

رشد بلور LiF با ناخالصیهای Mg و Ti به منظور ساخت ماده اولیه دُزیمتر شخصی گرما-لیانی

ناصر بنایی، نجات فری پور، کریم حسین میخچی
گروه فیزیک حالت جامد - مرکز تحقیقات لیزر
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

تک بلورهای LiF، هم به صورت خالص و هم با ناخالصیهای Mg و Ti، به وسیله دستگاه رشد بلور عمودی بریچمن رشد داده شد. توزیع ناخالصیها در طول بلور و مقادیر آنها، با استفاده از روشهای فلورسانسی پرتو ایکس و جذب اتمی تعیین شد. نمودار تغییرات شدت گرما-لیانی (ترمولومینسانس) در بلورهای مورد مطالعه نشان داد که منیزیم عنصر اصلی ناخالصی است و افزودن ۹/۸ p.p.m. ناخالصی تیتانیوم به ماده اولیه لیتیوم فلوراید، برای بالا بردن خاصیت گرما-لیانی، ضروری است. ماده بدست آمده LiF.Mg.Ti با مقادیر ۷۸ p.p.m. (Mg) و ۹/۸ p.p.m. (Ti)، مشابه دُزیمتر شخصی ۱۰۰-TLD ساخت کمپانی هارشاو می باشد.

مقدمه

دُزیمتری جزء لاینفک تشکیلاتی است که به نحوی با پرتوهای یونساز سروکار دارند. این مسأله از دیرباز مورد توجه قرار گرفته و در چهل سال اخیر همراه با سایر زمینه‌های فیزیک هسته‌ای پیشرفت کرده است. اثر سوء تابش بیش از حد مجاز بر اندامهای بدن انسان باعث تدوین قوانین مشخصی در زمینه حفاظت در برابر اشعه شده است. افرادی که در مجاورت دستگاههای مولد پرتوهای یونساز مشغول به کار هستند ملزم به رعایت این قوانین می باشند. یکی از این قوانین لزوم اندازه گیری و تعیین مقدار دُز اشعه دریافتی توسط افراد به طور مداوم است. از اینرو نیاز مبرم به وجود دُزیمترهای شخصی و محیطی حساس و مؤثر و قابل اطمینان و ارزان قیمت احساس می شود. دُزیمترها انواع گوناگون دارند و هر یک محاسن و معایبی از لحاظ علمی و

عملی دارند که در اینجا مورد بحث ما نیست. یکی از انواع آنها دُزیمتر گرما-لیانی است. مواد گرما-لیان معمولاً با ناخالصی همراهند، یا ناخالصی در آنها وارد می کنند. در نتیجه انواع مختلف مراکز به دام اندازی^۱ و مراکز باز ترکیب^۲ در آنها وجود دارد. مراکز به دام اندازی قادرند بارهای الکتریکی آزاد شده در اثر تابشهای هسته‌ای را در خود نگهدارند. تابشهای هسته‌ای معمولاً نقصهای دیگری در بلورها به وجود می آورند که آنها نیز به نوبه خود می توانند بارهای آزاد را به دام اندازند [۱، ۲، ۳، ۴، ۵].

لیتیوم فلوراید، با ناخالصیهای مختلف، یکی از انواع مهم و رایج موادی است که از آن در دُزیمتری استفاده

۱ - Trapping Center

۲ - Recombination Center

می‌شود. یکی از ویژگیهای مهم آن در مقابل اثرهای تابش، هم‌ارزیش با بافت‌های بدن^۳ است؛ به همین جهت یکی از مواد جالبی است که در دُزیمتری شخصی بکار می‌رود.

