

TÍNH CHẤT NHIỆT PHÁT QUANG CỦA K_2GdF_5 PHA TẠP ĐẤT HIẾM

Hà Xuân Vinh¹, Nguyễn Chí Thắng¹, Đoàn Phan Thảo Tiên¹, Trần Hoàn Vũ²

¹ Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, NITRA – VAST

² Sở Giáo dục và Đào tạo Tỉnh Phú Yên

Tóm tắt:

Vật liệu K_2GdF_5 pha tạp Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} với nồng độ 2% được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các tính chất nhiệt phát quang của vật liệu được nghiên cứu với các nguồn gamma, beta, neutron có liều chiếu khác nhau. Đường cong nhiệt phát quang của vật liệu $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ có các đỉnh đơn tại 198 °C, 236 °C, 260 °C và 304 °C (tốc độ gia nhiệt 2°C/s). Trong đó đỉnh chính tại 198 °C có cường độ rất cao so với các đỉnh khác, ngoài ra cường độ nhiệt phát quang của vật liệu này cao hơn so với các loại liều kế thông dụng TLD100 và TLD900. Trong số các loại ion pha tạp, đáp ứng liều của vật liệu $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ là tốt nhất, cường độ nhiệt phát quang rất cao và tỉ lệ rất tuyến tính với liều chiếu xạ, hiệu ứng suy giảm cường độ nhiệt phát quang theo thời gian (fading) rất thấp. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} có thể ứng dụng trong đo liều bức xạ trong đó có liều neutron.

Từ khóa: $K_2GdF_5:Tb$, Nhiệt phát quang.

1. TỔNG QUAN

Vật liệu nhiệt phát quang (Thermoluminescence) đang được nghiên cứu và sử dụng để đo liều phóng xạ trong công nghiệp, y tế, môi trường, nghiên cứu hạt nhân... Những vật liệu như $CaSO_4:Dy$; $LiF:Mg,Ti$ đều nhạy với bức xạ gamma, tuy nhiên độ nhạy của chúng với các loại bức xạ beta và neutron đều thấp. Như vậy việc tìm kiếm các loại vật liệu nhiệt phát quang mới có độ nhạy cao với các loại tia bức xạ khác nhau là một nhu cầu cần thiết [1,2]. Trong lĩnh vực đo liều neutron, nguyên tố Gadolinium có tiết diện bắt neutron rất cao ($4,9.10^4$ barn) nên nguyên tố này đặc biệt thích hợp cho việc ứng dụng làm liều kế neutron [3].

Vật liệu mới sau khi chế tạo cần được nghiên cứu chi tiết các tính chất nhiệt phát quang liên quan đến lĩnh vực đo liều. Đường cong tích phân (glow-curve) phải có cấu trúc tương đối đơn giản với nhiệt độ của đỉnh chính sử dụng để đo liều nằm trong khoảng 180 °C đến 300 °C [4].

Các nghiên cứu để xác định các đỉnh đơn trong đường cong nhiệt phát quang là rất cần thiết trong nghiên cứu đo liều. Có nhiều phương pháp thực hiện tách các đỉnh đơn trong đường cong tích phân trong đó có phương pháp đo nhiệt phát quang dịch chuyển quang (PTTL - Phototransferred

thermoluminescence). Phương pháp PTTL thực hiện chiếu ánh sáng tia cực tím lên mẫu vừa đo nhiệt phát quang xong, sau đó đo lại tín hiệu nhiệt phát quang một lần nữa, quá trình này có thể tiến hành vài lần đến khi cường độ đo được rất thấp [4]. Nghiên cứu hiện tượng PTTL cho phép chúng ta xác định được các bẫy nằm sâu trong vùng cấm, các bẫy này khó xác định được khi đo nhiệt phát quang do các đỉnh tương ứng trên đường cong bị che lấp bởi các đỉnh có cường độ cao nằm phía nhiệt độ thấp hơn.

Mật độ điện tử bị bắt trong tâm bẫy sẽ suy giảm theo thời gian, còn gọi là hiện tượng fading. Do hiện tượng này, sau khi chiếu mẫu nếu để càng lâu cường độ đo nhiệt phát quang sẽ càng thấp, điều này gây nên sai số cho việc xác định liều. Như vậy yêu cầu fading thấp cũng là yếu tố quan trọng khi sử dụng vật liệu nhiệt phát quang làm liều kế.

