



Thủy tinh lithium borate pha tạp ion Eu^{3+} ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$): Cấu trúc, tính chất vật lý và đặc tính đo liều bức xạ

Eu^{3+} ion-doped lithium borate glass ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$): Structure, physical properties,
and radiation dosimetric characteristics

Trần Ngọc^{a,b*}, Phan Văn Độ^c
Tran Ngoc^{a,b*}, Phan Van Do^c

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Sciences (ENS), School of Engineering and Technology, Duy Tan University,
Da Nang, 550000, Viet Nam*

^c*Trường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam*

^c*Thuyloi University, 175 Tay Son, Dong Da, Hanoi, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 19/12/2024, ngày phản biện xong: 31/03/2025, ngày chấp nhận đăng: 14/05/2025)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả về tính chất vật lý, quá trình hấp thụ và bức xạ, tính chất nhiệt phát quang (TL) của vật liệu thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pha tạp các ion Eu^{3+} . Thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy khi hỗn hợp vật liệu được nung ở nhiệt độ 950°C trong 2 giờ và làm nguội nhanh với tốc độ $9^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Đặc điểm về cấu trúc và một số tính chất vật lý của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ đã được nghiên cứu. Các tính chất TL của vật liệu như độ nhạy liều, phản ứng TL tuyến tính với liều chiếu xạ, tốc độ fading tín hiệu theo thời gian lưu giữ mẫu đã được khảo sát định lượng. Vật liệu này dự kiến sẽ tạo ra các tính chất TL tốt hơn khi ở dạng bột đa tinh thể trong một số lĩnh vực đo liều cụ thể.

Từ khóa: Liều kế; chiếu xạ thực phẩm; phản ứng TL; fading.

Abstract

In this paper, we present new results on the physical properties, absorption and radiation processes, and thermoluminescence (TL) properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass doped with Eu^{3+} ions. The $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass was manufactured by heating the material mixture at 950°C for 2 hours, then rapidly cooling at a rate of $9^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. The structural characteristics and some physical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ doped glass were studied. The TL properties of the material such as dose sensitivity, linear TL response to irradiation dose, and signal fading rate with sample retention time were quantitatively investigated. This material is expected to produce better TL properties when in polycrystalline powder form in some specific dosimetry fields.

Keywords: Dosimeter; food irradiation; TL response; fading.

*Tác giả liên hệ: Trần Ngọc

Email: daotaoqb@gmail.com

1. Giới thiệu

Phương pháp đo liều bằng TL là phương pháp đo liều cơ bản trong lĩnh vực xạ trị, đo liều cá nhân và bảo vệ môi trường (an toàn bức xạ) [1, 2]. Hướng phát triển của phương pháp này gồm hai phần: thiết bị đọc liều và vật liệu cảm biến TL. Với vật liệu cảm biến dùng đo liều (liều kế-TLD) phải đáp ứng được các yêu cầu phù hợp với mục đích đo liều cụ thể về độ nhạy, độ ổn định, độ bền vững cả về cơ, lý, hóa, nhiệt... Nhiều loại TLD đã được thương mại hóa sử dụng làm vật liệu cảm biến TL khác nhau như LiF , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaF_2 , CaSO_4 , Al_2O_3 ..., mỗi một loại vật liệu và TLD tương ứng với nó đều có đặc điểm riêng để phù hợp với các yêu cầu đo liều cụ thể. Các nghiên cứu đã cho thấy vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ có số nguyên tử hiệu dụng $Z_{\text{eff}} = 7,3$ (rất gần với mô sinh học có $Z_{\text{eff}} = 7,4$), có dải tuyến tính theo liều chiếu rộng (từ vài μGy đến 10^3Gy) và đáp ứng theo liều chiếu phụ thuộc rất ít vào năng lượng photon của bức xạ ion hóa [3, 4, 5]. Đặc biệt, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ không có vùng phi tuyến ở vùng liều thấp trong khi hầu hết các vật liệu TL khác đều thể hiện cả 3 vùng: vùng phi tuyến ở liều thấp, vùng tuyến tính và vùng bão hòa ở liều cao. Các liều kế trên cơ sở vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ đã được nhiều quốc gia như Pháp, Ấn Độ, Brazil... lựa chọn sử dụng trong đo liều xạ trị và đo liều cá nhân. Lithium tetraborat có cấu trúc tinh thể là tetragonal với nhóm không gian là $I4_1cd$ (C^{12}_{4v}), nhóm điểm là $4mm$ với các hằng số mạng là $a = 0,9477\text{\AA}$ và $c = 10,286\text{\AA}$, có 104 nguyên tử trong 1 ô cơ sở [6, 7]. Trong hợp phần $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, nguyên tử Li nằm ở vị trí điền kẽ và tạo nên các liên kết Li-O bên cạnh các liên kết B-O của các đơn vị cấu trúc tam giác BO_3 và tứ diện BO_4 . Vì năng lượng phân ly liên kết riêng Li-O là $E_{(\text{Li-O})} = 341\text{ kJ/mol}$ nhỏ hơn so với liên kết B-O là $E_{(\text{B-O})} = 806\text{ kJ/mol}$, dẫn đến việc hạ thấp điểm nóng chảy trong quá trình chế tạo thủy tinh và làm tăng độ hòa tan của tạp chất hóa trị 3 (các tạp có thể thay thế các nguyên tử B) và vì vậy Li_2O gọi là thành phần biến tính mạng [8, 9].