مسئله استفاده از لیتیوم فلوئوراید، به عنوان دُزیمتر به دهه ۱۹۴۰ و اوایل دهه ۱۹۵۰ باز می‌گردد، یعنی هنگامیکه دانیل و دانشجویانش در دانشگاه ویسکانسین به مطالعه خاصیت گرما-لیانی هالوژنهای قلیائی پرداخته بودند. آنها پودر فشرده شده LiF را که محصول کمپانی هارشاو بود مورد بررسی قرار دادند، ولی دُزیمتر آنان از حساسیت کافی برخوردار نبود. در سال ۱۹۶۰ کامرون و همکارانش نمونه‌های جدیدی را از کمپانی مذکور، که تصادفاً محتوی ناخالصی مناسب بود مورد مطالعه قرار دادند. تحقیقات آنان نشان داد که وقتی لیتیوم فلوئوراید با عناصری چون Mg و Ti فعال شود خاصیت گرما-لیانی بهتری در آن پدیدار می‌گردد. تحقیقات بنیادی درباره پدیده گرما-لیانی لیتیوم فلوئوراید که به منظور دُزیمتری ساخته می‌شود، بیشتر بر روی TLD-۱۰۰ (محصول کمپانی هارشاو) به عمل آمد، ولی اجزای این محصول قبل از انتشار یادداشت علمی و فنی ۱۹۷۶ کمپانی به درستی معین نبود. تنها معلوم شده بود که ناخالصی Mg نقش مهمی در ظهور پدیده گرما-لیانی دارد و تحقیقاتی در این زمینه براساس ایجاد مراکز بدام‌اندازی در اثر وجود این ناخالصی در بلور، به عمل می‌آمد. پس از انتشار این یادداشت مشخص شد که علاوه بر Mg ناخالصی‌های دیگری، از جمله Al، Ti و Eu نیز وجود دارند [۲۰۱].

هدف از این مقاله، ارائه گزارش تولید ماده اولیه گرما-لیان لیتیوم فلوئوراید به روش رشد بلور با اضافه کردن برخی ناخالصی‌ها به ماده اولیه فوق‌العاده خالص لیتیوم فلوئوراید با درصدهای مختلف است، به منظور ساختن ماده

اولیه گرما-لیان لیتیوم فلوئوراید (مشابه TLD-۱۰۰ کمپانی هارشاو) و مطالعات بعدی آن. این مطالعات شامل تعیین ارتباط بین مشخصات قله‌های منحنی تابناکی^۴ مراکز بدام‌اندازی، باز ترکیب ایجاد شده در اثر ناخالصی‌ها و مدل مراکز ایجاد شده و همچنین محاسبه عمق دام و دستیابی به دُزیمتر شخصی گرما-لیان لیتیوم فلوئوراید با حساسیت بالاتر از TLD-۱۰۰ و دستیابی به دُزیمتری با منحنی تابناکی ساده‌تر از آن می‌باشد. نتایج برخی از آزمایشها که در رابطه با این موارد انجام گرفته‌اند در مقاله دیگری عرضه خواهند شد.

روشها و وسایل آزمایش

روشهای تجربی مشتمل بر دو قسمت به شرح زیر است:
- رشد بلورهای لیتیوم فلوئوراید خالص با کیفیت اپتیکی و با ناخالصی Mg و Ti (جداگانه) و Mg-Ti (توأم)
- مطالعه بلورهای رشد داده شده با روش گرما-لیانی (ترمولو مینسانس).

۱- رشد بلور

بلور لیتیوم فلوئوراید، با کیفیت اپتیکی به صورت خالص و با ناخالصی، به قطر ۲ سانتیمتر و به طول ۴ تا ۷ سانتیمتر با استفاده از پودر خالص MgF_۲، LiF و TiO_۲ (محصول کمپانی Johnson Matthey) از نوع درجه ۱ در بوته گرافیتی فوق‌العاده خالص به قطر داخلی ۲ سانتیمتر و به طول ۱۰ سانتیمتر و انتهای مخروطی شکل با استفاده از

۳ - Tissue equivalence

۴ - Glow Curve

با استفاده از این دستگاه بلورهای لیتیوم فلوئوراید به صورت خالص، سپس با وارد کردن ناخالصی Mg و Ti (جداگانه) و Mg-Ti (توآما^۵) رشد داده شدند. به منظور انجام آزمایشهای گرما-لیانی، طیف‌نگاری جذبی و تجزیه و تحلیل عنصری از بلورهای رشد داده شده، که به صورت شمش نوک مخروطی بودند، قرص‌هایی در طول بلور به قطر ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر به وسیله اره سیمی الماسه بریده شد. برای آزمایش گرما-لیانی از قرصهای بدست آمده پودری با دانه‌های بین ۸۰-۲۰۰ میکرون تهیه گردید. در کلیه آزمایشها وزن نمونه‌ها یکسان بود و برای آزمایش طیف‌نگاری جذبی دو طرف قرص‌ها صیقل داده شد. در مورد تعیین عناصر، نمونه هم به صورت پودر و هم قرص بکار رفت. برای ایجاد نقصهای نقطه‌ای (مراکز رنگی)، در آزمایشهای گرما-لیانی و طیف‌نگاری جذبی، از بمب ^{14}CO استفاده شد.

