TÍNH CHẤT NHIỆT PHÁT QUANG CỦA ĐA TINH THỂ $KGdF_4:Tb^{3+}$

Nguyễn Thanh Tùng[1], Phạm Thị Ngọc Dung[1], Phan Văn Độ[2],
Đàm Nguyên Bình[3], Nguyễn Thị Thanh Nhã[4], Bùi Thị Thuỳ Linh[4],
Nguyễn Xuân Ca[4], Phạm Hồng Sơn[5], Phạm Minh Tân[1*]

Tóm tắt: *Vật liệu đa tinh thể $KGdF_4$ pha tạp Tb^{3+} ($KGdF_4:Tb^{3+}$) được chế tạo bằng phương pháp tương tác pha rắn tại nhiệt độ 520 ^oC. Cấu trúc pha của vật liệu được phân tích bởi ảnh nhiễu xạ tia X. Các tính chất nhiệt phát quang của vật liệu được nghiên cứu thông qua đường cong nhiệt phát quang tích phân. Sự phụ thuộc của hình dạng đường cong tích phân theo bức xạ cũng như đáp ứng liều với bức xạ nơtron được thảo luận chi tiết. Bằng cách so sánh các kết quả thu được của $KGdF_4:Tb^{3+}$ với kết quả thu được của liều kế TLD100 và TLD600, khả năng ứng dụng của vật liệu $KGdF_4:Tb^{3+}$ trong lĩnh vực nhận biết bức xạ cũng như đo liều nơtron môi trường được đề xuất.*

Từ khóa: $KGdF_4:Tb^{3+}$; Nhiệt huỳnh quang.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Việc nghiên cứu phát triển các vật liệu nhiệt phát quang mới nhằm ứng dụng trong lĩnh vực đo liều cũng như phát hiện trường bức xạ đã và đang nhận được sự quan tâm từ các nhà khoa học trong và ngoài nước. Thực tế đang đặt ra một yêu cầu cấp thiết về việc phát triển các liều kế nơtron, đặc biệt liều kế để đo liều nơtron trong không gian [1, 2]. Hiện nay, nhiều vật liệu nhiệt huỳnh quang đã được nghiên cứu và đưa vào sử dụng trong việc đo liều nơtron như ^{7}LiF:Mg,Ti (TLD100), Al_2O_2:C (TLD400), ^{6}LiF:Mg,Ti (TLD600). Tuy nhiên, các vật liệu này không có khả năng phân biệt được các tia phóng xạ và độ nhạy không cao với bức xạ nơtron chậm [2]. Nhóm vật liệu nhiệt huỳnh quang họ K_2LnF_5 và $KLnF_4$ (Ln = Y, Gd) pha tạp đất hiếm hóa trị 3 được nghiên cứu khá nhiều do chúng có thể đáp ứng được các yêu cầu nói trên [2-6]. Trong số các ion đất hiếm thì ^{157}Gd có tiết diện bắt nơtron lớn nhất (255.000 b) do đó các hợp chất gadolinium thường có độ nhạy cao với bức xạ nơtron [1, 2]. Trong thời gian gần đây, đã có nhiều công bố về tính chất nhiệt phát quang của các vật liệu tinh thể nền gadolinium [1-6]. Các tác giả đều chỉ ra triển vọng ứng dụng của chúng trong việc phân biệt trường bức xạ và đo liều môi trường. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất nhiệt phát quang của vật liệu đa tinh thể $KGdF_4$ pha tạp các ion Tb^{3+}.

