

Tính chất nhiệt phát quang của vật liệu CaF_2 đồng pha tạp ion Er^{3+} , Li^+

Vũ Thị Thái Hà*, Đỗ Thị Anh Thư, Đoàn Tuấn Anh, Nguyễn Trọng Thành

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Email: vuthaiha2000@gmail.com

Nhận bài: 19/10/2021; Hoàn thiện: 19/01/2022; Chấp nhận đăng: 02/02/2023; Xuất bản: 28/02/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.85.2023.88-94>**TÓM TẮT**

Vật liệu CaF_2 pha tạp Er^{3+} và Li^+ được chế tạo bằng phương pháp kết tủa trong dung dịch. Cấu trúc, hình thái và thành phần của vật liệu được khảo sát thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh hiển vi điện tử (SEM) và phổ tán xạ năng lượng (EDS). Tính chất nhiệt phát quang của vật liệu đã được nghiên cứu; kết quả cho thấy nồng độ ion Li^+ có ảnh hưởng đến cường độ nhiệt phát quang của vật liệu. Các thông số động học của bẫy tương ứng với đỉnh chính đã được xác định bằng cách sử dụng phần mềm TLAnal phân tích đường cong thực nghiệm.

Từ khóa: Vật liệu nano; Nhiệt phát quang (TL); CaF_2 ; Ion Li^+ .

1. MỞ ĐẦU

Canxi florua (CaF_2) tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng chất fluorit. Fluorit thể hiện tính chất nhiệt phát quang (TL) và sau khi xử lý đặc biệt, có thể được sử dụng cho mục đích đo liều bức xạ. Việc sử dụng tính chất “nhiệt phát quang” của canxi florua tự nhiên được báo cáo lần đầu tiên vào năm 1903 [1]. Đáp ứng của canxi florua theo liều bức xạ gamma là tuyến tính từ vài mR đến ~500 R với độ lệch chuẩn là $\pm 2\%$. Đã có những nghiên cứu về việc sử dụng canxi florua làm liều kế cho các trường bức xạ hỗn hợp của neutron nhiệt và tia gamma. Tuy nhiên, người ta không sử dụng loại liều kế này làm liều kế cá nhân [2].

Vật liệu canxi florua tổng hợp cũng có sẵn trên thị trường. Một trong những vật liệu này được pha tạp mangan và chỉ hiển thị một đỉnh nhiệt phát quang duy nhất ở $\sim 260^\circ\text{C}$ [3]. Canxi florua pha tạp với Dy^{3+} là một trong những vật liệu nhiệt phát quang được sử dụng phổ biến nhất hiện nay. Vật liệu này có một đường cong nhiệt phát quang phức tạp bao gồm sáu đỉnh. Các liều kế thương mại của vật liệu này ở Hoa Kỳ cho thấy đỉnh chính nằm ở khoảng 180°C [4]. Với độ nhạy cao và khoảng đáp ứng theo liều lớn (cỡ vài kGy), các liều kế $\text{CaF}_2:\text{RE}$ thường được sử dụng trong các lĩnh vực như chiếu xạ thực phẩm hoặc các mẫu sinh học [5].