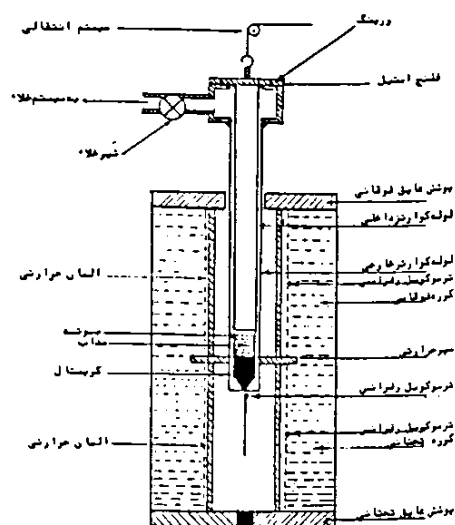
۲- آزمایشهای گرما-لیانی

آزمایشهای گرما-لیانی با استفاده از دستگاه ساخت کمپانی EBERLIN مدل TLR-S، که متصل به دستگاه ثبات X-Y (ساخت کمپانی HP مدل 7045 A) است، انجام گرفت. در کلیه آزمایشها حرارت دادن به نمونه با گرادیان حرارتی ثابت برابر ۱۰ درجه بر ثانیه به صورت خطی اعمال شد. کلیه نمونه‌ها قبل از آزمایشهای پرتودهی، یک ساعت در ۴۰۰ درجه و ۱۶ ساعت در ۸۰ درجه سانتیگراد بازپخت (آنیل) شدند. پس از پرتودهی، آزمایشهای

دستگاه عمودی بریجمن^۵ رشد داده شد [۶]. این دستگاه در گروه فیزیک حالت جامد مرکز تحقیقات لیزر ساخته شده و شامل کوره استوانه‌ای شکل دو منطقه‌ای است که درجه حرارت هر منطقه در طول ۲۰ سانتیمتر یکنواخت و یکی ۵۰ درجه سانتیگراد بالاتر از نقطه ذوب لیتیوم فلوئوراید و دیگری ۵۰ درجه سانتیگراد پایین‌تر از نقطه ذوب آن می‌باشد. گرادیان درجه حرارت بین دو منطقه، ۱۵ درجه سانتیگراد بر سانتیمتر است. درجه حرارت هر منطقه با استفاده از منبع تغذیه جداگانه کنترل می‌شود.

برای رشد بلور در خلاء یا در گاز خنثی، از دستگاه پیستون شکلی متشکل از دو لوله از جنس کوارتز، خارجی به طول ۱۰۰ سانتیمتر و داخلی ۸۵ سانتیمتر استفاده شده است (شکل ۱).

آزمایشها نشان داد: بلورهایی که با سرعت حرکت انتقالی ۲ میلی‌متر در ساعت رشد داده شده‌اند از کیفیت بهتری برخوردار بوده‌اند. در کلیه آزمایشها، وقتی که لوله کوارتز به انتهای منطقه پایینی کوره می‌رسید، درجه حرارت این منطقه طی مدت ۸ ساعت بطور یکنواخت تا درجه حرارت اطاق پایین آورده می‌شد.



شکل ۱- شرح ساده دستگاه رشد بلور

۵ - Bridgman stock barger metnod

* - برای اجتناب از طولانی شدن مطلب، از شرح جزئیات دستگاه صرف‌نظر می‌شود.

گرفته شد. در این مورد بلورهایی با ناخالصی MgF_2 به غلظت‌های مختلف با نرخ 100 p.p.m رشد داده شدند. پس از انجام آزمایشهای گرما-لیانی منحنی تابناکی کلیه نمونه‌ها رسم شد، سپس منحنی تغییرات شدت قله شماره ۵ منحنی تابناکی و همچنین منحنی تغییرات سطح زیر قله‌های ۴ و ۵ نسبت به درصد MgF_2 ترسیم شد. این منحنی‌ها نشان می‌دهند که بلندترین ارتفاع قله، همچنین بیشترین حساسیت دُزیمتر، مربوط به مقدار 200 p.p.m MgF_2 است که معادل 78 p.p.m منیزیم می‌باشد. مقدار ناخالصی MgF_2 در کلیه بلورها برای رشدهای بعدی برابر 200 p.p.m انتخاب شد. در جدول ۱ مشخصات بلورهای رشد داده شده در این آزمایش برحسب مقدار ناخالصیهای MgF_2 ، TiO_2 ، Mg و Ti ارائه شده است.

