

УДК 546.273-324

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТА МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ

© 2014 г. А. К. Субанакон*, Ж. Г. Базарова*, А. И. Непомнящих**,
А. В. Перевалов***, Б. Г. Базаров*

*Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, Улан-Удэ
e-mail: subanakov@binm.bscnet.ru

**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО Российской академии наук, Иркутск

***Геологический институт СО Российской академии наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 14.05.2013 г.

Определены оптимальные условия синтеза высокочувствительного термолуминофора $MgB_4O_7:Dy$. Изучено влияние щелочных металлов (лития, натрия) как дополнительных активаторов, улучшающих характеристики термолуминофора.

DOI: 10.7868/S0002337X14050182

ВВЕДЕНИЕ

Использование ионизирующего излучения является неотъемлемой частью современной науки и техники. Для контроля доз облучения используются датчики, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (термолуминесценции). Среди множества термолуминофоров [1] перспективными являются бораты лития и магния [2, 3]. Они обладают высокой термолуминесцентной чувствительностью и тканеэквивалентностью, что позволяет использовать их в индивидуальной, клинической и радиобиологической дозиметрии слабого ионизирующего излучения. Для повышения дозиметрических характеристик термолуминофоров, их допировали дополнительными активаторами (литием и натрием) [4, 5]. Однако, подробная методика синтеза термолуминофоров в этих статьях не освещена.

В связи с этим, целью данной работы явилось изучение термолуминесцентной чувствительности от условий синтеза (времени и температуры отжига и содержания допирующего элемента) поликристаллического бората магния, допированного диспрозием ($MgB_4O_7:Dy$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве исходных веществ использовали MgO (“ч.”), B_2O_3 (“ос.ч.”), Dy_2O_3 (DyO –ж), Li_2CO_3 (“х.ч.”) и Na_2CO_3 (“х.ч.”). Стехиометрические количества реагентов гомогенизировали в среде этилового спирта. Предварительно высушенную реакционную смесь отжигали в муфельной печи “Nabertherm L3”. Фазовый состав образца проверяли методом рентгенофазового ана-

лиза на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (CuK_{α} -излучение).

Термолуминесцентный анализ проводили на установке, состоящей из нагревателя, терморегулятора, самописца и фотоэлектронного умножителя. Установка регистрирует световой сигнал термолуминофора от его температуры. Экспериментальные образцы облучали контрольным стронций–иттриевым ($^{90}Sr + ^{90}Y$) бета-источником. Экспозиция проводилась по 30 мин, что соответствует 7.5 мГр. Кривые термического высвечения $MgB_4O_7:Dy$ получены с линейной скоростью нагревания $5^{\circ}C/c$. Результаты измерений интенсивности термолуминесценции нормировались по сигналу эталонного термолуминофора – ТЛД-580.

Синтез. В связи с малым содержанием активатора результаты экспериментов значительно зависят от гомогенизации. Гомогенизацию веществ проводили в шаровой мельнице, ультразвуковом вибраторе и ручным перетиранием в агатовой ступке. Среди использованных методов максимальные значения термолуминесцентной чувствительности получили при использовании ручного перетирания. Гомогенизацию проводили методом “равных количеств” суть, которого заключается в том, что исходные вещества перетирали ступенчато, равными массами.

По данным [6] MgB_4O_7 разлагается в твердой фазе выше $1050^{\circ}C$, при избытке MgO кристаллизуется соединение $Mg_2B_2O_5$. Образцы, приготовленные методом равных количеств, содержащие 0.5 мас. % Dy , отжигали при температурах $750^{\circ}C$, $800^{\circ}C$, $850^{\circ}C$ и $900^{\circ}C$ в течение 6 ч, каждый. При температуре отжига ниже $750^{\circ}C$ MgB_4O_7 не синтезируется. Результаты опытов представлены на