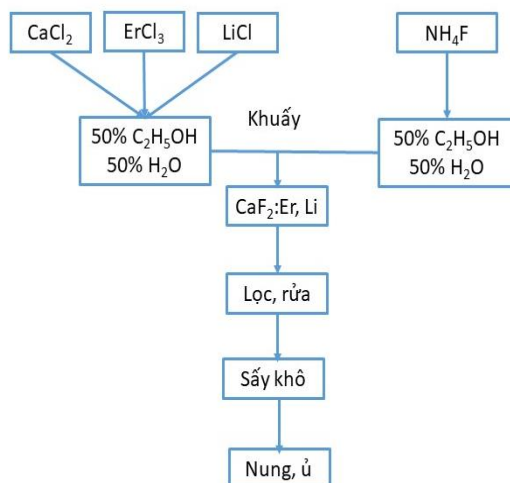
Trong nhiều năm trở lại đây, việc đồng pha tạp các ion kim loại kiềm Li^+ , Na^+ và K^+ cùng với các ion đất hiếm được nhiều nhóm quan tâm và kết quả cho thấy việc đồng pha tạp này có thể cải thiện tính chất phát quang của vật liệu khi các ion kim loại kiềm đóng vai trò như các chất bù điện tích [6, 13-15]. Sự cải thiện tính chất của vật liệu khi đồng pha tạp các ion kim loại kiềm còn phụ thuộc vào sự phù hợp của ion kim loại kiềm đó với các thành phần của vật liệu nền. Theo các kết quả trong [6, 13], việc đồng pha tạp nguyên tố Li vào các vật liệu pha tạp đất hiếm mang lại sự cải thiện các tính chất tốt hơn so với Na^+ và K^+ . Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu về tính chất nhiệt phát quang của vật liệu CaF_2 đồng pha tạp Er^{3+} và Li^+ nhằm đánh giá ảnh hưởng của các ion Li^+ đối với tính chất nhiệt phát quang của vật liệu. Đây là bước tiếp theo của các nghiên cứu chúng tôi đã thực hiện đối với vật liệu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ kích thước nano.

2. THỰC NGHIỆM

Phương pháp kết tủa trong dung dịch được sử dụng để chế tạo vật liệu CaF_2 pha tạp Er^{3+} và Li^+ . CaCl_2 (99%, Aldrich), ErCl_3 (99,9% Aldrich), LiCl (99,9% Aldrich) và NH_4F (98%, Aldrich) được sử dụng làm hóa chất ban đầu. Tương tự như chế tạo vật liệu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ đã được trình bày trong tài liệu [7], quy trình chế tạo $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$, Li^+ được đưa ra trên hình 1.

Sau phản ứng, kết tủa thu được là $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+$, sản phẩm được lọc rửa bằng phương pháp li tâm, sấy khô ở $70\text{ }^\circ\text{C}$, nung ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 giờ, làm nguội nhanh xuống nhiệt độ phòng và nghiền mịn để phân tích.

Các phép đo phân tích cấu trúc, hình thái học và tính chất nhiệt phát quang của vật liệu được thực hiện trên các thiết bị của viện Khoa học vật liệu. Ảnh nhiễu xạ tia X thu được trên máy Equinox 5000. Ảnh chụp hiển vi điện tử quét và phổ tán sắc năng lượng tia X được thực hiện trên hệ FESEM Hitachi S4800. Máy Harshaw TLD 3500 được sử dụng trong các phép đo nhiệt phát quang.

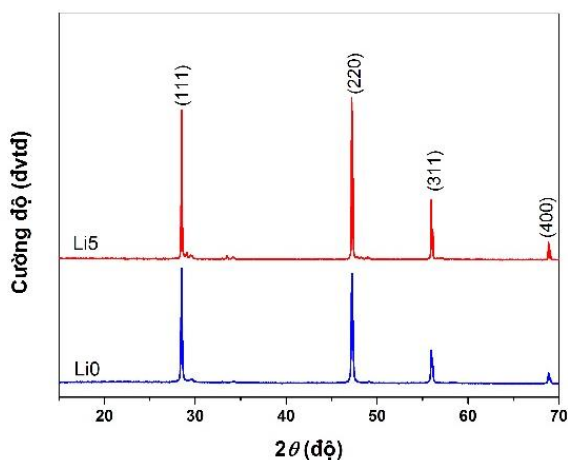


Hình 1. Quy trình chế tạo $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+$ bằng phương pháp kết tủa ở nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần và cấu trúc tinh thể của vật liệu

