

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG NHIỆT PHÁT QUANG CỦA VẬT LIỆU GỐM THỦY TINH PHA TẠP TERBIUM

Đỗ Thanh Tiến*, Lê Văn Tuất

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

**Email: dothanhtienhusc.hue@gmail.com*

TÓM TẮT

Gốm thủy tinh phát quang có hợp phần P_2O_5 , CaO, Na_2O , Al_2O_3 và Tb_2O_3 , (PCNA:Tb) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Vật liệu thu được có dạng viên rắn, đồng đều về hình dạng và kích thước. Kết quả kiểm tra bằng gián đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu có cấu trúc gốm thủy tinh. Sử dụng tác nhân kích thích là tia beta, vật liệu này thể hiện hiệu ứng nhiệt phát quang khá mạnh. Đường nhiệt phát quang tích phân đo được xuất hiện hai đỉnh, ở khoảng $100^\circ C$ và $250^\circ C$, trong đó đỉnh thứ hai ở vùng nhiệt độ cao là thích hợp trong ứng dụng đo liều bức xạ bằng hiệu ứng TL.

Từ khóa: Gốm thủy tinh, PCNA:Tb, nhiệt phát quang (TL).

1. MỞ ĐẦU

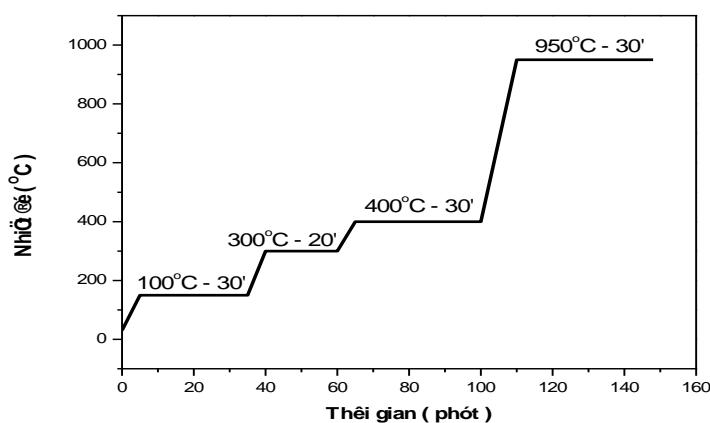
Vật liệu phát quang nói chung, vật liệu thủy tinh và gốm thủy tinh phát quang nói riêng đã và đang được chế tạo và đi sâu nghiên cứu nhằm đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của thực tiễn. Do có nhiều đặc trưng quang phổ đáp ứng tốt cho ứng dụng thuộc nhiều lĩnh vực như: chiếu sáng, hiển thị, đo liều bức xạ, ... nên các loại vật liệu thủy tinh phát quang đang được đặc biệt quan tâm. Nhiều loại thủy tinh phát quang khác nhau (thủy tinh silicat, borat, fluoroborate, phát quang, hỗn hợp, ...), được chế tạo theo nhiều phương pháp khác nhau (phương pháp phản ứng pha rắn, phương pháp sol-gel, ...) và nghiên cứu theo nhiều định hướng ứng dụng khác nhau [4, 5].

Thủy tinh phát quang thuộc loại thủy tinh oxit, trong đó thành phần chủ yếu là oxit P_2O_5 kết hợp với một số oxit khác: CaO, Na_2O , Li_2O , K_2O ... với tỉ phần thích hợp để tạo thành thủy tinh có độ bền hóa học, độ cứng, khả năng chống trầy xước, độ trong suốt, ... và đặc biệt là có thể thu được thủy tinh mong muốn ở nhiệt độ nóng chảy không quá cao. Khi pha tạp các ion đất hiếm, thủy tinh phát quang trở thành vật liệu phát quang có hiệu suất phát quang khá cao bên cạnh một số ưu điểm khác mà các vật liệu phát quang dạng bột, dạng lỏng không có được. Tuy nhiên, các khảo sát ban đầu cho thấy hiệu ứng nhiệt phát quang (TL) của vật liệu thủy tinh phát quang pha tạp các ion đất hiếm khá yếu bên cạnh nhược điểm khác là dễ hút ẩm [3]. Vật liệu gốm thủy tinh phát quang pha tạp các ion đất hiếm có thể khắc phục được nhược điểm đó vì vậy cần thực hiện các nghiên cứu về vật liệu gốm thủy tinh phát quang pha tạp các ion đất hiếm đặc biệt là hiệu ứng nhiệt phát quang [1, 2, 4]. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu ban đầu về

việc chế tạo vật liệu gốm thủy tinh phát quang pha tạp ion terbium và hiệu ứng nhiệt phát quang của vật liệu này.