Hướng phát triển của loại vật liệu này là cải tiến công nghệ chế tạo, tỷ lệ các thành phần nền - tạp và pha hình thành vật liệu nhằm: làm tăng độ nhạy bằng cách đồng kích hoạt nhiều loại tạp như Ag, In, P, Mg, Si... hoặc các tạp đất hiếm; làm tăng tính ổn định, bền vững cả về mặt cơ, lý, hóa; mở rộng khả năng đáp ứng liều tuyến tính trong khoảng liều lớn để sử dụng trong đo liều neutron hoặc trong kỹ thuật đếm nhấp nháy (scintillator).

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về tính chất vật lý, quá trình hấp thụ và bức xạ, tính chất TL của vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dạng thủy tinh pha tạp ion Eu^{3+} . Các nghiên cứu tập trung vào ba nội dung chính: (i) công nghệ chế tạo vật liệu dạng thủy tinh pha $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$; (ii) phân tích cấu trúc và một số tính chất vật lý của thủy tinh pha $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$; (iii) các đặc tính TL của vật liệu như độ nhạy liều, phản ứng TL tuyến tính với liều chiếu xạ, tốc độ fading tín hiệu theo thời gian lưu giữ mẫu. Vật liệu này dự kiến sẽ tạo ra các tính chất TL tốt hơn khi ở dạng bột đa tinh thể trong một số lĩnh vực đo liều cụ thể.

2. Vật liệu và phương pháp

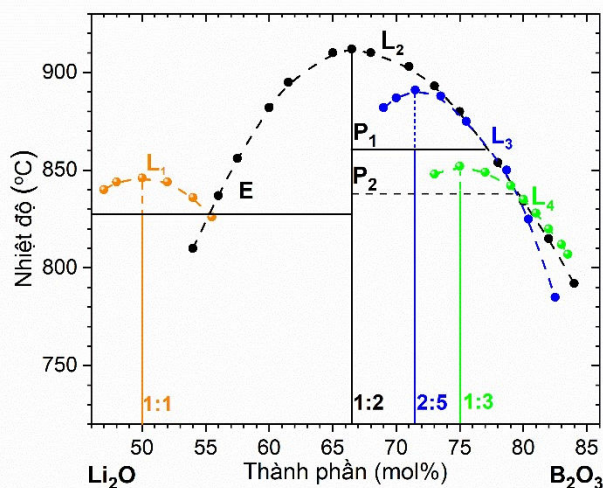
2.1. Chế tạo vật liệu

Giản đồ pha của hệ vật liệu $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ở Hình 1 cho thấy: hỗn hợp vật liệu $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ dễ thủy tinh hóa với hai pha: pha LiBO_2 có tỷ lệ 1:1 và pha $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ có tỷ lệ 1:2 tương ứng với nhiệt độ nóng chảy lần lượt là 849°C và 917°C . Ngoài ra còn có các pha $2\text{Li}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3$ với tỷ lệ 2:5 nóng chảy ở $856 \pm 2^\circ\text{C}$ và pha $\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$ có tỷ lệ 1:3 nóng chảy ở $834 \pm 4^\circ\text{C}$ [10]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy: đặc tính đo liều tối ưu khi sản phẩm được hình thành pha thứ hai $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ khi nhiệt độ nung trên nhiệt độ nóng chảy, thời gian nung tại nhiệt độ này phải đủ để đảm bảo hình thành pha thủy tinh và hòa tan các tạp chất. Ngoài ra tốc độ làm nguội phải nhanh để ngăn ngừa sự kết tinh. Trong nghiên cứu này, vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dạng thủy tinh được chế tạo từ những

hóa chất ban đầu: Li_2CO_3 (30 %mol), H_3BO_3 (69 %mol) và Eu_2O_3 (1 %mol) là các loại hóa chất sạch dùng trong phân tích, được cân với khối lượng thích hợp theo tỷ lệ hợp phần của mẫu dự kiến. Hợp phần được trộn đều với nhau bằng cách nghiền trong cối sứ, sau đó hỗn hợp được nung từ nhiệt độ phòng lên đến 950°C , giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ và làm nguội nhanh

xuống nhiệt độ phòng bằng cách tắt lò và kéo ra ngoài (tốc độ làm nguội cỡ $9^\circ\text{C}.\text{s}^{-1}$ - $10^\circ\text{C}.\text{s}^{-1}$).

Mẫu sau đó được cắt, mài, đánh bóng cho sản phẩm dạng khối hoặc nghiền nhỏ và sàng tuyển lấy các hạt có kích thước từ 76 đến $150\ \mu\text{m}$ với sản phẩm dạng bột. Cuối cùng các sản phẩm được ủ 400°C trong 2 giờ trước khi đem vào bảo quản và sử dụng.



