

## Chế tạo và nghiên cứu tính chất nhiệt phát quang của thủy tinh aluminoborate-kiểm pha tạp samarium (ABLi:Sm) định hướng ứng dụng trong đo liều bức xạ tia X

Fabrication and study on the thermoluminescent properties of alkali aluminoborate glass doped with samarium (ABLi: Sm), with orientation for application in X-ray dose measurement

Trần Ngọc<sup>a,b\*</sup>  
Tran Ngoc<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

<sup>a</sup>*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

<sup>b</sup>*Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

<sup>b</sup>*Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

(Ngày nhận bài: 31/12/2020, ngày phản biện xong: 09/01/2021, ngày chấp nhận đăng: 05/02/2021)

### Tóm tắt

Vật liệu thủy tinh aluminoborate - kiểm pha tạp Sm (ABLi:Sm) được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy, với định hướng sử dụng trong chế tạo liều kế đo liều bức xạ tia X. Các dải bức xạ nhiệt phát quang đều là đỉnh đơn với cấu trúc dải rộng và có đặc trưng của phân bố Gaussian nên dễ phân tích. Các thông số động học đặc trưng cho vật liệu đã được xác định bằng phương pháp độ bán rộng của R.Chen. Độ đáp ứng liều tia X khá tuyến tính ở vùng liều cao, điều đó cho thấy thủy tinh ABLi:Sm có thể sử dụng để chế tạo liều kế đo liều bức xạ ion hóa năng lượng cao.

*Từ khóa:* Thermoluminescence; ABLi:Sm glass; dosimeter.

### Abstract

Alkali aluminoborate glass doped with samarium were prepared by conventional melt quenching technique, with an orientation for use in the manufacture of X-ray dose measurement. Thermoluminescence (TL) is single peak with wide band structure and features of Gaussian distribution, so it is easy to analyze. The characteristic kinetic parameters for the material were determined using the semi-wide method of R. Chen. The X-ray dose response is quite linear in the high dose region, which shows that ABLi:Sm glass can be used to make dosimeters to measure ionizing radiation dosimeters high energy.

*Keywords:* Thermoluminescence; ABLi:Sm glass; dosimeter.

\* *Corresponding Author:* Ngọc Tran; Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam; Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam.

*Email:* tranngoc11@duytan.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Cho tới nay, phương pháp đo liều thụ động người ta sử dụng nhiều nhất vẫn là các liều kế dạng bột được chế tạo từ vật liệu nền như  $\text{CaSO}_4$  hoặc các hợp chất chứa Li ( $\text{LiF}$ ;  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\dots$ ) pha tạp các nguyên tố đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp [1]. Với các vật liệu truyền thống này cho sản phẩm liều kế có tốc độ suy giảm tín hiệu thấp và có đáp ứng liều tuyến tính trong khoảng liều rộng và có độ nhạy liều cao. Tuy nhiên, vì tín hiệu nhiệt phát quang (TL) phụ thuộc vào khối lượng và diện tích tiếp xúc của mẫu với thanh đốt, do đó liều kế ở dạng bột thường gây sai số khá lớn trong quá trình đọc tín hiệu. Vì vậy, việc lặp lại giữa các phép đọc tín hiệu là vấn đề khó khăn và gây sai số nhiều, mà đây lại là một trong những yêu cầu cơ bản của một liều kế [2]. Trong những năm gần đây, các liều kế dạng tinh thể được chế tạo thành công bằng phương pháp nuôi đơn tinh thể hoặc thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy hay solgen ở một số phòng thí nghiệm đã khắc phục được các nhược điểm này. Các liều kế dạng đơn tinh thể thường có chất lượng tốt với độ đáp ứng liều cũng như độ ổn định tín hiệu. Tuy nhiên, phương pháp nuôi đơn tinh thể đòi hỏi kỹ thuật và công nghệ cao, vì vậy các sản phẩm thường có giá thành rất cao và không phải phòng thí nghiệm nào cũng thực hiện được.

Tuy chất lượng không thể bằng đơn tinh thể, nhưng các liều kế dạng thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy lại được rất nhiều phòng thí nghiệm quan tâm. Ưu điểm của các liều kế này là có tính đồng đều cao, dễ dàng cưa cắt, tạo dáng để tạo ra những liều kế đồng nhất cả về nồng độ tạp và cả về kích thước, hình dáng. Hơn nữa công nghệ chế tạo lại đơn giản vì vậy giá thành rẻ hơn các liều kế dạng đơn tinh thể rất nhiều [3, 4].

