

## Spektralnie rozdzielcza termoluminescencja diamentów CVD jako detektorów promieniowania jonizującego

**Streszczenie.** Diamenty otrzymane metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) wykazują długożyciową luminescencję, która może być obserwowana podczas pomiarów termoluminescencji (TL). Materiały te mają podobną czułość TL do standardowych detektorów promieniowania jonizującego LiF:Mg,Ti. Charakteryzują się brakiem zaniku sygnału TL co najmniej do dwóch tygodni od napromieniowania oraz liniową odpowiedź dawkową. Dlatego też diamenty znalazły zastosowanie w dozymetrii promieniowania jonizującego i detekcji UV. W artykule przedstawiono wyniki badań radiacyjnie indukowanej termoluminescencji w kryształach diamentu uzyskanych metodą CVD. Badania wykonano metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SR-TL - spectrally resolved thermoluminescence) wyznaczając krzywą jarzenia, poziomy pułapkowe oraz pasma emisji badanego materiału.

**Abstract.** Diamonds obtained by chemical vapour deposition (CVD) method exhibit long-lived luminescence that could be observed during thermoluminescence (TL) measurements. These materials have similar TL sensitivity as standard LiF:Mg,Ti detectors. There is no TL fading in CVD diamonds for at least two weeks after irradiation. The material exhibits linear dose response. For these reasons diamonds have found use in dosimetry of ionizing radiation and UV detection. The paper presents results of radiation-induced thermoluminescence in diamond crystals obtained by CVD method. The research was performed by spectral resolved thermoluminescence (SR-TL) to determine the glow curve, trap levels and emission bands of investigated samples. (**Spectrally resolved thermoluminescence of CVD diamonds as a detector of ionizing radiation**).

**Słowa kluczowe:** termoluminescencja (TL), spektralnie rozdzielcza termoluminescencja (SR-TL), dozymetria luminescencyjna, diament syntetyczny, chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

**Keywords:** thermoluminescence (TL), spectrally resolved thermoluminescence (SR-TL), luminescence dosimetry, synthetic diamond, chemical vapour deposition (CVD)

### Wprowadzenie

Dozymetria promieniowania jonizującego jest oparta na zjawisku radiacyjnie indukowanej długożyciowej luminescencji, która jest głównie obserwowana w dielektrykach z dużą przerwą wzbronioną. Jednym z materiałów, który wykazuje bardzo dobre właściwości termoluminescencyjne po wcześniejszej ekspozycji na promieniowanie jonizujące jest diament. Jego przerwa energetyczna to 5,47 eV. Pierwszą naukową obserwację zjawiska termoluminescencji przeprowadził Robert Boyle w roku 1663 wykorzystując do tego celu właśnie diament, który po uprzednim działaniu na niego światła słonecznego na skutek ogrzania emitował w ciemności słabe migotliwe światło. Jako źródło ciepła Boyle wykorzystał między innymi swoje ciało, rozgrzane żelazo, płomień świecy i tarcie [1].

Diament jest zbudowany wyłącznie z węgla czterowartościowego i jest jego alotropową odmianą obok grafitu, fulerenów, nanopianki, nanorurek i grafenu. Ma największą gęstość atomową, co skutkuje tym, że w skali Mohsa (oceniającej twardość minerałów), ma aż 10 pkt. w skali 10-punktowej, czyli jest najtwardszym minerałem. Charakteryzuje się doskonałą łupliwością. Diament pięciokrotnie lepiej przewodzi ciepło niż miedź (przewodnictwo cieplne ok.  $2 \times 10^3$  W/mK). Jest minerałem bezbarwnym i przezroczystym od głębokiego ultrafioletu do dalekiej podczerwieni. Ma bardzo duży współczynnik załamania (2,4). Znalazł zastosowanie nie tylko w jubilerstwie, ale również między innymi w elektronice, wiertnictwie, obróbce skrawaniem i dozymetrii.

Badania diamentów w celu ich zastosowania w dozymetrii promieniowania jonizującego, wykorzystujące zjawisko TL, są prowadzone od 1980 roku. Sygnał TL naturalnych diamentów jest bardzo słaby w porównaniu do innych detektorów. Trudno też uzyskać powtarzalność wyników z powodu silnych indywidualnych różnic [2, 3]. Dodatkowo koszt naturalnych diamentów jest bardzo wysoki, dlatego podjęto próbę ich produkcji między innymi metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD - *Chemical Vapour Deposition*). W ten sposób można wytwarzać dość duże diamenty w stosunkowo niskiej cenie.