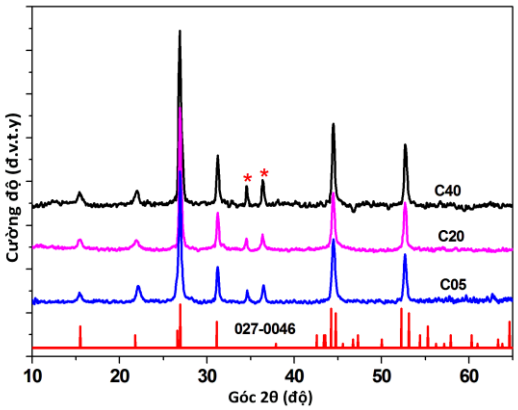
2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu đa tinh thể $KGdF_4:xTb^{3+}$ pha tạp (x = 0,5; 1,0; 2,0, 3,0 và 4,0 mol %) được chế tạo bằng phương pháp tương tác pha rắn. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là C05, C10, C20, C30 và C40. Các hóa chất ban đầu các muối KF, GdF_3 và TbF_3, được cân theo đúng tỉ lệ và được nghiền mịn. Quá trình nghiền được thực hiện trong buồng chân không để tránh hiện tượng ion hoá vật liệu. Hỗn hợp bột mịn được đưa vào cốc sứ và đặt lò nung, nâng chậm nhiệt độ của hỗn hợp lên đến 520 ^{o}C và duy trì nhiệt độ này trong vòng 12 giờ. Trong quá trình này luôn có luồng khí trơ argon thổi qua. Sản phẩm được đưa về nhiệt độ phòng và rửa nhiều lần bằng nước cất và ethanol. Sau đó, các mẫu bột được sấy khô tại 120 ^{o}C trong 60 phút, cuối cùng sản phẩm được ủ tại nhiệt độ 400 ^{o}C trong thời gian 4 giờ. Cấu trúc pha của vật liệu được nghiên cứu thông qua ảnh nhiễu xạ tia X (XRD). Phép đo này được thực hiện bởi nhiễu xạ kế SIMEMS D5005, Bruker, Germany, sử dụng bức xạ Cu-Kα (λ = 1,54056 Å) với dải đo từ 10 - 80^o, bước chạy 0,02. Các đường cong nhiệt phát quang của các mẫu nghiên cứu cũng như của liều kế TLD100 và TLD600 được đo bằng hệ thiết bị Harshaw-Bicron 3500 TLD với dải đo từ 50 - 400 ^{o}C. Trước khi đo, các mẫu được chiếu xạ bởi tia bêta (^{90}Sr), gamma (^{60}Co), nơtron (^{241}Am/Be) và tia X.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh nhiễu xạ tia X

Ảnh nhiễu xạ tia X của vật liệu được đo trong vùng góc 2θ từ 10 đến 70° và được trình bày trong hình 1. Kết quả được so sánh với ảnh của thẻ chuẩn (JCPDS NO. 027–0046). Hầu hết các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu chế tạo phù hợp tốt với các đỉnh thuộc pha hexagonal của thẻ chuẩn. Tuy nhiên, một vài đỉnh nhiễu xạ (các đỉnh được đánh dấu bằng ký kiệu *) không trùng với các đỉnh thuộc thẻ chuẩn, chúng dường như thuộc về pha orthorhombic (JCPDS NO. 033–1007) của $KGdF_4$ [6].



Hình 1. *Ảnh nhiễu xạ tia X của các mẫu đa tinh thể $KGdF_4:Tb^3$.*

3.2. Đường cong nhiệt huỳnh quang tích phân

Theo lý thuyết nhiệt phát quang, khi chất điện môi không lý tưởng được chiếu bởi các bức xạ ion hóa, các điện tử được giải phóng khỏi vùng hóa trị và sau đó bị bắt tại các bẫy, các lỗ trống bị bắt tại tâm. Nếu sau đó vật liệu được đốt nóng, các điện tử sẽ được giải phóng khỏi bẫy và tái hợp với lỗ trống đồng thời phát quang. Cường độ huỳnh quang $I(t)$ phụ thuộc vào nhiệt độ theo công thức [8]:

$$I(t) = \frac{n_0^b . s . \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} N^{(1-b)}}{\left[1 + \frac{s(b-1)(n_0/N)^{b-1}}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} dT'\right]^{\frac{b}{b-1}}} \quad (1)$$

