

Tổng hợp và phân tích đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO_2

Nguyễn Thị Thu Hà*, Trịnh Văn Giáp, Bùi Đức Kỳ

Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 179 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/9/2022; ngày chuyển phân biên 22/9/2022; ngày nhận phân biên 20/10/2022; ngày chấp nhận đăng 25/10/2022

Tóm tắt:

Chế tạo vật liệu LiAlO_2 bằng phương pháp sol-gel kết hợp với một loại axit hữu cơ (ethylene diamine tetraacetic acid - EDTA) đã được thực hiện. Nghiên cứu, đánh giá cấu trúc tinh thể và hình thái học của vật liệu LiAlO_2 sau khi chế tạo bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phân tích, đánh giá đường cong tích phân nhiệt phát quang của vật liệu LiAlO_2 bằng phương pháp giải chập áp dụng các mô hình động học bậc 1, bậc 2 và bậc tổng quát. Vật liệu LiAlO_2 có cấu trúc đơn pha gamma khi được nung ở nhiệt độ từ 900°C. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của vật liệu LiAlO_2 bao gồm hai đỉnh ở nhiệt độ 136 và 248°C, đỉnh 248°C được chọn làm đỉnh đo liều. Tinh thể $\gamma\text{-LiAlO}_2$ đơn pha gamma được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với EDTA. Điều kiện tối ưu để thu được tinh thể LiAlO_2 đơn pha gamma là nhiệt độ thiêu từ 900°C trong thời gian 4 giờ với các hằng số mạng và tỷ trọng được xác định lần lượt là: $a=5,16870 \text{ \AA}$, $c=6,26790 \text{ \AA}$, và $\delta=2,615 \text{ g/cm}^3$. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO_2 được phân tích bằng phương pháp giải chập cho thấy sự phù hợp cao nhất với mô hình bậc tổng quát, với hệ số làm khớp $\text{FOM}=1,08 \times 10^{-2}$ và bậc động học $b=1,79$.

Từ khóa: động học bậc tổng quát, phương pháp giải chập, tổng hợp LiAlO_2 .

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5

Synthesis and analysis of thermoluminescence glow curve of LiAlO_2

Thi Thu Ha Nguyen*, Van Giap Trinh, Duc Ky Bui

Institute for Nuclear Science and Technology, Vietnam Atomic Energy Institute,
179 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 20 September 2022; revised 20 October 2022; accepted 25 October 2022

Abstract:

The synthesised LiAlO_2 by sol-gel with ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) method was investigated. The synthesised LiAlO_2 was studied for its structure and morphology by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The thermoluminescence glow curve of LiAlO_2 was analysed by deconvolution using the first-order, second-order, and general-order kinetic models. LiAlO_2 material exhibits a single-phase gamma structure when calcined at temperatures starting from 900°C. The thermoluminescence glow curve of LiAlO_2 consists of two peaks at 136 and 248°C, while peak 248°C is considered a dosimetric peak. The $\gamma\text{-LiAlO}_2$ material was successfully synthesised using the sol-gel method combined with EDTA. The single-phase gamma LiAlO_2 material was obtained after being sintered at temperatures greater than 900°C for 4 hours with lattice constants and density determined as follows: $a=5.16870 \text{ \AA}$, $c=6.26790 \text{ \AA}$, and $\delta=2.615 \text{ g/cm}^3$. The thermoluminescence glow curve of LiAlO_2 was analysed using the glow curve deconvolution method, which showed the best fit with the general-order model, with a fitting factor $\text{FOM}=1.08 \times 10^{-2}$ and a kinetic order $b=1.79$.

Keywords: deconvolution, general order kinetic, synthesis LiAlO_2 .

Classification numbers: 1.3, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: thuhaus@gmail.com

1. Mở đầu

Nghiên cứu và phát triển vật liệu LiAlO_2 đã được nhiều nhà khoa học quan tâm từ hơn một thập kỷ trước [1-3]. Các tính chất đặc trưng nhiệt phát quang và quang phát quang của vật liệu này đã cho thấy ý nghĩa khoa học và thực tiễn to lớn trong lĩnh vực đo liều bức xạ [1-5]. Nhiều nhà nghiên cứu đã mô tả các đặc tính nhiệt phát quang của vật liệu LiAlO_2 dựa trên các nghiên cứu cộng hưởng thuận từ (EPR), xác định các loại khuyết tật, bẫy điện tử hoặc bẫy lỗ trống trong vùng cấm của vật liệu [3, 6, 7]. Nghiên cứu EPR cho thấy, sự hiện diện của một số lượng lớn các chỗ trống lithium trong vật liệu LiAlO_2 sau khi được tạo thành. Sự hiện diện của chỗ trống lithium đóng vai trò như một bẫy lỗ trống tại vị trí của ion oxy nằm liền kề với chỗ trống lithium.