Z punktu widzenia dozymetrii ważnymi aspektami diamentów CVD są odporność na korozję chemiczną, na niszczące działanie promieniowania jonizującego oraz ich liniowa odpowiedź dawkowa. Diament ponadto jest materiałem biokompatybilnym, nietoksycznym i tkankopodobnym (jego efektywna liczba kwantowa wynosi  $Z = 6$  a dla tkanki miękkiej  $Z = 7,5$ ) [4].

Diamenty można wykorzystywać w dozymetrii jako detektory pasywne (nie wymagające zasilania) lub aktywne (np. pomiar w czasie rzeczywistym zmian przewodnictwa pod wpływem działania promieniowania jonizującego, wymagający zasilania). Mogą mieć postać krystaliczną lub polikrystaliczną. Diament polikrystaliczny pozwala na otrzymywanie detektorów o średnicy do 12,7 cm [5]. Ważną cechą dozymetrów jest tzw. fading, czyli zanik w czasie sygnału TL w detektorze po jego ekspozycji na promieniowanie jonizujące. W przypadku diamentów produkowanych metodą CVD nie zaobserwowano zaniku sygnału TL w czasie co najmniej dwóch tygodni od napromieniowania [6]. Diamenty CVD mają czułość TL porównywalną ze standardowymi detektorami LiF:Mg,Ti stosowanymi w dozymetrii luminescencyjnej [6, 7]. Posiadają potencjał do zastosowań w pasywnej dozymetrii personalnej i medycznej [8]. Wyżej wymienione właściwości diamentów wskazują również na możliwość ich zastosowania w pasywnym monitorowaniu dawek wokół akceleratorów wykorzystywanych w radioterapii, w reaktorach syntezy jądrowej i w akceleratorach wysokoenergetycznych [9] a także do detekcji promieniowania UV [10].

Termoluminescencja jest techniką pomiarową, w której detektor, wcześniej poddany działaniu promieniowania jonizującego, emituje światło (luminescencję) podczas podgrzewania. Najczęściej wzrost temperatury jest liniowy w czasie i prowadzony ze stałą szybkością. W trakcie grzania świecenie próbki jest rejestrowane zwykle za pomocą fotopowielacza, co daje tzw. krzywą jarzenia (*glow curve*) badanego materiału. Krzywa jarzenia jest wykorzystywana do określenia wielkości zaabsorbowanej dawki promieniowania przez badany materiał.

W artykule przedstawiono wyniki badań radiacyjnie indukowanej termoluminescencji w kryształach diamentu uzyskanych metodą CVD. Badania wykonano metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SR-TL - *spectrally resolved thermoluminescence*) wyznaczając krzywą jarzenia, poziomy pułapkowe, widmo TL oraz pasma emisji luminescencji badanego materiału.

### Eksperyment

Diamentowe detektory miały grubość 500  $\mu\text{m}$ . Wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) w Instytucie Zaawansowanych Technologii Wytwarzania w Krakowie pokazano, że rozmiar ziaren diamentu we wszystkich próbkach wynosił około 200  $\mu\text{m}$ . Próbki były wygrzewane w temperaturze 350°C przez 1 h, co poprawia stabilność odpowiedzi TL [6].

Napromieniowano je w ciemności dawką 6 Gy wykorzystując źródło  $^{137}\text{Cs}$  (promieniowanie gamma) w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Od tego momentu materiały pozostawały w ciemności aż do wykonania pomiaru spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SR-TL). Powierzchnia próbek od strony podkładki silikonowej była gładka natomiast przeciwna powierzchnia była chropowata. SR-TL wykonano w obu ułożeniach diamentu na powierzchni stolika. Nie zaobserwowano zasadniczych różnic w zbieranym widmie TL-3D.

Pomiary SR-TL przeprowadzono stosując kriostat z oknami kwarcowymi i opcją wysokotemperaturowego grzania (*Janis* - rys.1). Zakres temperatur pracy kriostatu można zmieniać od temperatury ciekłego azotu do 650 K. Podczas badań diamentów temperatura w czasie zmieniała się liniowo z szybkością 0,7 K/s. Jest to mała szybkość grzania, która gwarantuje niewielki gradient temperatury w badanej próbce. Diamenty w czasie pomiaru SR-TL były umieszczone w próżni rzędu  $10^{-5}$  Tr.