Như vậy, với vật liệu được sử dụng cho mục đích đo liều, cường độ tín hiệu nhiệt phát quang cần phải tỉ lệ tuyến tính với liều chiếu trong khoảng cần xác định liều, ngoài ra, vật liệu phải có độ nhạy cao, hiệu suất phát xạ cao và ngưỡng liều thấp, đảm bảo sự ổn định của giá trị liều chiếu khi lưu trữ trong thời gian dài ở nhiệt độ phòng (fading nhiệt thấp).

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu K_2GdF_5 được chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn theo phương trình $2KF + GdF_3 \rightarrow K_2GdF_5$, quá trình pha tạp ion Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} hoặc Sm^{3+} nồng độ 2% mol được thực hiện đồng thời trong quá trình tổng hợp K_2GdF_5 [5]. Vật liệu sau khi chế tạo được chia thành các mẫu có khối lượng 20 mg và được đặt trong ống nhựa đen để chiếu xạ. Trong nghiên cứu này, các mẫu được chiếu với nguồn bức xạ gamma ^{60}Co , nguồn neutron Am – Be (thông lượng neutron 10^6 n/s) tại Viện Hạt nhân Đà Lạt, và nguồn beta $^{90}Sr/^{90}Y$ tại Viện Khoa học Vật liệu - VAST.

Đường cong nhiệt phát quang được thực hiện trên máy Harshaw TLD3500 tại Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang. Hệ đo được điều khiển bởi chương trình Winrems, bao gồm cài đặt khoảng nhiệt độ đo từ 50 °C đến 400 °C, tốc độ gia nhiệt có thể thay đổi từ 1°C/s đến 20 °C/s, sai số nhiệt độ của hệ đo là 1 °C.

Đo nhiệt phát quang dịch chuyển quang được thực hiện theo phương pháp chiếu tia cực tím lên mẫu đã đo nhiệt phát quang và tiếp tục đo lại lần nữa, việc chiếu bổ sung tia cực tím có thể thực hiện vài lần bằng đèn D2, thời gian mỗi lần chiếu là 10 phút. Trong nghiên cứu PTTL để xác định các đỉnh đơn trong đường cong tích phân, các mẫu K_2GdF_5 pha tạp Tb được chiếu nguồn gamma ^{60}Co với liều rất cao là 20 Gy. Các phép đo được thực hiện trên máy Harshaw TLD3500 với các mẫu có khối lượng 4 mg, nhiệt độ trong khoảng 50°C đến 400°C với tốc độ gia nhiệt 2°C/s.

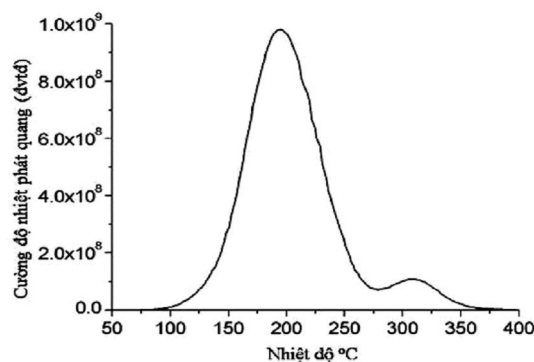
3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Phân tích đường cong nhiệt phát quang

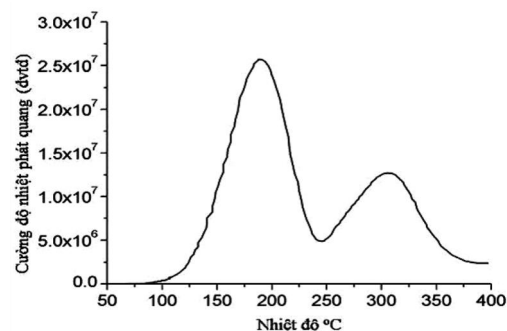
3.1.1. Đối với liều chiếu gamma

Kết quả đo đường cong nhiệt phát quang của K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} chiếu xạ gamma ^{60}Co với tốc độ gia nhiệt 2°C/s, được trình bày trên hình 1. Vật liệu $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ có đỉnh thứ 1 có cường độ rất cao tại nhiệt độ 198°C, và một đỉnh có cường độ thấp tại 304°C (Hình 1a).

