

Tính chất nhiệt phát quang của thủy tinh $\text{CaSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, khả năng ứng dụng trong đo liều bức xạ

Thermoluminescent properties of $\text{CaSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ glass,
applicability in radiation dosimetry

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

^aViện Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^bKhoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aFaculty of Environmental and Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

^cTrường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

^cThuyloi University, 175 Tay Son, Dong Da, Hanoi, Vietnam

(Ngày nhận bài: 23/6/2023, ngày phản biện xong: 05/7/2023, ngày chấp nhận đăng: 13/7/2023)

Tóm tắt

Thủy tinh calcium borosulfat có thành phần $\text{CaSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ pha tạp các oxit đất hiếm Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 và Tb_2O_3 (CaSB:RE) được chế tạo bằng phương pháp nung nóng chảy trong môi trường khử sử dụng than graphit. Bản chất vô định hình của mẫu sản phẩm được chứng minh bằng giản đồ nhiễu xạ tia X. Kết quả nghiên cứu phổ quang học cho thấy, các khuyết tật của chất nền như BO_3^{2-} , SO_4^{2-} và O_v^- đóng vai trò là tâm, bẫy điện tích, còn các ion RE^{3+} đóng vai trò là tâm phát quang trong quá trình nhiệt phát quang (TL). Các tính chất của thủy tinh CaSB:RE^{3+} như: độ nhạy TL, khả năng đáp ứng liều, khoảng tuyến tính, độ ổn định tín hiệu lưu trữ của đỉnh đo liều và khả năng tái sử dụng đã được nghiên cứu, làm cơ sở để đánh giá khả năng ứng dụng của nó trong phép đo liều bức xạ.

Từ khóa: Thủy tinh borosulfat calcium; đáp ứng liều; độ chính xác riêng; đo liều bức xạ.

Abstract

Calcium borosulfate glass composed of $\text{CaSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ doped with rare earth oxides Dy_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 and Tb_2O_3 (CaSB:RE) was fabricated by melting in a reduced environment using graphite coal. The amorphous nature of the product sample was verified by X-ray diffraction. The optical spectroscopy showed that the defects of the host materials such as BO_3^{2-} , SO_4^{2-} and O_v^- play the role of the center, charge traps, while RE^{3+} ions act as luminescence centers in the thermoluminescence (TL) process. The properties of CaSB:RE^{3+} glass such as TL sensitivity, dose response-ability, linear range, storage signal stability of dosimetry peak and reusability were studied as a basis to evaluate its applicability in radiation dosimetry.

Keywords: Calcium borosulfate glass; dose-response; specific accuracy; radiation dosimetry.

*Tác giả liên hệ: Trần Ngọc

Email: daotaoqb@gmail.com hoặc tranngoc11@duytan.edu.vn.

1. Giới thiệu

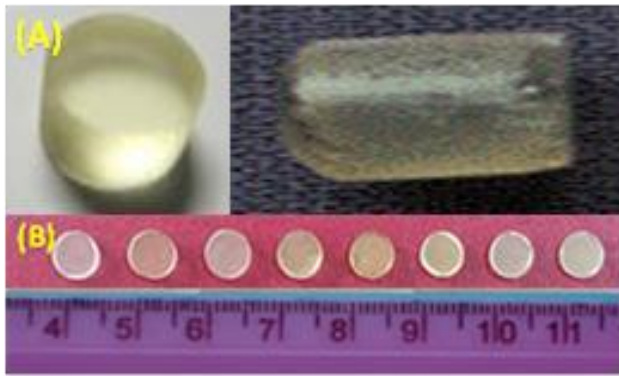
Vật liệu đo liều ở dạng bột thường có độ nhạy TL lớn hơn vật liệu tương tự ở dạng tinh thể hoặc thủy tinh. Tuy nhiên, trong phép đo liều dùng vật liệu dạng bột thường gặp phải sai số lớn khi đọc số liệu [1, 2]. Nguyên nhân sai số đến từ sự phụ thuộc của cường độ TL vào cấu trúc và tính đồng nhất của vật liệu, khối lượng mẫu dùng trong 1 lần đo, tốc độ gia nhiệt, diện tích bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu và khay mẫu trong quá trình đốt nóng [1, 3, 4, 5]. Vì vậy, việc cải tiến các phương pháp chế tạo vật liệu làm liều kể theo hướng khắc phục các nhược điểm trên đang được nhiều phòng thí nghiệm quan tâm nghiên cứu. Trong đó, vật liệu tương tự ở dạng tinh thể hoặc thủy tinh đang được quan tâm nhất.

Thủy tinh borat có nhiều ưu điểm như nhiệt độ nóng chảy thấp, dễ chế tạo, độ bền phù hợp, độ trong suốt cao và có nguyên tử số hiệu dụng $Z_{ef} = 7,4$ (tương đương mô sinh học). Hạn chế của thủy tinh chứa borate là hút ẩm mạnh, làm ảnh hưởng đến hiệu suất phát quang của chúng. Tuy nhiên, đặc tính này có thể được khắc phục bằng cách bổ sung các chất điều chỉnh như kim loại kiềm thổ vào thành phần của thủy tinh [6 - 9]. Theo quan điểm đó, $CaSO_4$ đã được đưa vào thủy tinh như một chất điều chỉnh. Khi đó, cùng với các gốc boron (BO_3 , BO_4) còn có ion kim loại kiềm thổ Ca^{2+} và gốc sunfat (SO_4^{2-}) tạo nên mạng thủy tinh. Khi vật liệu bị chiếu xạ hoặc nung nóng, các liên kết có thể bị đứt và tạo ra các khuyết tật điểm. Cùng với các ion tạp chất được cố ý thêm vào (như RE^{3+}), chúng đóng vai trò là một trong ba loại tâm, bẫy (bẫy điện tích, tâm tái hợp và tâm phát quang) [9, 10, 11]. Sự hình thành và tương tác động học của các tâm, bẫy trong quá trình chiếu xạ và đốt nóng vật liệu là nguồn gốc của quá trình TL. Bất kỳ sự thay đổi nào về cấu trúc mạng và tạp chất sẽ làm thay đổi quá trình phát xạ, dẫn đến sự thay đổi phổ phát xạ TL và PL [10 - 12].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu các kết quả nghiên cứu chế tạo và tính chất TL của vật liệu thủy tinh $CaSB:RE^{3+}$. Vai trò của các khuyết tật của mạng nền bao gồm các gốc borat (BO_3^{2-}) và sunfat SO_4^{2-} , nút khuyết (O_v^-), và các ion tạp chất RE^{3+} trong quá trình tạo tín hiệu TL. Để hiểu rõ hơn về quá trình truyền năng lượng từ mạng tinh thể CaSB sang các ion tạp RE^{3+} , bốn loại ion RE^{3+} đã được đưa vào vật liệu thủy tinh CaSB bao gồm: Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} hoặc Tb^{3+} . Các nghiên cứu dựa trên sự thay đổi phổ hấp thụ, phổ phát xạ và đường cong phát sáng TL trong quá trình chiếu xạ và cường bức nhiệt. Ngoài ra, các tính chất TL của thủy tinh $CaSB:RE^{3+}$ như: độ nhạy TL, đáp ứng TL theo liều chiếu xạ, độ ổn định tín hiệu theo thời gian lưu giữ mẫu, khả năng tái sử dụng v.v... cũng được nghiên cứu để đánh giá khả năng ứng dụng trong đo liều bức xạ.