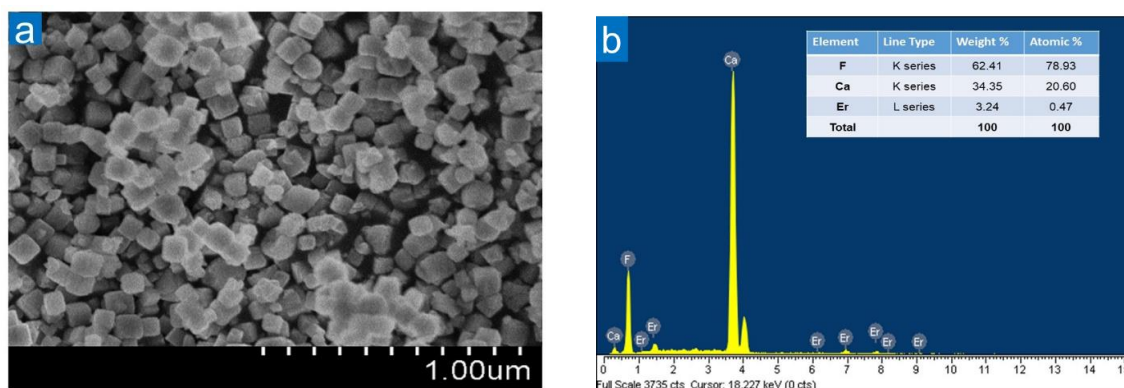
Theo công bố [7], vật liệu CaF_2 pha tạp Er^{3+} có cấu trúc đơn pha tinh thể dạng lập phương. Trong nghiên cứu này, khi đồng pha tạp Er^{3+} và Li^+ vào nền CaF_2 cũng thu được kết quả tương tự. Ảnh nhiễu xạ tia X của hai mẫu vật liệu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ và $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+$ (hình 2) cho thấy các mẫu có cấu trúc lập phương, đơn pha. Việc pha tạp Er và Li (1 mol% Er và 5 mol% Li) không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu nền CaF_2 .



Hình 2. Ảnh nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}(\text{Li}0)$ và $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+(\text{Li}5)$.

Hình 3a là ảnh SEM của mẫu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+$. Có thể quan sát thấy, kích thước hạt CaF_2 trung bình khoảng 100 nm. Kích thước này lớn hơn rất nhiều so với kết quả tính bằng công thức Scherrer từ các vạch nhiễu xạ tia X (~ 40 nm). Sự khác biệt này có thể do các hạt mà ta quan sát thấy trên ảnh SEM là một tập hợp của các tinh thể nhỏ hơn. Hiện tượng này cũng đã được một số nhóm tác giả khác công bố [8, 9].

Thành phần hóa học của vật liệu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Sự xuất hiện của các đỉnh Ca, F và Er trong phổ EDS xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố này trong vật liệu đã được chế tạo. Trong phổ EDS cũng không có sự xuất hiện của các nguyên tố khác. Phổ EDS của vật liệu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+$ được đưa ra trên hình 3b.



Hình 3. (a) Ảnh SEM và (b) phổ EDS của vật liệu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+},\text{Li}^+$.

3.2. Tính chất nhiệt phát quang của CaF_2 pha tạp Er^{3+} và Li^+

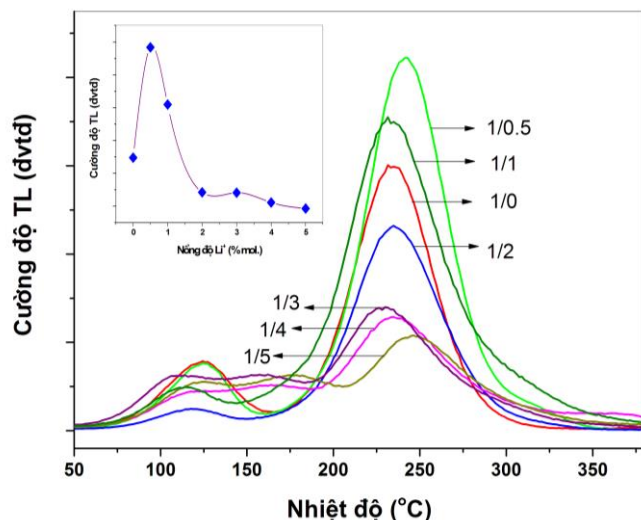
Nhiệt phát quang là sự phát xạ ánh sáng của một chất bán dẫn hoặc điện môi trước đó đã hấp thụ năng lượng từ bức xạ khi bị đốt nóng. Ứng dụng phổ biến nhất của nhiệt phát quang là đo liều bức xạ và tính tuổi khảo cổ. Đối với vật liệu nhiệt phát quang, những tính chất cần quan tâm là dạng đường tín hiệu, đáp ứng theo liều chiếu xạ và thời gian suy giảm.