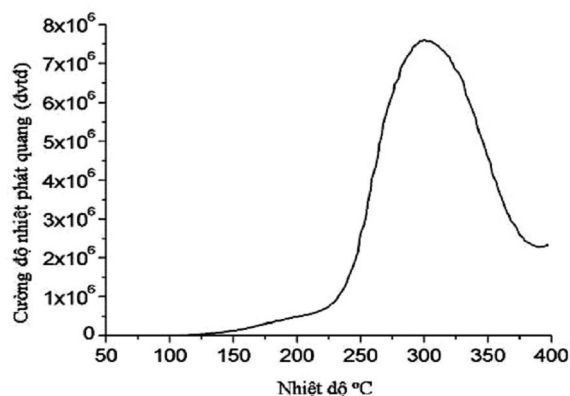
Trên Hình 1b là đường cong nhiệt phát quang của $K_2GdF_5:Pr^{3+}$ có đỉnh thứ nhất có cường độ rất mạnh ở 187°C, và một đỉnh có cường độ thấp hơn tại 306°C. Trong số các vật liệu đã nghiên cứu, K_2GdF_5 pha tạp ion Tb^{3+} và Pr^{3+} có đường cong nhiệt phát quang phù hợp với mục đích đo liều nhất, hình dạng đường cong có dạng đơn giản, đỉnh chính có cường độ rất cao so với các đỉnh phụ (Hình 1a, 1b). Nhiệt độ của đỉnh chính nằm trong vùng 200 °C, đỉnh chính ở nhiệt độ này sẽ có độ fading thấp và phù hợp với ứng dụng đo liều bức xạ.



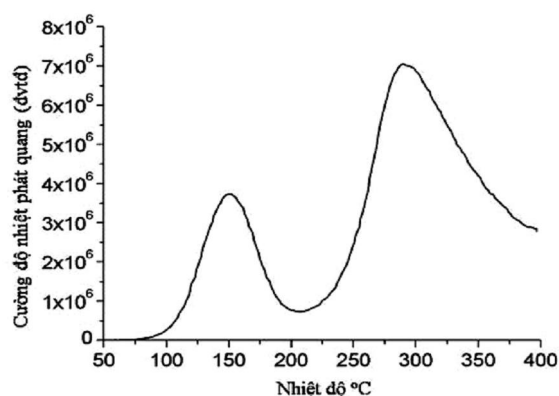
(a) $K_2GdF_5:Tb^{3+}$



(b) $K_2GdF_5:Pr^{3+}$



(c) $K_2GdF_5:Sm^{3+}$



(d) $K_2GdF_5:Dy^{3+}$

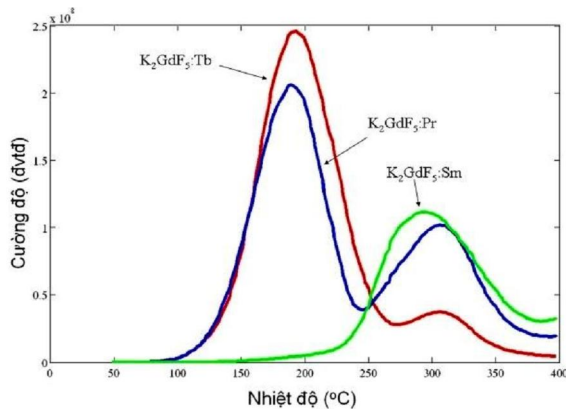
Hình 1. Đường cong nhiệt phát quang khi chiếu gamma ^{60}Co

Trong khi đó, đường cong nhiệt phát quang của $K_2GdF_5:Sm^{3+}$ có đỉnh tại nhiệt độ rất cao 294 °C (hình 1c), đường cong của $K_2GdF_5:Dy^{3+}$ (hình 1d) có