2. Vật liệu và phương pháp

Thủy tinh $CaSB:RE^{3+}$ ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ hoặc Tb^{3+}) được chế tạo bằng kỹ thuật nấu chảy trong môi trường khử sử dụng than graphit. Tiền chất bao gồm $CaSO_4$, B_2O_3 và các oxit đất hiếm RE_2O_3 là hóa chất sạch dùng trong phân tích (hãng Aldrich) được nghiền và trộn trong cối mã não theo tỷ lệ 60%mol $CaSO_4$, 39%mol B_2O_3 và 1%mol RE^{3+} . Hỗn hợp nguyên liệu được cho vào khuôn graphit và nung ở $300^\circ C$ (trong 1 giờ), tiếp tục tăng nhiệt độ đến $1050^\circ C$ và giữ ổn định nhiệt độ này trong 1,5 giờ, rồi làm nguội nhanh (tốc độ làm nguội $30^\circ C s^{-1}$) về nhiệt độ phòng (RT). Sản phẩm thu được sau đó được ủ ở $400^\circ C$ trong 2 giờ. Cuối cùng, khối mẫu được cắt, mài và đánh bóng thành các viên tròn có độ dày $h = 1$ mm và đường kính $d = 5$ mm (Hình 1). Thành phần, ký hiệu mẫu, chiết suất, tỷ trọng của mẫu được trình bày trong Bảng 1.



Hình 1. Mẫu thủy tinh CaSB:RE³⁺: (A) lấy ra từ khuôn than, (B) sau khi cắt mài đánh bóng.

Các đường cong TL tích phân được đo trên hệ đọc liều thương mại Harshaw-Bicron 3500 TLD (Mỹ). Phổ hấp thụ được đo bằng quang

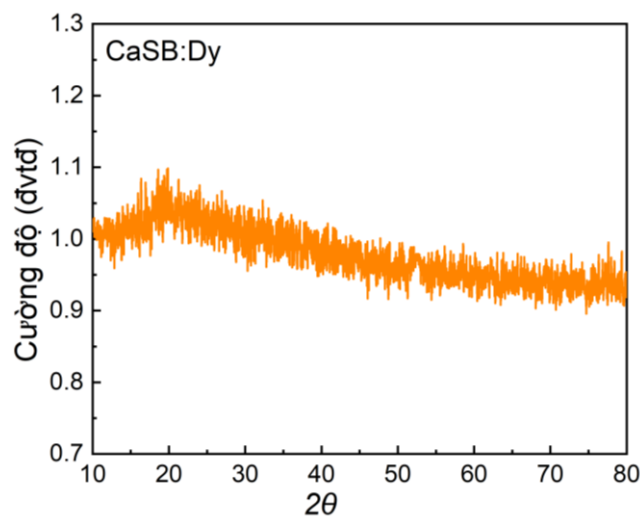
Bảng 1. Thành phần hóa học, ký hiệu, chiết suất, tỷ trọng của các mẫu thủy tinh chế tạo.

Thành phần hóa học	Ký hiệu mẫu	Chiết suất (n)	Tỷ trọng ρ (g/cm ³)
60CaSO ₄ + 39B ₂ O ₃ + 1Dy ₂ O ₃	CaSB:Dy ³⁺	1,645	2,45
60CaSO ₄ + 39B ₂ O ₃ + 1Sm ₂ O ₃	CaSB:Sm ³⁺	1,657	2,51
60CaSO ₄ + 39B ₂ O ₃ + 1Eu ₂ O ₃	CaSB:Eu ³⁺	1,649	2,48
60CaSO ₄ + 39B ₂ O ₃ + 1Tb ₂ O ₃	CaSB:Tb ³⁺	1,659	2,57

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 2 trình bày giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu đại diện CaSB:Dy³⁺, phổ được ghi trong khoảng $2\theta = 10^\circ$ đến 80° . Kết quả cho thấy, phổ xuất hiện sự tán xạ khuếch tán dải rộng ở phía



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu CaSB:Dy³⁺, đo trong khoảng 10° đến 80°

Kết quả từ Bảng 1 cũng cho thấy chiết suất và khối lượng riêng tăng dần từ CaSB:Dy →

phổ kế hấp thụ Cary 5E (Varian Instruments, Sugarland, Tex) trong vùng bước sóng 200nm - 2000 nm với độ phân giải phổ 1nm. Phổ huỳnh quang được thu bằng máy Fluorolog-3 Model FL3-22, Horiba Jobin Yvon với độ phân giải 0,3 nm, kích thích bằng ánh sáng đèn Xenon (400 W). Quá trình chiếu xạ được thực hiện ở nhiệt độ phòng (RT). Chiếu xạ tia X được thực hiện từ máy phát tia X - YPC, có bia bằng Cu (suất liều 1,1 Gy.s⁻¹); chiếu xạ gamma (γ) được thực hiện từ nguồn Cobalt PICKER/C9 (dùng trong xạ trị); chiếu xạ alpha (tia α) được thực hiện từ nguồn Americi 241 (241Am).

góc nhỏ trong phạm vi ($10^\circ - 45^\circ$), thể hiện sự rối loạn cấu trúc liên kết xa giữa các kim loại kiềm thổ và borat (Ca-B). Không xuất hiện các đỉnh nhọn sắc nét trên suốt dải phổ, điều này thể hiện bản chất vô định hình trong cấu trúc của thủy tinh [13-16].