CaF_2 là vật liệu nhiệt phát quang điển hình, được sử dụng rộng rãi trong đo liều môi trường và đo liều cao. Theo [7], CaF_2 pha tạp Er^{3+} có tính chất nhiệt phát quang tốt với đỉnh chính nằm ở khoảng 235 °C và đáp ứng tuyến tính trong khoảng liều lên tới 25 Gy.

Việc pha tạp các ion đất hiếm (ion Ln^{3+}) vào mạng nền CaF_2 xảy ra dễ dàng vì ion Ca^{2+} và Er^{3+} có bán kính rất gần nhau. Tuy nhiên, việc đưa các ion Ln^{3+} vào mạng nền của CaF_2 luôn đi kèm với việc tạo thành các khuyết tật mạng như các ion F^- điền kẽ hoặc các nút khuyết ion dương để giữ trung hòa điện tích do việc thay thế Ca^{2+} bằng Ln^{3+} gây ra. Các loại khuyết tật này có thể gây ra sự tiêu hao nhiều năng lượng kích hoạt như các tâm dập tắt. Một trong những phương pháp để khắc phục hiện tượng này là đưa thêm ion kim loại kiềm (Na^+, Li^+) vào hệ, tạo cân bằng điện tích tại vị trí giữa hai ion Ca^{2+} liền nhau. Như vậy, các khuyết tật kể trên bị hạn chế, độ kết tinh được cải thiện, từ đó có thể tăng cường độ phát quang của vật liệu. Mặt khác, bán kính của các ion kim loại kiềm nhỏ dễ dàng khuếch tán vào mạng nền, tác động tích cực đến trường tinh thể của mạng. Phương pháp này đã được nhóm tác giả Hristov áp dụng để tăng cường cường độ phát quang của $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [10].

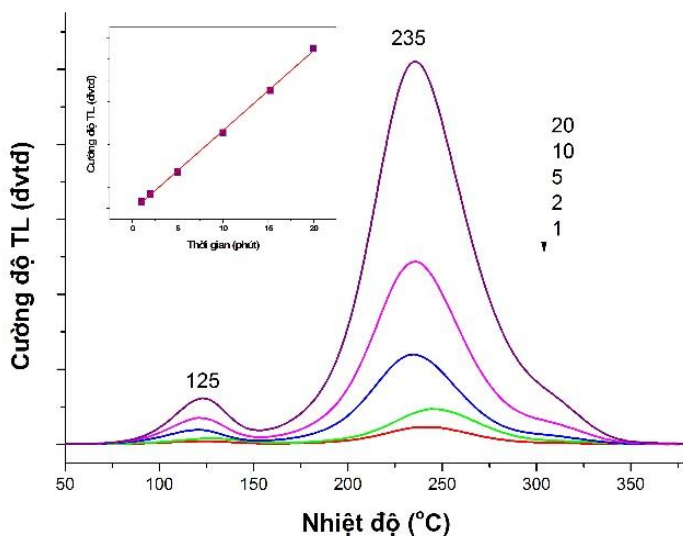
Trong nghiên cứu này, các mẫu CaF_2 pha tạp đồng thời ion Er^{3+} và ion Li^+ với tỉ lệ giữa Er/Li thay đổi (1/0, 1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) đã được chế tạo. Các mẫu được chiếu bức xạ beta (nguồn ^{90}Sr , suất liều 1.1 Gy/phút) và đo tín hiệu nhiệt phát quang, kết quả được thể hiện trên hình 4 (các mẫu đã được chuẩn hóa theo khối lượng và thời gian chiếu xạ). Có thể quan sát thấy, nồng độ Li^+ có những ảnh hưởng nhất định đối với cả dạng đường cong nhiệt phát quang và cường độ nhiệt phát quang của vật liệu. Với các mẫu có pha Li^+ , cường độ nhiệt phát quang giảm

dần khi tăng nồng độ Li^+ . Với mẫu có tỉ lệ Er/Li bằng 1/0.5 thì cường độ TL là cao nhất (tăng 50% so với mẫu không pha tạp Li^+). Với những mẫu có nồng độ Li^+ lớn hơn (tỉ lệ Er/Li = 1/2, ... 1/5), cường độ TL giảm mạnh so với mẫu không có Li^+ .