Các hợp chất có chứa Li thường là những vật liệu TL dùng chế tạo liều kế bao gồm cả

liều kế cá nhân và liều kế dùng trong xạ trị rất thích hợp vì chúng có tiết diện hiệu dụng tương đương mô sinh học (cỡ 7,6) [1, 2, 5]. Khi được kết hợp với các vật liệu khác như ôxít nhôm (tạo độ bền cơ, bền hóa) và hợp chất borate (tạo biến tính và sớm đạt được pha thủy tinh) để tạo ra hợp chất nền, cùng với việc pha tạp (các nguyên tố đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp) với nồng độ thích hợp, thì tính chất hấp thụ tốt các loại bức xạ ion hóa, tạo ra độ nhạy tín hiệu khá lớn. Tuy nhiên, do cấu trúc thủy tinh thường có độ rộng vùng cấm lớn, nên các liều kế chế tạo trên vật liệu nền dạng này được ứng dụng để đo liều bức xạ ion hoá năng lượng cao (cỡ vài bậc eV) [6, 7].

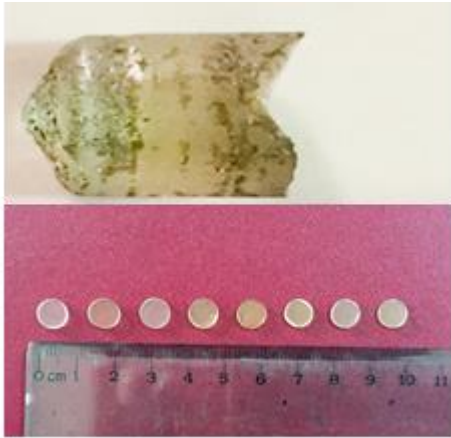
Trong bài báo này chúng tôi trình bày công nghệ chế tạo thủy tinh ABLi pha tạp Sm bằng phương pháp nung nóng chảy. Các kết quả nghiên cứu về tính chất TL như: dạng đường cong tích phân, vị trí cực đại phổ xuất hiện trong vùng nhiệt độ nào, độ đáp ứng liều đối với bức xạ ion hóa... nhằm tìm ra thành phần nền-tạp tối ưu cho quá trình TL theo định hướng đo liều. Ngoài ra, bài báo cũng đưa ra kết quả khảo sát sự đáp ứng liều tia X trong khoảng từ 68 Gy đến 1035 Gy, qua đó để định hướng ứng dụng làm vật liệu đo liều bức xạ ion hóa ứng dụng trong đo liều tia X.

## 2. Thục nghiệm chế tạo thủy tinh ABLi:Sm

Hóa chất ban đầu gồm các ôxít:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Li}_2\text{O}_3$  là các loại hóa chất sạch (99,9%) dùng trong phân tích (xuất xứ Hàn Quốc) và ôxít đất hiếm ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) có độ tinh khiết 99,99% (Merck), được cân với khối lượng thích hợp theo tỷ lệ hợp phần của mẫu dự kiến  $(65-x)\text{B}_2\text{O}_3-30\text{Li}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Các mẫu thủy tinh được chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy, cách tiến hành như sau:

- Trộn đều các hóa chất bằng cách nghiền trong cối mã nã. Hỗn hợp sau khi đã được trộn đều được cho vào khuôn graphit (than) và được

nung đến  $1050^{\circ}\text{C}$  (giữ ở nhiệt độ này trong 1 giờ), sau đó làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Tiếp theo là cắt, mài và đánh bóng 2 mặt thành các mẫu có kích thước giống nhau ( $d = 5\text{mm}$ ,  $h = 1\text{mm}$ ). Cuối cùng các sản phẩm được ủ ở nhiệt độ  $300^{\circ}\text{C}$  trong 2 giờ trước khi đưa vào bảo quản để thực hiện các phép đo.