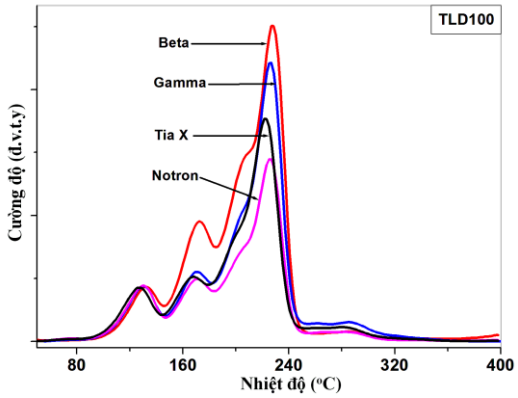
Trong đó, n_0 là tổng số điện tử trên bẫy ở thời điểm ban đầu, s là tần số thoát, b là bậc động học, N là mật độ bẫy điện tử, E là độ sâu bẫy (năng lượng kích hoạt), β là tốc độ gia nhiệt, k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối. Đường cong biểu diễn cường độ phát quang theo nhiệt độ được gọi là đường cong nhiệt phát quang tích phân (TL). Trên đường cong có thể có nhiều đỉnh, mỗi đỉnh ứng với một bẫy điện tử.

Bảng 1. *Các đỉnh nhiệt phát quang của đa tinh thể $KGdF_4:Tb^{3+}$ ứng với các bức xạ khác nhau.*

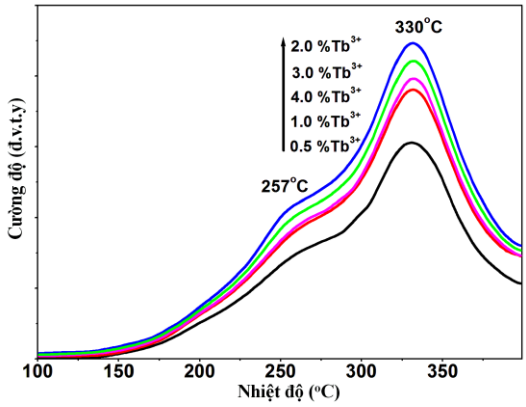
Đỉnh chính	Beta	Nơtron	Tia X	Gamma
1	125°C	-	-	-
2	198°C	256°C	212°C	226°C
3	-	330	-	342°C

Hiện tượng nhiệt phát quang được ứng dụng nhiều trong việc đo liều và tính tuổi của các cổ vật [8, 9]. Hiện nay, liều kế thương mại TLD100 được sử dụng phổ biến để kiểm soát an toàn phóng xạ. Ưu điểm của liều kế này là rất nhạy với bức xạ beta, gamma và tia X. Tuy nhiên, hình

dạng đường cong nhiệt phát quang tích phân của TLD100 là như nhau với mọi bức xạ ion hoá (xem hình 2), do đó, liều kế này không thể sử dụng để nhận biết trường bức xạ.

