



Nghiên cứu cấu trúc, tính chất nhiệt phát quang và các đặc trưng đo liều của gốm - thủy tinh potassium lithium aluminoborate đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Dy^{3+}

Study on the Structure, Thermoluminescence Properties, and Dosimetric Characteristics of Potassium Lithium Aluminoborate Glass - Ceramic Co-Doped with Ce^{3+} and Dy^{3+} Ions

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, Vietnam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Kỹ thuật và 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, Vietnam*

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

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

(Ngày nhận bài: 24/3/2026, ngày phản biện xong: 19/6/2026, ngày chấp nhận đăng: 03/8/2026)

Tóm tắt

Thủy tinh potassium lithium aluminoborate đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Dy^{3+} có thành phần $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-63\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Ce}_2\text{O}_3-1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (ký hiệu là KLAB:Ce,Dy) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung nóng chảy và làm nguội nhanh. Pha gốm - thủy tinh thu được bằng cách ủ thủy tinh tiền chất ở nhiệt độ kết tinh $T_c = 676^\circ\text{C}$. Cấu trúc pha, cấu trúc vùng năng lượng và các liên kết tạo nên mạng lưới thủy tinh đã được thảo luận chi tiết thông qua phổ nhiễu xạ tia X, phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phổ hấp thụ UV-VIS-NIR. Các tính chất nhiệt phát quang (TL) và các đặc tính đo liều như độ nhạy, ngưỡng phát hiện liều, đáp ứng tuyến tính với liều chiếu xạ, sự suy giảm tín hiệu TL theo thời gian (fading) và khả năng tái sử dụng đã được nghiên cứu nhằm ứng dụng vật liệu này trong sản xuất liều kế (TLD). Kết quả nghiên cứu cho thấy triển vọng ứng dụng vật liệu này trong sản xuất liều kế đo liều cá nhân, liều môi trường và y học hạt nhân.

Từ khóa: nhiệt phát quang, gốm - thủy tinh potassium lithium aluminoborate, tính chất đo liều bức xạ, liều môi trường

Abstract

Potassium lithium aluminoborate glass co-doped with Ce^{3+} and Dy^{3+} ions, with the composition $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-63\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Ce}_2\text{O}_3-1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (labeled as KLAB:Ce,Dy), was successfully synthesized by melting and rapid cooling. The ceramic-glass phase was obtained by annealing the precursor glass at a crystallization temperature $T_c = 676^\circ\text{C}$. The phase structure, energy band structure, and the bonds forming the glass lattice were discussed in detail through X-ray diffraction, Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), and UV-VIS-NIR absorption spectroscopy. Thermoluminescence (TL) properties and dosimetric characteristics such as sensitivity, dose detection threshold, linear response to irradiation dose, TL signal decay over time (fading), and reusability have been studied for the application of

*Tác giả liên hệ: Trần Ngọc

Email: daotaoqb@gmail.com

this material in the production of dosimeters (TLDs). The research results show promising applications of this material in the production of personal dosimeters, environmental dosimeters, and nuclear medicine dosimeters.

Keywords: thermoluminescence, potassium-lithium aluminoborate glass-ceramic, radiation dosimetric properties, environmental dosimetric properties

1. Giới thiệu

Cấu trúc mạng của thủy tinh borat được tạo thành từ các đơn vị cơ sở như nhóm boroxol, triborat cùng với các dạng tinh thể đa hình tương ứng của chúng. Tuy nhiên, thủy tinh borat nguyên chất có nhiệt độ nóng chảy cao khi chế tạo, nhưng độ ổn định cơ học và hóa học lại thấp khi ở trạng thái thủy tinh. Để khắc phục nhược điểm này, các thành phần điều chỉnh mạng như các kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc các kim loại nặng hơn thường được thêm vào với nồng độ vừa đủ trong quá trình chế tạo thủy tinh. Sự có mặt của các chất điều chỉnh như oxit kiềm hoặc kiềm thổ làm thay đổi tính chất cố hữu của thủy tinh borat nguyên chất, như làm tăng điện trở, độ cứng và độ bền hóa học, đặc biệt là hạ thấp nhiệt độ nóng chảy khi chế tạo [1-4]. Sự hiện diện của oxit kiềm hoặc kiềm thổ gây ra sự biến đổi trong phối trí boron từ tam giác (phối trí ba) sang tứ diện (phối trí bốn), trong đó các tứ diện BO_4 kết nối các vòng boroxol thành một mạng lưới ba chiều [1, 4]. Trong thủy tinh borat chứa kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ, thành phần borat đóng vai trò là chất tạo mạng, trong khi kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ đóng vai trò là chất điều chỉnh mạng. Sự kết hợp các thành phần theo tỷ lệ thích hợp có thể tạo ra các vật liệu có tính chất tối ưu phù hợp với các yêu cầu ứng dụng cụ thể [3-6]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi thủy tinh chứa hai kim loại kiềm khác nhau, sự tương tác xảy ra không chỉ giữa từng kim loại kiềm với mạng borat riêng lẻ mà còn giữa các kim loại kiềm với nhau [7-9], tạo nên hiệu ứng kiềm hỗn hợp (MAE). Khi nồng độ của hai kim loại kiềm xấp xỉ bằng nhau, các điều chỉnh sửa đổi cấu trúc thu được theo hướng thuận lợi hơn cho các chuyển dời quang học trong vật liệu [8, 9]. Khi đó năng lượng

Urbach đạt mức tối thiểu, trong khi cả năng lượng vùng cấm quang và chỉ số khúc xạ đều đạt giá trị tối đa. Điều này liên quan đến sự giảm năng lượng phonon, do đó làm giảm xác suất chuyển đổi không bức xạ [3, 7-9].