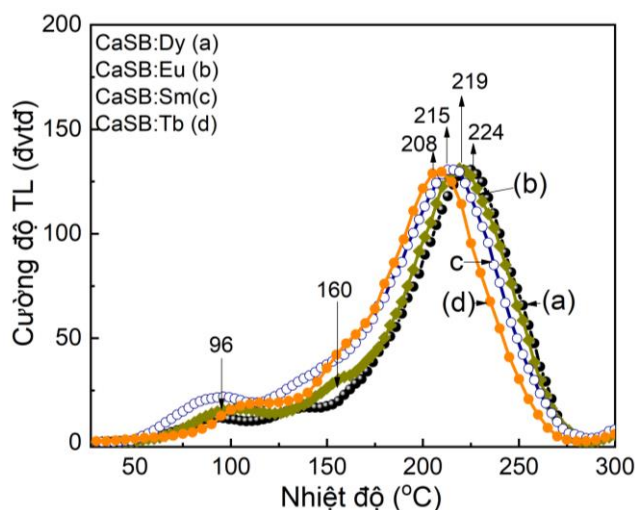
CaSB:Eu → CaSB:Sm → CaSB:Tb, có thể liên quan đến bán kính ion của các ion đất hiếm này

tăng dần $Dy^{3+}(91\text{pm}) \rightarrow Eu^{3+}(106\text{pm}) \rightarrow Sm^{3+}(108\text{pm}) \rightarrow Tb^{3+}(118\text{pm})$. Vì khi tạo thành thủy tinh, các ion RE^{3+} có thể thay thế vị trí của B trong liên kết boron (B-O) tạo nên liên kết RE-O. Khi đó, nếu ion RE có bán kính lớn sẽ làm thu hẹp khoảng cách giữa ion RE^{3+} và O^{2-} làm cho cấu trúc bị “xếp chặt” hơn, điều đó sẽ làm thay đổi một số tính chất vật lý của vật liệu.

3.2. Tính chất nhiệt phát quang của thủy tinh $CaSB:RE^{3+}$

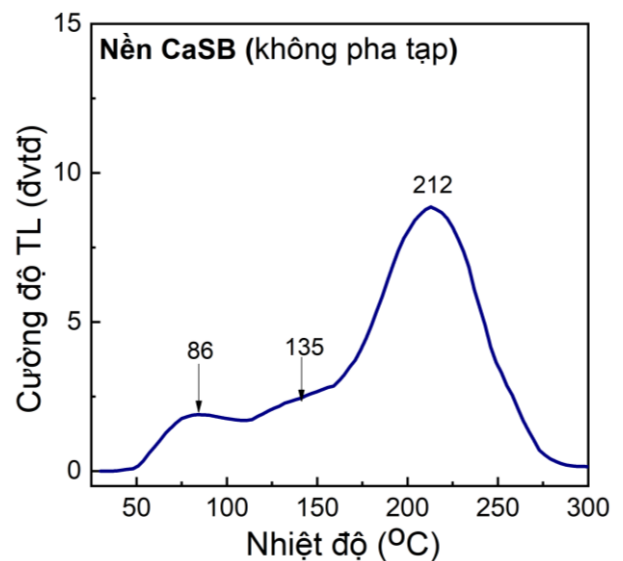
3.2.1. Đường cong TL tích phân

Các đường cong TL tích phân của thủy tinh $CaSB:RE^{3+}$ pha tạp các ion đất hiếm được thể hiện trong Hình 3 và đường cong TL tích phân của nền $CaSB$ (không pha tạp) ở Hình 4. Qua so sánh kết quả từ Hình 3 (các đường cong a, b, c, d) với đường cong ở Hình 4, chúng ta thấy: cấu trúc và hình dạng của các đường cong TL cũng như vị trí cực đại trên các đường cong đó phụ thuộc chủ yếu vào chất nền, ít phụ thuộc vào chất pha tạp. Trên tất cả các đường cong, dải phát xạ chính (có cường độ cao) đều xuất hiện trong khoảng nhiệt độ 200°C đến 230°C . Ngoài ra còn có hai dải cường độ yếu xuất hiện trong các khoảng nhiệt độ 80°C - 100°C và 130°C - 165°C .



Hình 3. Các đường cong TL của thủy tinh $CaSB:RE^{3+}$: (a) $CaSB:Dy^{3+}$, (b) $CaSB:Eu^{3+}$, (c) $CaSB:Sm^{3+}$ và (d) $CaSB:Tb^{3+}$ (chiếu xạ $D\gamma = 10$ Gy, preheat tại 30°C , $\beta = 5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)

Do đường cong TL có cấu trúc phức tạp với nhiều dải phát xạ chồng lên nhau, để tính toán các thông số động học tương ứng với các bẫy điện tích, chúng tôi sử dụng phương pháp vùng tăng ban đầu. Với kỹ thuật làm sạch nhiệt phân đoạn, bằng cách nung nóng mẫu vượt quá nhiệt độ T_{max} của đỉnh đầu tiên, điều này tương ứng với việc làm cho bẫy điện tích tương ứng với nhiệt độ này hoàn toàn bị trống. Như vậy, bằng cách bỏ qua các đỉnh nhiệt độ thấp, ta sẽ thu được vùng tăng ban đầu của đỉnh kế tiếp.