Hình 4. Đường nhiệt phát quang của các mẫu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ theo tỉ lệ nồng độ Er/Li khác nhau.

Trong các hiện tượng phát quang, sự hình thành khuyết tật đóng vai trò chủ đạo. Đã có các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, với một lượng nhỏ ion Li^+ pha tạp (nồng độ ion Li^+ ít hơn nhiều so với các ion đất hiếm tương ứng) dẫn đến cường độ phát quang tăng. Điều này có thể là do sự gia tăng năng lượng mạng tinh thể gây ra bởi sự bổ sung các ion Li^+ [11]. Để giảm thiểu năng lượng mạng tinh thể này, các ion đất hiếm (Er^{3+}) được phân bố đồng đều trong mạng tinh thể, do đó cường độ phát quang tăng lên. Trong trường hợp nồng độ ion Li^+ cao, có thể gây ra nhiều khuyết tật mạng tinh thể không thích hợp cho sự phát quang; do đó làm giảm cường độ phát quang của vật liệu [12].



Hình 5. Đường cong nhiệt phát quang của mẫu $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Li}^+$ (tỉ lệ 1/0,5) chiếu bức xạ beta theo thời gian (liều) khác nhau.

Hình 5 là đường cong nhiệt phát quang của mẫu CaF₂ đồng pha tạp Er và Li. Mẫu này cũng có dạng tương tự như mẫu CaF₂:Er³⁺, có 2 đỉnh ở vị trí 125 và 235 °C [7], và mẫu cũng có đáp ứng tuyến tính theo liều chiếu như có thể thấy ở hình nhỏ (inset) trong hình 5.

Mỗi đỉnh nhiệt phát quang được mô tả bởi một phương trình động học có dạng tổng quát như sau [6]:

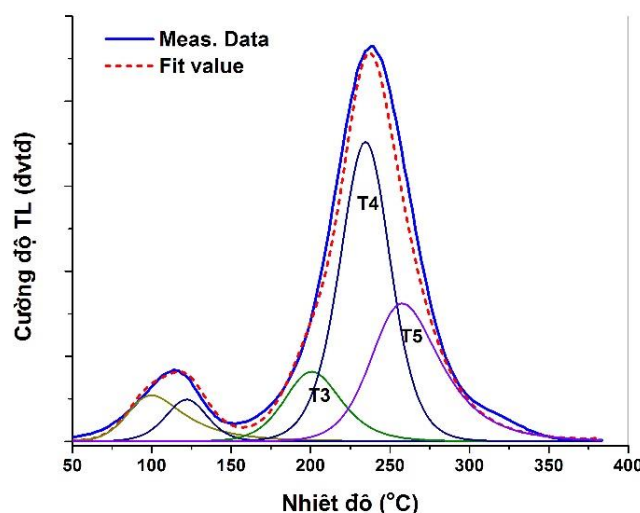
$$I(t) = - \frac{dn}{dt} = n^b s \exp \left\{ - \frac{E}{kT} \right\}$$

Trong đó, các thông số động học của các trạng thái bẫy tương ứng với các đỉnh TL như năng lượng kích hoạt E, hệ số tần số S và bậc động học b là các thông số quan trọng nhất. Có nhiều phương pháp để tính toán các thông số này. Trong nghiên cứu này, phần mềm TLAnal được sử dụng để phân tích đường cong nhiệt phát quang của mẫu CaF₂:Er³⁺, Li⁺ (1 mol% Er, 0,5 mol% Li). Kết quả cho thấy, đường cong TL của mẫu bao gồm ít nhất 5 đỉnh chồng chập, trong đó có một đỉnh chính nằm ở khoảng 235 °C (508 K). Đường TL làm khớp hầu như trùng với đường cong thực nghiệm (hình 6). Từ các kết quả phân tích đường cong TL đã thu được các thông số động học của các trạng thái bẫy tương ứng với ba đỉnh thành phần nằm trong đỉnh chính. Kết quả được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Thông số động học của các đỉnh thành phần tương ứng với đỉnh chính (235 °C) của mẫu CaF₂:Er³⁺, Li⁺.