Để đạt được trạng thái pha phù hợp với yêu cầu ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ, thủy tinh sau khi chế tạo được ủ ở nhiệt độ kết tinh (T_c) trong một khoảng thời gian đủ dài để thúc đẩy sự hình thành các vi tinh thể trong ma trận thủy tinh. Điều này tạo ra một vật liệu composite thủy tinh tinh thể, và được gọi là gốm - thủy tinh. Gốm thủy tinh sở hữu những ưu điểm của cả vật liệu thủy tinh và vật liệu tinh thể. Cấu trúc như vậy giúp tăng cường độ ổn định tổng thể của vật liệu, từ đó tăng cường độ ổn định của các tính chất vật lý của nó [5, 9].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo, tính chất TL và đặc tính đo liều của thủy tinh và gốm thủy tinh KLAB đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Dy^{3+} . Cấu trúc và tính chất quang học được nghiên cứu thông qua nhiễu xạ tia X, quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Các tính chất TL và các đặc tính đo liều như độ nhạy, ngưỡng phát hiện liều, đáp ứng tuyến tính với liều chiếu xạ, sự suy giảm tín hiệu TL theo thời gian (fading) và khả năng tái sử dụng được nghiên cứu nhằm ứng dụng vật liệu này trong sản xuất liều kế (TLD) ứng dụng trong đo liều bức xạ ion hóa.

2. Phương pháp thực nghiệm và kết quả chế tạo vật liệu

2.1. Phương pháp thực nghiệm

Phân tích nhiệt trọng lượng vi sai (DTGA) được thực hiện trên hệ đo nhiệt trọng lượng Setaram TG-DTA model SETSYS 16/18. Mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên hệ thống D8

ADVANCE sử dụng bức xạ Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) trong khoảng $400-3000\text{ cm}^{-1}$ được quan sát bằng máy quang phổ Shimadzu FTIR-8700. Phép đo đường cong TL được thực hiện bằng máy đọc TLD Harshaw-Bicron 5500 (Mỹ). Phổ TL được ghi lại bằng máy Fluorolog-3 Model FL3-22 (Horiba Jobin-Yvon), sử dụng giá đỡ mẫu LNP95 (LINKAM SCIENTIFIC INSTRUMENTS-LTD) có khả năng làm nóng mẫu trong phạm vi nhiệt độ $77-773\text{ K}$. Chiếu xạ gamma (tia γ) được thực hiện từ nguồn Cobalt PICKER/C9 với liều lượng $0,96\text{ Gy/min}$.

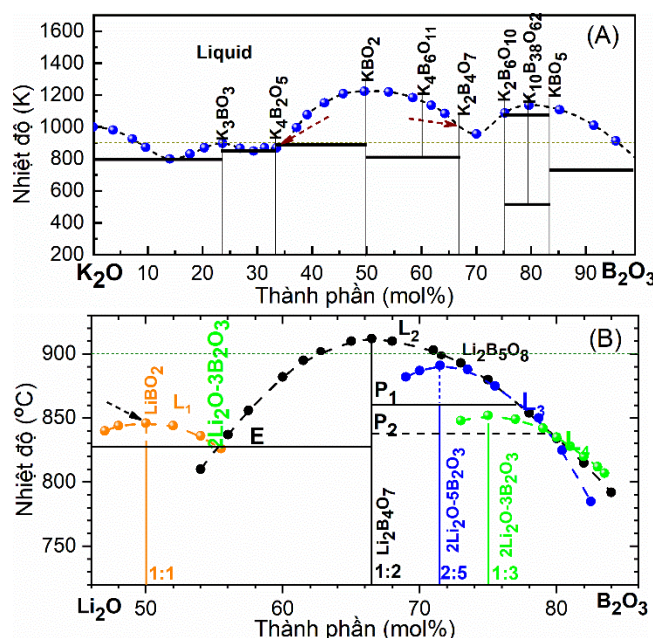
2.2. Chế tạo vật liệu

Trong chế tạo thủy tinh borate, việc lựa chọn thành phần và nồng độ chất điều chỉnh thích hợp không chỉ làm giảm nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp mà còn tăng cường độ hòa tan của các ion đất hiếm (RE) trong ma trận thủy tinh. Trong nghiên cứu này, ngoài hai ôxít kiềm với nồng độ $15\%\text{mol K}_2\text{O}$ và $15\%\text{mol Li}_2\text{O}$ còn được thêm $5\%\text{mol Al}_2\text{O}_3$ với mục tiêu trên. Hỗn hợp các thành phần $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-63\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Ce}_2\text{O}_3-1\text{Dy}_2\text{O}_3$ được nghiền, trộn đều và đưa vào khuôn than. Mẫu được nung ở nhiệt độ nóng chảy trong 1 giờ và sử dụng kỹ thuật làm nguội nhanh để tạo ra sản phẩm thủy tinh. Cũng cần lưu ý rằng, nhiệt độ chuyển tiếp rắn-lỏng (T_m) của vật liệu bị ảnh hưởng bởi năng lượng liên kết riêng trung bình (E_B) giữa các nguyên tử kim loại và oxy. Do đó, điểm nóng chảy của hỗn hợp vật liệu có thể được ước tính dựa trên năng lượng liên kết đơn trung bình E_B (kJ/mol), sử dụng công thức sau [10]:

$$E_B = \frac{[aE_{(X-O)} + bE_{(Y-O)} + cE_{(Z-O)} + \dots]}{100}$$

Trong đó $a, b, c, \dots$ là tỷ lệ mol của các oxit X, Y và Z trong hợp chất, tương ứng; $E_{(X-O)}$, $E_{(Y-O)}$ và $E_{(Z-O)}$... là năng lượng phân ly liên kết cụ thể của các liên kết X-O, Y-O và Z-O, tương ứng [9,10]. Sử dụng các giá trị năng lượng liên kết $E_{(B-O)} = 806$, $E_{(K-O)} = 239$, $E_{(Li-O)} = 341$, $E_{(Al-O)} = 512$, $E_{(Ce-O)} = 795$ và $E_{(Dy-O)} = 611\text{ kJ/mol}$, giá trị E_B của hỗn hợp hóa học được tìm thấy là $634,44\text{ kJ/mol}$. Dựa trên giá trị năng lượng liên kết trung bình này, nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp hóa học được ước tính nằm trong khoảng từ 800°C đến 900°C .