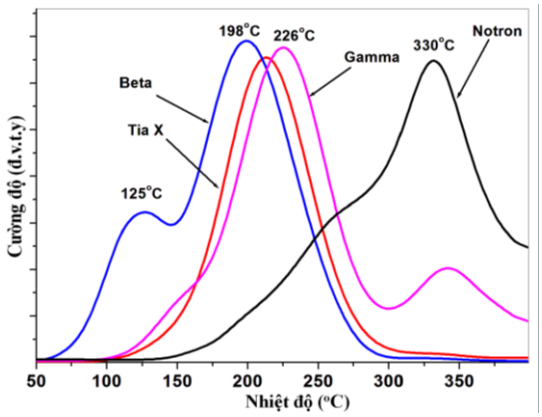


Hình 2. *Đường cong TL tích phân của liều kế TLD100 với các bức xạ khác nhau.*



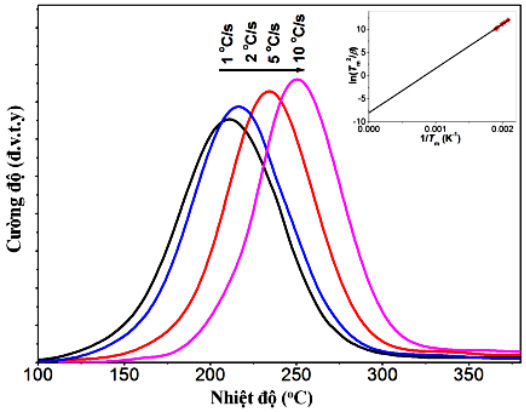
Hình 3. *Đường cong TL tích phân của $KGd_{1-x}F_5:xTb^{3+}$ (x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 và 4,0 %) với cùng liều chiếu nơtron 2,0 mGy.*

Hình 3 trình bày đường cong TL tích phân của $KGdF_4$ pha tạp Tb^{3+} với các nồng độ khác nhau. Trước khi đo TL, các mẫu được chiếu bức xạ nơtron với cùng liều 2,0 mGy. Có thể thấy rằng, lúc đầu, cường độ phát xạ tăng với sự tăng của nồng độ tạp và đạt đến cực đại tại nồng độ 2,0 mol%, sau đó giảm. Với các bức xạ beta, gamma và tia X, cường độ TL cũng đạt cực đại tại nồng độ tối ưu 2,0 mol%. Vì lý do này, mẫu $KGdF_4$:2,0%Tb^{3+} (C20) sẽ được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4. *Đường cong tích phân của mẫu C20 với các bức xạ khác nhau.*

Hình 4 trình bày đường cong nhiệt phát quang tích phân của mẫu C20 sau khi chiếu các bức xạ khác nhau với cùng liều chiếu 5,0 mGy. Các phép đo được thực hiện sau khi chiếu xạ 2 giờ và với tốc độ gia nhiệt β = 2,0 °C/s. Sau khi chiếu xạ, các mẫu được bảo quản trong hộp kim loại kín để tránh việc các bẫy bị tẩy trắng do ánh sáng mặt trời. Các đường cong TL bao gồm một số đỉnh chính như được trình bày trong hình 2 và bảng 1. Các đỉnh trong khoảng từ 198 °C đến 226 °C rất gần nhau, như vậy chúng dường như liên quan đến cùng một bẫy điện tử. Ngoài các đỉnh chính này, đường cong TL ứng với bức xạ nơtron còn có thêm một vai tại nhiệt độ khoảng 257 °C. Có thể thấy rằng hình dạng đường cong TL của $KGdF_4:Tb^{3+}$ phụ thuộc mạnh vào bức xạ mà vật liệu đã hấp thụ trước đó. Như vậy, vật liệu đa tinh thể $KGdF_4:Tb^{3+}$ có triển vọng trong việc chế tạo liều kế nhằm sử dụng trong việc phân biệt trường bức xạ.



Hình 5. *Đường cong nhiệt phát quang của mẫu $KGdF_4:2\%Tb^{3+}$ chiếu tia X với các tốc độ gia nhiệt khác nhau.*