Hình 4. Đường cong TL tích phân của nền thủy tinh $CaSB$ (không pha tạp) (chiếu xạ $D\gamma = 10$ Gy, preheat tại 30°C , $\beta = 5^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)

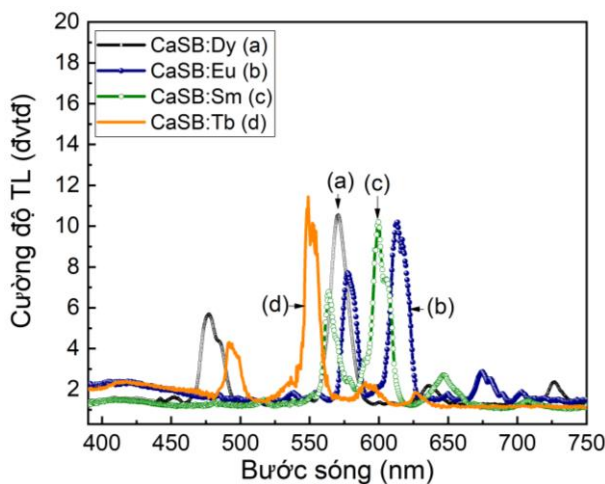
Lấy số liệu tương ứng với 15% cường độ của vùng tăng ban đầu và vẽ đồ thị sự phụ thuộc của $\ln(I_{\text{TL}})$ vào $1/T$, giá trị của năng lượng kích hoạt E_T và thời gian tồn tại của điện tử trên bẫy (τ) có thể được xác định. Hệ số tần số (tần số thoát) được tính bằng cách sử dụng công thức $s = (1/\tau)\exp(E_T/kT)$ [17, 18, 19], kết quả thu được tại Bảng 2. Số liệu từ Bảng 2 cho thấy: đối với các dải phát xạ có T_{max} từ 190°C đến 230°C ở tất cả các mẫu (tương ứng với các tạp RE^{3+} khác nhau) có độ sâu bẫy lớn, tần số thoát tương đối nhỏ và thời gian tồn tại khá lớn ở RT. Điều đó cho thấy, các bẫy điện tử tương ứng với dải phát xạ này khá bền, ổn định theo thời gian và nhiệt độ, nên được chọn làm các đỉnh đo liều (dosimetric peaks (DP)) [1, 2, 3].

Bảng 2. Các thông số động học đặc trưng cho các bẫy điện tử: năng lượng kích hoạt (E), Thời gian sống (τ), và hệ số tần số (s) của thủy tinh CaSB:RE^{3+} (*) được chọn làm đỉnh đo liều-DP).

Sample	T_{\max} (°C)	E_T (eV)	τ at 300K (h, y)	s (Hz)
CaSB:Dy ³⁺	96	0,68	1560,6 h	$3,2 \cdot 10^{13}$
	135	0,75	$0,6 \cdot 10^2$ y	$2,2 \cdot 10^{12}$
	(*) 224	1,24	$2,6 \cdot 10^5$ y	$1,7 \cdot 10^{10}$
CaSB:Eu ³⁺	87	0,61	932,5 h	$8,1 \cdot 10^{13}$
	136	0,79	$0,6 \cdot 10^2$ y	$2,2 \cdot 10^{12}$
	(*) 219	1,21	$2,1 \cdot 10^5$ y	$1,4 \cdot 10^{10}$
CaSB:Sm ³⁺	91	0,62	1132,5 h	$8,1 \cdot 10^{13}$
	131	0,74	$0,6 \cdot 10^3$ y	$4,2 \cdot 10^{12}$
	(*) 215	1,14	$1,6 \cdot 10^5$ y	$1,2 \cdot 10^{10}$
CaSB:Tb ³⁺	105	0,74	3467,5 h	$2,2 \cdot 10^{12}$
	158	1,05	$3,1 \cdot 10^4$ y	$5,7 \cdot 10^{11}$
	(*) 208	1,11	$1,2 \cdot 10^5$ y	$1,1 \cdot 10^{10}$

3.2.2. Sự hình thành tín hiệu TL trong thủy tinh CaSB:RE^{3+}

Hình 5 (a, b, c, d) là phổ TL tương ứng với từng loại tạp chất RE^{3+} trong thủy tinh CaSB. Các phép đo được thực hiện xung quanh nhiệt độ T_{\max} của DP, mẫu được chiếu xạ gamma liều $D_\gamma = 10\text{Gy}$.

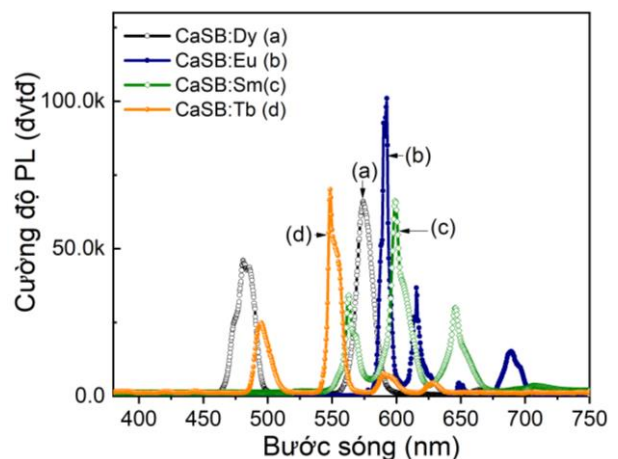


Hình 5. Phổ TL của thủy tinh CaSB:RE^{3+} (các phép đo thực hiện xung quanh nhiệt độ T_{\max} của DP)