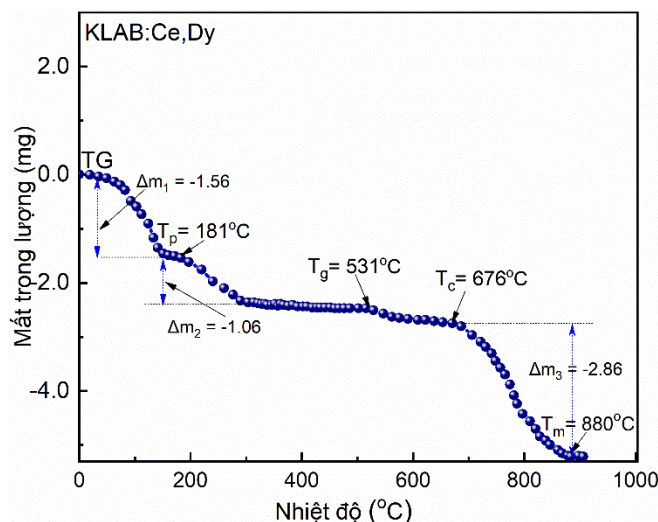
Để sản phẩm thủy tinh được tạo ra chứa các pha vật liệu như mong muốn, có thể căn cứ vào giản đồ pha của hệ $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ và $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ được trình bày trong Hình 1 (A, B). Hình 1A cho thấy hiện tượng thủy tinh hóa xảy ra trong hệ $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ở nhiệt độ nung từ 820°C . Khi nhiệt độ nung từ 820 đến 900°C , hình thành pha thủy tinh kali pentaborat $\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$ ($2\text{K}_2\text{O}-5\text{B}_2\text{O}_3$). Khi nhiệt độ nung của hỗn hợp lớn hơn 910°C , hệ sẽ chuyển hóa eutectic thành pha lỏng của thủy tinh kali triborat $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($2\text{K}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$). Ở Hình 1B, quá trình thủy tinh hóa của hệ vật liệu $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ xảy ra khi nhiệt độ nung đạt trên $834 \pm 4^\circ\text{C}$. Tùy thuộc vào nhiệt độ của hỗn hợp vật liệu, các pha thủy tinh được hình thành với tỷ lệ thành phần tương ứng: pha $\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$ với tỷ lệ $1:3$ (nóng chảy ở $834 \pm 4^\circ\text{C}$); pha LiBO_2 với tỷ lệ $1:1$ (nóng chảy ở $849 \pm 3^\circ\text{C}$); 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 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ với tỷ lệ $1:2$ (nóng chảy ở $917 \pm 2^\circ\text{C}$) [1,9,10,11].



Hình 1. Giản đồ pha của hệ $K_2O-B_2O_3$ (A) và $Li_2O-B_2O_3$ (B) [9,10]

Dựa trên năng lượng phân ly liên kết trung bình được tính toán và giản đồ pha của hỗn hợp vật liệu, có thể kết luận rằng các pha thủy tinh $K_2B_5O_8$ và $Li_2B_5O_8$ được hình thành khi hỗn hợp các hóa chất ban đầu được nung ở $900 \pm 10^\circ C$.

Để thu được trạng thái gốm - thủy tinh, thủy tinh tiên chất phải được ủ ở nhiệt độ kết tinh T_c , được xác định từ biểu đồ DTGA ở Hình 2.



Hình 2. Biểu đồ DTGA của các mẫu thủy tinh KLAB:Ce,Dy.

Các đặc điểm chính được quan sát trong biểu đồ này bao gồm sự bắt đầu của quá trình chuyển pha thủy tinh ở T_g , quá trình kết tinh xảy ra ở T_c , tiếp theo là sự khởi đầu của quá trình chuyển pha từ rắn sang lỏng và hoàn thành ở T_m [12]. Có thể thấy rằng giá trị T_g trên giản đồ $\sim 531^\circ C$. Nhiệt

độ kết tinh T_c quan sát được xấp xỉ $676^\circ C$. Dựa trên các kết quả thu được, pha gốm - thủy tinh có thể được hình thành bằng cách ủ thủy tinh tiên chất KLAB ở nhiệt độ khoảng $676 \pm 5^\circ C$ trong thời gian dài (khoảng 4 giờ) [9].

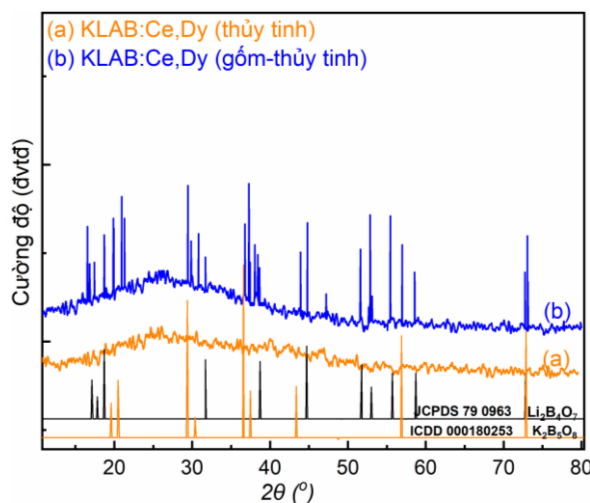
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích cấu trúc thủy tinh và gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy

3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Hình 3 trình bày phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu thủy tinh (đường cong a) và gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy (đường cong b) trong phạm vi 2θ từ 10 đến 80° . Trên các đường cong phổ XRD của mẫu thủy tinh (đường cong a) xuất hiện một dải nhiễu xạ rộng từ $15-40^\circ$ (cực đại $24,8^\circ$) trong phạm vi 2θ , không quan sát thấy các