**Hình 1.** Một số mẫu thủy tinh ABLi:Sm: khối mẫu khi lấy từ khuôn và sau khi cắt, mài kích thước:  $d = 5\text{mm}$ ,  $h = 1\text{mm}$

Trong quá trình chế tạo, các bước nung, ủ mẫu là khâu quan trọng nhất để cho ra sản phẩm đồng đều và có chất lượng theo định hướng ứng dụng. Các nội dung cần lưu ý khi nung, ủ mẫu là:

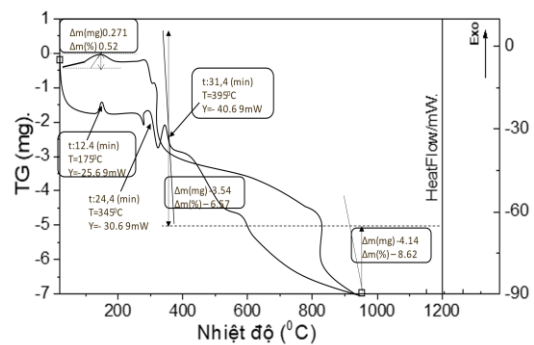
+ Trong quá trình nung mẫu đến nhiệt độ chuyển pha để tạo thủy tinh, cần thực hiện cẩn thận các giai đoạn: tăng chậm nhiệt độ (với tốc độ gia nhiệt  $\beta = 2^{\circ}\text{C/s}$ ) từ nhiệt độ phòng lên đến  $100^{\circ}\text{C}$  và giữ ổn định tại nhiệt độ này trong 15 phút. Tiếp tục tăng nhiệt độ với tốc độ trung bình (tốc độ gia nhiệt  $\beta = 5^{\circ}\text{C/s}$ ) đến  $300^{\circ}\text{C}$  và giữ ổn định tại nhiệt độ này trong 30 phút, sau đó tăng nhanh đến nhiệt độ  $1050^{\circ}\text{C}$  (với tốc độ gia nhiệt  $\beta = 10^{\circ}\text{C/s}$ ) và giữ ổn định ở nhiệt độ này trong 1 giờ.

+ Trong quá trình làm nguội: ngắt nguồn điện và mở cửa lò đưa dần mẫu ra miệng lò, đợi cho nhiệt độ bên trong lò hạ xuống còn  $700^{\circ}\text{C}$ , lấy mẫu ra khỏi lò.

Sản phẩm thủy tinh sau khi lấy ra khỏi khuôn nung, bằng mắt thường thấy mẫu có màu hồng, trong suốt đồng đều, không có bọt (Hình 1).

Kết quả phân tích giản đồ nhiệt vi sai (DTA) trình bày ở Hình 2, cho thấy:

- Ở nhiệt độ  $170^{\circ}\text{C}$  có sự tăng nhẹ khối lượng (khoảng 0,52%) điều này có thể giải thích là khi nung nóng vật liệu trong môi trường không khí đã xảy ra quá trình oxy hóa, mẫu thu thêm  $\text{O}_2$  làm khối lượng tăng nhẹ.



**Hình 2.** Giản đồ phân tích nhiệt DTA của mẫu thủy tinh ABLi:Sm (2mol% Sm)

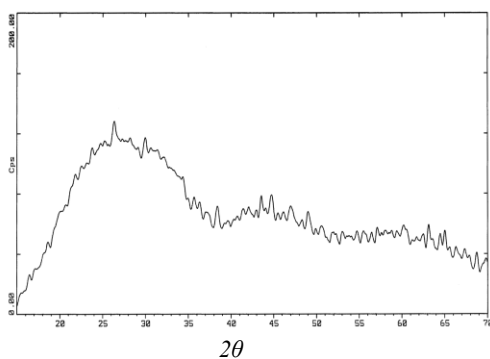
- Khối lượng mẫu giảm mạnh ở hai điểm nhiệt độ  $395^{\circ}\text{C}$  và  $980^{\circ}\text{C}$

+ Ở nhiệt độ  $395^{\circ}\text{C}$  xảy ra quá trình phân hủy để giải phóng  $\text{CO}_2$  và nước còn lại trong mẫu và thoát ra ngoài.

+ Ở nhiệt độ  $980^{\circ}\text{C}$  xảy ra sự chuyển pha rắn qua pha lỏng bằng quá trình nóng chảy vật liệu.

Như vậy để chế tạo thủy tinh bằng phương pháp nóng chảy thì nhiệt độ nung mẫu phải trên  $980^{\circ}\text{C}$ . Trên cơ sở kết quả này chúng tôi đã tối ưu hóa quy trình nung mẫu (ở điều kiện nhiệt độ và thời gian) để mẫu nóng chảy và hòa tan hết tạp đất hiếm và nhiệt độ ủ để ổn định cấu trúc sau đó là  $300^{\circ}\text{C}$ .