Hình 1. Giản đồ pha của vật liệu hai thành phần Li_2O - B_2O_3 [10]

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Đặc điểm cấu trúc của các mẫu thủy tinh được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và được thực hiện bằng hệ nhiễu xạ D8 ADVANCE sử dụng bức xạ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trong vùng $400\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ được đo bằng máy quang phổ Shimadzu FTIR - 8700 (thực hiện ở nhiệt độ phòng). Phổ hấp thụ được thực hiện bằng Cary 5E (Varian Instruments, Sugarland, Tex) trong vùng bước sóng 200-2500 nm với độ phân giải phổ là 1 nm. Chiết suất của các mẫu thủy tinh được đo bằng khúc xạ kế Abbe 2WAJ WAJ 0-95% AR1000S sử dụng ánh sáng vàng của đèn natri. Khối lượng riêng của thủy tinh được đo bằng phương pháp Archimedes, sử dụng xylene làm dung dịch ngâm mẫu. Nhiệt dung riêng của các mẫu được xác định bằng hệ thống đo nhiệt dung riêng đoạn nhiệt SH-3000 series-ADVANCE RIKO. Phổ huỳnh quang được thu bằng hệ máy Fluorolog-3 Model FL3-22 (độ

phân giải Horiba Jobin Yvon là 0,3 nm), được kích thích bằng đèn ánh sáng đèn xenon 450 W. Đường cong phát sáng TL được đo trên máy đọc TLD Harshaw-Bicron 5500 (Hoa Kỳ). Tất cả các phép đo TL đều được thực hiện ở tốc độ gia nhiệt là $5^\circ\text{C}.\text{s}^{-1}$. Chiếu xạ gamma (γ -ray) được thực hiện từ nguồn Cobalt PICKER/C9 (được sử dụng trong xạ trị) với liều lượng là $0,32\text{ cGy}.\text{s}^{-1}$.

3. Kết quả và thảo luận

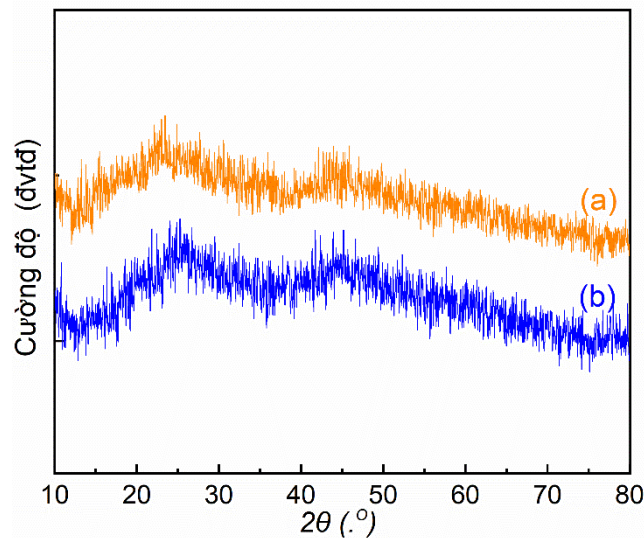
3.1. Cấu trúc và một số tính chất vật lý của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

Hình 2 cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu có cùng thành phần ma trận chính $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mẫu không pha tạp (a), mẫu pha tạp 1,0% mol Eu_2O_3 (b)) được ghi lại trong phạm vi $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Phổ XRD cho thấy sự tán xạ khuếch tán dải rộng trong phạm vi $15^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ (cực đại $2\theta \sim 23,3^\circ$ - $25,2^\circ$), và một dải hẹp hơn trong phạm vi $41^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (cực đại $2\theta \sim 45^\circ$), biểu thị sự rối loạn của cấu trúc xa giữa kim loại

kiềm và borat (L-B). Trong các mẫu nhiễu xạ tia X, không xuất hiện các đỉnh sắc nét (đặc trưng tinh thể) điều này xác nhận bản chất vô định hình của thủy tinh [11, 12]. Ngoài ra, có sự dịch chuyển đỉnh (của dải phổ) từ $23,3^\circ$ - $25,2^\circ$ tương ứng với các mẫu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, có thể là do ảnh hưởng nhỏ của việc pha tạp.

Hình 3 trình bày phổ FTIR của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ được ghi lại trong vùng số sóng

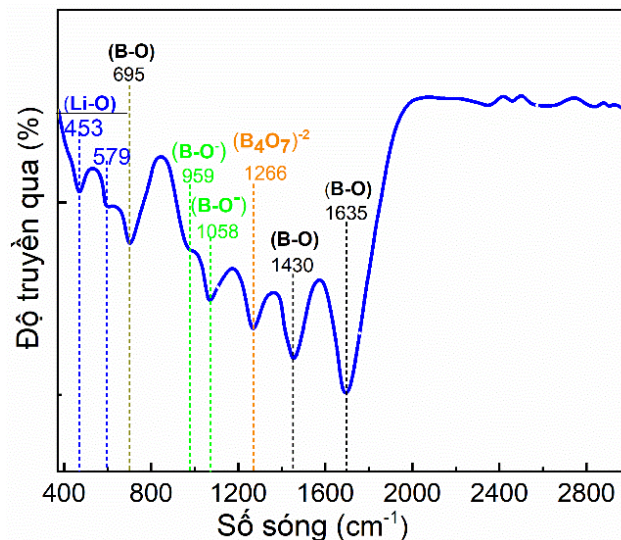
$400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Các đỉnh ở 453 cm^{-1} và 579 cm^{-1} liên quan đến dao động của liên kết cation kim loại kiềm - oxy (Li-O) [13, 14]. Các model dao động liên quan đến mạng $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bao gồm: Đỉnh quan sát được ở 695 cm^{-1} liên quan đến sự dao động uốn cong liên kết B-O trong các nhóm diborat cô lập. Các đỉnh được tìm thấy ở 959 và 1058 cm^{-1} là do sự kéo dài liên kết B-O⁻ trong các đơn vị BO_4 .