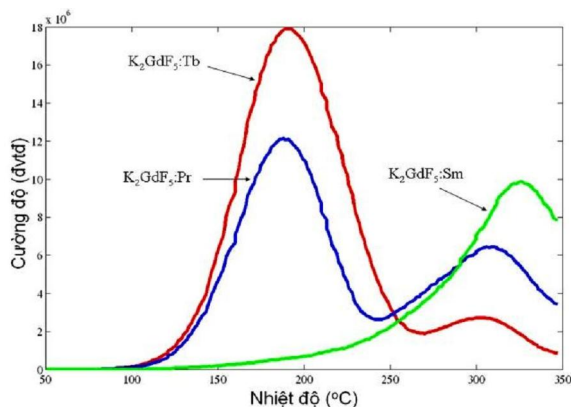
đỉnh chính ở nhiệt độ khá cao 291°C và đỉnh phía trước tại 149°C. Như vậy, vật liệu pha tạp Dy^{3+} và Sm^{3+} có các đỉnh của đường cong không phù hợp với mục đích xác định liều chiếu, ngoài ra cường độ nhiệt phát quang của chúng rất thấp.

3.1.2. Đối với liều chiếu beta và neutron

Với liều chiếu beta 1.2 Gy trên nguồn $^{90}Sr/^{90}Y$ và đáp ứng nhiệt phát quang của các vật liệu tương tự như chiếu liều gamma, cường độ của vật liệu pha tạp Tb^{3+} là cao nhất, vật liệu pha tạp Pr^{3+} hoặc Sm^{3+} có cường độ thấp hơn (Hình 2).



Hình 2. Đường cong nhiệt phát quang khi chiếu beta



Hình 3. Đường cong nhiệt phát quang khi chiếu neutron

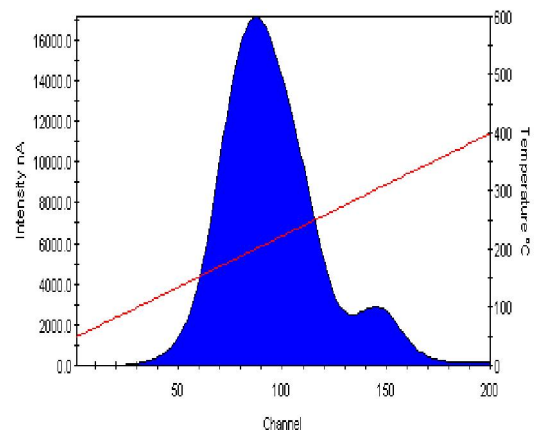
Khi chiếu liều neutron 16 mGy trên nguồn Am - Be tỉ lệ cường độ của K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} cao hơn đáng kể so với pha tạp Pr^{3+} và Sm^{3+} (Hình 3).

Kết quả nghiên cứu đường cong nhiệt phát quang đã cho thấy vai trò của ion pha tạp cũng đã thể hiện rất rõ, K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} cho cường độ nhiệt phát quang rất cao, ngược lại, các ion pha tạp là Dy^{3+} và Sm^{3+} có độ nhạy TL rất thấp. Như vậy, các nghiên cứu trên nguồn chiếu xạ khác nhau đều cho thấy vật liệu K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} có những tính chất nhiệt phát quang có nhiều ưu điểm hơn so với pha tạp các loại ion khác, do đó vật liệu này sử dụng tốt trong đo liều thấp như liều môi trường. Ngoài ra, với các loại ion pha tạp khác, cần có thêm các nghiên cứu để có thể ứng dụng trong lĩnh vực có liều chiếu cao.

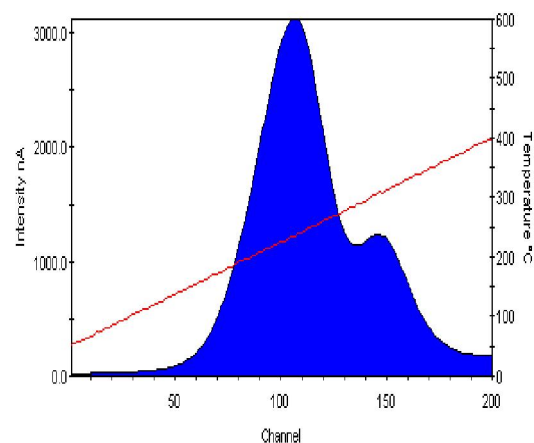
3.2. Nghiên cứu đo nhiệt phát quang dịch chuyển quang (PTTL)