Để kiểm tra pha cấu trúc của sản phẩm thu được, chúng tôi đã tiến hành đo phổ nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 3.



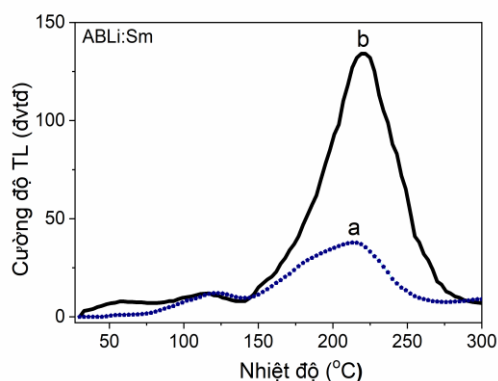
**Hình 3:** Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $63\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Sm}_2\text{O}_3$

Phổ có dạng dải rộng. Điều đó cho thấy các sản phẩm thu được đều có cấu trúc thủy tinh (vô định hình). Cấu trúc phổ nhiễu xạ cho thấy các pha kết tinh của thủy tinh ít phụ thuộc vào nồng độ tạp chất. Điều đó có thể lý giải như sau: Các mẫu thủy tinh chế tạo trong nghiên cứu này là loại thủy tinh có thành phần hỗn hợp từ aluminoborate - kiềm có tỷ lệ hợp phần không đổi và khá lớn. Việc pha tạp ion đất hiếm với nồng độ rất bé như vậy không làm thay đổi cấu hình của trường cục bộ trong quá trình hình thành thủy tinh [2, 6].

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đường cong nhiệt phát quang tích phân

Hình 4 là các đường cong nhiệt phát quang tích phân của mẫu ABLi:Sm có cùng nồng độ tạp 2mol% nhưng được chiếu xạ bằng tia  $\gamma$  (a) và tia X (b). Dạng đường cong tích phân tương đối đơn giản, các đỉnh đơn xuất hiện ở  $60^\circ\text{C}$ ,  $118^\circ\text{C}$  và  $220^\circ\text{C}$  đều là dải rộng, không chồng chập và có dạng đối xứng Gaussian (trường hợp đường cong b). Cực đại ở  $220^\circ\text{C}$  có cường độ lớn và xuất hiện ở nhiệt độ không quá nhỏ để tránh được sự fading tín hiệu do nhiệt, nhưng lại không quá lớn để chạm ngưỡng hồng ngoại trong phép đọc tín hiệu nên rất phù hợp dùng để đo liều.



**Hình 4:** Đường cong tích phân của thủy tinh ABLi:Sm, (a) chiếu xạ tia  $\gamma$  (500 Gy) và (b) chiếu xạ tia X: (500 Gy);  $\beta = 5^\circ\text{C/s}$

Ngoài ra ta thấy rằng vật liệu này có sự đáp ứng liều (độ nhạy) với bức xạ tia X hơn là bức xạ tia  $\gamma$ . Ta có thể lý giải các vấn đề trên như sau: sự xuất hiện các đỉnh đơn và hẹp chỉ đúng trong trường hợp vật liệu tinh thể có chất lượng rất cao. Ở đây các mẫu chế tạo nằm trong nhóm các vật liệu vô định hình do đó sự suy biến các giá trị năng lượng liên quan đến những khuyết tật trải rộng trên một dải các giá trị mà không phải là giá trị đơn. Trong những loại vật liệu như vậy, sự có mặt của các khuyết tật làm thay đổi cấu trúc trường tinh thể xung quanh chúng một cách ngẫu nhiên, đặc biệt là góc và chiều dài liên kết với các ion gần nhất dẫn đến tín hiệu TL có thể thay đổi. Kết quả là cấu trúc các mức năng lượng kích hoạt của các bẫy có xu hướng mờ rộng. Mặt khác, đối với các vật liệu vô định hình ta không thể xem độ rộng vùng cấm có giới hạn như trong vật liệu tinh thể. Vì vậy, các mức bẫy trong vùng cấm không có giá trị gián đoạn rõ ràng và thống nhất, dẫn đến các đỉnh nhiệt phát quang thường có dải rộng và có đặc trưng tổng hợp của phân bố Gaussian. Đây là cơ sở để xác định sự phân bố năng lượng các mức bẫy trong vật liệu thủy tinh [6, 7, 8, 9]. Các giá trị năng lượng kích hoạt ứng với các mức bẫy xuất hiện trên đường cong đã được xác định bằng phương pháp sử dụng độ bán rộng của R. Chen, được trình bày ở Bảng 1.