Rys.1. Kriostat optyczny z opcją wysokotemperaturową zastosowany do pomiarów SR-TL (Janis, USA)



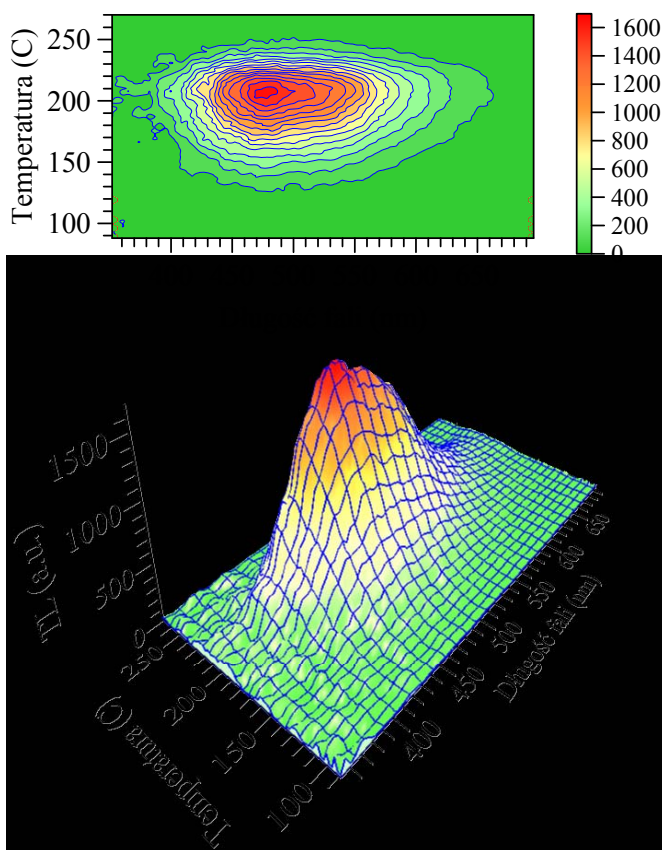
Rys.2. Kamera CCD chłodzona termoelektrycznie (Princeton Instruments, USA)

Luminescencję zbierano światłowodem i rejestrowano za pomocą spektrografu SP150 (*Acton Research*) połączonego z kamerą PIXIS 256 E chłodzoną termoelektrycznie (*Princeton Instruments*) (rys.2). Chip kamery ma format 1024  $\times$  256 pixeli (rozmiar pixeli 26  $\times$  26  $\mu\text{m}$ , rozmiar matrycy 26,6  $\times$  6,6 mm) i pracuje w zakresie spektralnym 190–1080 nm [11]. Uzyskane widma były numerycznie kalibrowane z uwzględnieniem charakterystyki spektralnej układu pomiarowego.

### Wyniki

Przykładowe widmo SR-TL diamentu w postaci trójwymiarowej i konturowej, przedstawia rysunek 3. Termoluminescencja, dla szybkości grzania 0,7 K/s, wystąpiła w zakresie temperatur 120 - 260°C (393 - 533 K). Największą intensywność luminescencji zaobserwowano dla temperatury około 210°C (483 K). Temperatura w maksimum intensywności wskazuje, że TL pochodzi z dość głębokich pułapek, co sugeruje, że powinny być też stabilne w dłuższym czasie. Zakres spektralny emisji jest bardzo szeroki i rozciąga się od 350 do 700 nm z niebieskim maksimum około 470 nm. Wykonując przekroje spektralne i temperaturowe widma TL-3D można przeprowadzić bardziej szczegółową analizę otrzymanych rezultatów.

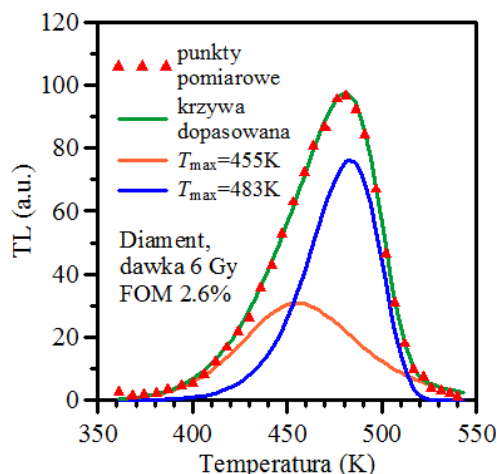
### SR-TL diamentu, dawka 6 Gy



Rys.3. Wykres 3D oraz konturowy 2D spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SR-TL) diamentu otrzymanego metodą CVD. Pomiar odbywał się w próżni po ekscytacji promieniowaniem gamma (dawka 6 Gy). Emsja światła była rejestrowana od gładkiej strony diamentu czyli od strony, podkładki Si używanej w trakcie syntezy. Szybkość grzania 0,7 K/s