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: mẫu không pha tạp (a) và mẫu pha tạp 1% Eu^{3+} (b).

Các đỉnh có cực đại ở 1266 và 1430 cm^{-1} thuộc nhóm diborat $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ và do sự giãn nở kéo dài không đối xứng của liên kết B-O của các đơn vị tam giác BO_3 tương ứng. Đỉnh ở 1635 cm^{-1} được quy cho liên kết B-O trong nhóm

pyroborate cô lập hoặc dao động kéo dài B-O của các đơn vị orto-borate [13, 14]. Trong vùng từ $400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ chưa quan sát thấy dao động của nhóm OH.

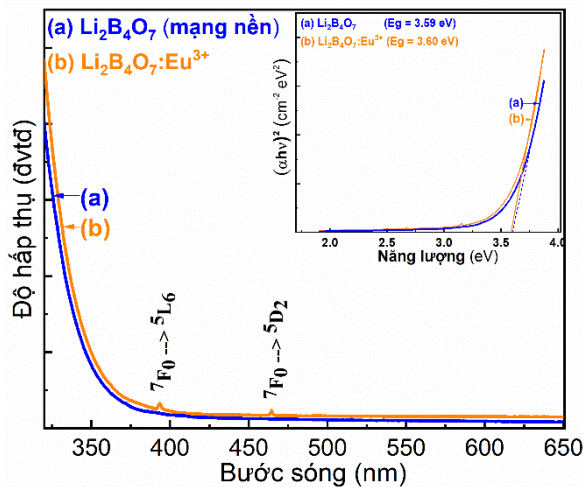


Hình 3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

Hình 4 trình bày phổ hấp thụ UV-Vis của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (a) và $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pha tạp Eu^{3+} (b). Trên đường cong phổ hấp thụ của mẫu pha tạp $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ghi nhận được hai cực đại phổ ở 393,8 nm và 464,5 nm, tương ứng với các chuyển dời từ mức cơ bản $^7\text{F}_0$ lên các mức kích thích $^5\text{L}_6$ và $^5\text{D}_2$ của ion Eu^{3+} [15, 16, 17].

So sánh với đường cong phổ của mẫu thủy tinh tinh khiết (không pha tạp) ta thấy có một sự

dịch đỏ nhỏ (cỡ 3 nm) của cạnh hấp thụ. Sự dịch đỏ của cạnh hấp thụ thể hiện sự giảm nhẹ của độ rộng vùng cấm E_g từ 3,60 eV xuống 3,59 eV xác định được từ đồ thị Tauc (hình nhỏ đưa vào trong Hình 4). Điều này chứng tỏ sự thay đổi nhỏ độ rộng vùng cấm có liên quan đến sự có mặt của tạp Eu^{3+} trong mạng tinh thể $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (a) và $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pha tạp Eu^{3+} (b) (hình nhỏ đưa vào là đồ thị Tauc xác định độ rộng vùng cấm E_g)

Bảng 1 thống kê các kết quả về thành phần hóa, một số thông số về cấu trúc và tính chất vật lý của thủy tinh tinh khiết và thủy tinh pha tạp Eu^{3+} .

Bảng 1. Thành phần hóa và một số thông số về cấu trúc và tính chất vật lý của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tinh khiết và thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [8]

Thành phần và một số thông số vật lý	Thủy tinh tinh khiết ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	Thủy tinh pha tạp Eu^{3+} ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$)
Thành phần hóa	$30\text{Li}_2\text{CO}_3 + 70\text{H}_3\text{BO}_3$	$30\text{Li}_2\text{CO}_3 + 69\text{H}_3\text{BO}_3 + 1\text{Eu}_2\text{O}_3$
Chỉ số khúc xạ n	1,562	1,571
Mật độ phân tử $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	2,951	2,950
Nhiệt dung riêng $C(\text{J}.\text{g}^{-1}\text{K}^{-1})$	1,22-1,74	1,25-1,75
Hằng số điện môi ϵ	2,612	2,638
Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$)	917	917
Độ rộng vùng cấm $E_g(\text{eV})$	3,60	3,59
Năng lượng phân ly liên kết $\Delta H_f(\text{kJ}/\text{mol})$	314 (L-O) _{(max 453-579);} 806(B-O) _{(max 695-1635);} 135(B-O ⁻) _{(max 959-1058);} 806(B ₄ O ₇) ²⁻ _(max 1266-1430)	314 (L-O) _{(max 453-579);} 806(B-O) _{(max 695-1635);} 135(B-O ⁻) _{(max 959-1058);} 806(B ₄ O ₇) ²⁻ _(max 1266-1430)