2. THỰC NGHIỆM

Gốm thủy tinh phát quang pha tạp có hợp phần gồm các oxit: P_2O_5 -CaO-Na₂O-Al₂O₃ và oxit Tb₂O₃ xuất phát từ các phối liệu ban đầu với tỉ lệ phần trăm khối lượng tương ứng là: NH₄H₂PO₄ (60-x)% wt, CaCO₃ (15% wt), Na₂CO₃ (15% wt), Al₂O₃ (10% wt) và Tb₄O₇ (x% wt) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Quy trình chế tạo vật liệu được xác định như sau: hỗn hợp 2.5 g phối liệu được cân theo tỷ lệ hợp thức về khối lượng, được nghiền kỹ, đưa vào khuôn than chì và nung trong lò điện với nhiệt độ lò nung nâng dần được mô tả trên sơ đồ ở hình 1.



Hình 1. Nhiệt độ lò nung thay đổi theo thời gian khi chế tạo vật liệu.

Đáng chú ý là trong quá trình nâng nhiệt, khi nhiệt độ lò đạt khoảng 100°C, hỗn hợp sôi nhẹ do NH₄H₂PO₄ bắt đầu phân hủy, biểu hiện có khí NH₃ thoát ra, khi nhiệt độ đạt khoảng từ 200–300°C hỗn hợp sôi mạnh đây là quá trình phân hủy để giải phóng NH₃, CO₂ và nước còn lại trong mẫu, khi nhiệt độ đạt khoảng 300–400°C hỗn hợp trở thành có dạng khô, xốp và khi nhiệt độ lò tăng gần 950°C quá trình nóng chảy hỗn hợp bắt đầu xảy ra, hỗn hợp chuyển hoàn toàn thành pha lỏng ở 950°C. Sau khi nung ủ 30 phút ở nhiệt độ 950°C chúng tôi tắt lò để nhiệt độ lò hạ dần về nhiệt độ phòng và thu nhận mẫu. Cuối cùng là bước cắt, mài, đánh bóng, rửa sạch và bảo quản mẫu trước khi thực hiện các phép đo.

Trước hết chúng tôi khảo sát hiệu ứng TL của vật liệu với tác nhân kích thích là tia beta, phép đo đường nhiệt phát quang tích phân được thực hiện trên hệ đo chuyên dụng TLD-3500 của Hãng Harshaw (Hoa kỳ) đặt tại phòng thí nghiệm Quang phổ ứng dụng và Ngọc học-Viện Khoa học vật liệu, Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

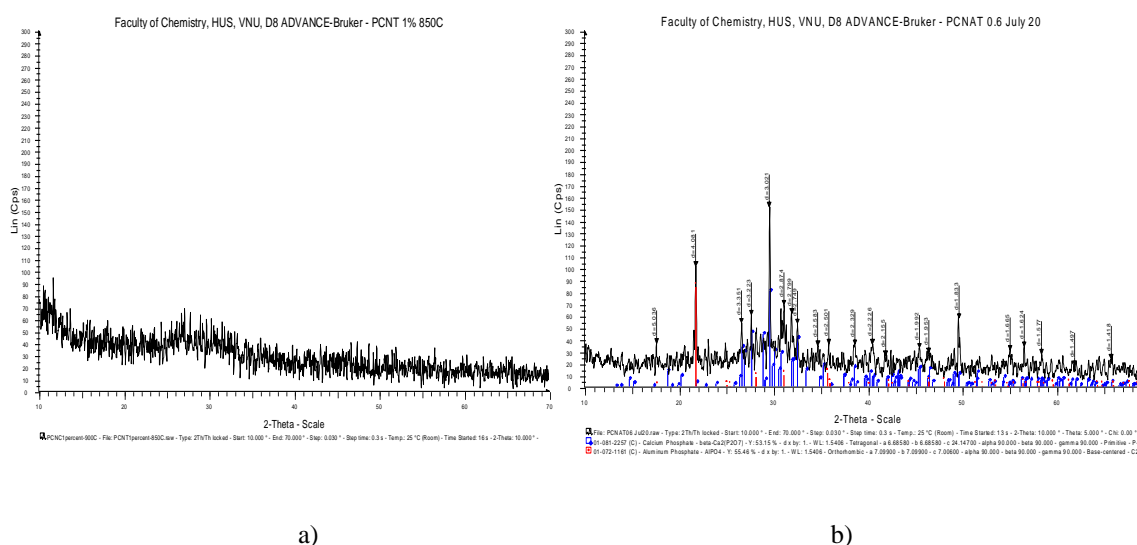
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo vật liệu gốm thủy tinh phot phát PCNA:Tb