Trên Hình 4 là các đường cong nhiệt phát quang khi tiến hành đo PTTL trên mẫu $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ đã chiếu gamma ^{60}Co liều cao 20 Gy, bước đầu tiên là đo nhiệt phát quang từ 50°C đến 400°C với tốc độ gia nhiệt 2°C/s, đường cong tích phân (glow-curve) có đỉnh chính ở nhiệt độ 198°C, và một đỉnh sau tại 304°C (Hình 4a). Sau khi đo, các bẫy tương ứng với vùng nhiệt độ dưới 400°C đã bị xóa, tuy nhiên vẫn còn lại các electron nằm trong các bẫy sâu chưa được giải phóng. Sau đó, mẫu được chiếu ánh sáng cực tím của đèn D2 lần thứ nhất trong thời gian 10 phút, do tín hiệu nhiệt phát quang một lần nữa. Kết quả của lần đo nhiệt phát quang này, đường cong nhiệt phát quang xuất hiện đỉnh mới tại nhiệt độ 236°C rất rõ ràng cùng với đỉnh cũ tại 304°C (hình 4b).

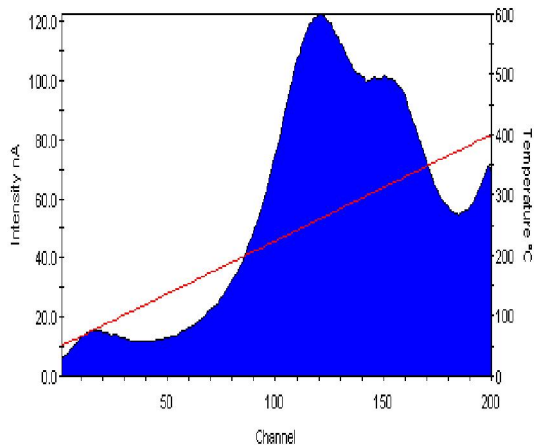
Tia cực tím của đèn D2 có năng lượng rất bé, khi chiếu tia chỉ có thể kích thích cho các bẫy với độ sâu bẫy bé nằm trong vùng nhiệt độ thấp của đường cong. Tuy nhiên các đỉnh mới này có nhiệt độ rất cao (236 và 304 °C), do đó sự xuất hiện các đỉnh này hoàn toàn do chuyển dời của các điện tử từ các bẫy nằm sâu hơn tương ứng với nhiệt độ cao hơn 400 °C.



(a) Đo nhiệt phát quang



(b) Đo PTTL lần thứ 1



(c) Đo PTTL lần thứ 2

Hình 4. Đường cong đo PTTL trên máy Harshaw TLD3500

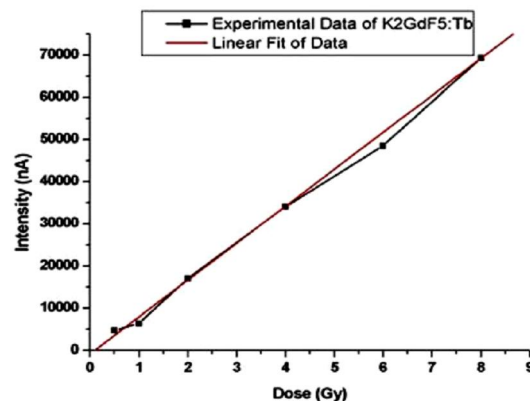
Đỉnh nằm tại 236 °C không xuất hiện trong lần đo nhiệt phát quang đầu tiên do bị che lấp bởi đỉnh chính nằm ở 198 °C có cường độ rất cao. Khi chiếu tia cực tím, các electron nằm trong các bẫy sâu nhận được năng lượng nên chuyển dời lên bẫy cao hơn nhưng không đủ để đến bẫy tương ứng với đỉnh chính, do đó đường cong nhiệt phát quang đo lần sau đã xuất hiện rõ các đỉnh nằm sau đỉnh chính.

