосфера, періодична сушка або термічна обробка матеріалу для підтримування його стабільної чутливості; висока радіаційна стійкість матеріалу тощо. З огляду на люмінесцентні та температурні параметри досліджуваних детекторів, вони можуть використовуватись у більшості поширених ТЛД систем для дозиметрії малих, середніх та частково високих доз опромінення а також задач пов'язаних із визначенням якості іонізуючого випромінювання. Детектори із високотемпературним піком ТЛ поблизу 350 °С можуть представляти інтерес для задач дозиметрії в умовах підвищених температур навколишнього середовища.

8. Показано, що нанорозмірні порошки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$, отримані в результаті низькотемпературного процесу синтезу золь–гель, а також кераміка, виготовлена шляхом спікання цих порошоків, характеризуються низькою ефективністю ТЛ. Це пояснюється низькою концентрацією у цих матеріалах антиструктурних дефектів Y_{Al} , які виступають у ролі електронних пасток та є відповідальними за піки ТЛ в околі 150 та 200 °С. У цей же час використання високотемпературних методів синтезу, таких як спалювання розчину або звичайний твердофазний синтез, у поєднанні з технологічними прийомами, апробованими на монокристалах, вирощуваних методом Чохральського, дало змогу отримати керамічні зразки $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ із високою ефективністю ТЛ у зеленій ділянці спектра.

9. Показано, що кращі керамічні детектори товщиною 1 мм при використанні їх для детектування випромінювання високої проникної здатності, такого як β - чи γ -випромінювання, демонструють на порядок нижчу чутливість за кращі монокристалічні детектори тієї самої товщини, що

пов'язано із оптичною непрозорістю керамічних детекторів. Натомість при використанні керамічних детекторів для детектування важких заряджених частинок, таких як α -частинки, що мають малу довжину пробігу в речовині, чутливість кращих керамічних детекторів є співмірною із чутливістю кращих монокристалічних детекторів. У цей же час керамічні детектори характеризуються аномально великим термічним федингом (до 90 %/міс.), що зумовлений, ймовірно, рекомбінаційними процесами, які відбуваються за участю дефектів на границях зерен.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, P. Bilski, S. Warchol. Mn-doped YAlO_3 crystal: a new potential TLD phosphor. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (B)* 227 (2005) 545-550.
2. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, D. Sugak, A. Luchechko, M. Berkowski, S. Warchol, R. Jakiela. Optical observation of the recharging processes of manganese ions in $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals under radiation and thermal treatments, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (23) (2006) 5389-5403.
3. Ya. Zhydachevskii, D. Galanciak, S. Kobayakov, M. Berkowski, A. Kaminska, A. Suchocki, Ya. Zakharko A. Durygin. Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in YAlO_3 crystals at ambient and high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (49) (2006) 11385-11396.
4. P. Potera, S. Ubizskii, Ya. Zhydachevskii, D. Sugak, I. Solskii, T. Lukasiewicz. Induced absorption in yttrium aluminium perovskite crystals irradiated by ^{12}C and ^{235}U ions, *Rad. Eff. Def. Sol.* 162 (2007) 821-824.
5. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Ya. Zakharko. Optically stimulated luminescence of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}^{2+}$ for radiation dosimetry, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 625-627.
6. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, A. Luchechko, S. Warchol. Technological approaches for improving thermoluminescent properties of the Czochralski-grown $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3219-3223.
7. Ya. Zhydachevskii, A. Durygin, V. Drozd, A. Suchocki, D. Sugak, J. Wrobel. Structural and spectroscopic properties of Mn-doped YAP ceramics, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 095204 (8pp).
8. D. Sugak, Ya. Zhydachevskii, O. Buryy, S. Ubizskii, A. Börger, M. Schrader, K.-D. Becker, Optical *in-situ* study of reduction/oxidation processes in YAlO_3 , *Acta Materialia* 56 (2008) 6310-6318.
9. Я.А. Жидачевський. Вплив високотемпературних відпалів в окисній та відновній атмосферах на термолюмінесцентні властивості кристалів $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Електроніка* 619 (2008) 82-86.
10. Ya. Zhydachevskii, O. Buryy, D. Sugak, S. Ubizskii, A. Börger, K.-D. Becker, A. Suchocki, M. Berkowski. Optical *in situ* study of the reduction/oxidation