đỉnh nhiễu xạ sắc nét tương ứng với các pha tinh thể. Kết quả này cho thấy mẫu được chế tạo có pha vô định hình, đây là đặc điểm cấu trúc điển hình của vật liệu thủy tinh. Sự mở rộng của các dải nhiễu xạ dọc theo trục 2θ được cho là do sự chuyển đổi từ các đơn vị cấu trúc $[\text{BO}_3]$ sang $[\text{BO}_4]$ [1,7,9]. Sự vắng mặt của pha tinh thể có nghĩa là các nguyên tử K và Li có thể đi vào mạng tinh thể borat ở vị trí thay thế hoặc sửa đổi cấu trúc thủy tinh thay vì kết tinh thành các pha Li-B hoặc K-B riêng biệt.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của: (a) mẫu thủy tinh KLAB:Ce,Dy và (b) mẫu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy

Trên đường cong b (mẫu gốm thủy tinh) xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ sắc nét chồng lên phổ nền dải rộng của thủy tinh. Các đỉnh này có nguồn gốc từ sự tán xạ bởi các vi tinh thể có trong ma trận thủy tinh [9]. Vì mẫu chế tạo KLAB không phải là tiêu chuẩn công nghiệp hay tiêu chuẩn tham chiếu, nên dữ liệu đầy đủ có thể không có sẵn trong các tiêu chuẩn quốc tế như PDF hoặc NBS, do đó số tham chiếu XRD cho mẫu $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sẽ dựa trên từng thành phần. Đối với hệ $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, số tham chiếu từ Trung tâm dữ liệu nhiễu xạ Quốc tế (ICDD) là ICDD 000-18-0253, và $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ được tham chiếu là JCPDS 790963. Bằng cách so sánh phổ XRD của mẫu KLAB:Ce,Dy ở đường cong b với dữ liệu tham chiếu, có thể thấy rằng vị trí của các đỉnh nhiễu xạ sắc nét đối với gốm thủy tinh phù hợp tốt với các vị trí trong thẻ tham chiếu tiêu chuẩn. Do đó,

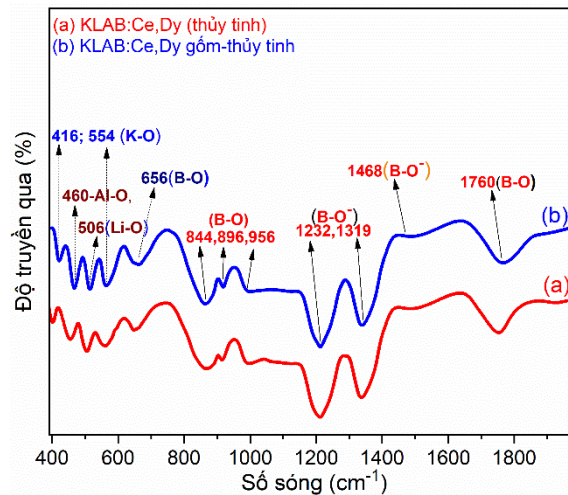
quá trình ủ thủy tinh tiên chất ở nhiệt độ kết tinh trong thời gian dài (4 giờ) đã dẫn đến sự hình thành các vi tinh thể (có thể ở quy mô nano hoặc micromet) bên trong ma trận thủy tinh. Nói cách khác, vật liệu gốm - thủy tinh đã được chế tạo thành công [9,10].

3.1.2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Hình 4 trình bày phổ FTIR của mẫu thủy tinh (đường cong a) và mẫu gốm - thủy tinh (đường cong b) trong dải số sóng $400-2000\text{ cm}^{-1}$. Các phổ này bao gồm bốn vùng $400-600\text{ cm}^{-1}$, $600-1000\text{ cm}^{-1}$, $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ và $1300-1700\text{ cm}^{-1}$. Vùng đầu tiên bao gồm các dải hấp thụ tập trung ở $416, 460, 506$ và 554 cm^{-1} , liên quan đến dao động của các liên kết M-O ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) và Al-O [4,7,9]. Vùng thứ hai với các đỉnh ở $656, 844, 896$ và 956 cm^{-1} liên quan đến dao động uốn và

kéo giãn của các liên kết B–O–B trong các đơn vị $[\text{BO}_3]$ và $[\text{BO}_4]$ [2,36]. Vùng thứ ba bao gồm các dải có cực đại ở 1232, 1319 cm^{-1} , được cho là do các chế độ dao động uốn và kéo giãn của liên kết B–O trong các đơn vị $[\text{BO}_4]$ [4,7,9]. Các

dải tại 1468 cm^{-1} và 1760 cm^{-1} được quan sát thấy trong vùng cuối cùng bắt nguồn từ dao động uốn và kéo giãn bất đối xứng của liên kết B–O của các đơn vị orthoborat $[\text{BO}_3]$, tương ứng.



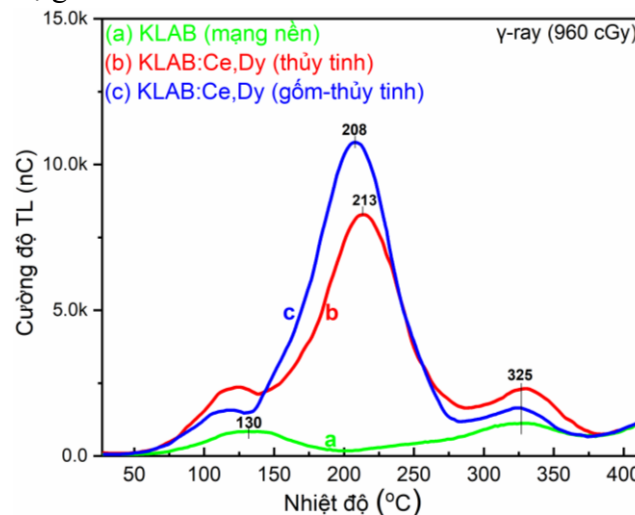
Hình 4. Phổ FTIR của các mẫu thủy tinh KLAB:Ce,Dy (a) và gốm thủy tinh KLAB:Ce,Dy (b)