Phương pháp chế tạo LiAlO_2 bằng phương pháp phản ứng pha rắn đã được nghiên cứu từ nhiều nhóm tác giả [8-12]. Trong đó, hợp chất LiAlO_2 pha gamma ($\gamma\text{-LiAlO}_2$) được tạo ra và nung ở nhiệt độ cao trong môi trường không khí. Năm 1997, K. Kinoshita và cs (1997) [10] đã chế tạo thành công $\gamma\text{-LiAlO}_2$ bằng phản ứng kết hợp giữa alumina với alkali hydroxide hoặc với alkali carbonate. Trước đó, năm 1991, J. Becerril và cs (1991) [12] tổng hợp LiAlO_2 pha gamma và một lượng nhỏ LiAl_5O_8 khi kết hợp giữa Li_2CO_3 và Al_2O_3 và thiêu kết ở nhiệt độ 1000°C . Nói chung, để thu được vật liệu LiAlO_2 pha gamma từ phản ứng pha rắn thì cần phải nung ở nhiệt độ cao.

Một vài nghiên cứu khác khảo sát về các tính chất nhiệt phát quang của LiAlO_2 cũng được báo cáo. J.I. Lee và cs (2012) [13] đã nghiên cứu các đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO_2 pha tạp (LiAlO_2 : Mn và LiAlO_2 : Ce). V. Pagonis và cs (2006) [14] cũng nghiên cứu, khảo sát các tính chất nhiệt phát quang của LiAlO_2 : Mn. Trước đó, R. Chen (1969) [15] và J.M.G. Ros và cs (2002) [16] cũng đã khảo sát đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO_2 . Trong bài báo này, nhóm tác giả tập trung vào việc chế tạo vật liệu LiAlO_2 đơn pha gamma và sử dụng phương pháp giải chấp dựa trên các mô hình động học bậc 1, mô hình động học bậc 2 và mô hình động học bậc tổng quát để nghiên cứu, khảo sát đường cong tích phân nhiệt phát quang của tinh thể LiAlO_2 .

2. Nghiên cứu thực nghiệm

Các hóa chất được dùng để chế tạo LiAlO_2 bao gồm LiNO_3 có độ tinh khiết 99,99% (của Alfa Aesar), axit citric có độ tinh khiết 99,5% (của Hãng Sigma-Aldrich), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ có độ tinh khiết cao 99,99% (của Hãng Sigma-Aldrich) và EDTA có độ tinh khiết 98,5% (của Hãng Sigma-Aldrich).

Bước đầu tiên, cân khối lượng của hai muối theo tỷ lệ: 1 mol LiNO_3 và 1 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Sau đó, đưa vào cốc và hòa tan với nước khử ion sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt, ta được dung dịch 1. Bước hai, cân tỷ lệ 1,5 mol EDTA và 1 mol axit citric, hòa tan hỗn hợp này với NH_4OH sử dụng

máy khuấy từ gia nhiệt, ta được dung dịch thứ 2. Bước ba, đổ từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1, thực hiện trên máy khuấy từ. Điều chỉnh giá trị pH có giá trị khoảng $\text{pH}=9$ sử dụng NH_4OH . Theo dõi quá trình tạo sol trên máy khuấy từ, dung dịch sol thu được hoàn toàn tan và trong suốt. Để tạo gel, nhóm tác giả sử dụng dung dịch sol, điều chỉnh nhiệt độ $90\text{-}95^\circ\text{C}$ trên máy gia nhiệt để bay hơi nước. Quan sát sự bay hơi nước của dung dịch, dừng lại khi thấy dung dịch ở dạng gel có màu vàng nhạt. Sau đó, chuyển phần gel sang bát sứ, tăng nhiệt độ lên $200\text{-}300^\circ\text{C}$, để loại bỏ các thành phần hữu cơ. Mẫu thu được có màu xám đen, được chuyển sang cốc nung và tiến hành nung trong lò nung ở các nhiệt độ ($600, 800, 900$ và 1000°C) và thời gian nung khác nhau để tìm nhiệt độ thiêu kết và thời gian nung tối ưu. Bột sau nung có màu trắng, được nghiền mịn, trộn đều, đóng gói và lưu giữ ở môi trường tránh ánh sáng.

Sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM) để kiểm tra cấu trúc tinh thể và hình thái học của LiAlO_2 . Tiếp theo, nhóm tác giả thực hiện khảo sát đường cong tích phân nhiệt phát quang của vật liệu LiAlO_2 sau khi chiếu bức xạ tia gamma ($0,3$ Gy) sử dụng phương pháp giải chấp từ các phương trình động học bậc 1 (FOK), động học bậc 2 (SOK) và động học bậc tổng quát (GOK) như sau:

Phương trình động học bậc 1 [16]:

$$I(T) = I_M \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_M}{T_M} \right) - \frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \exp \left\{ \frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_M}{T_M} \right) \right\} - \frac{2kT_M}{E} \right]$$

Phương trình động học bậc 2 [17]:

$$I(T) = 4I_M \exp \left(\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_M}{T_M} \right) \right) \left[\frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \exp \left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M} \right) + 1 + \left(1 - \frac{2kT_M}{E} \right) \right]^{-2}$$

Phương trình động học bậc tổng quát [18]:

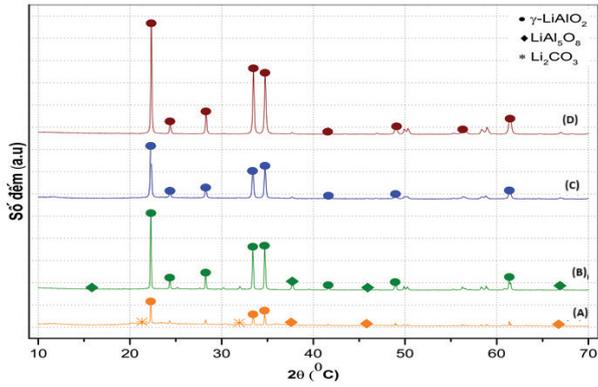
$$I(T) = I_M (b)^{\frac{b}{b-1}} \exp \left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M} \right) \left[(b-1) \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \frac{T^1}{T_M^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M} \right) + Z_M \right]^{\frac{b}{b-1}}$$

trong đó: I_M là cường độ nhiệt phát quang tại vị trí cao nhất của đỉnh nhiệt phát quang; T_M là nhiệt độ tại vị trí cao nhất của đỉnh nhiệt phát quang; E là năng lượng kích hoạt của bẫy bắt điện tử; k là hằng số Boltzman, T là nhiệt độ, b là tham số bậc tổng quát, còn Z_M là viết tắt của công thức sau: $Z_M = 1 + (b-1) \times (2kT_M)/E$.

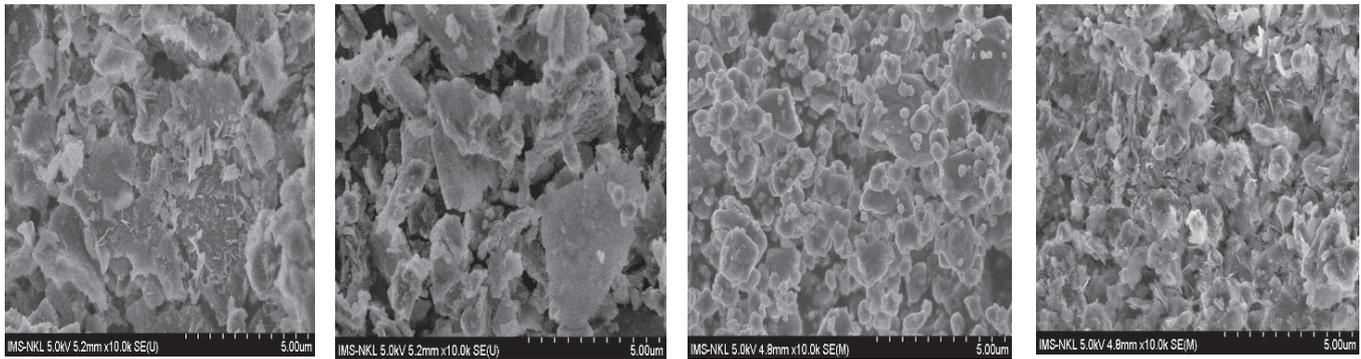
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát cấu trúc của vật liệu LiAlO_2