Với quy trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp phản ứng pha rắn đã trình bày ở phần 2 chúng tôi thực hiện chế tạo một hệ thống mẫu vật liệu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (60-x)% wt, CaCO_3 (15% wt), Na_2CO_3 (15% wt), Al_2O_3 (10% wt) (ký hiệu PCNA) pha tạp nguyên tố Tb. Các mẫu được cắt, mài và đánh bóng có dạng viên, hình đĩa tròn, mỏng có đường kính khoảng 5 mm, độ dày và khối lượng khá đồng đều, xem hình 2.



Hình 2. Ảnh chụp các viên PCNA:Tb sau khi cắt, mài, đánh bóng.



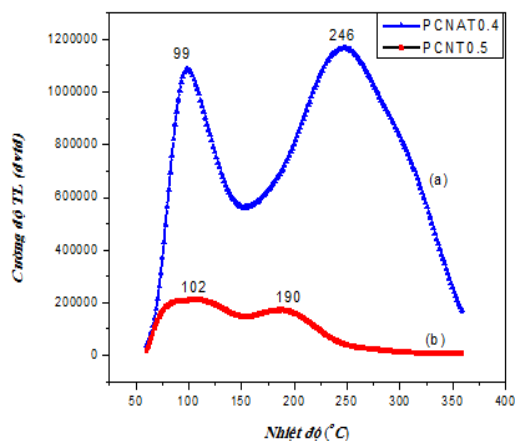
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu PCN:Tb (1% wt) (a) và mẫu PCNA:Tb (0.6% wt) (b).

Hình 3.a trình bày kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu PCN:Tb (1% wt), ta thấy trên giản đồ không xuất hiện bất cứ một vạch nhiễu xạ nào, kết quả này xác nhận vật liệu PCN:Tb (1% wt) chế tạo được có cấu trúc thủy tinh, vô định hình. Trong khi đó giản đồ trên hình 3.b cho ta thấy bên cạnh dấu hiệu thể hiện cấu trúc vô định hình còn xuất hiện một số vạch nhiễu xạ xác nhận sự tồn tại của hai pha tinh thể là $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và AlPO_4 , kết quả này cho thấy vật liệu PCNA:Tb (0.6% wt) chế tạo được có cấu trúc dạng gốm thủy tinh [4].

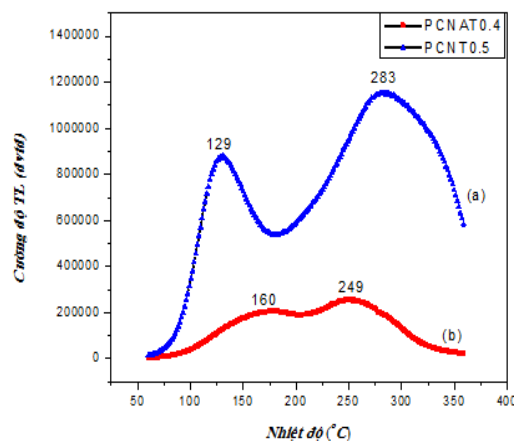
Từ đó có thể khẳng định rằng: vật liệu gốm thủy tinh đã chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn khá đơn giản. Đồng thời, do có thể cắt mẫu thành những

viên nhỏ có kích thước và khối lượng xác định, khá đồng đều nên việc đo đạc, khảo sát đặc trưng quang phổ nói chung, đặc trưng nhiệt phát quang nói riêng đối với mẫu vật liệu này rất thuận tiện.