3.2. Tính chất TL của thủy tinh và gốm thủy tinh KLAB:Ce,Dy

3.2.1. Đường cong phát sáng TL – bẫy điện tích

Hình 5 trình bày các đường cong TL của các mẫu chế tạo: mẫu KLAB không pha tạp (đường cong a), mẫu thủy tinh KLAB:Ce,Dy (đường cong b) và mẫu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy (đường cong c). Các mẫu sử dụng trong các phép đo này đều được cắt mài để có cùng kích thước, khối lượng và được chiếu xạ gamma trước đó với

liều lượng $D = 9,6 \text{ Gy}$. Các phép đo thực hiện lặp lại giống nhau với tốc độ gia nhiệt $\beta = 5^\circ\text{C/s}$. Các dải phát xạ từ mẫu không pha tạp (đường cong a) thể hiện cường độ yếu với dải rộng trong khoảng $75\text{--}200^\circ\text{C}$ (T_{max} ở 125°C) và $210\text{--}365^\circ\text{C}$ (T_{max} ở 250 và 325°C). Nguồn gốc các dải bức xạ này được cho là từ sự tương tác của bức xạ ion hóa với mạng tinh thể vật chủ (trong quá trình chiếu xạ) làm xuất hiện các khuyết tật đóng vai trò là các tâm bẫy điện tích cho quá trình TL [4, 9].

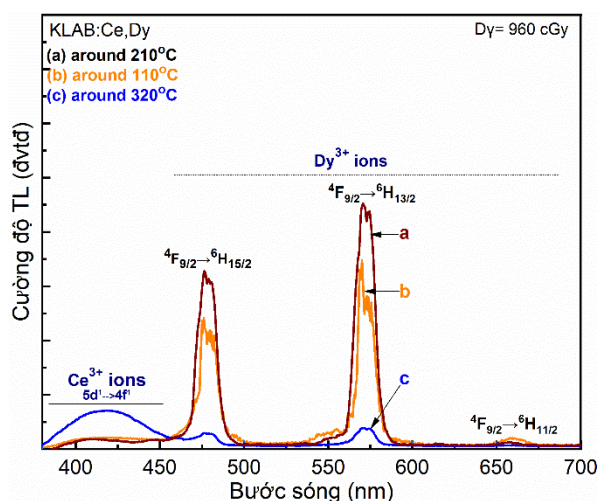


Hình 5. Đường cong TL của mẫu nền KLAB (a), mẫu thủy tinh KLAB:Ce,Dy (b) và mẫu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy (c). Chiếu xạ bằng tia γ : $D = 9,6 \text{ Gy}$, tốc độ gia nhiệt $\beta = 5^\circ\text{C/s}$.

Đối với mẫu thủy tinh (đường cong b) và mẫu gốm - thủy tinh (đường cong c) được pha tạp đồng thời với các ion Ce^{3+} và Dy^{3+} đều cho thấy hình dạng gần giống nhau. Bên cạnh các dải ở 125°C và 325°C giống như của vật liệu nền KLAB (đường cong a), còn xuất hiện một dải cường độ rất lớn có cực đại ở khoảng 210°C . Đáng chú ý, dải bức xạ TL này của mẫu gốm thủy tinh (đường cong c) bị dịch chuyển khoảng 5°C (từ 213°C đến 208°C) về phía nhiệt độ thấp hơn (đường cong b) và cường độ cao hơn khoảng 1,32 lần so với dải tương ứng của mẫu thủy tinh tiền chất.

3.2.2. Phổ nhiệt phát quang - tâm tái hợp phát quang

Phổ TL được coi là một phương tiện nghiên cứu hữu ích để xác định các tâm tái hợp phát quang trong vật liệu TL. Các đường cong a, b và c trong Hình 6 trình bày phổ TL của mẫu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy, tương ứng với các đỉnh ở 210 , 120 và 320°C . Các phép đo được thực hiện kết hợp tốc độ quét cách tử 12 nm/s và tốc độ gia nhiệt cho mẫu 1°C/s , trong một phạm vi nhiệt độ hẹp xung quanh các giá trị T_{max} , các mẫu trước đó đã được chiếu xạ bằng tia γ ($D_\gamma = 9,6\text{ Gy}$). Có thể thấy rằng cấu trúc và hình dạng của các đường cong gần như tương tự nhau. Dải phát xạ rộng từ 370 đến 475 nm (cực đại ở 410 nm) được quy cho ion Ce^{3+} , trong khi các dải hẹp ở 482 , 573 và 667 nm tương ứng với các phát xạ đặc trưng của Dy^{3+} .



Hình 6. Phổ TL của mẫu KLAB:Ce,Dy ở nhiệt độ: (a) 210°C , (b) 110°C và (c) 320°C

Các phát xạ $470\text{-}700\text{ nm}$ (tương ứng với sự phát quang Dy^{3+}) chủ yếu bắt nguồn từ các dải TL ở 110 và 210°C , trong khi vùng phát xạ $370\text{-}475\text{ nm}$ chủ yếu liên quan đến dải ở 320°C , còn các dải ở 110 và 210°C chỉ đóng vai trò thứ yếu. Đối với thủy tinh borat được pha tạp các ion RE^{3+} , một số tác giả đã chứng minh rằng nguồn gốc của bức xạ TL là do sự tương tác giữa các trung tâm khuyết tật trong mạng tinh thể chủ và các ion tạp chất với bức xạ ion hóa và kích thích nhiệt trong quá trình TL. Các trung tâm khuyết tật bao gồm các gốc borat $(\text{BO}_3)^{2-}$ và các lỗ trống oxy (O_v), được tạo ra trong quá trình chiếu xạ,

và hoạt động như các trung tâm lỗ trống và bẫy electron tương ứng [1, 2, 5, 7, 9]. Khi vật liệu được nung nóng, các lỗ trống được giải phóng từ các trung tâm $(\text{BO}_3)^{2-}$, sau đó kết hợp với electron bị bắt giữ tại lỗ trống oxy (O_v). Sự tái kết hợp này giải phóng năng lượng, và hầu hết năng lượng này được truyền đến các ion RE^{3+} gần đó. Sau đó, chúng được chuyển sang trạng thái kích thích của chúng. Cuối cùng, các ion này trở về trạng thái cơ bản bằng cách phát ra ánh sáng, do đó tín hiệu TL thể hiện các đặc tính quang phổ của các ion đất hiếm.