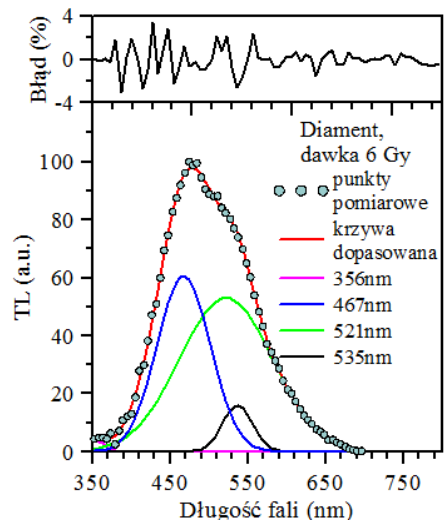
Całkowanie danych po długości fali w zakresie 350-700 nm daje zwykłą krzywą jarzenia, analogiczną do tej mierzonej fotopowielaczem (rys.4). Analizę tej krzywej

przeprowadzono przy wykorzystaniu prostego modelu pułapkowego (STM) z rozwiązaniami zaproponowanymi przez Randalla i Wilkinsa [12] (tzw. kinetyka pierwszego rzędu) oraz przez Garlicka i Gibsona [13] (kinetyka drugiego rzędu). Krzywą jarzenia rozłożono na dwa piki z maksimum intensywności dla temperatur 182°C (455 K), 210°C (483 K). Pierwszy pik jest opisany kinetyką drugiego rzędu a drugi kinetyką pierwszego rzędu (rys.4). Odpowiadające im czynniki częstościowe i energie aktywacji wynoszą odpowiednio:  $6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , 1,06 eV oraz  $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , 0,80 eV. Dobroć dopasowania (FOM – *figure-of-merit*) ma wartość 2,6% i wskazuje, że przeprowadzone dopasowanie jest dobre [14]. Wyznaczone energie aktywacji poziomów pułapkowych w badanych diamentach CVD bardzo dobrze korespondują z wynikami prezentowanymi w literaturze, które mówią że energie aktywacji leżą w zakresie 0,75-1,2 eV [15]. W diamencie CVD zaobserwowano dwa piki TL odpowiadające prawdopodobnie dwóm aktywnym poziomom pułapkowym. Przynajmniej niektóre przejścia nośników z pułapek do centrów rekombinacji są zdelokalizowane, czyli zachodzą przez pasma transportowe, co potwierdza obserwacja termicznie stymulowanych prądów (TSC – *thermally stimulated current*) [15]. Kinetyka drugiego rzędu obserwowana dla pierwszego poziomu pułapkowego ( $T_m = 455 \text{ K}$ ) sugeruje, że uwalniane nośniki podlegają silnemu powtórnemu pułapkowaniu. W przypadku drugiego poziomu ( $T_m = 483 \text{ K}$ ) powtórne pułapkowanie jest niewielkie lub jest to przejście zlokalizowane. Za potwierdzeniem tej drugiej tezy przemawia bardzo mały współczynnik częstościowy [1].



Rys.4. Krzywa jarzenia TL kryształu diamentu po ekscytacji promieniowaniem gamma (dawka 6 Gy) otrzymana z widma SR-TL poprzez scałkowanie go w zakresie długości fali 350-700 nm wraz z rozkładem na dwa elementarne piki opisane kinetyką drugiego rzędu dla 455K i pierwszego rzędu dla 483K

W celu zdobycia informacji na temat centrów rekombinacji przeprowadzono całkowanie danych TL-3D w zakresie temperatur 120-230°C (393-503 K). Rezultat tego działania przedstawia rysunek 5. Uzyskane widmo TL rozłożono na cztery emisyjne pasma gaussowskie [14]. Przeprowadzone dopasowanie jest dobre, o czym świadczą błąd (rys.5) oraz FOM (1,9%). Konkludując, w diamencie mamy cztery typy aktywnych centrów rekombinacji a energia emitowanego światła w maksimum intensywności wynosi: 3,48 eV, 2,65 eV, 2,38 eV i 2,32 eV. Najwięcej światła (56%) emituje centrum rekombinacji skorelowane z emisją 521 nm (2,38 eV) a najmniej (0,6%) z pasmem 356 nm (3,48 eV).