3.2. Hiệu ứng nhiệt phát quang của gốm thủy tinh PCNA:Tb



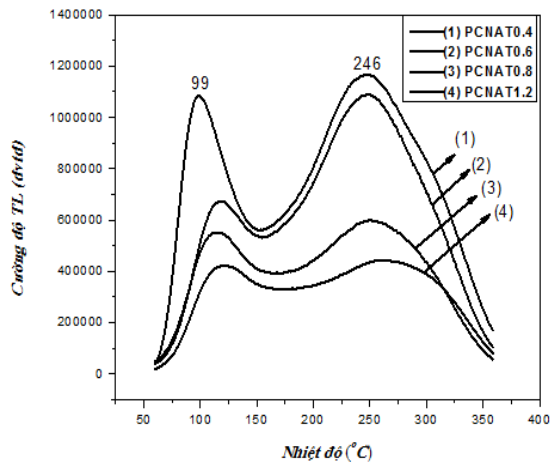
Hình 4. Đường cong nhiệt phát quang tích phân của mẫu gốm thủy tinh PCNA:Tb (0.4% wt) (a) và mẫu thủy tinh PCN:Tb (0.5% wt) (b), chiếu xạ bằng tia beta 5 phút, tốc độ gia nhiệt 2°C/s.



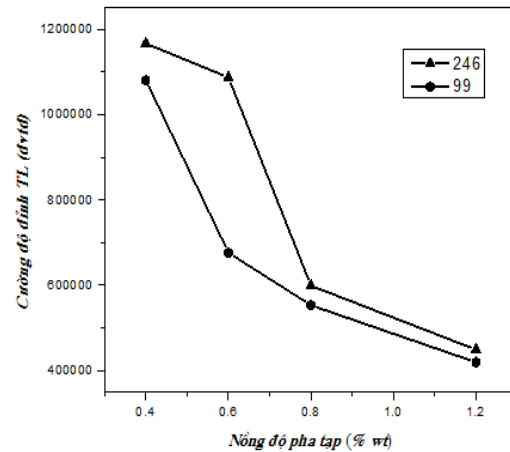
Hình 5. Đường cong nhiệt phát quang tích phân của mẫu gốm thủy tinh PCNA:Tb (0.4% wt) (a) và mẫu thủy tinh PCN:Tb (0.5% wt) (b), chiếu xạ bằng tia beta 5 phút, tốc độ gia nhiệt 5°C/s.

Hình 4 và 5 trình bày kết quả đo đường nhiệt phát quang của vật liệu thủy tinh và gốm thủy tinh chiếu xạ bằng tia beta, cùng chế độ đo giống nhau với hai tốc độ gia nhiệt khác nhau. Kết quả này cho thấy trong hai mẫu vật liệu đều tồn tại hai bẫy dẫn đến xuất hiện hai đỉnh trên đường TL tích phân và khi tốc độ gia nhiệt cao thì các đỉnh TL càng dịch về phía nhiệt độ cao. Cụ thể là, khi đo với tốc độ gia nhiệt là 2°C/s thì mẫu gốm thủy tinh PCNA:Tb có hai cực đại ở nhiệt độ là 99°C và 246°C (hình 4a) và với tốc độ gia nhiệt là 5°C/s thì hai đỉnh đó xuất hiện ở nhiệt độ 129°C và 283°C (hình 5a). Tương tự với mẫu thủy tinh PCN:Tb tương ứng với hai tốc độ gia nhiệt xuất hiện hai đỉnh ở nhiệt độ là 102°C và 190°C (hình 4b) và 160°C và 249°C (hình 5b).

Đồng thời, trong cả hai trường hợp cường độ các đỉnh nhiệt phát quang của mẫu gốm thủy tinh đều lớn hơn nhiều so với của mẫu thủy tinh. Nói cách khác, với cùng một liều chiếu xạ, cường độ bức xạ TL của mẫu gốm thủy tinh mạnh hơn so với mẫu thủy tinh, tức là ở pha gốm thủy tinh vật liệu có độ nhạy TL cải thiện hơn so với pha thủy tinh.



Hình 6. Đường cong TL tích phân của mẫu gốm thủy tinh PCNA:Tb với các nồng độ Tb khác nhau, chiếu xạ bằng bức xạ beta, tốc độ gia nhiệt 2°C/s.



Hình 7. Cường độ hai đỉnh TL ở 99°C và 246°C thay đổi theo nồng độ pha tạp.