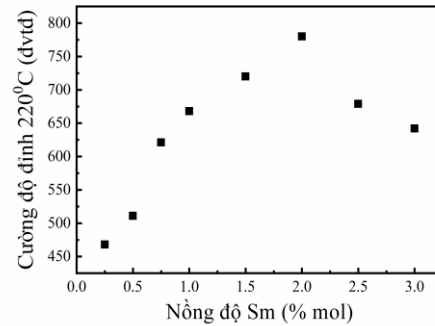
**Bảng 1.** Giá trị năng lượng E ứng với các mức bẫy trong thủy tinh ABLi:Sm (2%mol)

Thủy tinh	ABLi:Sm (2mol%)		
Vị trí đỉnh	60 °C	118 °C	220 °C
Năng lượng E (độ sâu bẫy)	0,67 eV	0,81 eV	1,05 eV

Từ các kết quả thực nghiệm trên, ta có thể mô tả quá trình hình thành TL trong vật liệu thủy tinh ABLi:Sm như sau: Quá trình chiếu xạ hình thành cặp điện tử - lỗ trống, các điện tử chuyển lên vùng dẫn và sau đó bị bắt trên các bẫy (ứng với độ sâu bẫy cỡ 0,67 eV, 0,81 eV và 1,05 eV), các lỗ trống sẽ bị bắt tại tâm phát quang. Trong quá trình cưỡng bức nhiệt, các điện tử từ các bẫy được giải phóng, chúng chuyển động lên vùng dẫn, sau đó tái hợp với lỗ trống tại tâm tái hợp cho tín hiệu TL. Đối với vật liệu vô định hình, những chuyển dời tạo hiệu ứng TL thường xảy ra trong cấu trúc trật tự gần (phạm vi cục bộ) tại một vị trí trong trường thủy tinh. Vì vậy, dạng đường cong tín hiệu đơn giản dễ phân tích. Vật liệu thủy tinh ABLi:Sm khá nhạy với liều tia X hơn liều tia  $\gamma$ . Đây là một kết quả lý thú, dẫn chúng ta nghĩ đến các nghiên cứu xa hơn, với hy vọng đưa thủy tinh này vào ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ tia X bằng TL [1].

### 3.2. Tối ưu hóa hiệu suất nhiệt phát quang

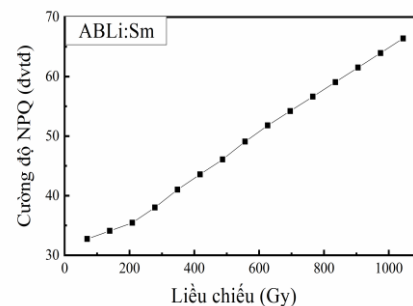
Hiệu suất phát quang thể hiện chất lượng của sản phẩm và độ nhạy liều của liều kế. Các nghiên cứu cho thấy hiệu suất phát quang phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ tạp khi được pha vào cấu trúc nền, nói cách khác là phụ thuộc vào tỷ lệ thành phần các phối liệu ban đầu. Thường thì hiệu suất phát quang được kiểm tra thông qua hiệu suất phát quang của đỉnh dùng đo liều. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng đỉnh ở 220°C để đánh giá. Sau mỗi mẻ chế tạo, chúng tôi đã điều chỉnh nồng độ tạp và đã chọn được nồng độ tạp tối ưu cho hiệu suất phát quang là 2 mol% (Hình 5).



**Hình 5.** Sự phụ thuộc hiệu suất phát quang của đỉnh 220°C vào nồng độ tạp Sm

### 3.3. Đường đáp ứng liều tia X

Một trong những tiêu chí quan trọng nhất khi chế tạo các vật liệu làm liều kế là sự đáp ứng liều bức xạ của vật liệu và khoảng tuyến tính của nó [1, 2, 3]. Cũng cần lưu ý, sự đáp ứng liều bức xạ của vật liệu phụ thuộc vào khả năng gây ion hóa và bản chất của các tia phóng xạ như tia  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  hoặc tia X. Vì vậy, thông thường ta phải khảo sát sự đáp ứng liều của vật liệu theo tính chất của từng loại bức xạ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  hoặc tia X. Tuy nhiên, đối với vật liệu thủy tinh ABLi:Sm lại nhạy với liều tia X hơn liều tia  $\gamma$  (Hình 4) và khả năng đáp ứng nằm trong khoảng liều cao. Với lý do như vậy, nên chúng tôi chỉ xây dựng đáp ứng liều tia X trong khoảng liều từ 68 Gy đến 1035 Gy.