- processes in $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 175411 (6pp).
11. Я.А. Жидачевський. Вплив концентрації іонів марганцю на люмінесцентні властивості кристалів $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Електроніка* 646 (2009) 153-157.
 12. O. Buryu, Ya. Zhydachevskii, L. Vasylechko, D. Sugak, N. Martynyuk, S. Ubizskii, K.-D. Becker, Thermal changes of the crystal structure and the influence of thermo-chemical annealing on the optical properties of YbAlO_3 crystal, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 055902 (7pp).
 13. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, S. Warchol, Effect of manganese concentration on thermoluminescent properties of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals, *Acta Phys. Pol. A* 117 (2010) 177-180.
 14. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, P. Bilski, S. Warchol, Characterization of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}^{2+}$ thermoluminescent detectors. *Radiat. Meas.* 45 (2010) 516–518.
 15. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Thermoluminescent detectors based on YAP:Mn crystals, in *Advanced Solid-State Photonics, Advances in Optical Materials, Fiber Laser Applications, High-Intensity Lasers and High-Field Phenomena (ASSP/AIOM/FILAS/HILAS)*, (Optical Society of America, Washington, DC, 2011), AIThB7.
 16. Ya. Zhydachevskii, M. Berkowski, S. Warchol, A. Suchocki, Dosimetric properties of the 570 K thermoluminescence peak of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ crystals, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 494–497.
 17. Я.А. Жидачевський, Д.Ю. Сугак, І.І. Сиворотка, І.Д. Борщичин, А.П. Лучечко, М.М. Ваків, Термолюмінесцентні властивості нанокристалічних порошків YAG та YAG:Nd в діапазоні температур 300–700 К. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Електроніка* 708 (2011) 12-17.
 18. M. Baran, Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Reszka, S. Warchol, R. Diduszko, A. Pajęzkowska, Sol-gel synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAP:Mn , *Opt. Mater.* 34 (2012) 604-608.
 19. Ya. Zhydachevskii, I.I. Syvorotka, L. Vasylechko, D. Sugak, I.D. Borshchyshyn, A.P. Luchechko, Ya.I. Vakhula, S.B. Ubizskii, M.M. Vakiv, A. Suchocki, Crystal structure and luminescent properties of nanocrystalline YAG and YAG:Nd synthesized by sol-gel method, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1984-1989.
 20. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Thermoluminescent Properties of Mn-Doped YAP Ceramics, *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012)* (Lviv, Ukraine, September 3-7, 2012) P. 241-242.
 21. M. Baran, Ya. Zhydachevskii, R. Diduszko, A. Suchocki, A. Pajęzkowska, Thermoluminescence of novel materials of perovskite structure prepared by sol-gel method, *Przem. Chem.* 92 (2013) 664-669.
 22. Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Pajęzkowska, A. Kłos, A. Szysiak, A. Reszka, Spectroscopic properties of Mn^{4+} ions in SrLaAlO_4 , *Opt. Mater.* 35 (2013) 1664-1668.

23. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, K. Fronc, A. Reszka, W. Paszkowicz, S. Warchol, M. Berkowski, D. Elbaum, A. Suchocki, Thermoluminescent properties of Mn-doped $YAlO_3$ synthesized by the solution combustion method, *Opt. Mater.* 37 (2014) 125-131.
24. Ya. Zhydachevskii, I. Kamińska, M. Berkowski, A. Twardak, P. Bilski, S. Ubizskii, A. Suchocki, Some Features of $YAlO_3:Mn$ -based Crystalline and Ceramic TL Detectors, *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2014)* (Lviv, Ukraine, May 26-30, 2014) P. 261-262.
25. Ya. Zhydachevskii, J.D. Fidelus, A. Luchechko, A. Cabaj, A. Pieniążek, M. Berkowski, A. Suchocki, I. Cañadas Martinez, J. Rodriguez Garcia, Solid-state and solar sintering of $YAP:Mn,Hf$ ceramics applicable for thermoluminescent dosimetry, *Opt. Mater.* 45 (2015) 246-251.
26. Я.А. Жидачевський, А. Сухоцький, М. Берковський, Термолюмінесцентний детектор. Патент України на винахід № 96025. – Опубліковано 26.09.2011.
27. Ya.A. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, Detektor termoluminescencyjny. *Patent Polski: numer rejestr. P.388778*, data – 2013.

АНОТАЦІЯ

Жидачевський Я.А. Фізичні властивості ортоалюмінату ітрію, легованого Марганцем, для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 2015.

Дисертація присвячена керованій модифікації властивостей та оптимізації способів отримання складних оксидів, придатних для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання на базі явищ термічно- та оптично стимульованої люмінесценції.

Шляхом вивчення оптичних і люмінесцентних властивостей кристалів ортоалюмінату ітрію ($YAlO_3$), легованих Марганцем, та впливу на них радіаційних і термічних полів показано можливість та перспективність застосування цього матеріалу для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. Встановлено закономірності впливу хімічного складу та технологічних факторів (таких як: співвідношення основних компонент кристала (Y_2O_3/Al_2O_3), склад легуючої компоненти (MnO чи MnO_2), наявність неізовалентних домішок (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) та післяростовий високотемпературний відпал кристалів в окислювальному або відновлювальному середовищі) на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $YAlO_3:Mn$, вирощуваних методом Чохральського, з метою отримання ефективного кристалофосфору $YAlO_3:Mn^{2+}$ придатного для люмінесцентної дозиметрії іонізуючого випромінювання. Визначено основні дозиметричні характеристики термо-

люмінесцентних детекторів на основі монокристалів $YAlO_3:Mn^{2+}$ та проведено їхнє порівняння із комерційними детекторами. Синтезовано різними методами та досліджено люмінесцентні властивості нанокристалічних матеріалів та кераміки $YAlO_3:Mn$ з метою пошуку недорогої та повторюваної технології виготовлення люмінесцентних детекторів іонізуючого випромінювання на основі цього матеріалу. Проведено порівняння кращих монокристалічних та керамічних детекторів на основі $YAlO_3:Mn^{2+}$ для детектування та дозиметрії різних видів фотонного та корпускулярного іонізуючого випромінювання.