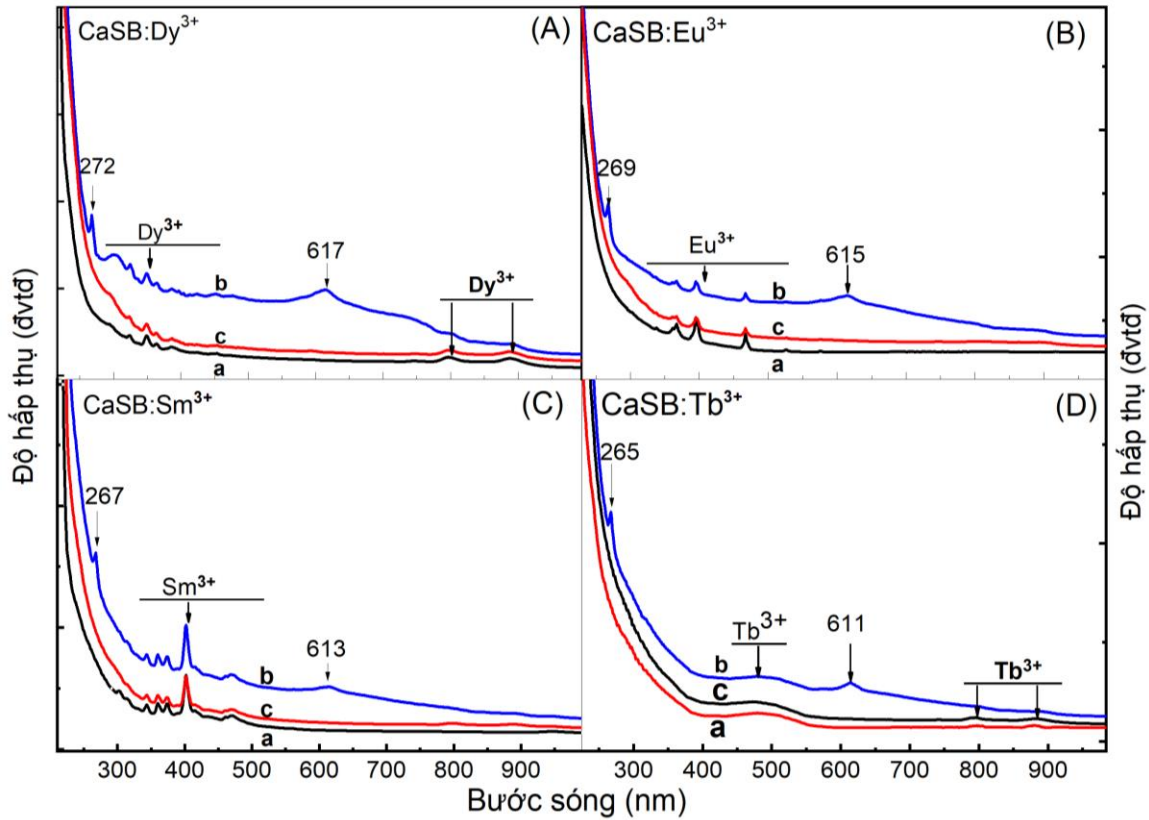
Phổ TL cho thấy: các dải phát xạ cường độ cao đều xuất hiện ở các vị trí bước sóng đặc trưng cho các ion RE^{3+} tương ứng: tại 477, 570, 636 và 727 nm đối với CaSB:Dy^{3+} (đường cong a), tại 536, 555, 576, 614, 650 và 673 nm đối với CaSB:Eu^{3+} (đường cong b), tại 562, 598,

645, 650 và 706 nm đối với CaSB:Sm^{3+} (đường cong c), và tại 492, 548, 592 và 627 nm đối với CaSB:Tb^{3+} (đường cong d). Ngoài ra còn xuất hiện dải phát xạ rộng từ 380 nm đến 450 nm có cường độ yếu, đây không phải là sự phát xạ của ion RE^{3+} mà có thể là sự phát xạ của tạp chất khác hoặc khuyết tật mạng đóng vai trò là tâm phát quang trong quá trình này [18, 19, 21].

So sánh phổ TL ở Hình 5 với phổ PL của các ion RE^{3+} tương ứng trong cùng nền CaSB ở Hình 6, ta thấy có sự tương đồng (về hình dạng và vị trí của các dải phát xạ), điều đó cho thấy có sự tương đồng giữa hai quá trình TL và PL. Nói cách khác, ở hai quá trình PL và TL thì các ion RE^{3+} đều đóng vai trò là các tâm phát quang [15, 16, 21].



Hình 6. Phổ PL của thủy tinh CaSB:RE^{3+} (kích thích bằng ánh sáng ở bước sóng 365 nm)



Hình 7. Phổ hấp thụ của thủy tinh CaSB:RE³⁺ (các đường cong (a) mẫu không chiếu xạ, (b) mẫu bị chiếu xạ gamma D=10Gy và (c) mẫu chiếu xạ 10 Gy + đốt nóng đến 400°C)

Hình 7 là phổ hấp thụ của thủy tinh CaSB:RE³⁺ (CaSB:Dy³⁺(A), CaSB:Eu³⁺(B), CaSB:Sm³⁺ (C) và CaSB:Tb³⁺(D)). Kết quả cho thấy, khi không chiếu xạ (các đường cong a), các dải hấp thụ đều là các dải hẹp, với bước sóng cực đại xuất hiện tại các vị trí đặc trưng cho sự hấp thụ của ion RE³⁺ tương ứng.

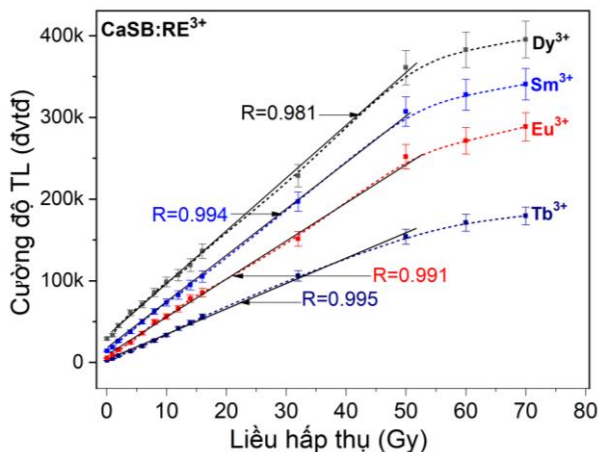
Sau khi mẫu được chiếu tia gamma D = 10Gy (các đường cong b), ngoài các dải phổ đặc trưng cho sự hấp thụ của ion RE³⁺ (như ở đường cong a), còn xuất hiện thêm 2 dải sắc nét trong khoảng 266 nm - 270 nm, 610 nm - 617 nm, và một loạt các dải hấp thụ chồng lên nhau bao phủ vùng khả kiến từ 380 nm đến 700 nm. Tuy nhiên, khi mẫu được gia nhiệt đến 400°C, các dải hấp thụ này cũng biến mất (các đường cong c). Ta có nhận xét: các dải hấp thụ trong khoảng 266 nm - 270 nm, 610 nm - 617 nm và trong vùng khả kiến 400 nm - 700 nm chỉ xuất hiện ở các mẫu có chiếu xạ. Điều đó cho thấy,