Rys.5. Widmo kryształu diamentu po ekscytacji promieniowaniem gamma (dawka 6 Gy) otrzymane w wyniku całkowania SR-TL w zakresie temperatur 393-503 K (120-230 C). FOM wynosi 1,9%. Szybkość grzania 0,7 K/s. Rozdzielczość wynosi 10 nm

## Wnioski

Diamenty CVD wykazują bardzo dobre właściwości dozymetryczne. Są materiałami tkankopodobnymi i biokompatybilnymi, co czyni je bardzo atrakcyjnymi z zastosowaniami medycznych w dozymetrii promieniowania jonizującego. Badania wykonane metodą spektralnie rozdzielczej termoluminescencji wskazują na występowanie dwóch poziomów pułapkowych o energiach aktywacji 1,06 eV i 0,80 eV oraz czterech typów centrów rekombinacji. Luminescencja pochodzi ze stabilnych termicznie stanów pułapkowych. Diamenty CVD emitują światło w szerokim zakresie 350-700 nm z niebieskim maksimum około 470 nm.

*Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST8/03890.*

**Autorzy:** dr Ewa Mandowska, dr hab. Arkadiusz Mandowski, Akademia im. Jana Długosza, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, E-mail: e.mandowska@ajd.czest.pl, a.mandowski@ajd.czest.pl.

## LITERATURA

- [1] Chen R., McKeever S.W.S., Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, *World Scientific*, Singapore, 1997
- [2] Plansky B., Evaluation of diamond radiation dosimeters, *Phys. Med. Biol.* 25 (1980), 519-532
- [3] Burgemeister E.A., Dosimetry with a diamond operating as a resistor, *Phys. Med. Biol.* 26 (1981), 269-276
- [4] Cirrone G.A.P., Cuttone G., Lo Nigro S., Mongelli V., Raffaele L., Sabini M.G., Dosimetric characterization of CVD diamonds in photon, electron and proton beams, *Nucl. Phys. B*, 150 (2006), 330-333
- [5] Bruzzi M., De Angelis C., Scaringella M., Talamonti C., Viscomi D., Bucciolini M., Zero-bias operation of polycrystalline chemically vapour deposited diamond films for Intensity Modulated Radiation Therapy, *Diamond Relat. Mater.*, 20 (2011), 84-92
- [6] Marczevska B., Bilski P., Nesladek M., Olko P., Rebisz M., Waligórski M.P.R., A study of the Thermoluminescent Properties of CVD Diamond Detectors, *Phys. Stat. Sol.* 193 (2002), 470-475
- [7] Marczevska B., Bilski P., Olko P., Nesladek M., Rebisz M., Guerrero M.J., On the dose response of some CVD diamond thermoluminescent detectors, *Radiat. Prot. Dosim.* 119 (1-4) (2006), 319-322

- [8] Mandowska E., Bilski P., Ochab E., Świątek J., Mandowski A., TL emission spectra from differently doped LiF:Mg detectors, *Radiat. Prot. Dosim.* 100 (2002), 451-454
- [9] Karczmarzka A., Mitura-Nowak M., Nowak T., Marszałek M., Study of the Thermoluminescence of CVD Diamond, *Acta Phys. Pol., A*, 121 (2012), 510-513
- [10] Benabdesselam M., Iacconi P., Trinkler L., Berzina B., Potential application of some wide band gap materials for UV dosimetry, *Phys. Status Solidi C* 2 (2005), 539-542
- [11] Mandowska E., Mandowski A., Świątek J., Utraweak Spectrally Resolved Thermoluminescence in Polymers, *Macromol. Symp.* 212 (2004), 251-256
- [12] Randall J.J., Wilkins M.H.F., Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions, *Proc. Roy. Soc.* (London) Ser. A 184 (1945), 365-389
- [13] Garlick G.F.J., Gibson A.F., The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate. Phosphors, *Proc. Phys. Soc.* 60 (1948), 574-590
- [14] Mandowska E., Mandowski A., Bilski P., Świątek J., Analysis of spectrally resolved thermoluminescence of LiF:Mg,Cu,P detectors by the surface fitting method using algorithm for unrestricted peak position, *Radiat. Prot. Dosim.* 119 (2006), 89-92
- [15] Rebisz M., Guerrero M.J., Tromson D., Pomorski M., Marczewska B., Nesladek M., Bergonzoa P., CVD diamond for thermoluminescence dosimetry: optimisation of the readout process and application, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004), 796-801