Hình 6 trình bày kết quả đo đường cong nhiệt phát quang tích phân của các mẫu gốm thủy tinh PCNA:Tb với các nồng độ pha tạp Tb khác nhau (0.4; 0.6; 0.8; 1.2% wt) khi chiếu xạ bằng bức xạ beta, tốc độ gia nhiệt 2°C/s. Từ kết quả đo chúng tôi nhận thấy cả bốn mẫu đều có hai đỉnh cực đại nhiệt phát quang khá phân biệt ở khoảng 99°C và 246°C, trong đó đỉnh ở 246°C được đánh giá là thích hợp cho ứng dụng đo liều bức xạ [1]. Cường độ của cả hai đỉnh nhiệt phát quang đều thay đổi theo chiều hướng giảm dần khi nồng độ pha tạp tăng (hình 7). Như vậy, trong khoảng nồng độ pha tạp ion Tb từ 0.4% wt đến 1.2% wt đáp ứng TL của vật liệu gốm thủy tinh PCNA:Tb có xu hướng giảm theo nồng độ pha tạp. Để có thể đánh giá cụ thể hơn cần tiếp tục khảo sát sự thay đổi cường độ TL ở khoảng nồng độ pha tạp rộng hơn ngoài khoảng nồng độ trên.

4. KẾT LUẬN

Tương tự như vật liệu thủy tinh phát phát, vật liệu gốm thủy tinh phát phát pha tạp ion Tb đã chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả đo đường cong nhiệt phát quang tích phân cho thấy vật liệu gốm thủy tinh pha tạp ion Tb có hiệu ứng nhiệt phát quang khá mạnh khi được chiếu xạ bằng bức xạ beta. Đường cong nhiệt phát quang tích phân có hai đỉnh ở khoảng 99°C và 246°C, trong đó đỉnh ở 246°C là thích hợp trong ứng dụng đo liều bức xạ. Đây là một hướng nghiên cứu mới cho việc khảo sát các đặc trưng quang phổ của vật liệu gốm thủy tinh phát phát pha tạp ứng dụng cho việc đo liều bức xạ nhiệt phát quang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Văn Tuất (2003), *Nghiên cứu cơ chế động học và cấu trúc các tâm bẫy của quá trình nhiệt phát quang trong họ Sulphate kiềm thổ*, Luận án Tiến sĩ, Viện khoa học Vật liệu, Hà Nội.
- [2]. Nguyễn Mạnh Sơn, Lê Văn Tuất (2014), *Phát quang cường bức và ứng dụng*, Nhà xuất bản Đại học Huế.
- [3]. Lê Văn Tuất, Vũ Thị Thái Hà, Lê Thị Mến, *Hiệu ứng nhiệt phát quang của thủy tinh phổ phát xạ tạp Terbi(Tb)*, Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 9-SPMS2015, Tp. Hồ Chí Minh.
- [4]. Bahman Mirhadia, Behzad Mehdikhanib “*Investigation of Crystallization and Microstructure of Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂-Al₂O₃ Bio Glass Ceramic System*”, New Journal of Glass and Ceramics, 2012, 2, 1-6.
- [5]. Y. Makhkhas and E.H. Sayouty “*Chemical durability and characterization of the phosphate glasses containing iron, sodium and chromium*”, International Journal of Advances in Chemistry (IJAC) Vol.2, No.1, February 2014.

RESEARCH ON THE THERMOLUMINESCENT CHARACTERS OF GLASS CERAMIC DOPED TERBIUM

Do Thanh Tien*, Le Van Tuat

Department of Physics, Hue University College of Sciences

*Email: dothanhtienhusc.hue@gmail.com

ABSTRACT

Phosphate glass ceramic with components of P₂O₅, CaO, Na₂O, Al₂O₃ and Tb₂O₃, (PCNA:Tb) is made by the solid state reaction method. Obtained samples are in shape of solid pellets and the same in size. The diagram of X-ray diffraction showed that the materials are glass ceramic. When using the excited agent - beta rays, those showed thermoluminescence effect (TL) is quite strong. The integral glow-curve appeared at two peaks at about 100°C and 250°C, and the second peak in the high temperature is suitable for the application of radiation dosimetry by TL effect.

Keywords: glass ceramic, PCNA:Tb, thermoluminescence (TL).