Kết quả sau khi đo XRD của vật liệu LiAlO_2 nung ở các nhiệt độ ($600, 800, 900$ và 1000°C) cho thấy: vật liệu LiAlO_2 được nung ở nhiệt độ 900 và 1000°C có cấu trúc đơn pha gamma. Ở nhiệt độ nung 600 và 800°C vẫn có một phần tạp chất LiAlO_5 và Li_2CO_3 , điều này chứng tỏ nhiệt độ thiêu kết để đạt tinh thể LiAlO_2 đơn pha gamma là từ nhiệt độ 900°C . Hình 1 trình bày kết quả kiểm tra cấu trúc của tinh thể LiAlO_2 .

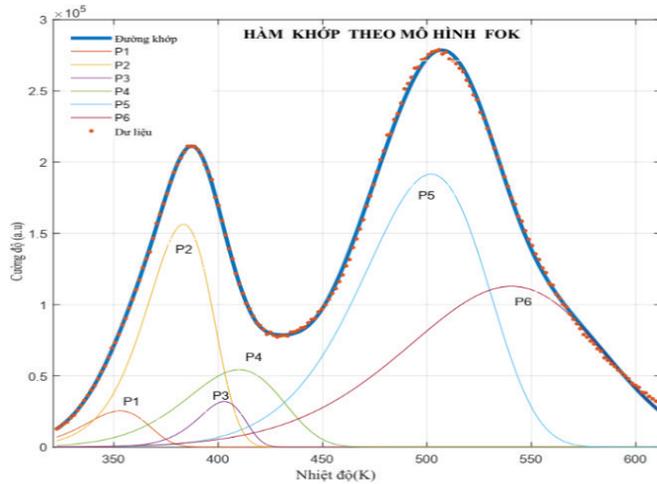
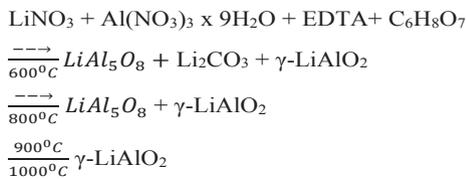


Hình 1. Cấu trúc của tinh thể LiAlO₂ được thiêu kết. (A) 600°C, (B) 800°C, (C) 900°C, (D) 1000°C.



Hình 2. Hình ảnh hình thái học của vật liệu LiAlO₂ được nung ở các nhiệt độ khác nhau lần lượt: 600, 800, 900 và 1000°C.

Dưới đây là tóm tắt các phương trình tổng hợp vật liệu LiAlO₂:



Hình 3. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO₂ sau khi chiếu tia gamma (0,3 Gy) khớp hàm theo mô hình động học bậc 1.

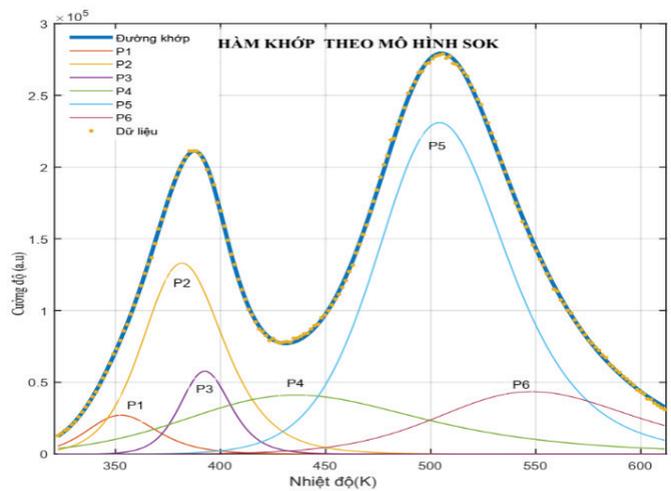
Điều kiện tối ưu để chế tạo tinh thể LiAlO₂ đơn pha gamma là nung ở nhiệt độ từ 900°C. Các chỉ số hằng số mạng và tỷ trọng của vật liệu LiAlO₂ đơn pha gamma được xác định lần lượt là: a=5,16870 Å, c=6,26790 Å và δ=2,615 g/cm³.

3.2. Nghiên cứu hình thái học của vật liệu LiAlO₂

Hình ảnh hình thái học của vật liệu LiAlO₂ được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trong hình 2 cho thấy kích thước nano của vật liệu chế tạo, phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết. Khi nhiệt độ thiêu kết từ 900°C thì hạt tinh thể đồng đều hơn và không bị kết dính.