Ta có nhận xét: khi pha tạp với nồng độ thấp (1%mol) chỉ làm cho một số tính chất vật lý thay đổi nhẹ thông qua một số thông số xác định được

như: chỉ số khúc xạ (tăng nhẹ), mật độ phân tử và độ rộng vùng cấm (giảm nhẹ), nhiệt dung riêng và hằng số điện môi (tăng nhẹ). Điều đó chứng tỏ

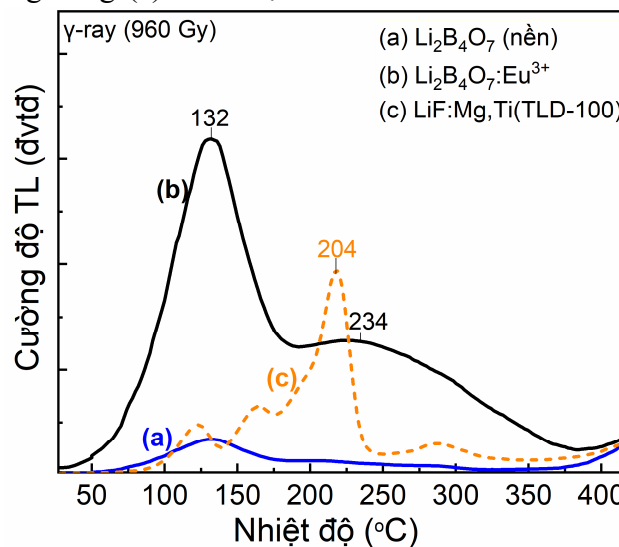
thành phần biến tính trong thủy tinh này chỉ có Li_2O và sự có mặt của chúng với 30 %mol mới làm thay đổi cấu trúc mạng nhiều hơn.

3.2. Tính chất nhiệt phát quang của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Hình 5 là các đường cong TL của các mẫu thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (đường cong a) và $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (đường cong b) và của mẫu tinh thể $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ (đường cong c). Các mẫu trước đó đã được chiếu xạ bằng tia γ với liều lượng 960 Gy và các phép đo được thực hiện với tốc độ gia nhiệt là $5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Trên đường cong (a) xuất hiện

dải phát xạ rộng với cường độ khá yếu có cực đại ở 132°C . Ở đường cong (b) xuất hiện 1 dải bức xạ rộng với cường độ lớn trong khoảng $50-200^\circ\text{C}$ ($T_{\text{max}}=132^\circ\text{C}$), một dải rộng khác xuất hiện trong khoảng $150-375^\circ\text{C}$ (với 2 dải chồng lẫn nhau với các cực đại ở 234°C và 285°C) với cường độ bé hơn.

So sánh đường cong (a) và (b) ta thấy dạng của hai đường cong rất giống nhau, dải phát xạ có cường độ lớn nhất đều xuất hiện ở 132°C , điều đó cho thấy có sự tham gia của mạng nền vào quá trình TL của vật liệu này.



Hình 5. Các đường cong TL của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (a), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (b) và tinh thể $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ (c). Chiếu xạ tia γ (960 Gy), tốc độ gia nhiệt $\beta = 5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

Để đánh giá độ nhạy tín hiệu TL của vật liệu, ta so sánh độ nhạy của nó với độ nhạy của liều kế chuẩn $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ (TLD-100) trên cùng một bức xạ gamma thông qua biểu thức sau [1,18]:

$$S(D) = \frac{F(D)_{\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}}}{F(D)_{\text{TLD-100}}}, \quad \text{trong đó } F(D)$$

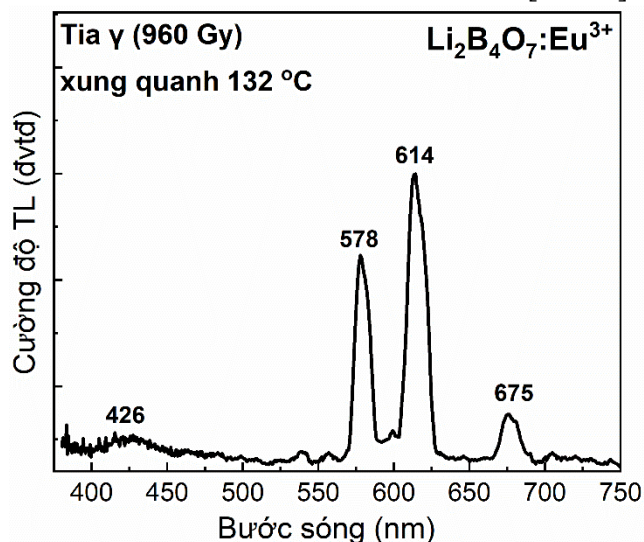
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ và $F(D)_{\text{TLD-100}}$ lần lượt là cường độ TL của dải phát sáng chính của vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (tại 132°C) của đường cong (b) và của TLD-100 (tại 204°C) của đường cong (c). Lưu ý rằng mẫu (b) được cắt mài sao cho có kích thước và khối lượng tương đương như liều kế chuẩn TLD-100 và hai mẫu đều được chiếu xạ gamma với cùng độ lớn $D = 960$ Gy. Kết quả cho thấy tỷ lệ độ nhạy liều gamma giữa hai mẫu này $(S(D)_{\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}}:S(D)_{\text{TLD-100}})$ là (1,65):(1,00) lần,

đây là một trong những yếu tố quan trọng trong việc đưa vật liệu vào sử dụng với mục đích đo liều.