Thực hiện tương tự, tiếp tục chiếu 10 phút tia cực tím lần thứ 2 và đo tín hiệu nhiệt phát quang. Kết quả đo PTTL lần thứ 2 cho thấy, ngoài đỉnh tại 304 °C đã biết, đường cong xuất hiện thêm đỉnh hoàn toàn mới tại 260 °C, đồng thời đỉnh tại nhiệt độ 236 °C hầu như biến mất (hình 4c). Cường độ nhiệt phát quang còn rất thấp, chứng tỏ nồng độ điện tử trong các bẫy sâu đã được giải phóng hết. Như vậy với phương pháp đo PTTL kích thích bằng tia cực tím, các đỉnh đơn sẽ xuất hiện rõ hơn, không bị chồng chập với nhau. Các kết quả trên cho thấy đường cong tích phân (glow curve) của K_2GdF_5 pha tạp Tb bao gồm đỉnh chính tại 198 °C và các đỉnh đơn khác tại 236 °C, 260 °C và 304 °C tương ứng với phép đo có tốc độ gia nhiệt 2 °C/s.

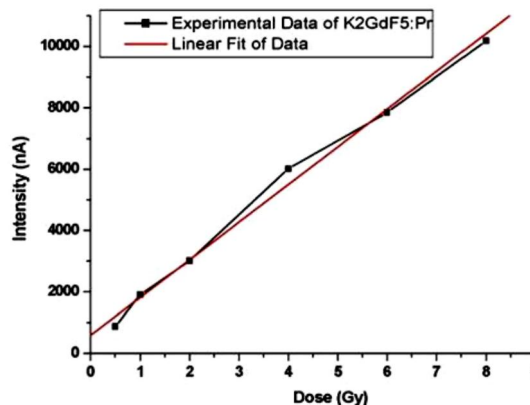
3.3. Nghiên cứu tỉ lệ giữa cường độ nhiệt phát quang và liều chiếu.

Với các vật liệu đã nghiên cứu, đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa cường độ nhiệt phát quang vào liều chiếu được trình bày trên hình 5. Các vật liệu được chiếu nguồn gamma ^{60}Co với các liều chiếu lần lượt là: 0,5 Gy; 1 Gy; 2 Gy; 4 Gy và 8 Gy. Cường độ nhiệt phát quang được tính tại giá trị cực đại của đỉnh đo liều theo đơn vị nA theo chương trình đo Winrem.

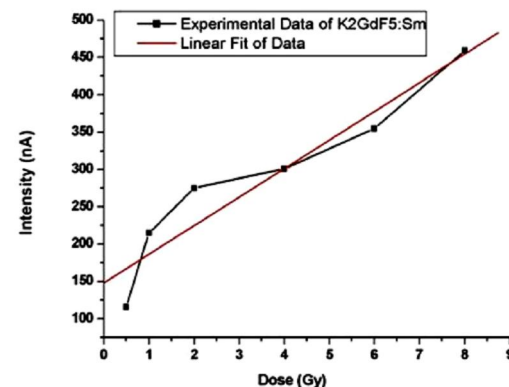
Các kết quả trên hình 5 cho thấy, tỉ lệ giữa cường độ nhiệt phát quang và liều chiếu rất tuyến tính, đây là thuộc tính rất cần thiết khi ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực đo liều.