3.3. Nghiên cứu đường cong tích phân nhiệt phát quang bằng phương pháp giải chập

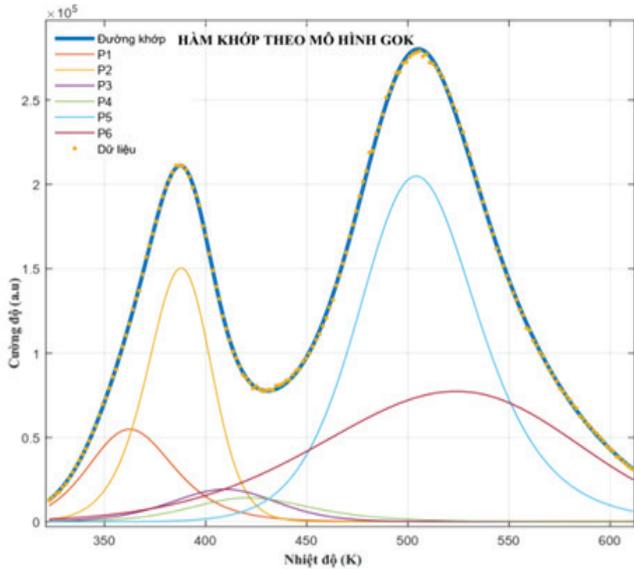
Hình 3 mô tả đường cong thực nghiệm của vật liệu LiAlO₂ sau khi được chiếu tia gamma (0,3 Gy) và đường làm khớp theo mô hình động học bậc 1 (FOK) với hệ số làm khớp hàm FOM=1,65×10⁻².



Hình 4. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO₂ sau khi chiếu tia gamma (0,3 Gy) khớp hàm theo mô hình động học bậc 2.

Hình 4 trình bày đường cong thực nghiệm của vật liệu LiAlO₂ sau khi được chiếu tia gamma (0,3 Gy) và đường làm khớp theo mô hình động học bậc 2 (SOK) với hệ số làm khớp hàm FOM=1,72×10⁻².

Hình 5 trình bày đường cong tích phân của vật liệu LiAlO₂ sau khi được chiếu tia gamma (0,3 Gy) khớp hàm theo mô hình phương trình động học bậc tổng quát (GOK) với hệ số làm khớp hàm FOM=1,08×10⁻².



Hình 5. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO₂ sau khi chiếu tia gamma (0,3 Gy) làm khớp hàm theo mô hình động học bậc tổng quát.

Từ kết quả áp dụng phần mềm xác định các tham số động học của vật liệu LiAlO₂ theo các phương trình động học bậc 1, động học bậc 2 và động học bậc tổng quát, cho thấy rằng vật liệu LiAlO₂ này phù hợp nhất với mô hình động học bậc tổng quát với bậc động học b=1,79. Bảng 1 trình bày các tham số này của vật liệu LiAlO₂.

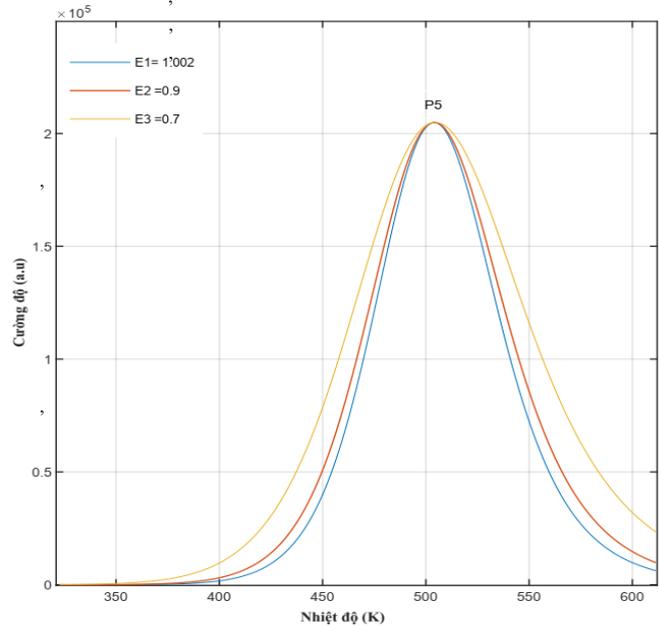
Bảng 1. Các tham số này của LiAlO₂ làm khớp theo các mô hình động học bậc 1, bậc 2 và bậc tổng quát.