Hình 6 là phổ TL đo được xung quanh đỉnh chính (tại 132°C) với tốc độ gia nhiệt $1^\circ\text{C}/\text{s}$ và tốc độ quét bước sóng $12\text{ nm}/\text{s}$, mẫu trước đó được chiếu xạ 960 Gy. Một dải phát xạ rộng có cường độ yếu trong khoảng $380-500\text{ nm}$ (cực đại ở 426 nm), có thể liên quan đến mạng nền $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ hoặc của ion Eu^{2+} . Ba dải phát xạ hẹp (đặc trưng của các chuyển dời f-f của ion đất hiếm) có các cực đại tại 578 nm , 614 nm và 675 nm tương ứng với các chuyển dời từ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ và $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ của ion Eu^{3+} [18]. Có thể giải thích nguồn gốc của các dải bức xạ TL trong thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ như sau: các tâm khuyết tật là

các gốc borat (BO_3^{2-}) đóng vai trò là các tâm lỗ trống và các nút khuyết oxy (O^{2-}_v) đóng vai trò là các bẫy điện tử được hình thành trong quá trình chiếu xạ gamma. Khi bị nung nóng, các tâm lỗ trống (BO_3^{2-}) sẽ giải phóng các lỗ trống, sau đó kết hợp với các điện tử bị bắt trong lỗ khuyết oxy (O^{2-}_v) để giải phóng năng lượng. Toàn bộ năng lượng này được truyền cho các ion Eu^{3+} lân cận để lên trạng thái kích thích, khi chúng trở về trạng thái cơ bản để giải phóng năng lượng dưới dạng ánh sáng TL, do đó bức xạ TL sẽ có các

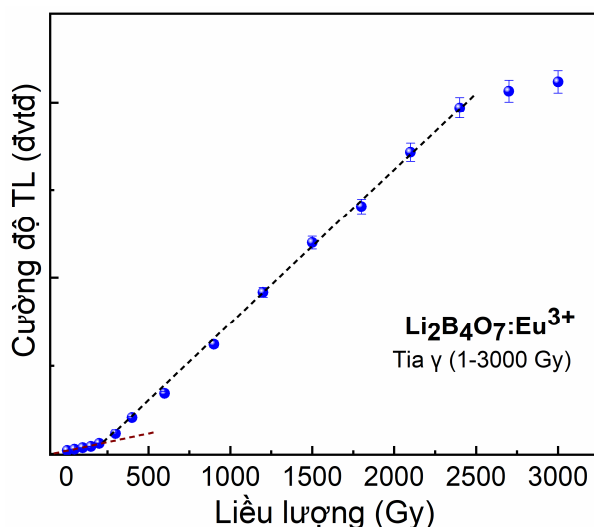
đặc điểm của ion Eu^{3+} . Ngoài ra, nguồn gốc các dải bức xạ cũng có thể được giải thích dựa trên cấu trúc các mức năng lượng của ion Eu^{3+} : khi vật liệu bị chiếu xạ gamma, các điện tử được tạo ra sẽ bị các ion Eu^{3+} bắt giữ (bẫy bắt điện tử) để trở thành tâm điện tử Eu^{2+} ($e + \text{Eu}^{3+} = \text{Eu}^{2+}$) có mức cơ bản thấp hơn đáy của vùng dẫn khoảng 0,5 - 0,7 eV (trong ma trận thủy tinh). Khi được nung nóng, các điện tử được giải phóng kết hợp lại với các lỗ trống ở tâm lỗ trống (BO_3^{2-}) để phát ra bức xạ TL [19, 20].



Hình 6. Phổ TL của thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ của dải phát xạ tại 132 °C (mẫu được chiếu xạ tia γ (960 Gy), tốc độ gia nhiệt $\beta = 1^\circ\text{Cs}^{-1}$, tốc độ quét bước sóng 12 nm/s).

Hình 7 cho thấy đáp ứng liều chiếu xạ gamma từ nguồn ^{60}Co trong phạm vi liều từ 1 Gy đến 3000 Gy. Kết quả cho thấy: trong phạm vi liều từ 150 Gy đến 2400 Gy đáp ứng TL tuyến tính

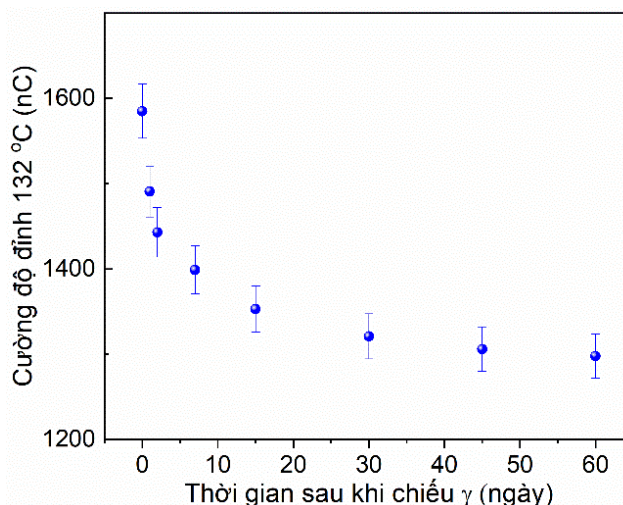
với liều chiếu rất tốt, độ bão hòa tín hiệu trên đường đáp ứng tín hiệu quan sát được khi liều trên 2400 Gy.