گرما-لیانی در شرایط متفاوت با استفاده از پودر حاصل از قرص‌های بدست آمده از یک بلور و یا از بلورهای مختلف انجام گرفت. بطورکلی سطح زیر منحنی تابناکی بین 145 و 255 درجه سانتیگراد که شامل سطح زیر پیک‌های $4(175^\circ \text{C})$ و $5(190^\circ \text{C})$ در منحنی تابناکی می‌باشد، بعنوان مقدار دُز دریافتی در نظر گرفته شد [۲۰۱].

برای آزمایشهای گرما-لیانی، بلورهایی با ناخالصی Mg و Ti و (Ti-Mg) رشد داده شدند. ناخالصی Mg به صورت MgF_2 و ناخالصی Ti به صورت TiO_2 به پودر لیتیوم فلوئوراید قبل از رشد اضافه گردید. در مورد ناخالصی Mg ابتدا میزان معینی MgF_2 به صورت پودر، به پودر خالص لیتیوم فلوئوراید اضافه شد و مقدار MgF_2 اضافه شده به پودر LiF در گستره 100 p.p.m تا 500 p.p.m در نظر

جدول ۱- بلورها و مواد ناخالصی اضافه شده

Ti	TiO_2	Mg	MgF_2	LiF	بلورها
معادل اضافه شده	اضافه شده	معادل اضافه شده	اضافه شده	ماده اولیه	
C. (ppm)	(ppm)	C. (ppm)	(ppm)		
-	-	-	-	رشد در خلاء	A
-	-	(۱۹۵-۳۹)	(۵۰۰-۱۰۰)	رشد در خلاء	B
۲/۹۹	۵	-	-	رشد در خلاء	C
-	-	۷۸	۲۰۰	رشد در خلاء	D
۲/۹۹	۵	۷۸	۲۰۰	رشد در خلاء	E
۴/۷۹	۸	۷۸	۲۰۰	رشد در خلاء	F
۶/۵۹	۱۱	۷۸	۲۰۰	رشد در خلاء	G
۹/۵۸	۱۶	۷۸	۲۰۰	رشد در خلاء	H
۱۷/۹۶	۳۰	۷۸	۲۰۰	رشد در خلاء	I

یافته‌ها و بررسی آنها

آزمایشهای جذب اتمی و فلوتورسانی اشعه ایکس بر روی قرصهای حاصل از بریدن بلورها نشان داد که توزیع ناخالصی Mg در طول بلور تقریباً یکسان است ولی توزیع ناخالصی Ti غیر یکنواخت است و در نوک مخروطی بلور بیشترین مقدار و در بالای آن (سر مسطح بلور) کمترین مقدار را دارد. مقدار ناخالصی در طول بلور از رابطه ۱ که توسط Pfann [۷] محاسبه شده است بدست می‌آید:

$$C_x = K C_0 \left(1 - \frac{X}{L}\right)^{K-1} \quad (1)$$

که در آن، C_x میزان ناخالصی به فاصله X از نوک مخروطی بلور، L طول بلور، C_0 ناخالصی کل اضافه شده به پودر ماده اولیه و K ضریب توزیع است. با استفاده از رسم نمودار تغییرات $\log(C_x/C_0)$ بر حسب $\log(1-X/L)$ می‌توان شیب آن و در نتیجه مقدار K، یعنی ضریب نفوذ ناخالصی اضافه شده را بدست آورد.

با تجزیه و تحلیل میزان Ti در طول بلورهای رشد داده شده LiF با ناخالصی‌های Mg و Ti و استفاده از رابطه ۱ و رسم مناسبترین نمودار (شکل ۲) ضریب توزیع K برای ناخالصی Ti برابر ۱/۸ بدست آمد.