nguồn gốc của các dải hấp thụ này có liên quan đến sự tạo nên các khuyết tật trong cấu trúc khi mẫu bị chiếu xạ [22, 23, 24]. Như ta đã biết, mạng thủy tinh CaSB:RE³⁺ có chứa cả thành phần B₂O₃ và CaSO₄, sẽ xảy ra các liên kết của Ca²⁺ với các gốc boron và sulphat thông qua các cầu nối với oxy để đảm bảo bù điện tích. Dưới tác dụng của các tia ion hóa, các gốc borat B₂O₃ có thể bị tách thành BO₃²⁻ và các nút khuyết oxy O_v⁻, còn các gốc SO₄²⁻ bị tách thành các gốc khuyết SO₃⁻ và các vacancies O_v⁻. Theo Takayoshi Hayakawa và cộng sự [11], O. Annalakshmi và cộng sự [25] và S.R. Anishia và cộng sự [26], các tâm khuyết tật BO₃²⁻ và SO₃⁻ sẽ đóng vai trò là tâm lỗ trống còn các vacancies oxy O_v⁻ đóng vai trò là bẫy điện tử, và là nguồn gốc của các dải hấp thụ xuất hiện trong các mẫu được chiếu xạ. Theo Gerome và cộng sự [10], các dải hấp thụ của O_v⁻ và SO₃⁻ có các cực đại tương ứng ở các bước sóng 612nm và 270nm. Từ đó, ta có thể giả thiết quá trình

hình thành TL trong thủy tinh CaSB:RE³⁺ như sau: dưới tác dụng của tia ion hóa, các tâm khuyết tật BO₃²⁻ và SO₃⁻ xuất hiện và đóng vai trò là các tâm lỗ trống, và vacancies oxy O_v⁻ đóng vai trò bẫy điện tử. Trong quá trình cưỡng bức nhiệt, O_v⁻ khuếch tán trở lại các gốc SO₃⁻ và BO₃²⁻, tái hợp và tạo thành các ion SO₄²⁻ và BO₃ ở trạng thái kích thích. Năng lượng ở trạng thái kích thích này sau đó được truyền cộng hưởng sang các ion RE³⁺ bên cạnh, chúng hấp thụ để chuyển lên trạng thái kích thích, sau đó trở về trạng thái cơ bản và phát ra bức xạ TL. Nói cách khác, trong cơ chế TL của thủy tinh CaSB:RE³⁺, các khuyết tật đặc trưng của chất nền gồm các gốc borat BO₃²⁻, sulfat (SO₄²⁻) và vacancies oxy O_v⁻ đóng vai trò là các tâm bẫy, còn các ion RE³⁺ đóng vai trò là tâm phát quang [9, 10, 11, 25, 26].

3.3. Đáp ứng TL với liều chiếu xạ, khoảng tuyến tính, fading, độ chính xác riêng và khả năng tái sử dụng.

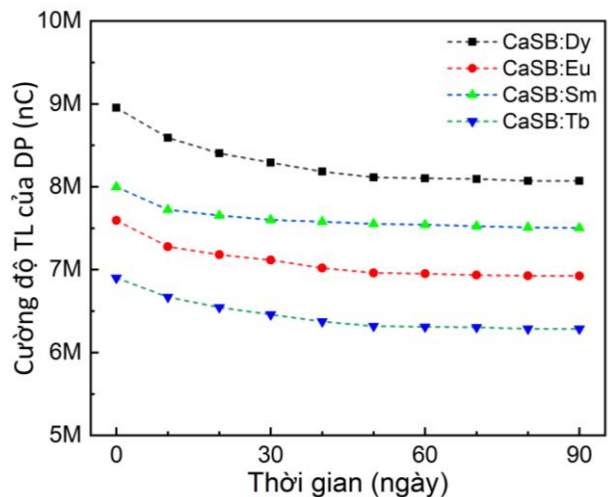
Đáp ứng tín hiệu TL đối với liều bức xạ bao gồm ngưỡng đáp ứng, khoảng tuyến tính liều và ngưỡng liều bão hòa là các yếu tố cơ bản trong kỹ thuật đo liều bức xạ [1, 2, 5, 26]. Hình 8 trình bày đáp ứng TL theo liều chiếu xạ trong dải từ 0,1 Gy đến 70 Gy của thủy tinh CaSB:RE³⁺.



Hình 8. Đáp ứng TL theo liều chiếu xạ (trong dải từ 0,1 đến 70 Gy) của thủy tinh CaSB:RE³⁺

Kết quả này cho thấy ở dải liều từ 0,1 Gy đến 50 Gy, đáp ứng tuyến tính với liều chiếu xạ tốt, với hệ số tương quan tuyến tính từ 0,981-0,997 ở tất cả các mẫu chứa các tạp RE khác nhau. Đường đáp ứng thể hiện sự phi tuyến và có dấu hiệu bão hòa có thể xảy ra trên ngưỡng liều 50 Gy.

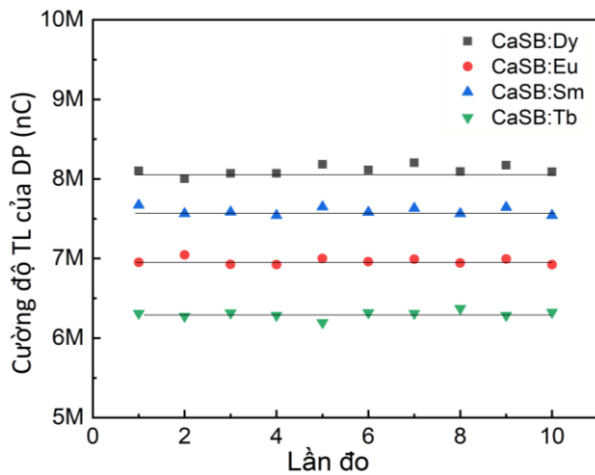
Hình 9 là kết quả khảo sát độ suy giảm tín hiệu TL theo thời gian lưu mẫu ở RT. Thời gian khảo sát 90 ngày và được thực hiện ngay sau khi chiếu xạ. Kết quả cho thấy, cường độ tín hiệu TL của các mẫu giảm nhanh cỡ 3,15 - 3,55% trong 10 ngày đầu sau chiếu xạ. Sau đó tín hiệu suy giảm chậm hơn (khoảng 4,28% - 5,83%) sau 30 ngày, sau 60 ngày khoảng 6,31% - 7,85%, và sau 90 ngày khoảng 7,98% - 8,25%.