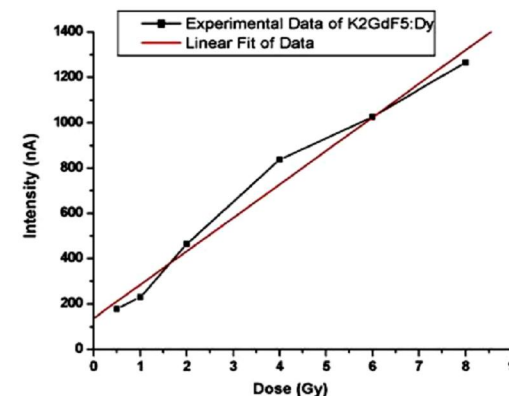
(a) $K_2GdF_5:Tb^{3+}$



(b) $K_2GdF_5:Pr^{3+}$



(c) $K_2GdF_5:Sm^{3+}$

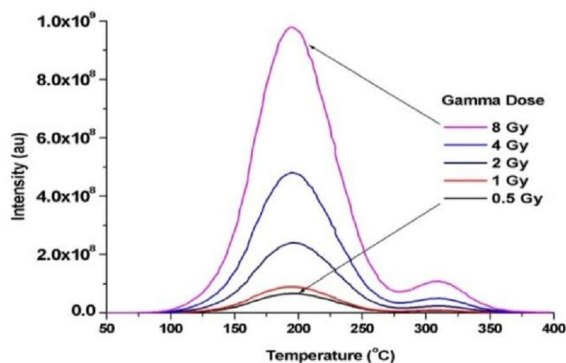


(d) $K_2GdF_5:Dy^{3+}$

Hình 5. Đường biểu diễn tỉ lệ cường độ nhiệt phát quang và liều chiếu

Kết quả trên hình 5 còn cho thấy, cường độ nhiệt phát quang của ion Tb^{3+} có cường độ cao nhất, sau đó là Pr^{3+} , vật liệu pha tạp ion Dy^{3+} và Sm^{3+} có cường độ rất thấp.

Trên hình 6 là các đường cong nhiệt phát quang của $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ được chiếu nguồn gamma ^{60}Co với các liều chiếu khác nhau.



Hình 6. So sánh cường độ tỉ lệ liều chiếu

Hình dạng của đường cong rất đồng dạng với nhau, đỉnh đo liều tại 198 °C (với tốc độ gia nhiệt là 2 °C/s) đồng thời giá trị cường độ cực đại của đỉnh đo liều tăng tỉ lệ với liều chiếu.

3.4. Kết quả nghiên cứu fading

Trong nghiên cứu hiện tượng fading, các mẫu $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ được chiếu xạ trên nguồn neutron sau đó đo cường độ nhiệt phát quang tại những thời điểm khác nhau.

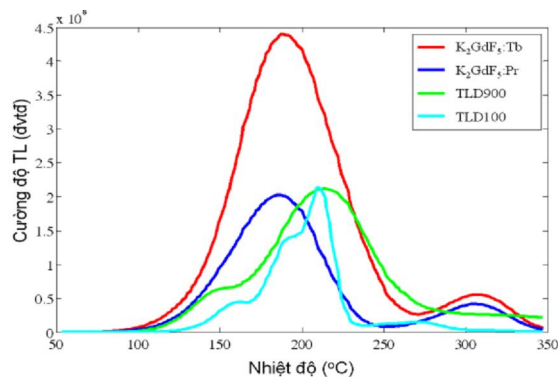
Bảng 1. Cường độ nhiệt phát quang tại các thời điểm khác nhau

Liều chiếu	Thời gian lưu trữ (ngày)	Cường độ TL (nA)	Độ suy giảm (%)
2 mGy	2	385.55	-
	27	366.20	5
	50	319.46	17
16 mGy	2	3257.85	-
	27	3055.93	6
	50	2788.97	14

Các mẫu được lưu trữ ở nhiệt độ phòng trong điều kiện kín sáng, thời gian chờ từ khi chiếu xạ đến lúc đo nhiệt phát quang là 2, 27, 50 ngày, cường độ nhiệt phát quang được tính theo nA của chương trình Winrem điều khiển hệ đo. Kết quả trên bảng 1 cho thấy, sự suy giảm cường độ là khá thấp, trung bình 6% sau 27 ngày và 15% sau 50 ngày lưu trữ sau khi chiếu xạ, sự suy giảm này ít phụ thuộc vào liều chiếu, tính chất này rất có ý nghĩa trong việc đo liều tích lũy trong thời gian kéo dài như đo liều môi trường.

3.5. So sánh độ nhạy nhiệt phát quang của các vật liệu

Trên hình 7 biểu diễn các đường cong nhiệt phát quang của K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} và Pr^{3+} , kèm theo 2 loại liều kế TLD100 và TLD900 nhằm mục đích đánh giá so sánh về cường độ và hình dạng đường cong của chúng.



Hình 7. So sánh các đường cong nhiệt phát quang của các vật liệu

Để đánh giá độ nhạy tương đối giữa các loại liều kế với nhau, các mẫu K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} , Pr^{3+} và TLD100, TLD900 đều có cùng khối lượng 20mg và được chiếu nguồn ^{60}Co với liều 1Gy, các điều kiện tương tự về bảo quản mẫu sau khi chiếu, tốc độ gia nhiệt khi đo.

