

掺 Dy 的硼酸镁热释光 (TL) 材料的研制^{*}

陈国云, 张纯祥, 唐强
(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 研制了 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$: Dy, MgB_4O_7 : Dy, MgB_4O_7 : Dy, Y 三种磷光体。实验观察到不同的样品合成方法和不同的样品处理过程对 MgB_4O_7 : Dy 磷光体的 TL 灵敏度有很大的影响。掺入 Dy 的 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 磷光体在 175 °C 和 320 °C 附近有两个发光峰。掺入 Dy 的 MgB_4O_7 在 195 °C 和 330 °C 附近有三个发光峰。适量地掺入复合激活剂钇 (Y) 的掺入对 MgB_4O_7 : Dy 磷光体的 TL 灵敏度略有提高。

关键词: 硼酸镁; 镱; 钇; 热释光

中图分类号: O483; TL 818.4 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2005) 03-0034-04

掺稀土离子的硼酸盐是一类重要的热释光材料, 它们受电离辐射后, 其原子会产生电离和激发, 电离后的自由电子和空穴可被靠近导带或价带的陷阱能级俘获, 从而导致电离辐射能的沉积。当这些材料受热激发后, 就有发光的现象, 其中有些还具有很高的发光灵敏度和稳定的化学性质。硼酸镁磷光体具有良好的组织等效性, 其对光电吸收的有效原子序数为 8.515, 适合于作为个人剂量测量的热释光剂量计。Prokic 研制的 MgB_4O_7 : Dy/Tm, Y 磷光体, 在 210 °C 附近有一个发光峰, 对辐射的响应灵敏度高^[1,2]。Furetta 用双掺杂方法研制的 MgB_4O_7 : Dy, Na 磷光体, 在 200 °C 附近有一个单峰, 其辐射剂量响应在 0.1—7Gy 范围内呈现良好的线性^[3]。Prokic 研制的 MgB_4O_7 : Dy、 MgB_4O_7 : Tm、 MgB_4O_7 : Tb 磷光体灵敏度分别比 TLD—100 高 4.0、4.5、1.5 倍, 发光峰峰温均在 180 °C 附近, 用 Li 共掺后其灵敏度分别是各自单掺的 3.0、3.4、1.4 倍。然而, Li 的共掺造成了发光曲线的多峰结构, 而且增强了 165 °C 峰。 MgB_4O_7 : Mn, Li 磷光体在 270 °C 和 150 °C 有两个发光峰, 其中 270 °C 的发光峰强度远远大于 150 °C 的发光峰^[4]。

本文用 3 种方法自行合成了 MgB_4O_7 基质材料, 制备了 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$: Dy, MgB_4O_7 : Dy, MgB_4O_7 : Dy, Y 三种磷光体, 对合成的 MgB_4O_7 采用 X 射线衍射 (XRD) 谱检验其物相纯度, 然后得出较好的合成 MgB_4O_7 的方法。通过比较不同的合成方法、不同的掺杂浓度和不同的热处理过程对磷光体热释

光灵敏度的影响, 优化合成方法、杂质浓度和热处理条件, 从而得出较高灵敏度的热释光材料。此外还研究了复合激活剂 Y 的掺入对 MgB_4O_7 : Dy TL 灵敏度的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用的原料为化学纯的偏硼酸镁 ($\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯的碱式碳酸镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), MgO , H_3BO_3 , 浓 HNO_3 , Dy_2O_3 , Y_2O_3 。样品具体的制备过程如下:

$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$: Dy: 往烧杯中加入少量浓硝酸, 将称量好的 Dy_2O_3 粉末加入烧杯中充分搅拌使其溶解。在另一烧杯中加入 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 和蒸馏水边搅拌边用电炉加热直至溶液澄清。然后将两烧杯中的溶液倒入平底烧瓶摇匀置于恒温油浴锅蒸干。最后取出所得的粉末样品将其置于马弗炉中 950 °C 退火处理 2 h, 快速冷却至室温。

MgB_4O_7 : Dy: 方法 1: 将 H_3BO_3 固体和适量蒸馏水混合用电炉微热即得澄清溶液。再将 Dy_2O_3 粉末加入烧杯中, 搅拌后将碱式碳酸镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (它与 H_3BO_3 的摩尔比为 1:5) 加倒入烧杯中, 搅拌后将其置于电炉上蒸干后得到白色粉末, 然后将其置于马弗炉中加热到 600 °C 保温 72 h, 接着升温到 800 °C 保温 1 h^[5], 取出急冷至室温。最后再 950 °C 保温 2 h, 取出, 备用。方法 2: 用浓 HNO_3 溶解 Dy_2O_3 , 然后往加入碱式碳酸镁, 搅拌