P	T (°C)	Mô hình bậc 1 (FOK)		Mô hình bậc 2 (SOK)		Mô hình bậc tổng quát (GOK)	
		E(eV)	s(s ⁻¹)	E(eV)	s(s ⁻¹)	E(eV)	s(s ⁻¹)
1	136	0,80	2,17E+09	0,95	1,94E+11	0,75	5,30E+08
2	248	0,84	2,73E+07	1,05	3,07E+09	1,03	1,97E+09
FOM		1,65×10 ⁻²		1,72×10 ⁻²		1,08×10 ⁻²	

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của năng lượng kích hoạt E

Khảo sát ảnh hưởng của năng lượng kích hoạt E (hay độ sâu của bẫy) trên đường cong tích phân nhiệt phát quang tại đỉnh đo liều (P5) được trình bày trong hình 6. Đồ thị được trình bày trong hình 6 sử dụng phương trình động học bậc tổng quát của đỉnh đo liều (P5) khi các tham số: s (tần số thoát), b (bậc động học), T_M (nhiệt độ tại vị trí cao nhất của

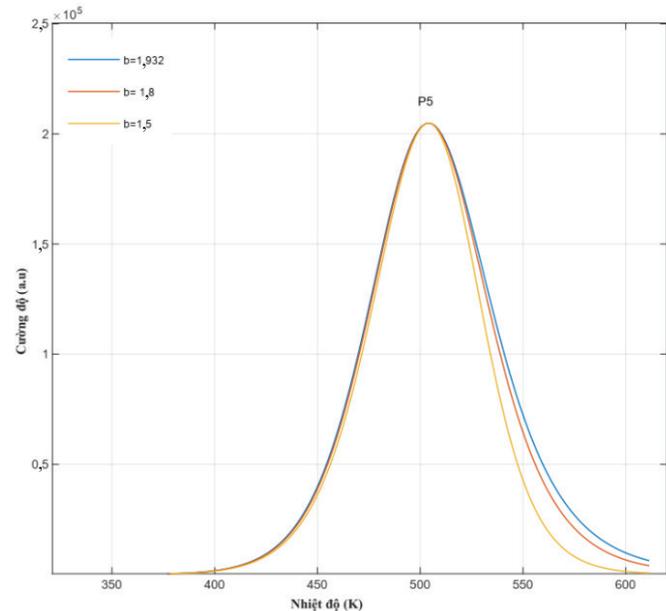
đỉnh) và I_M (cường độ tại vị trí cao nhất của đỉnh) được giữ nguyên không thay đổi, chỉ có năng lượng kích hoạt E là thay đổi. Quan sát trên đồ thị ta thấy, đường cong của đỉnh trở nên rộng hơn khi giá trị năng lượng kích hoạt E giảm.



Hình 6. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của vật liệu LiAlO₂ mờ rộng hơn khi giá trị năng lượng kích hoạt E giảm.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của bậc động học b

Nếu giữ nguyên các tham số s (tần số thoát), T_M (nhiệt độ tại vị trí cao nhất của đỉnh), I_M (cường độ tại vị trí cao nhất của đỉnh) và E (năng lượng kích hoạt), nhưng thay đổi b (bậc động học), thì khi giá trị của b tăng, nhiệt độ phía



Hình 7. Đường cong tích phân nhiệt phát quang có xu hướng mờ rộng về phía bên phải của đỉnh khi bậc động học b tăng.

bên nhiệt độ cao hơn của đỉnh (phía bên phải) sẽ được mở rộng hơn, trong khi phía nhiệt độ thấp hơn của đỉnh (phía bên trái) không bị ảnh hưởng khi thay đổi bậc động học b (hình 7).