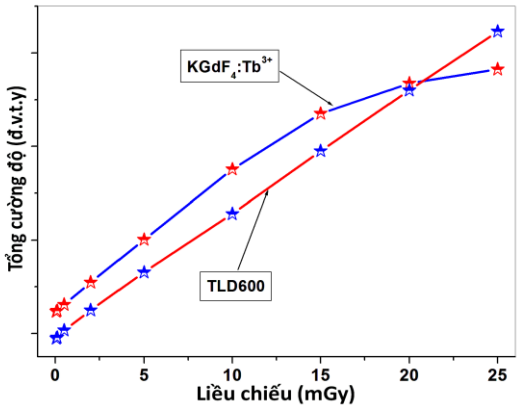
Để đánh giá các thông số động học của vật liệu, chúng tôi sử dụng phương pháp thay đổi tốc độ gia nhiệt [8]. Theo phương pháp này, đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(T_m^2/\beta)$ theo $1/T_m$ có hệ số góc là E/k và giao với trục tung tại vị trí $\ln(E/ks)$, từ đây ta có thể tính được E và s. Hình 5 trình bày đường cong TL tích phân của mẫu $K_2GdF_5:2\%Tb^{3+}$ chiếu tia X với các tốc độ gia nhiệt khác nhau. Có thể nhận thấy rằng vị trí của các đỉnh có xu hướng dịch về phía nhiệt độ cao khi tốc độ gia nhiệt tăng, đồng thời dải TL có xu hướng hẹp lại. Kết quả này phù hợp với thực tiễn là tổng số điện tử được giải phóng từ bẫy là một hằng số. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(T_m^2/\beta)$ theo $1/T_m$ của các đỉnh được trình bày trên góc phải của hình 5. Từ đồ thị này, chúng tôi tính được giá trị của năng lượng kích hoạt E và tần số thoát s. Sử dụng phương pháp tương tự cho mẫu chiếu tia beta, gamma và nơtron, chúng tôi tính được thông số động học của tất cả các đỉnh TL. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. *Thông số động học của các đỉnh nhiệt phát quang của $KGdF_4:Tb^{3+}$.*

Đỉnh	**T_m (°C)**	**Bức xạ**	**E (eV)**	**s (s^{-1})**
1	125	Beta	0,79	$1,54\times10^{7}$
2	198	Beta	0,93	$2,52\times10^{9}$
3	212	Tia X	0,96	$2,67\times10^{9}$
4	226	Gamma	0.99	$2,93\times10^{9}$
5	256	Nơtron	1.05	$3,21\times10^{9}$
6	330	Nơtron	1.19	$2,55\times10^{11}$
7	342	Gamma	1.22	$2,96\times10^{12}$

Để có thể sử dụng làm vật liệu đo liều, vật liệu nhiệt phát quang phải có đường đáp ứng của tín hiệu TL phụ thuộc tuyến tính với liều chiếu trong phạm vi sử dụng [1, 9]. Với định hướng ứng

dụng trong đo liều nơtron môi trường, chúng tôi tiến hành xây dựng đường đáp ứng liều nơtron trong vùng từ 0,1 đến 25 mGy. Kết quả được trình bày trên hình 6, cùng với đường đáp ứng liều nơtron của liều kế chuyên dụng TLD600. Với liều nhỏ hơn 15 mGy (cỡ liều môi trường), đường đáp ứng liều của $KGdF_4:Tb^{3+}$ có dạng tuyến tính và có độ nhạy cao hơn nhiều so với liều kế TLD600. Ngoài ra, hình dạng đường cong TL của $KGdF_4:Tb^{3+}$ khá đơn giản (xem hình 3), điều này rất thuận tiện cho việc phân tích các thông số động học của vật liệu. Tuy nhiên, với liều cao, đáp ứng liều của $KGdF_4:Tb^{3+}$ thấp hơn nhiều so với liều kế TLD. Như vậy, vật liệu đa tinh thể $KGdF_5:Tb^{3+}$ có triển vọng trong chế tạo liều kế với mục đích đo liều nơtron môi trường.