* 收稿日期: 2004—09—17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10275100) 广东省自然科学基金资助项目 (04009733)

作者简介: 陈国云 (1980 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 张纯祥; E-mail: stszcx@zsu.edu.cn

得澄清溶液。将 H_3BO_3 固体 (其中 H_3BO_3 与 MgO 的摩尔比为 4:1) 和适量蒸馏水混合用电炉微热即得澄清溶液。然后将两烧杯中的溶液一起倒入平底烧瓶中摇匀, 恒温油浴蒸干, 将所得样品置于马弗炉中加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 72 h, 接着升温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 再 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 取出冷却备用。方法 3: 用浓 HNO_3 溶解 Dy_2O_3 后再向烧杯中加入 MgO 固体, 搅拌得到澄清溶液。将 H_3BO_3 固体 (其中 H_3BO_3 与 MgO 的摩尔比为 4:1) 和适量蒸馏水混合用电炉微热即得澄清溶液。然后将两烧杯中的溶液一起倒入平底烧瓶中摇匀恒温油浴蒸干。将得到样品置于马弗炉中加热到 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h, 取出后在不同的退火温度下保温 2 h。

$\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Y}$: 用浓 HNO_3 溶解 Dy_2O_3 和 Y_2O_3 搅拌后得澄清溶液, 往其中加入 MgO , 待反应完全后得到澄清溶液。将 H_3BO_3 固体 (其中 H_3BO_3 与 MgO 的摩尔比为 4:1) 和适量蒸馏水混合用电炉微热即得澄清溶液。然后将两烧杯中的溶液一齐倒入平底烧瓶中摇匀用恒温油浴锅蒸干得粉末样品。将所得样品放置在马弗炉中加热到 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 后接着 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h, 取出冷却备用。

1.2 样品辐照及测量

$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Y}$ 三种磷光体都采用 β 辐射源 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 进行辐照, 辐照剂量 1Gy。然后称取样品 5mg 用防化研究院生产的 RGD-3 型热释光剂量仪测量其热释光发光曲线。

2 样品的物相纯度

为了验证所合成的材料是 MgB_4O_7 , 本文对用 3 种不同的方法制得的硼酸镁样品均用 X 射线衍射 (XRD) 方法测定其物相纯度, 并将所得数据与 JCPDS 标准卡片或文献值比较。所用仪器为中山大学分析测试中心 RigakuD/max-III A Differatometer, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha_1$ 线 ($\lambda=0.154\text{ nm}$), 扫描范围是 $2\theta=0^\circ\sim60^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 工作电压约 40 keV, 工作电流约 20 mA。

结果表明: 用这 3 种制备方法都得到了 MgB_4O_7 微晶基质材料。考虑到第三种方法的制样周期较短, 处理过程也比较简单, 更重要的是在压片烧结和测量的过程中, 样品形态稳定, 选择第三种方法是合适的。图 1 给出了方法 3 所制得的样品的 XRD 谱。

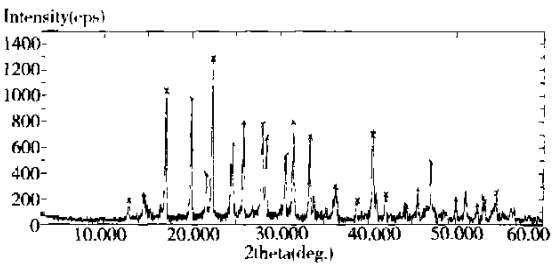


图 1 方法 3 所制得的样品的 XRD 谱
Fig 1 XRD spectrum of the sample that be prepared by method 3

3 热释光特性

3.1 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{:Dy}$ 的热释光发光曲线

图 2 表示在 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 中掺入不同浓度的 Dy 后的热释光发光曲线。从图中可以看出 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{:Dy}$ 磷光体在 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有两个发光峰, 其中 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的峰强度远大于 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的峰强度。Dy 的浓度对磷光体热释光灵敏度有很大影响, 在这样的实验条件下, 以摩尔百分比 0.5% 为最佳。