**Hình 6.** Đường đáp ứng liều tia X của thủy tinh ABLi:Sm (2mol%)

Việc chiếu xạ được thực hiện trên nguồn chiếu xạ tia X ((YPC1-CCCP) có bia bằng Cu, với thông số kỹ thuật: Vmax: 50 kV, Imax 20

mA và suất liều 1,15 Gys<sup>-1</sup>, thời gian chiếu mẫu từ 1 phút đến 15 phút), kết quả cho ở Hình 6. Vật liệu đáp ứng liều tuyến tính khá tốt (đặc biệt trong khoảng liều cao từ 250 Gy đến 1000 Gy), có phi tuyến ở vùng liều thấp dưới 250 Gy. Kết quả này cho thấy có thể sử dụng các liều kế này trong đo liều tia X cho kết quả tin cậy (đặc biệt trong khoảng liều cao).

#### 4. Kết luận

Chúng tôi đã hoàn toàn làm chủ công nghệ chế tạo vật liệu thủy tinh ABLi:Sm. Các mẫu chế tạo được đều có độ đồng nhất nền-tạp tốt, điều đó thể hiện ở tính chính xác riêng trong các phép đọc liều trên một lô sản phẩm của loại vật liệu này. Nồng độ tạp tối ưu cho hiệu suất nhiệt phát quang là 2 mol% Sm.

Các kết quả nghiên cứu tính chất TL trên các sản phẩm chế tạo được cho thấy: dải bức xạ nhiệt phát quang dùng đo liều ở 220<sup>0</sup>C có cấu trúc dải rộng, đỉnh đơn, có đặc trưng của phân bố Gaussian và có độ nhạy khá lớn, đặc biệt với liều tia X. Tuy rằng có phi tuyến ở vùng liều thấp dưới 250 Gy, nhưng vật liệu đáp ứng liều tuyến tính trong khoảng liều cao từ 250 Gy đến 1000 Gy. Điều đó cho phép chúng ta nghĩ đến các nghiên cứu xa hơn, với hy vọng đưa vật liệu này vào ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ tia X bằng phương pháp TL.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Horowitz Y.S, *Thermoluminescence and Thermoluminescent dosimetry*, Vol. I, CRC Press (1984).
- [2] IAEA, *Environmental Radiation*, IAEA (2000).
- [3] Jan van Dam and Ginette Marinello, *Methods for in vivo dosimetry in External Radiotherapy*, Physics for clinucak radiotherapy, Booklet No.1 (1999).
- [4] H.W. Kui, D. Lo, Y.C. Tsang, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, *Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> in response to  $\alpha$  and  $\beta$  irradiation*, Journal of Luminescence 117 (2006) 29-38.
- [5] Tran Ngoc and Phan Van Do, *optical spectroscopy of Sm<sup>3+</sup> ions in the alkali metal borate glass and cross-relaxation of <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> level of f - f transition*, proceedings of international conference on Spectroscopy and applications-Danang - ICASA-2013, pp 247-259.
- [6] Y.C. Ratnakaram, D. Thirupathi Naidu, *Spectral studies of Sm<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> doped lithium cesium mixed alkali borate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, Issue 8 (2006) 3914-3922.
- [7] Y.C. Ratnakaram, D. Thirupathi Naidu, *Influence of mixed alkalies on absorption and emission properties of Sm<sup>3+</sup> ion in borate glasses*, Physica B, Vol 358 (2005) 296-307.
- [8] Christane Görrler, Walrand and K. Binnemans, *Spectral intensities of f - f transition*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol.25 (1998) 101-252.
- [9] T. Suhasini, J. Suresh Kumar, T. Sasikala, K. Jang, H.S. Lee, M. Jayasimhadri, J.H. Jeong, S.S. Yi, L. Rama Moorthy, *Absorption and fluorescence properties of Sm<sup>3+</sup> ions in fluoride containing phosphate glasses*, Opt. Mater. Vol. 31 (2009) 1167-1172.