	T3	T4	T5
E (eV)	1.69	1.95	1.95
s (s ⁻¹)	2.72 x 10 ¹⁶	6.31 x 10 ¹⁷	6.91 x 10 ¹⁶
b	2	1.72	2

* E - Năng lượng kích hoạt, đơn vị eV; s - Hệ số tần số, đơn vị s⁻¹; b - Bậc động học



Hình 6. Phân tích đường TL của mẫu CaF₂:Er, Li bằng phần mềm TLAnal.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CaF₂ đồng pha tạp Er³⁺ và Li⁺ được chế tạo bằng phương pháp kết tủa trong môi trường dung dịch (50% H₂O – 50% C₂H₅OH). Các hạt vật liệu có dạng cubic, kích thước trung bình cỡ 100 nm. Các mẫu CaF₂:Er³⁺, Li⁺ có tính chất nhiệt phát quang tốt với đỉnh chính nằm ở

khoảng 235 °C và đáp ứng tuyến tính với liều beta lên đến 20 Gy, phù hợp để làm liều kế. Nồng độ ion Li^+ có ảnh hưởng đến cường độ nhiệt phát quang của mẫu. Với nồng độ Li^+ pha tạp nhỏ hơn nồng độ của ion đất hiếm sẽ giúp cho các ion Er^{3+} phân bố đồng đều trong mạng tinh thể và làm tăng cường độ phát quang của mẫu. Khi nồng độ Li^+ tăng, có thể làm xuất hiện các khuyết tật mạng không thích hợp cho sự phát quang, do đó làm suy giảm cường độ phát quang của mẫu. Trong nghiên cứu này, tỉ lệ pha tạp tối ưu giữa Er^{3+} và Li^+ là 2:1.