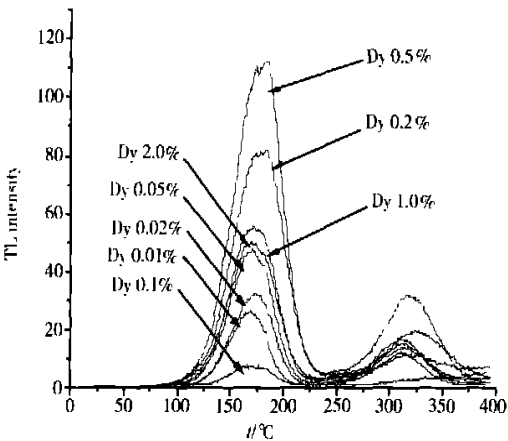


图 2 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{:Dy}$ 的热释光发光曲线
Fig 2 TL glow curve of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{:Dy}$

3.2 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ 的热释光发光曲线

3.2.1 不同的方法合成的 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ (0.2%) TL 灵敏度的比较 采用 3 种方法合成的 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ 的热释光发光曲线如图 3 所示, 图中 Method 1、2、3 的含义如 1.1 中所述。可见采用 3 种不同的方法制备的 MgB_4O_7 基质材料在相同的实验条件下磷光体的热释光灵敏度存在很大区别。在这样的实验条件下以第三种方法所得的样品灵敏度最高。

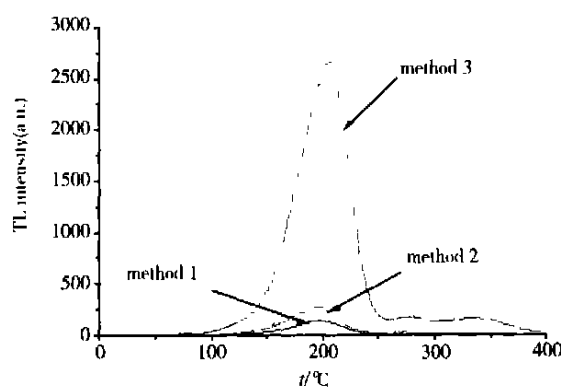


图 3 3 种不同的方法合成的 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.2%) 的热释光发光曲线

Fig 3 TL glow curve of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ that be prepared by 3 different methods

3.2.2 采用方法 3 制得 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 当掺入 Dy 的量不同的热释光发光曲线如图 4 所示。

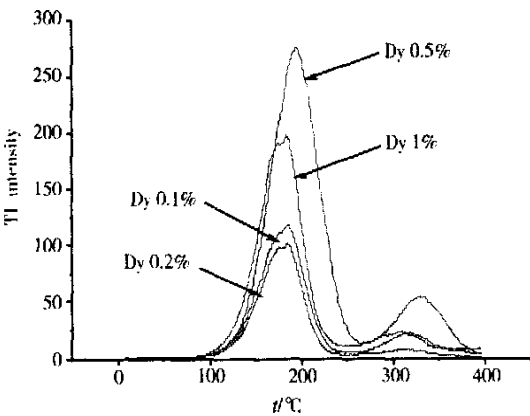


图 4 用方法 3 制得的 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 的热释光发光曲线

Fig 4 TL glow curve of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ that be prepared by method 3

从图 4 可以看出 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 磷光体在 195℃ 和 320℃ 附近有发光峰，其中 195℃ 附近的峰强度远远大于 320℃ 附近的峰强度，是主剂量峰。杂质 Dy 的浓度对磷光体 TL 灵敏度同样有很大影响。在这样的实验条件下以 0.5mol% 最佳。但是当 Dy 的浓度为 0.5mol% 时其 TL 发光峰峰温有所移动，其中的原因还有待进一步研究。

3.2.3 不同的退火温度下对 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 热释光发光曲线的影响 确定制样方法和掺杂浓度后，测得的不同的退火温度下对 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 热释光发光曲线如图 5 所示。

不同的退火温度下测得的 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.5%) 磷光体热释光发光曲线如图 5 所示。从图中可以看出在退火温度低于基质熔点的条件下，随

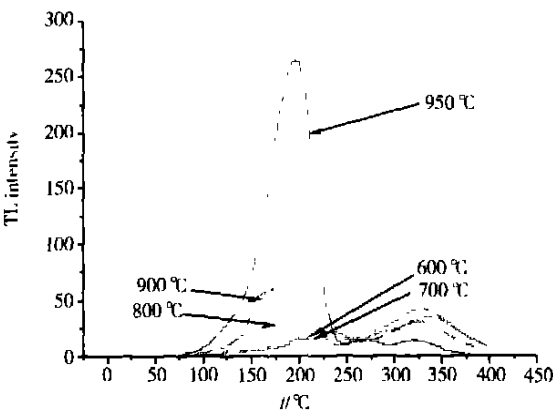


图 5 不同退火温度下的 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.5%) 热释光发光曲线

Fig 5 TL glow curve of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.5%) of different annealing temperature