Kết quả trên hình 7 cho thấy nhiệt độ đỉnh của 4 loại vật liệu này đều nằm trong khoảng 200°C, đây là khoảng nhiệt độ thích hợp cho mục đích đo liều, tuy nhiên cường độ nhiệt phát quang của K_2GdF_5 pha tạp Tb^{3+} cao gấp đôi cường độ của 3 vật liệu còn lại.

4. KẾT LUẬN

Trong số các vật liệu K_2GdF_5 pha tạp đất hiếm, cường độ nhiệt phát quang của $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ là cao nhất. Với tốc độ gia nhiệt 2°C/s đường cong nhiệt phát quang của $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ có đỉnh chính tại nhiệt độ 198°C và các đỉnh phụ tại 236°C, 260°C và 304°C, đỉnh chính có cường độ rất cao so với đỉnh phụ nên đỉnh này hoàn toàn có thể sử dụng cho mục đích đo liều. Đáp ứng nhiệt phát quang cho thấy vật liệu $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ có độ nhạy cao, độ tuyến tính cao, fading thấp, các thông số này tương đương với liều kế thông dụng TLD100 và TLD900 khi chiếu liều gamma, tuy nhiên chúng có độ nhạy cao hơn khi chiếu liều neutron. Vật liệu này có thể ứng dụng làm các liều kế chuyên dụng cho các loại bức xạ khác nhau, đặc biệt là ứng dụng trong đo liều neutron.

5. LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với sự tài trợ của Đề tài Nghiên cứu Khoa học VAST03.06/17-18, thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Huynh Ky Hanh , Nicholas M Khaidukov, V. N. Makhov , Vu Xuan Quang, Nguyen Trong Thanh, Vu Phi Tuyen.(2010), “Thermoluminescence properties of isostructural K_2YF_5 and K_2GdF_5 crystals doped with Tb^{3+} in response to alpha, beta and X-ray irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 268, 3344-3350.
- [2] V.X. Quang, V.P. Tuyen, N.T. Thanh, P.V. Do , V.T.T. Ha, D.T. Anh V.N. Makhov N.M. Khaidukov. (2011), “ Tb^{3+}/Sm^{3+} Codoped K_2YF_5 and K_2GdF_5 Crystals: Optical Properties And Energy Transfer Mechanisms”, *Spectroscopy and Its Applications*, pp 47 – 51.
- [3] Xuan Vinh. Ha, Chi Thang. Nguyen and Phan Thao Tien. Doan, “Preparation of Tb^{3+} -doped K_2GdF_5 Used to Neutron Dosimetry”, *Nuclear Science and Technology*, Vol 4, No.3, pp 30 - 37 (2014)
- [4] Claudio Furetta.(2003), *Handbook of Thermoluminescence*, World Scientific, Singapore.
- [5] James O. Eckert, Jr. , I-Ching Lin, Malgorzata M. Lencka, Paul M. Bridenbaugh, Alexandra Navrotsky, Robert A. Laudise, Richard E. Riman.(1996), “ Energetics of formation of $KF-GdF_3$ binary-intermediate compounds”, *Thermochimica Acta*, 286, 233-243.

THE THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF RARE-EARTH DOPED K_2GdF_5

Ha Xuan Vinh^{1,*}, Nguyen Chi Thang¹, Doan Phan Thao Tien¹, Tran Hoan Vu².

¹ *Nhatrang Institute of Technology Research and Application - VAST*

² *Phu Yen Department of Education and Training*

**Email: vinhhx@gmail.com*

Abstract:

K_2GdF_5 materials doped Pr^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} ions at 2 mol% concentration, synthesized by solid state reaction method. The thermoluminescence (TL) properties were studied with vary irradiation dose of gamma, beta and neutron sources. The glow-curve thermoluminescence of $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ included of single peaks at 198 °C, 236 °C, 260 °C and 304 °C (with heating rate $\beta = 2$ °C/s). Inside that, the TL intensity of the main peak at 198 °C was higher than other peaks. The TL intensity of this material was also higher than that of conventional dosimeters as: TLD100 and TLD900. Among the synthesized materials, the dose response of $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ was the best, with high TL intensity, linear response to irradiate dose, the attenuation of TL intensity by time (fading) was very low. The study results showed that $K_2GdF_5:Tb^{3+}$ can be used in dosimetry, specially with neutron dose.

Keywords: $K_2GdF_5:Tb$, thermoluminescence.