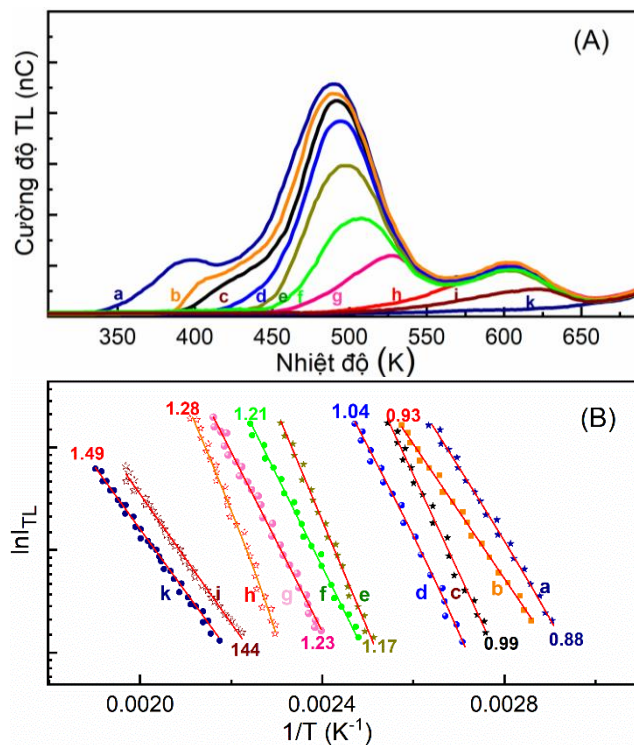
3.2.3. Các thông số động học - sự phân bố lũy điện tích

Sử dụng phương pháp bán thực nghiệm vùng tăng ban đầu để tính toán các thông số động học của các bẫy tương ứng với các vùng 60-175°C ($T_{\max}$ ở 120 và 155°C), 180-290°C ($T_{\max}$ ở 210 và 270°C) và 290-390°C ($T_{\max}$ ở 320°C). Hình 7A trình bày các đường cong phát quang TL thu được bằng kỹ thuật làm sạch nhiệt một phần ở các nhiệt độ T_{stop} khác nhau tại (a) 60°C, (b) 90°C, (c) 120°C, (d) 150°C, (e) 190°C, (f) 220°C, (g) 245°C, (h) 270°C, (i) 310°C và (k) 350°C. Hình 7B hiển thị đồ thị $\ln I$ với $1/T$ tương ứng với

15% mức tăng ban đầu của đường cong phát quang thu được bằng kỹ thuật làm sạch nhiệt một phần trong Hình 7A. Năng lượng kích hoạt (E) tương ứng với nhiệt độ cực đại trên đường cong TL có thể được xác định thông qua độ dốc của các đồ thị này. Thời gian tồn tại của các electron trong bẫy (τ) và hệ số tần số (s) được xác định từ

các phương trình [13]: $\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$ và

$$s = \tau^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$



Hình 7. (A) Các đường cong TL thu được bằng kỹ thuật làm sạch nhiệt một phần với T_{stop} ở (a) 60°C, (b) 90°C, (c) 120°C, (d) 150°C, (e) 190°C, (f) 220°C, (g) 245°C, (h) 270°C, (i) 310°C, (k) 350°C; (B) Đồ thị $\ln I$ với $1/T$ tương ứng với 15% phần tăng ban đầu của các đường cong TL trong A

Kết quả của các phép tính này được trình bày trong Bảng 1.

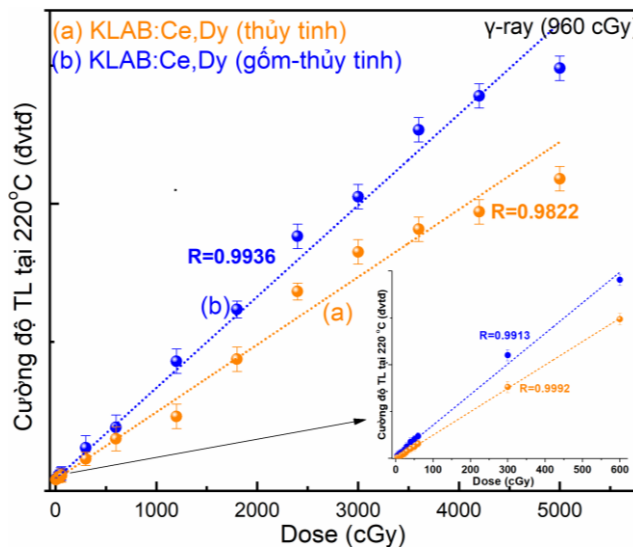
Bảng 1. Các thông số động học: năng lượng kích hoạt (E_T), thời gian sống (τ) và hệ số tần số (s) của các bẫy điện tử trong gốm - thủy tinh KLAB:Ce ³⁺ ,Dy ³⁺ và gốm - thủy tinh [13]				
Dải bức xạ	$T_{\max}$ (°C)	E (eV)	τ at 300 K	s (Hz)
60-175°C	120	(0.88 - 0.93) $\pm$ 0.11	61.7 h	8.3×10^{13}
	155	(0.99 - 1.04) $\pm$ 0.14	392.5 h	4.8×10^{12}
180-290°C	210	(1.17 - 1.21) $\pm$ 0.24	5.1×10^3 years	3.7×10^9
	270	(1.23 - 1.28) $\pm$ 0.25	1.2×10^4 years	4.3×10^9
290-390°C	320	(1.44 - 1.49) $\pm$ 0.19	3.2×10^6 years	6.1×10^{10}