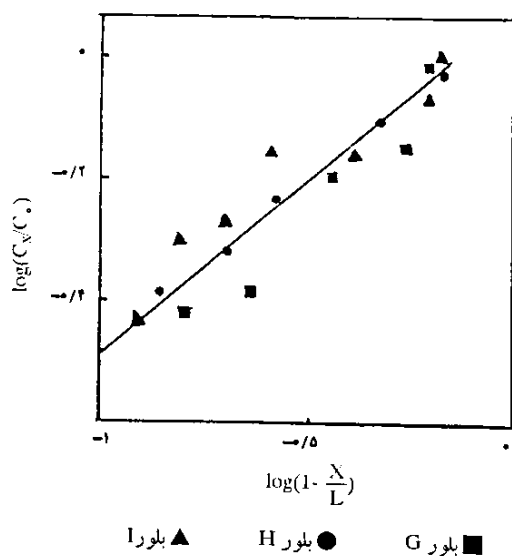
مطالعه منحنی‌های تابناکی نمونه‌های بدست آمده از بلورهای F تا G نشان می‌دهد که وقتی درصد ناخالصی کل Ti در بلور کم باشد (نمونه D) حساسیت نسبت به درصد Ti در طول بلور افزایش می‌یابد و بالاترین حساسیت مربوط به قسمت مخروطی و پایین‌ترین حساسیت مربوط به قسمت بالای بلور (قسمت مسطح) می‌باشد.

در مورد بلورهای F تا I حساسیت گرما-لیانی، در منطقه‌ای که میزان Ti در محدوده ۱۲-۸ p.p.m. بود، تغییر نمی‌کرد و از ۱۲ p.p.m. به بالا حساسیت گرما-لیانی کم می‌شد. منحنی تغییرات حساسیت گرما-لیانی نسبت به

درصد ناخالصی Ti در بلورهای LiF:Mg:Ti نشان داد که بالاترین حساسیت مربوط به ۹/۸ p.p.m. ناخالصی Ti می‌باشد.

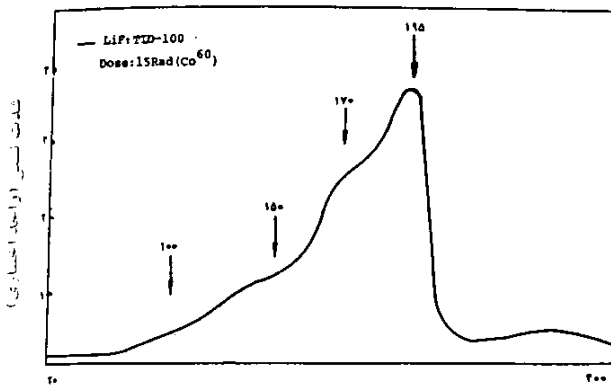
منحنی تابناکی LiF:Mg با ۲۰۰ p.p.m. MgF_2 و منحنی تابناکی LiF:Mg:Ti با ۲۰۰ p.p.m. MgF_2 و TiO_2 ۱۶/۳۷ p.p.m. در شکل ۳ ارائه شده است. شکل کلی منحنی تابناکی در اثر اضافه شدن ناخالصی دوم (یعنی Ti) به بلور LiF:Mg:Ti، تغییراتی را نشان نداده است ولی حساسیت ماده اولیه گرما-لیانی LiF:Mg:Ti نسبت به LiF:Mg به ازای ۹/۸ p.p.m.، تیتانیوم، به میزان ۸ درصد افزایش نشان می‌دهد.

منحنی تابناکی نمونه شاهد (یعنی TLD-۱۰۰) با همان شرایطی که منحنی‌های تابناکی دیگر بدست آمده‌اند در شکل ۴ نمایش داده شده است. با مقایسه دو منحنی ۳ و ۴ می‌توان نتیجه گرفت که پودر ماده اولیه ساخته شده در این آزمایش در مورد نمونه LiF:Mg:Ti که مقدار ناخالصی Mg آن برابر ۷۸ p.p.m. و مقدار ناخالصی Ti آن برابر ۸/۹ p.p.m. باشد مشابه TLD-۱۰۰ می‌باشد.