Ключові слова: ортоалюмінату ітрію легований марганцем, $YAlO_3:Mn$, люмінесценція, термолюмінесценція, оптично стимульована люмінесценція, термолюмінесцентна дозиметрія.

АННОТАЦІЯ

Жидачевский Я.А. Физические свойства ортоалюмината итрия легированного марганцем для люминесцентной дозиметрии ионизирующего излучения. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Национальный университет «Львовська политехніка». Львов, 2015.

Диссертация посвящена управляемой модификации свойств и оптимизации способов получения сложных оксидов пригодных для люминесцентной дозиметрии ионизирующего излучения базирующейся на явлениях термо- и оптически стимулированной люминесценции.

Путем изучения оптических и люминесцентных свойств кристаллов ортоалюмината итрия ($YAlO_3$) легированных марганцем и влияния на них радиационных и термических полей установлена возможность и перспективность применения этого материала для люминесцентной дозиметрии ионизирующего излучения. Установлены закономерности влияния химического состава и технологических факторов (таких как: соотношение основных компонент кристалла (Y_2O_3/Al_2O_3), состав легирующей компоненты (MnO или MnO_2), наличие неизовалентных примесей (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) и послеростовой высокотемпературный отжиг кристаллов в окислительной или восстановительной среде) на оптические и люминесцентные свойства кристаллов $YAlO_3:Mn$ выращиваемых методом Чохральского с целью получения эффективного кристаллофосфора $YAlO_3:Mn^{2+}$ пригодного для люминесцентной дозиметрии ионизирующего излучения. Определены основные дозиметрические характеристики термолюминесцентных детекторов на основе монокристаллов $YAlO_3:Mn^{2+}$ и проведено их сравнение с коммерческими детекторами. Синтезированы различными методами и исследованы люминесцентные свойства нанокристаллических материалов и керамики $YAlO_3:Mn$ с целью поиска недорогой и воспроизводимой технологии изготовления люминесцентных детекторов ионизирующего излучения на основе этого соединения. Проведено сравнение лучших монокристаллических и керамических детекторов на основе $YAlO_3:Mn^{2+}$ для детектирования и

дозиметрии различных видов фотонного и корпускулярного ионизирующего излучения.

Ключевые слова: ортоалюминат иттрия легированный марганцем, $YAlO_3:Mn$, люминесценция, термолюминесценция, оптически стимулированная люминесценция, термолюминесцентная дозиметрия.

ABSTRACT

Zhydachevskii Ya.A. Physical properties of the manganese-doped yttrium orthoaluminate for luminescent dosimetry of ionizing radiation. – Manuscript.

Thesis for degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – Lviv Polytechnic National University. Lviv, 2015.

The thesis is devoted to the problem of controlled modification of properties and ways to optimize complex oxides suitable for luminescent dosimetry of ionizing radiation on the basis of the thermally and optically stimulated luminescence phenomena.

By studying the optical and luminescent properties of the manganese-doped yttrium orthoaluminate crystals ($YAlO_3:Mn$) and the influence of radiation and thermal fields, the possibility and prospects of use of this material for luminescent dosimetry of ionizing radiation was shown. The regularities of influence of chemical composition and technological factors on the optical and luminescent properties of the Czochralski-grown $YAlO_3:Mn$ crystals were established to obtain effective crystalline phosphor $YAlO_3:Mn^{2+}$ suitable for luminescent dosimetry of ionizing radiation. Among the studied technological factors were: the ratio of the basic components (Y_2O_3/Al_2O_3), the composition of doping component (MnO or MnO_2), the presence of non-isovalent dopants (Ca^{2+} , Si^{4+} , Hf^{4+}) and the after-growth high-temperature annealing in oxidizing or reducing environment. The main dosimetric characteristics of the thermoluminescent detectors based on $YAlO_3:Mn^{2+}$ single crystals were established and compared with commercial detectors. Nanocrystalline and ceramic $YAlO_3:Mn$ materials were synthesized by different methods and their luminescent properties were studied to find an inexpensive and reproducible technology for manufacturing of the luminescent detectors based on this material. Comparison of the best single crystalline and ceramic $YAlO_3:Mn^{2+}$ detectors for detection and dosimetry of different types of photon and particle ionizing radiation was performed.

Key words: yttrium orthoaluminate doped with manganese, $YAlO_3:Mn$, luminescence, thermoluminescence, optically stimulated luminescence, thermoluminescent dosimetry.