Các bẫy điện tử với độ sâu bẫy khác nhau trong phạm vi nhiệt độ từ 30 - 400°C, có thể được chia thành ba vùng tương ứng với ba dải phát quang. Các dải này xuất hiện ở nhiệt độ xấp xỉ 60 - 175°C (có độ sâu bẫy 0.88 - 1.04 eV); 180 - 290°C (có độ sâu bẫy 1.17 - 1.28 eV) và 290 - 390°C (có độ sâu bẫy 1.44 - 1.49 eV), tương ứng với các đỉnh của đường cong phát quang ở khoảng 120, 155, 210, 270 và 330°C.

3.3. Đặc trưng đo liều của gốm thủy tinh KLAB:Ce,Dy

3.3.1. Ngưỡng phát hiện liều, đáp ứng tuyến tính với liều chiếu xạ gamma

Hình 8 trình bày các đường đáp ứng của cường độ TL theo liều chiếu xạ gamma cho các mẫu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy (a) và thủy tinh KLAB:Ce,Dy (b). Phân tích các kết quả thực nghiệm này cho thấy ngưỡng liều được hệ thống đọc liều phát hiện là 5 và 8 cGy, tương ứng.



Hình 8. Đáp ứng cường độ TL (tại 220 °C) theo liều chiếu xạ γ của gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy trong khoảng từ 5 – 5000 cGy

Hai vùng đáp ứng tuyến tính với liều chiếu xạ đã được xác định cho các vật liệu được nghiên cứu: (i) phạm vi liều thấp (8-600 cGy) với hệ số hồi quy $R = 0,9992$ đối với mẫu thủy tinh KLAB:Ce,Dy và (5-600 cGy) với hệ số hồi quy $R = 0,9913$ đối với mẫu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy (hình nhỏ đưa vào trong Hình 8), tương ứng với phạm vi liều phù hợp với yêu cầu trong đo liều cá nhân và xạ trị y tế; và (ii) ở phạm vi liều cao, kéo dài từ 600 đến 4000 cGy đối với mẫu thủy tinh ($R = 0,9822$) và từ 600 đến 4500 cGy đối với mẫu gốm thủy tinh ($R = 0,9936$), khoảng liều này liên quan đến các ứng dụng trong an toàn bức xạ và chiếu xạ thực phẩm.

3.3.2. Suy giảm tín hiệu TL theo thời gian lưu trữ mẫu (fading)

Tổng hợp các ảnh hưởng từ các yếu tố môi trường như nhiệt độ, ánh sáng, độ ẩm, áp suất đều có xu hướng làm suy giảm tín hiệu TL trong quá trình bảo quản mẫu theo thời gian. Hiện tượng này được gọi là suy giảm tín hiệu TL (fading tín hiệu). Đây là một thông số quan trọng trong việc đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu. Để giảm thiểu ảnh hưởng của môi trường, các mẫu thường được bảo quản trong các hộp kín sáng trong điều kiện được kiểm soát và trong môi trường không có bức xạ. Ngoài ra, hệ thống đọc liều được vận hành trong cùng một môi

trường được kiểm soát để đảm bảo tính nhất quán trong các phép đo [2, 4, 7, 14]. Trong trường hợp này, sự suy giảm tín hiệu TL chỉ còn phụ thuộc vào các đặc tính của vật liệu. Trong thí nghiệm này, các phép đo TL được thực hiện trên 40 mẫu thuộc mỗi loại (thủy tinh và gốm - thủy tinh) KLAB:Ce,Dy có kích thước và khối lượng đồng nhất, được xử lý nhiệt ở 400 °C trong 1 giờ, chiếu xạ với $D = 9,6$ Gy và bảo quản trong các hộp kín ánh sáng dưới điều kiện được kiểm soát (27°C, 70% RH). Tại mỗi thời điểm, các giá trị được báo cáo đại diện cho giá trị trung bình của ba phép đo được thực hiện trên ba mẫu. Sự suy giảm tín hiệu TL của các mẫu (xác định từ cường độ của đỉnh chính ở 210°C) trình bày trong Hình 9. Kết quả cho thấy sự suy giảm tín hiệu TL rõ rệt nhất trong 10 ngày đầu tiên bảo quản mẫu (khoảng 6,3%), giảm xuống dưới 0,9% trong 10 ngày tiếp theo và sau đó ổn định trong giai đoạn tiếp theo (khoảng 0,7%). So sánh với dữ liệu của các loại thủy tinh và gốm - thủy tinh khác được công bố trong những năm gần đây cho thấy tốc độ suy giảm của gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy là tương đối thấp và tuân theo một quy luật rõ ràng. Phát hiện này cung cấp cơ sở vững chắc để hiệu chỉnh các phép đo liều khi sử dụng các vật liệu này trong đo liều tích lũy [4, 7, 9, 14].