Lời cảm ơn. Công trình này là một phần kết quả của đề tài nghiên cứu khoa học và công nghệ cấp cơ sở mã số CS.15/20-21. Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Viện Khoa học vật liệu đã cấp kinh phí thực hiện đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J.W. PostonSr., “*Encyclopedia of Physical Science and Technology*” (Third Edition), pp. 603 - 650, (2003).
- [2]. C. M. Sunta, “*A Review of Thermoluminescence of Calcium Fluoride, Calcium Sulphate and Calcium Carbonate*”, Radiat. Protect. Dosim. Vol. 8(1), pp. 25 – 44, (1984).
- [3]. Mikhail Danilkin, Aime Lust, Mihkel Kerikmäe, Viktor Seeman, Hugo Mändar, Mare Must, “*CaF₂:Mn extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties*”, Radiation Measurements Vol. 41, Iss. 6, pp. 677-681, (2006).
- [4]. McKeever, S.W. S. “*Thermoluminescence of Solids*”. Cambridge University Press, Cambridge, England, pp. 231 – 232, (1988).
- [5]. Viviane K. Asfora, Patrícia L. Antonio, Josemary A.C. Gonçalves, Carmen C. Bueno, Vinicius S.M. de Barros, Charles N.P. Oliveira, Linda V.E. Caldas, Helen J. Khoury, “*Evaluation of TL and OSL responses of CaF₂:Tm for electron beam processing dosimetry*”, Radiation Measurements, Vol. 140, 106512, (2021).
- [6]. M. Manhas, Vinay Kumar, Visha Sharma, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, “*Effect of alkali metal ions (Li+, Na+ and K+) on the luminescence properties of CaMgB₂O₅: Sm³⁺ nanophosphor*”, Nano-Structures & Nano-Objects, Vol. 3, pp. 9–16, (2015).
- [7]. Vũ Thị Thái Hà, Đỗ Thị Anh Thư, Ứng Thị Diệu Thúy, Nguyễn Thanh Hường, Nguyễn Tú Oanh, “*Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu CaF₂ pha tạp ion Er³⁺*”, Tạp chí Hóa học, số 57(4e1,2), pp. 219-222, (2019).
- [8]. Nguyen Thi Quy Hai, Tran Kim Anh, Pham Thi Minh Chau, Vu Thi Thai Ha, Ho Van Tuyen, Tran Thu Huong, Ha Thi Phuong, Quoc Le Minh, “*Multistep synthesis and upconversion luminescence of spherical Gd₂O₃:Er and Gd₂O₃:Er @silica*”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics Vol. 31, pp.3354–3360, (2020).
- [9]. I.Kaminska, D. Elbaum, B. Sikora, P. Kowalik, J. Mikulski, Z. Felcyn, P. Samol, T. Wojciechowski, R. Minikayev, W. Paszkowicz, W. Zaleszczyk, M. Szewczyk, A. Konopka, G. Gruzeł, M. Pawlyta, M. Donten, K. Cizak, K. Zajdel, M. Frontczak-Baniewicz, P. Stepień, M. Łapiński, G. Wilczyński, K. Fronc, “*Single-step synthesis of Er³⁺ and Yb³⁺ ions doped molybdate/Gd₂O₃ core-shell nanoparticles for biomedical imaging*”, Nanotechnology Vol. 29 (2), 025702, pp. 1 – 19, (2018).
- [10]. H Hristov, Y Baneva, D Nedeva, N Arhangelova, I Penev, V Velev, G Moschini, P Rossi and N M Uzunov, “*Thermoluminescence properties of Eu and Li co-doped Gd₂O₃, induced by UV light*”, Journal of Physics: Conference Series 398, 012043, (2012).
- [11]. Xu Huibing, Zhuang Weidong, Wen Xiaofan, Liu Ronghui, Hu Yunsheng, Xia Tian, “*Effect of Li+ ions doping on structure and luminescence of (Y,Gd)BO₃:Tb³⁺*”. J.Rare Earths, Vol. 28, pp. 701 – 704, (2010).
- [12]. Partha P. Pal, J. Manam, “*Effect of Li+ co-doping on the luminescence properties of ZnO:Tb³⁺ nanophosphors*”, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics Vol. 4 (3), pp. 395–404, (2013).
- [13]. GW Jung, K Park, “*Effect of monovalent charge compensators on the photoluminescence properties of Ca₃(PO₄)₂:Tb³⁺, A+ (A= Li, Na, K) phosphors*”, Journal of Materials Science & Technology, Vol. 82, pp 187-196, (2021).
- [14]. Xinmiao Yu, Zhendong Liu, Wentao Zhang, Xinru Xu, Haiying Du, “*Effect of A+ (A = Li, Na and K) co-doping on enhancing the luminescence of Ca₅(PO₄)₂SiO₄:Eu³⁺ red-emitting phosphors as charge compensator*”, Ceramics International, Vol. 47, Iss. 3, pp 3540-3547, (2021).

- [15]. Yingying Ma, Shigao Chen, Junzhi Che, Jianxu Wang, Ruyi Kang, Jin Zhao, Bin Deng, Ruijin Yu, Huiling Geng, “Effect of charge compensators (Li^+ , Na^+ , K^+) on the luminescence properties of $Sr_3TeO_6:Eu^{3+}$ red phosphor”, *Ceramics International*, Vol. 47, Iss. 6, pp 8518-8527, (2021).

ABSTRACT

Thermoluminescent properties of CaF_2 co-doped Er^{3+} , Li^+ ions

CaF₂ nanomaterial co-doped Er^{3+} and Li^+ were synthesized by precipitation method. The structure, morphology and composition of the materials were investigated through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The thermoluminescent properties of materials have been studied. The results show that the concentration of Li^+ ions has an effect on the thermoluminescence intensity of the material. The kinetic parameters of the traps corresponding to the main peak were determined using TLAnal program for analysis of experimental data.

Keywords: Nanomaterial; Thermoluminescence (TL); CaF_2 ; Li^+ ions.