Hình 7. Đáp ứng tín hiệu TL với chiếu xạ gamma trong phạm vi liều từ 1 Gy đến 3000 Gy

Ở phía liều nhỏ (từ 1 – 100 Gy) tín hiệu TL đáp ứng tuyến tính tốt với liều chiếu, vì vậy chúng ta có thể thấy rằng đường đáp ứng được chia thành 3 giai đoạn: giai đoạn 1 trong khoảng 1-100 Gy (tuyến tính với hệ số tuyến tính nhỏ); giai đoạn 2 trong khoảng 150-2400 Gy (tuyến tính với hệ số tuyến tính lớn); giai đoạn 3 trong khoảng 2400 - 3000 Gy (phi tuyến và tiến tới bão hòa). Với kết quả này, có thể sử dụng vật liệu này làm liều kế xác định liều trong khoảng nhỏ (trong chiếu xạ thực phẩm, lĩnh vực xạ trị trong y tế) hoặc trong khoảng lớn (trong đo liều bức xạ neutron) hoặc trong kỹ thuật nhấp nháy [21].

Để đánh giá độ suy hao tín hiệu TL theo thời gian, vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ sau khi chế tạo và cắt, mài, đánh bóng thành các mẫu có kích thước và khối lượng giống nhau (đường kính 5mm, dày 1mm). Các mẫu sau đó được xử lý nhiệt ở 500°C và chiếu xạ 960 Gy, sau đó được cho vào hộp kín sáng ở nhiệt độ phòng, có hút ẩm (nhằm hạn chế các yếu tố ngoại cảnh chi phối khi mẫu được cất giữ trong thời gian dài, như ảnh hưởng độ ẩm của môi trường, sự thăng giáng nhiệt độ ngày đêm, các mùa). Thời gian khảo sát đáp ứng tín hiệu TL trong khoảng từ thời điểm sau chiếu xạ (0 ngày) đến 60 ngày.



Hình 8. Kết quả khảo sát độ suy hao tín hiệu theo thời gian cất giữ mẫu ở nhiệt độ phòng.

Kết quả được trình bày trên Hình 8 cho thấy: đáp ứng tín hiệu TL của liều kế giảm 6% sau 1 tháng và 8-9% sau 2 tháng chiếu xạ. So với tiêu chuẩn để có một liều kế tốt để sử dụng trong đo liều cá nhân phải có độ suy hao của tín hiệu TL theo thời gian cất giữ sau khi chiếu xạ phải nhỏ hơn 7% (tháng đầu tiên) và có quy luật rõ rệt, thì mức độ fading tín hiệu TL của vật liệu thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (mẫu chế tạo) là chấp nhận được [1].

4. Kết luận

Vật liệu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pha tạp Eu^{3+} ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy trong môi trường không khí. Bản chất thủy tinh của $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ được xác nhận bằng phổ nhiễu xạ tia X. Sự hình thành pha thủy

tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ với chất lượng tốt và đáp ứng TL cao nhất khi nhiệt độ nung ở 950°C , thời gian nung là 2 giờ và tốc độ làm nguội là $9^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Phổ FTIR cho thấy các model dao động ở 453 cm^{-1} và 579 cm^{-1} liên quan đến liên kết Li-O, Các model dao động trong phạm vi $695\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ được gán cho các nhóm borat BO_3 , BO_4 và $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$. Độ rộng vùng cấm quang của mạng thủy tinh xác định được cỡ 3,6 eV thông qua phổ hấp thụ. Các khuyết tật trong liên kết mạng do các đơn vị cấu trúc BO_3 , BO_4 và $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ đóng vai trò là các tâm, bẫy, còn tạp Eu^{3+} đóng vai trò là tâm phát quang. Tỷ lệ độ nhạy TL của vật liệu chế tạo so với TLD-100 là (1,65):(1,00) lần. Đáp ứng TL tuyến tính tốt với liều chiếu xạ trong khoảng 1-100 Gy và trong khoảng 150-2400 Gy,

đáp ứng tín hiệu trở nên phi tuyến và tiến tới bão hòa trong khoảng 2400 – 3000 Gy. Cường độ tín hiệu của đỉnh đo liều ở 132°C giảm 6% sau 1 tháng và 8-9% sau 2 tháng chiếu xạ. Những kết quả này chứng minh rằng vật liệu thủy tinh $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ có tiềm năng được sử dụng làm liều kế trong lĩnh vực y tế, chiếu xạ thực phẩm hoặc dùng đo liều cao (liều neutron).