4. Kết luận

Vật liệu thủy tinh và gốm - thủy tinh potassium lithium aluminoborate đồng pha tạp các ion Ce^{3+} và Dy^{3+} (KLAB:Ce,Dy) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy ở 900°C, sau đó xử lý nhiệt ở nhiệt độ kết tinh 676°C trong 4 giờ. Sự hình thành các cấu trúc nano tinh thể trong ma trận thủy tinh trong quá trình xử lý nhiệt đã được phát hiện bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Phép phân tích phổ FTIR cho thấy sự tồn tại của các liên kết Li-O, K-O, Al-O và B-O tạo nên cấu trúc của mạng tinh thể thủy tinh. Quá trình TL liên quan đến ba

cơ chế cơ bản: (1) sự hình thành các tâm - bẫy trong quá trình chiếu xạ, trong đó các vị trí khuyết tật đóng vai trò là tâm lỗ trống là các gốc borat $(BO_3)^{2-}$ và các chỗ khuyết oxy $(O_v)^{-2}$ đóng vai trò là bẫy điện tử; (2) sự giải phóng năng lượng do sự tái hợp giữa các điện tử và các lỗ trống được tạo ra trong quá trình đốt nóng; và (3) quá trình truyền năng lượng được giải phóng đến các ion tạp RE^{3+} (và giữa các ion RE^{3+} : từ Ce^{3+} sang Dy^{3+}), khi các ion này chuyển về trạng thái cơ bản và phát ra ánh sáng TL. Kết quả phân tích cho thấy: ngưỡng phát hiện liều chiếu xạ khoảng 5-8 cGy, đáp ứng tuyến tính với liều chiếu xạ trong phạm vi liều thấp từ 8-600 cGy ($R = 0,9992$) đối với mẫu thủy tinh và từ 5-600 cGy ($R = 0,9913$) đối với mẫu gốm - thủy tinh, ở phạm vi liều cao từ 600-4000 cGy ($R = 0,9822$) đối với mẫu thủy tinh và từ 600-4500 cGy ($R = 0,9936$) đối với mẫu gốm - thủy tinh. Kết quả này cho thấy vật liệu gốm - thủy tinh KLAB:Ce,Dy là một ứng cử viên tốt cho các ứng dụng đo liều trong lĩnh vực an toàn bức xạ (đo liều cá nhân và xạ trị y tế) và chiếu xạ thực phẩm.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ngọc, T. Ca, N.X. Ha, N. V. Thanh, L.D. Binh, D.N. Thuy, T.T.C. Nghia, N. V. Phuc, V.X. Do, P.V. (2024). "Studying the structure, photoluminescence and thermoluminescence properties of $LiCaBO_3$ pseudoternary glass-ceramic co-doped with Ce^{3+} , Sm^{3+} ions". *Opt. Mater* (157), 116100. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116100>.
- [2] El-Adawy, A. Khaled, N.E. El-Sersy, A.R. Hussein, A. Donya, H. (2010). "TL dosimetric properties of $Li_2O-B_2O_3$ glasses for gamma dosimetry". *Appl. Radiat. Isot* (68), 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.017>.
- [3] Pye, L.D. Fréchette, V.D. Kreidl, N.J. (1978). *Borate glasses: Structure, properties, applications*. New York: Plenum Press. 151–166.
- [4] Ngọc, T. Ca, N.X. Ha, N. V. Thuy, T.T.C. Huong, N.T. Thanh, L.D. Nghia, N. V. Do, P.V. (2025). "Thermoluminescence properties of the $Li_2B_4O_7:Dy^{3+},Ce^{3+}$ glasses and their application potential in the dosimetry field". *Opt. Mater* (158) 116443. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116443>.
- [5] Gong, X. Wu, P. Chan, W.K. Chen, W. (2000). "Effect of γ -ray irradiation on structures and

- luminescent properties of nanocrystalline $\text{MSO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{x} = 0.001\text{-}0.005$). *J. Phys. Chem. Solids* (61) 115–121. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00223-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00223-1).
- [6] Kui, H.W. Lo, D. Tsang, Y.C. Khaidukov, N.M. Makhov, V.N. (2006). “Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Tm^{3+} in response to α and β irradiation”. *J. Lumin* (117) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.03.012>.
- [7] Ngoc, T. Ca, N.X. Ha, N.V. Thanh, L.D. Thuy, T.T.C. Du, P.T. Hung, N.M. Do, P. V. (2024). “Thermoluminescence properties of $\text{MSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses doped with RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tb}$) ions and their applicability in radiation dosimetry”. *Opt. Mater* (149) 115088. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115088>.
- [8] Agarwal, A. Seth, V.P. Sanghi, S. Gahlot, P. Khasa, S. (2004). “Mixed alkali effect in optical properties of lithium-potassium bismuth borate glass system”. *Mater. Lett* (58) 694–698. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.06.007>.
- [9] Ngoc, T. Cuong, L.Q. Ca, N.X. Ha, N.V. Tan, P.M. Thanh, N.T. Do, P.V. (2026). “ $(30\text{-x})\text{K}_2\text{O-xLi}_2\text{O-5Al}_2\text{O}_3\text{-63B}_2\text{O}_3\text{-1Ce}_2\text{O}_3\text{-1Dy}_2\text{O}_3$ glass-ceramic: Structure, spectroscopy, thermoluminescence properties, and dosimetric characteristics”. *Ceramics International* (3). 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.03.040>.
- [10] Gschneidner, K.A. Eyring, L and Lander, G.H. (1990). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 13, Elsevier, Amsterdam.
- [11] Kaplun, A.B. Meshalkin, A.B. (2000). “Phase equilibria in the binary systems $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ”. *J. Cryst. Growth* (209) 890–894. DOI:org/10.1016/S0022-0248(99)00628-4.
- [12] Rehman, S. Arshad, M. Khan, S.A. Masud, K. Arshad, N. Qureshi, A.H. Ghauri, S.A. (2000) “Thermoanalytical (TG, DTA and DTG) behavior of cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II) and cadmium (II) halide complexes of 1,3-dipiperidinopropane”. *Thermochim. Acta* (357) 35–40. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00355-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00355-X).
- [13] Chen, R. (1968). “On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves”. *J. Appl. Phys* (40) 570–585. <https://doi.org/10.1063/1.1657437>.
- [14] Rajaramakrishna, R. Ruangtaweep, Y. Sattayaporn, S. Kidkhunthod, P. Kothan, S. Kaewkhao, J. (2020). “Structural analysis and luminescence studies of Ce^{3+} , Dy^{3+} co-doped calcium zinc gadolinium borate glasses using EXAFS”. *Radiat. Phys. Chem* (171) 108695. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108695>.