Hình 9. Độ suy giảm tín hiệu TL theo thời gian lưu mẫu ở RT ($D\gamma = 10$ Gy)

Tiêu chí cho một liều kế tốt được sử dụng trong phép đo liều tích lũy là độ suy giảm tín hiệu TL theo thời gian lưu mẫu sau khi chiếu xạ phải nhỏ (< 3%) và tuyến tính theo thời gian [3, 9, 10, 25, 26]. Như vậy, kết quả này cho thấy: vật liệu CaSB:RE³⁺ rất hứa hẹn để sử dụng trong phép đo liều cá nhân, đo liều môi trường. Tiêu chuẩn chung cho các hệ thống đo liều (bao gồm đầu đọc tín hiệu và liều kế) là độ lệch chuẩn (SD) phải nhỏ hơn 2%. Nếu SD lớn hơn 2%, thì cho dù nguyên nhân là do liều kế hay

thiết bị đo, hệ thống như vậy sẽ không được phép sử dụng, đặc biệt là đo liều trong y tế [1, 2, 3, 5, 24, 27].



Hình 10. Đáp ứng tín hiệu TL của thủy tinh CaSB:RE³⁺ (sau 10 lần đọc/1 mẫu, D γ = 10 Gy)

Để đánh giá yếu tố này, 10 mẫu liều kế được chọn ngẫu nhiên từ một lô mẫu chế tạo sẽ được xử lý, chiếu xạ và đo đạc 10 lần/mẫu, trên cùng một quy trình thí nghiệm (xử lý nhiệt tiền chiếu xạ ở 500°C trong 30 phút; chiếu xạ γ (D=10 Gy); ghi tín hiệu TL từ 30 - 430°C; tốc độ gia nhiệt 5°Cs⁻¹); hệ thống đọc tín hiệu sử dụng máy Harshaw TLD-3500 thương mại và kết quả được trình bày ở Hình 10.

Phân tích kết quả ở Hình 10 cho thấy, SD tín hiệu TL của các mẫu (với các tạp RE³⁺) sau 10 lần đọc đều nằm trong khoảng 1,27% đến 1,56%. Kết quả này cho thấy độ lệch chuẩn của tất cả các mẫu (với tạp khác nhau) đều nằm trong giới hạn cho phép của hệ thống đo liều TL (dưới 2%), ổn định và có độ lặp lại tốt. Do số lần lặp lại phép đo là 10 lần/mẫu nhưng sai số phép đọc tín hiệu vẫn nhỏ, điều này cho thấy khả năng tái sử dụng của liều kế được chế tạo từ thủy tinh CaSB:RE³⁺. Tóm lại, vật liệu thủy tinh CaSB:RE³⁺ đều có các DP nằm trong dải nhiệt độ từ 200°C đến 230°C rất lý tưởng cho phép đo liều, có độ nhạy cao với liều gamma, ngưỡng phản hồi tín hiệu thấp và phạm vi đáp ứng tuyến tính rộng, độ suy giảm tín hiệu theo

thời gian lưu giữ mẫu thấp, có độ lệch chuẩn nhỏ. Do đó, vật liệu CaSB:RE³⁺ là ứng cử viên phù hợp cho các mục đích đo bức xạ cá nhân, môi trường và trong y tế [2, 24, 25, 26, 27].

4. Kết luận

Thủy tinh calcium borosulphate có thành phần CaSO₄-B₂O₃ pha tạp các oxit đất hiếm Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ và Tb₂O₃ (CaSB:RE³⁺), được chế tạo thành công bằng kỹ thuật nung nóng chảy trong môi trường khử. Bản chất vô định hình của thủy tinh được chứng minh bằng giản đồ nhiễu xạ tia X. Các kết quả phân tích dựa trên sự thay đổi phổ hấp thụ, phổ phát quang, phổ TL và đường cong phát quang TL tích phân cho thấy: dạng đường cong TL phụ thuộc chủ yếu vào vật liệu nền, ít phụ thuộc vào tạp. Các khuyết tật của mạng nền CaSB đóng vai trò là tâm, bẫy điện tích, còn các ion RE³⁺ đóng vai trò là tâm phát quang trong quá trình TL. Các bằng chứng thực nghiệm cho thấy cơ chế vật lý xảy ra trong quá trình TL bao gồm cả dịch chuyển ion và dịch chuyển điện tử. Ngoài ra, các tính chất TL như có độ nhạy cao với liều gamma, ngưỡng phản hồi tín hiệu thấp và phạm vi đáp ứng tuyến tính rộng, độ suy giảm tín hiệu theo thời gian lưu giữ mẫu thấp, có độ lệch chuẩn nhỏ... Liều kế được chế tạo trên cơ sở vật liệu thủy tinh CaSB:RE³⁺ là ứng cử viên phù hợp cho các mục đích đo bức xạ cá nhân, môi trường và trong y tế.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. S. Horowitz. (1984). *Thermoluminescence and thermoluminescent Dosimetry, Volume I, II, III*. CRC Press. Inc. Boca Raton Florida.
- [2] T. Ngọc, Phan Văn Độ. (2022). Nghiên cứu chế tạo và tính chất nhiệt phát quang của vật liệu Al₂O₃ pha tạp SiO₂ định hướng ứng dụng trong đo liều cá nhân và bức xạ từ ngoại. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân* 1(56), 61-68.
- [3] T. Ngọc, N.X.Kha, T.T.Vinh, N.D.Phương, T.T.Linh. (2023). Nghiên cứu chế tạo liều kế tương đương mô Li₂B₄O₇:Tm sử dụng trong đo liều xạ trị và đo liều cá nhân. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân* 4(53), 31-37.