着退火温度的升高，高温发光峰被抑制，低温峰被加强而且峰的形状也逐渐变得简单。这说明高温退火极大地提高了磷光体的灵敏度。

3.3 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy, Y}$ 的热释光发光曲线

磷光体 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.5%), Y 的热释光发光曲线如图 6 所示，

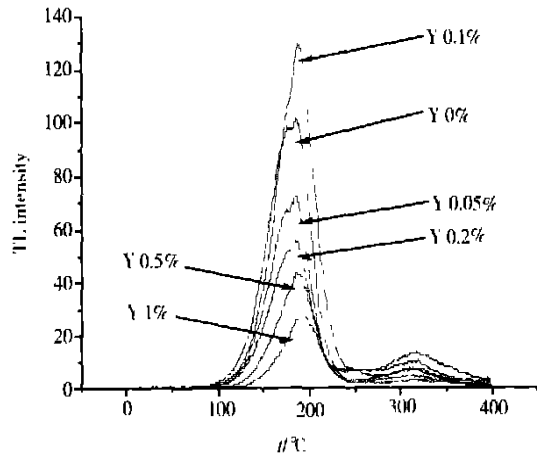


图 6 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.5%), Y 的热释光发光曲线

Fig 6 TL glow curve of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ (0.5%), Y

从图中可以看出 Y 的掺入没有改变 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 磷光体的 TL 发光峰峰温，但掺入 Y 的量对这种磷光体的 TL 灵敏度也有一定影响。当 Y 的浓度为 0.1% 时磷光体的 TL 灵敏度略有提高。

4 讨论

综合实验结果，可得如下结论：① $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\text{: Dy}$ 和 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{: Dy}$ 两种磷光体的热释光发光曲线虽然大体上是相同的；②在现有的条件下制

取 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ 磷光体的一种行之有效的方法，是先用 HNO_3 溶解 MgO 、 Dy_2O_3 粉末然后与 H_3BO_3 (MgO 与 H_3BO_3 物质的量之比为 1:4) 混合均匀后蒸干。然后将得到的固体样品在 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h 最后 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h。这样既有利于样品压片烧结后测量，还有利于稀土元素的溶解和热释光灵敏度的提高。③适量钇的掺入对 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ 磷光体的热释光灵敏度略有提高而不改变热释光发光峰的峰温。

参考文献：

[1] HOROWITZ Y S. Thermoluminescence and thermoluminescent

dosimetry[M] . Florida: CRC Press, 1984: 158.
[2] PROKIC M. Development of high sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$ sintered thermoluminescence dosimeters[J] . Nuclear Instruments and Methods, 1980, 175: 83— 86.
[3] FURETTA C, KITIS G, WENG P S et al. Thermoluminescence characteristics of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Na}$ [J] . Nucl Instr and Meth, 1999, A 420: 441— 445.
[4] PROKIC M. Effect of lithium Co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors [J] . Applied Radiation and Isotopes, 2000, 52: 97— 103.
[5] CASSIDY E C, ABRAMOWITZ S, BECKETT C W. Investigations of the exploding wire process as a source for high temperature studies[J] . Nat Bur stand (U S) Monogr, 1980, 25: 17— 47.

Synthesis of Thermoluminescence Material Magnesium Borate Doped with Dy

CHEN Guo yun, ZHANG Chun xiang, TANG Qiang

(Department of Physics, Sun Yat—sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Three phosphors $\text{Mg (BO}_2)_2\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Y}$ were synthesized From the experiments, it can be concluded that different synthetical methods and different heat treatment procedures of samples have great influence to the TL sensitivity of the phosphor $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$. The phosphor $\text{Mg (BO}_2)_2\text{:Dy}$ have two glow peaks at about $175\text{ }^\circ\text{C}$ and $320\text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ have two peaks at about $195\text{ }^\circ\text{C}$ and $330\text{ }^\circ\text{C}$. Appropriate Y co dopant can slightly improve the TL sensitivity of the phosphor $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Y}$.

Key words: magnesium borate, dysprosium, yttrium, thermoluminescence