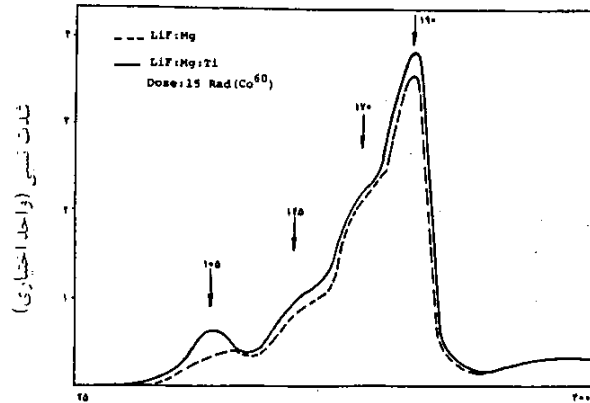


شکل ۲- نمودار توزیع ناخالصی Ti در طول بلور

ناصر بنایی و همکاران، رشد بلور LiF لایته با ناخالصیهای Mg و Ti به منظور ساخت ماده اولیه دزیمتر شخصی گرما-لیانی



درجه حرارت (سانتیگراد)



درجه حرارت (سانتیگراد)

شکل ۴- منحنی تابناکی ۱۰۰- TLD ساخت کمپانی Harshaw

شکل ۳- منحنی تابناکی (LiF:Mg) با ۷۸ (p.p.m) Mg (خط چین) و منحنی تابناکی LiF:Mg:Ti با ۷۸ (p.p.m) Mg و ۹/۸ (p.p.m) Ti (منحنی توپر)

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از آقایان رضا کلهر برای تابش دادن نمونه‌ها و تعیین دز آنها و محمدرضا شیرین جهت رسم منحنی‌ها و خانم الهه تاجیک برای تایپ مقاله تشکر و قدردانی می‌نمایم.

نتیجه‌گیری

آزمایش نشان داد که ماده اولیه گرما-لیانی LiF با مشخصه‌های مشابه با TLD-۱۰۰ را می‌توان با اضافه کردن مقدار معینی ناخالصی‌های Mg و Ti به پودر خالص LiF و سپس رشد بلور آن بدست آورد. نمونه LiF:Mg:Ti که مقدار ناخالصی Mg آن ۷۸ (p.p.m) و مقدار ناخالصی Ti آن برابر ۹/۸ (p.p.m) باشد مشابه TLD-۱۰۰ است. ضریب توزیع ناخالصی Ti در بلورهای رشد داده شده به روش بریجمن برابر ۱/۸ محاسبه شد که از پدیده معمولی فرونشاندن سریع غلظت تبعیت می‌کند، بنابراین در تهیه ماده اولیه باید این عامل را در نظر گرفت.

References

1. Thermoluminescence Dosimetry, A.F. Mckinlay, Medical physics hand Books (1981).
2. Solid State Dosimetry, Klaus Becker CRC Press (1973).
3. J.H. Schulman and W.D. Compton, color centers in Solids 1963 Pergamon Press.
4. W.B. Fowler, physics of color centers (1968).
5. J.H. Crawford, L.M. Slifkin, point defects in solids vol.1 (1972).
6. J.C. Brice, crystal growth process, John Wiley and Sons. (1986).
7. B.R. Pamplin, crystal Growth, Pergamon Press Ltd (1975).

GROWTH OF LiF SINGLE CRYSTAL DOPED WITH Mg AND Ti FOR PREPARATION OF THERMOLUMINESCENT LITHIUM FLUORIDE

N. Banaii, N. Feripoor, K.H. Mikhchi
Solid State Physics Division, Laser Research Center
Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

Single crystals have been grown based on optical quality Lithium Fluoride with the addition of Magnesium and Titanium, by Bridgman - Stockbarger system which have been designed and constructed in our laboratory. The content and distribution of Magnesium and Titanium have been determined by X-ray fluorescence and Atomic Absorption Spectrometric analysis.

The analytical results on our crystals grown with added Mg and Ti indicated that the Mg content through the crystals was close to uniform, but for Ti impurity, concentration gradient existed within each crystal, the highest level being near the tip. A value of $K = 1.8$ has been derived as distribution coefficient of Titanium under Bridgman - Stockbarger crystal growth condition. The variation of Thermoluminescence intensity within each crystal has been studied. Evidence has been produced that Ti acts as an emission center in Thermoluminescent Lithium Fluoride and is subject to the usual concentration quenching effect. Based on the height of the main glow peak the optimum concentration of Mg and Ti have been found to be 88 ppm and 9.8 ppm respectively.

In conclusion, it has been found possible to prepare Thermoluminescent Lithium Fluoride with properties similar to those of TLD - 100 of Harshaw Chemical Company, by the addition of Mg and Ti impurity to readily available form of high purity LiF powder starting material.