4. Kết luận

Vật liệu LiAlO_2 đơn pha gamma đã được nghiên cứu và tổng hợp thành công sử dụng phương pháp sol-gel kết hợp với EDTA. Nhóm tác giả đã nghiên cứu, khảo sát và tìm ra điều kiện tối ưu để thu được tinh thể LiAlO_2 đơn pha gamma khi được nung ở nhiệt độ từ 900°C trong thời gian 4 giờ, với các hằng số mạng và tỷ trọng được xác định lần lượt là: $a=5,16870 \text{ \AA}$, $c=6,26790 \text{ \AA}$, và $\delta=2,615 \text{ g/cm}^3$. Đường cong tích phân nhiệt phát quang của LiAlO_2 được phân tích bằng phương pháp giải chập cho thấy, phù hợp nhất với mô hình bậc tổng quát với hệ số làm khớp $\text{FOM}=1,08 \times 10^{-2}$ và bậc động học $b=1,79$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Twardak, P. Bilski, B. Marczewska, et al. (2014a), "Analysis of TL and OSL kinetics of lithium aluminate", *Radiat. Meas.*, **71**, pp.143-147, DOI: 10.1016/j.radmeas.2014.03.012.
- [2] A. Twardak, P. Bilski, B. Marczewska, et al. (2014b), "Properties of lithium aluminate for application as an OSL dosimeter", *Radiat. Phys. Chem.*, **104**, pp.76-79, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.05.046.
- [3] B. Dhabekar, E.A. Raja, S. Menon, et al. (2008a), "Identification of defect centres using TSL, PL, OSL and ESR studies in LiAlO_2 based phosphors", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41(11)**, DOI: 10.1088/0022-3727/41/11/115414.
- [4] H. Teng, S. Zhou, H. Lin, et al. (2010), "Growth and characterisation of high-quality Mn-doped LiAlO_2 single crystal", *Chin. Opt. Lett.*, **8**, pp.414-417.
- [5] J. Pejchal, Y.U. Fujimoto, V. Chani, et al. (2011), "Crystal growth and luminescence properties of Ti-doped LiAlO_2 for neutron scintillator", *J. Ryst. Growth*, **318(1)**, pp.828-832, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.053.
- [6] B. Dhabekar, E.A. Raja, S. Menon, et al. (2008b), "ESR, PL and TL studies of LiAlO_2 : Mn/Ce phosphor", *Radiat. Meas.*, **43(2-6)**, pp.291-294, DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.11.054.
- [7] M.S. Holston, J.W.M. Clory, N.C. Giles, et al. (2015), "Radiation-induced defects in LiAlO_2 crystals: Holes trapped by lithium vacancies and their role in thermoluminescence", *J. Lumin.*, **160**, pp.43-49, DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.11.018.
- [8] K. Kinoshita, J.W. Sim, J.P. Ackerman (1978), "Preparation and characterization of lithium aluminate", *Mater. Res. Bull.*, **13(5)**, pp.445-455, DOI: 10.1016/0025-5408(78)90152-6.
- [9] J.P. Kopasz, C.A. Seils, C.E. Johnson (1992), "Tritium release from lithium aluminate: Can it be improved", *J. Nucl. Mater.*, **191-194(A)**, pp.231-235, DOI: 10.1016/S0022-3115(09)80040-8.
- [10] K. Kinoshita, J.W. Sim, G.H. Kucera (1997), "Synthesis of fine particle size lithium aluminate for application in molten carbonate fuel cells", *Mater. Res. Bull.*, **14(10)**, pp.1357-1368, DOI: 10.1016/0025-5408(79)90016-3.
- [11] B. Schulz, H. Wedemeyer (1986), "Theoretical study of the electronic, thermodynamic, and thermo-conductive properties of γ - LiAlO_2 with ^6Li isotope substitutions for tritium production", *J. Nucl. Mater.*, **139**, pp.35-41, DOI: 10.1016/0022-3115(86)90161-3.
- [12] J. Becerril, P. Bosch, S. Bulbulian (1991), "Synthesis and characterization of γ - LiAlO_2 ", *J. Nucl. Mater.*, **185(3)**, pp.304-307, DOI: 10.1016/0022-3115(91)90520-H.
- [13] J.I. Lee, A.S. Pradhan, J.L. Kim, et al. (2012), "Preliminary study on development and characterization of high sensitivity LiAlO_2 optically stimulated luminescence material", *Radiat. Meas.*, **47(9)**, pp.837-840, DOI: 10.1016/j.radmeas.2012.01.007.
- [14] V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta (2006), *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*, Springer Science & Business Media, <https://link.springer.com/book/10.1007/0-387-30090-2>, accessed 19 July 2022.
- [15] R. Chen (1969), "Glow curves with general order kinetics", *Journal of Electrochemical Society*, **116(9)**, pp.1254-1257.
- [16] J.M.G. Ros, G. Kitis (2002), "Computerised glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics", *Radiat. Prot. Dosim.*, **101(1-4)**, pp.47-52, DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a006029.