- [4] M. SundaraRao, Y. Gandhi, Bhaskar Sanyal, K. Bhargavi, M. Piasecki, N. Veeraiah. (2014). Studies on γ -ray induced structural changes in Nd^{3+} doped lead aluminum silicate glasses by means of thermoluminescence for dosimetric applications in high dose ranges. *Journal of Alloys and Compounds* 616, 15, 257-262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.108>.
- [5] R. Chen and S.W.S. McKeever. (1998). *Theory of thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific.
- [6] G. Lakshminarayana, S.O. Baki, A. Lira, I.V. Kityk, U. Caldiño, K.M. Kaky, M.A. Mahdi. (2017). Structural, thermal and optical investigations of Dy^{3+} -doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ glasses for warm white light-emitting applications. *Journal of Luminescence*. 186, 283-300. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2017.02.049>.
- [7] D. Kumar, S.P. Singh, S.M. Rao. (2017). Structural, optical and thermoluminescence study of Dy^{3+} ion doped sodium strontium borate glass. *J. Non-Cryst. Solids* 464, 51-55. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.029>.
- [8] D.O. Junot, M.A.C. Santos, P.L. Antonio, L.V.E. Caldas, D.N. Souza. (2014). Feasibility study of $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ as thermoluminescent dosimeters. *Radiation Measurements*, PII:S1350-4487, 00160-7. DOI:10.1016/j.radmeas.2014.05.022.
- [9] B.J.R.S. Swamy, Bhaskar Sanyal, R. Vijay, P. Ramesh Babu, D. Krishna Rao, N. Veeraiah. (2014). Influence of copper ions on thermoluminescence characteristics of $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass system, *Ceramics International* 40 (2), 3707-3713. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.053>.
- [10] V. Gerome, D. Lapraz, P. Iaconi, M. Benabdesselam, H. Prevost and A. Baumer. (1999). Thermoluminescence mechanism in rare earth doped CaSO_4 . *Radiation protection dosimetry* 84, 109-113. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032696>.
- [11] T. Hayakawa, M. Ohata. (1999). Role of dopant on the formation of SO_3^- radical induced by X-ray irradiation in $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ crystals. *Journal of Luminescence* 81, 313-319. PII:S0022-2313(98)00174-4, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00174-4).
- [12] Y.D. Yiannopoulos, G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos. (2001). Structure and properties of alkaline earth borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* 42 (3), 164-172(9).
- [13] M. Sundara Rao, Y. Gandhi, Bhaskar Sanyal, K. Bhargavi, M. Piasecki, N. Veeraiah. (2014). Studies on γ -ray induced structural changes in Nd^{3+} doped lead aluminum silicate glasses by means of thermoluminescence for dosimetric applications in high dose ranges. *Journal of Alloys and Compounds* 616 (15), pp 257-262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.108>.
- [14] V. Mehta, V. Bhatia, D. Kumar, H. Singh, N. Kaur, S.M. Rao, A. Kumar, S.P. Singh. (2020). Structural, optical and thermoluminescence properties of newly developed MnKB:Er^{3+} glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids* 543.120113. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120113>.
- [15] M. Farouk, A. Samir, F. Metawe, M. Elokr. (2013). Optical absorption and structural studies of bismuth borate glasses containing Er^{3+} ions. *J. Non - cryst. Solids* 371(372), 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.001>.
- [16] D. Rajesh, A. Balakrishna, Y.C. Ratnakaram. (2012). Luminescence, structural and dielectric properties of Sm^{3+} impurities in strontium lithium bismuth borate glasses. *Optic. Mater.* 35. 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.011>.
- [17] R. Chen. (1969). On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. *Journal of Applied Physics* 40, 570-585. <https://doi.org/10.1063/1.1657437>.
- [18] Halperin and A.A. Braner. (1960). Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.* 117 (2) 15. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.408>.
- [19] H.A. Soliman, E. Salama. (2018). Thermoluminescence characteristics and dosimetric parameters of Nd^{3+} doped alkali borosilicate glass, *Int. J. Appl. Glass. Sci.* 9, 435-443. <https://doi.org/10.1111/ijag.12347>.
- [20] J. V. Dam and G. Marinello. (1999). *Methods for in vivo dosimetry in External Radiotherapy*. Physics for clinical radiotherapy, Booklet No.1.
- [21] C. Görller, Walrand and K. Binnemans. (1998). *Spectral intensities of $f-f$ transition*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Vol.25. 101-252.
- [22] N. S. Prabhu, K. Sharmila, S. Kumaraswamy, H.M. Somashekarappa, M.I. Sayye, H.A. Ghamdi, H. A.H. Almuqrin, S.D. Kamath. (2021). An examination of the radiation-induced defects and thermoluminescence characteristics of Sm_2O_3 doped $\text{BaO-ZnO-LiF-B}_2\text{O}_3$ glass system for γ -dosimetry application. *Optical Materials* 118, 111252. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111252>.
- [23] C. Laxmi Kanth, B.V. Raghavaiah, B. Appa Rao, N. Veeraiah. (2004). Optical absorption, fluorescence and thermoluminescence properties of $\text{ZnF}_2\text{-MO-TeO}_2$ ($\text{MO} = \text{ZnO, CdO}$ and PbO) glasses doped with Er^{3+} ions. *Journal of Luminescence* 109, 193-205. Doi:10.1016/j.jlum.2004.02.008.
- [24] H.W. Kui, D. Lo, Y.C. Tsang, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov. (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. *Journal of Luminescence* 117, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.03.012>.
- [25] O. Annalakshmi, M.T. Jose, G. Amarendra. (2011). Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate – An improved TL phosphor. *Radiation Measurements*. 46 (8), 669 – 675. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.06.016>.
- [26] S.R. Anishia, M.T. Jose, O. Annalakshmi, V. Ramasamy. (2011). Thermoluminescence properties of rare earth doped lithium magnesium borate phosphors. *Journal of Luminescence* 12-131, 2492-2498. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.019>.
- [27] X. Gong, P. Wu, W.K. Chan, W. Chen. (2000). Effect of γ -ray irradiation on the structure and luminescent proper of nanocrystalline $MSO_4:xEu$ (M = Ca, Sr, Ba; x = 0.001-0.005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, 115-121. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00223-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00223-1).