Tài liệu tham khảo

- [1] Y.S. Horowitz. (1984). *Thermoluminescence and Thermoluminescence dosimetry*. CRC Press.
- [2] A. Duragkar, A. Muley, N.R. Pawar, V. Chopra, N.S. Dhoble, O.P. Chimankar, S.J. Dhoble. (2019). "Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry, A review". *Luminescence* 34, pp. 656–665. <https://doi.org/10.1002/bio.3644>.
- [3] G. Kitis, C. Furetta, M. Prokic, and V. Prokic. (2000). "Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials". *J. Phys D: Appl. Phys* 33, pp. 125-126.
- [4] M. Prokic. (2002). "Dosimetric Characteristics Of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}, \text{Ag}, \text{P}$ Solid TL Detectors". *Radiat. Prot. Dosim* 100, No 1-4, pp. 265–268.
- [5] Ch.G. Walrand, and K. Binnemans. (1998). *Spectral Intensities of f-f transitions*. Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth 25, chapter 167, pp. 101-263.
- [6] J.K. Srivastava, and S.J. Supe. (1989). "The Thermoluminescence characterisation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Doped with Cu". *J. Phys. D: App. Phys* 22, pp. 1537–1543.
- [7] B.M. Ly, V.X. Quang, H.K. Hanh, D.P.T. Tien, V. Hao, T. Ngoc. (2009). "Growth and luminescent properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal doped with Cu". *J. Phys. Conf. Ser* 187, 12039.
- [8] J.A. Dean. (1972). *Lange's handbook of chemistry*. McGraw-Hill, Inc. Printed in the United States of America.
- [9] A. Kaur, A. Khanna, L.I. Aleksandrov. (2017). "Structural, thermal, optical and photo-luminescent properties of barium tellurite glasses doped with rare-earth ions". *J. Non. Cryst. Solids* 476, pp. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.09.025>.
- [10] M.A.B. Kaplun A. B. (2009). *Phase equilibria in the binary systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$* . J. Cryst. Growth.
- [11] A. Saidu, H. Wagiran, M.A. Saeed, H.K. Obayes, A. Bala, F. Usman. (2018). "Thermoluminescence response of rare earth activated zinc lithium borate glass". *Radiat. Phys. Chem* 144, pp. 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.10.004>.
- [12] A. Górny, M. Kuwik, W.A. Pisarski, J. Pisarska. (2020). "Lead borate glasses and glass-ceramics singly doped with Dy^{3+} for white leds". *Materials (Basel)* 13, pp.1–15. <https://doi.org/10.3390/ma13215022>.
- [13] A. Yadav, S. Khasa, M.S. Dahiya, S. Dalal, A. Hooda, A. Agarwal. (2016). "Synthesis, thermal and spectroscopic characterization of lithium bismuth borate glasses containing mixed transition metal ions". *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B* 57, pp.146–152. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.3.018>.
- [14] B.C. Tio, N. Gupta, A. Kaur, A. Khanna, F. González, C. Pesquera, R. Iordanova. (2017). "Structure-property correlations in $\text{TiO}_2\text{-BiO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses". *J. NonCryst. Solids* 5, pp. 21. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.05.021>.
- [15] Do Van Phan, Vu Xuan Quang, Ho Van Tuyen, Tran Ngoc, Vu Phi Tuyen, Luong Duy Thanh, Nguyen Xuan Ca, Nguyen Thi Hien. (2019). "Structure, optical properties and energy transfer in potassium-aluminum-borotellurite glasses doped with Eu^{3+} ions". *Journal of Luminescence* 216, 116748. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116748>.
- [16] M.R. Dousti, A.R. Molla, A.C.M. Rodrigues, A.S.S. Camargo. (2017). " Eu^{3+} and Ce^{3+} co-doped aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics containing gahnite nanocrystals". *Opt. Mater* 69, 372. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.054>.
- [17] P.V. Do, T. Ngoc, N.X. Ca, L. D. Thanh, P. T. T. Nga, T. T. C. Thuy, N. V. Nghia. (2021). "Study of spectroscopy of Eu^{3+} and energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{3+} in sodium-zinc-lead-borate glass". *Journal of Luminescence* 229, 117660. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117660>.
- [18] V.I. Flerov, V. Skvortsova, and A.V. Flerov. (1996). "Thermoluminescence of reactor – irradiated aluminium oxide". *Radiat. Prot. Dosim* 65, Nos. 1-4, pp. 227-229.
- [19] C. Furetta, M. Prokic, R. Salamon, V. Prokic, G. Kitis. (2001). "Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate". *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip* 456, pp. 411–417. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00585-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00585-4).
- [20] A. El-Adawy, N.E. Khaled, A.R. El-Sersy, A. Hussein, H. Donya. (2010). "TL dosimetric properties of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses for gamma dosimetry". *Appl. Radiat. Isot* 68, pp. 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.017>.
- [21] G.M.J.V. Dam. (1994). *Methods for in-vivo dosimetry in external radiotherapy*. Physics for clinical radiotherapy, Booklet No.1.