Hình 6. *Đáp ứng liều nơtron của mẫu $KGdF_4:2\%Tb^{3+}$ và liều kế TLD600.*

4. KẾT LUẬN

Đường cong nhiệt phát quang tích phân của đa tinh thể ứng với các bức xạ; beta, nơtron và tia X đã được đo và được phân tích động học. Với nồng độ pha tạp 2,0 mol% Tb^{3+}, vật liệu đa tinh thể $KGdF_4:Tb^{3+}$ có độ nhạy nhiệt huỳnh quang cao nhất. Hình dạng của các đường cong phụ thuộc mạnh vào loại bức xạ mà vật liệu đã hấp thụ trước đó. Điều này chỉ ra triển vọng của vật liệu $KGdF_4:Tb^{3+}$ trong việc phân biệt trường bức xạ. Độ nhạy cao của vật liệu với bức xạ nơtron liều nhỏ cho mở ra triển vọng chế tạo liều kế nơtron môi trường từ vật liệu này.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả xin cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. P.V. Do, *"Investigation on the Thermoluminescence Properties of $KGdF_4:Sm^{3+}$ Polycrystalline"*, VNU Journal of Science: Mathematics-Physics, **36** (2020), 29-34.

[2]. H.K. Hanh, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, *"Themorluminescence properties of K_2YF_5 and K_2GdF_5 doped with Tb^{3+} in response α, β and X ray"*, J. Lumin., **268** (2012), 3344.

[3]. J.A. Nieto, N.M. Khaidukov, *"Themor-luminescence of Tb doped double fluorides"*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **263** (2016), 36-40.

[4]. E.C. Silva, N.M. Khaidukov, M.S. Nogueira, *"Investigation of the TL response of $K_2YF_5:Dy^{3+}$ crystals to X and gamma radiation fields"*, Radiat. Meas., **42** (2007), 311–315.

[5]. N. Kristianpoller, D. Weiss, N. Khaidukov, "*Thermoluminescence of some Pr^{3+}doped fluoride crystals"*, Radiat. Meas., **43** (2008), 245–248.

[6]. L.O. Faria, N. Khaidukov, M. S. Nogueira, *"Thermoluminescence response of $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ crystals to photon radiation fields"*, Radiat. Prot. Dosim, **112** (2014), 435–438.

[7]. P.V Do, V.X. Quang, L.D. Thanh, V.P. Tuyen, N.X. Ca, V.X. Hoa, H.V. Tuyen, *"Energy transfer and white light emission of $KGdF_4$ polycrystalline co-doped with Tb^{3+}/Sm^{3+} ions"*, Opt. Mater., **92** (2019), 174–180.

[8]. C. Furetta, "*Handbook of Themorlumi-nescence"*, World Scientific, Singapore (2003).

[9]. T. Ngoc, H.V. Tuyen, L.A. Thi, L.X. Hung, N.X. Ca, L.D. Thanh, P.V. Do, N.M. Son, N.T. Thanh,

V.X. Quang, *"The role of sodium ions in the thermoluminescence peaks of laboratory-irradiated natural quartz"*, Radiat. Meas., **141** (2021), 106539.

ABSTRACT

THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES
OF $KGdF_4:Tb^{3+}$ POLYCRYSTALLINE MATERIALS

$KGdF_4$ polycrystalline materials doped with Tb^{3+} ions ($KGdF_4:Tb^{3+}$) have been synthesized by the solid state reaction method at a temperature of 520 ^oC. Phase structure of prepared materials has been analyzed by X-ray diffraction patterns. The thermoluminescence (TL) properties of the material have been studied through the TL glow curves. The shape dependence of the TL glow curves on the kind of irradiations as well as the neutron dose-response of $KGdF_4:Tb^{3+}$ have been discussed in detail. By comparing the obtained results of $KGdF_4:Tb^{3+}$ with those of TLD100 and TLD600 dosimeters, the application ability of $KGdF_4:Tb^{3+}$ material in detecting the radiation type as well as measuring neutron doses has been proposed.

Keywords: $KGdF_4:Tb^{3+}$; Thermoluminescence.

Nhận bài ngày 16 tháng 4 năm 2021
Hoàn thiện ngày 24 tháng 8 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 05 tháng 9 năm 2021

Địa chỉ: [1]Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên;
[2]Trường Đại học Thuỷ lợi;
[3]Trung tâm máy gia tốc, Bệnh viện Trung ương Quân đội 108;
[4]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên;
[5]Trường Đại học Tây Bắc.
*Email: tanpm@tnut.edu.vn.