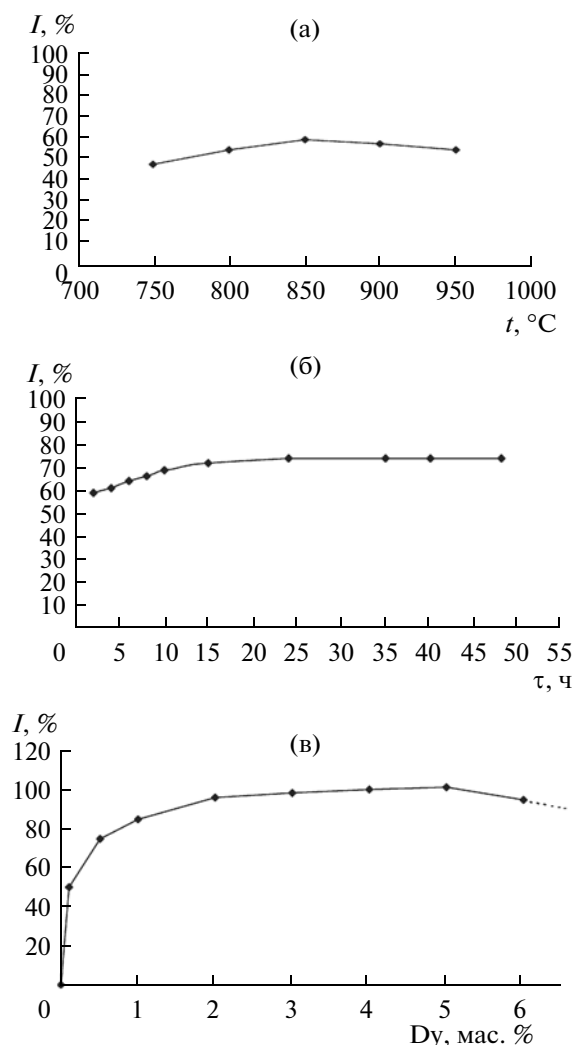


Рис. 1. Зависимость интенсивности термоллюминесценции MgB_4O_7 : а) от температуры синтеза (содержание Dy – 0.5 мас. %; время синтеза – 2 ч); б) от времени синтеза (содержание Dy – 0.5 мас. %; температура синтеза – 850°C); в) от содержания активатора диспрозия (температура синтеза – 850°C ; время синтеза – 24 ч).

рис. 1а. Максимальную интенсивность термоллюминесценции получили при температуре – 850°C . Образцы, с содержанием 0.5 мас. % Dy, отжигали при температуре 850°C в течение 2 ч, 4 ч, 8 ч, 10 ч, 16 ч, 24 ч, 36 ч, 40 ч и 48 ч (рис. 1б). Высокие значения интенсивности термоллюминесценции показали образцы отжиг, которых проводили в течение 24 ч, 36 ч, 40 ч и 48 ч. Изучение интенсивности термоллюминесценции от содержания активатора проводили на образцах со временем отжига – 24 ч и температурой синтеза – 850°C (рис. 1в). Относительная ошибка интенсивности термоллюминесценции во всех проведенных экспериментах составила не более 3%. Таким образом, получили оптимальные условия синтеза высокочувствительного термоллюминесцентного материала MgB_4O_7 :Dy ($t = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ ч, Dy = 5 мас. %).

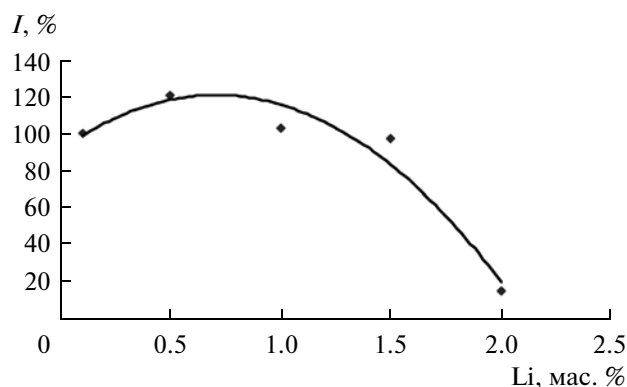


Рис. 2. Интенсивность термоллюминесценции в зависимости от содержания второго допирующего агента лития (Li).

Исследовали зависимость интенсивности термоллюминесценции от содержания второго допирующего агента (лития и натрия). Образец кодопированный литием с содержанием 0.5 мас. % показал максимальную интенсивность термоллюминесценции (рис. 2). Допирование натрием несколько увеличивает интенсивность термоллюминесценции тетрабората магния, но не дает воспроизводимости результатов. Литий и натрий как кодопирующие элементы увеличивают интенсивность термоллюминесценции по отношению к тетраборату магния, допированному только диспрозием.

Дозиметрические характеристики MgB_4O_7 :Dy. Кривая термического высвечивания MgB_4O_7 :Dy имеет хорошо разрешенный термоллюминесцентный пик при температуре 190°C (рис. 3а), что позволяет легко измерить интенсивность и площадь термоллюминесцентного пика. Чувствительность термоллюминесценции синтезированных образцов MgB_4O_7 :Dy рассчитывали по площади пика

на массу дозиметра и на дозу бета-лучей $\left(\frac{\text{ТЛ}}{\text{мг Гр}}\right)$,

полученные значения сравнивали со значениями ТЛД-580 и LiF:Mg,Ti (ДТГ-4) (рис. 3в). Как видно, чувствительность образцов MgB_4O_7 :Dy, синтезированных нами, выше на 5–10% ТЛД-580 и в 3–4 раза LiF:Mg,Ti (ДТГ-4). Для оценки воспроизводимости измерений дозы ионизирующего излучения MgB_4O_7 :Dy, выполняли ряд повторных облучений и высвечиваний. Результаты показали, что дозиметры могут измерить бета дозу 7.5 мГр с менее, чем 3%-ной относительной ошибкой, основанной на среднеквадратичном отклонении для 10 последовательных измерений. Для оценки фединга, образцы MgB_4O_7 :Dy отжигались и облучались дозой 0.1 Гр. Образцы MgB_4O_7 :Dy хранились в темноте при комнатной температуре, высвечивание проводилось через 24 ч, 36 ч, 48 ч, 7 сут, 14 сут, 21 сут и 30 сут. Установлен фединг MgB_4O_7 :Dy приблизительно 5% в течение месяца при хранении

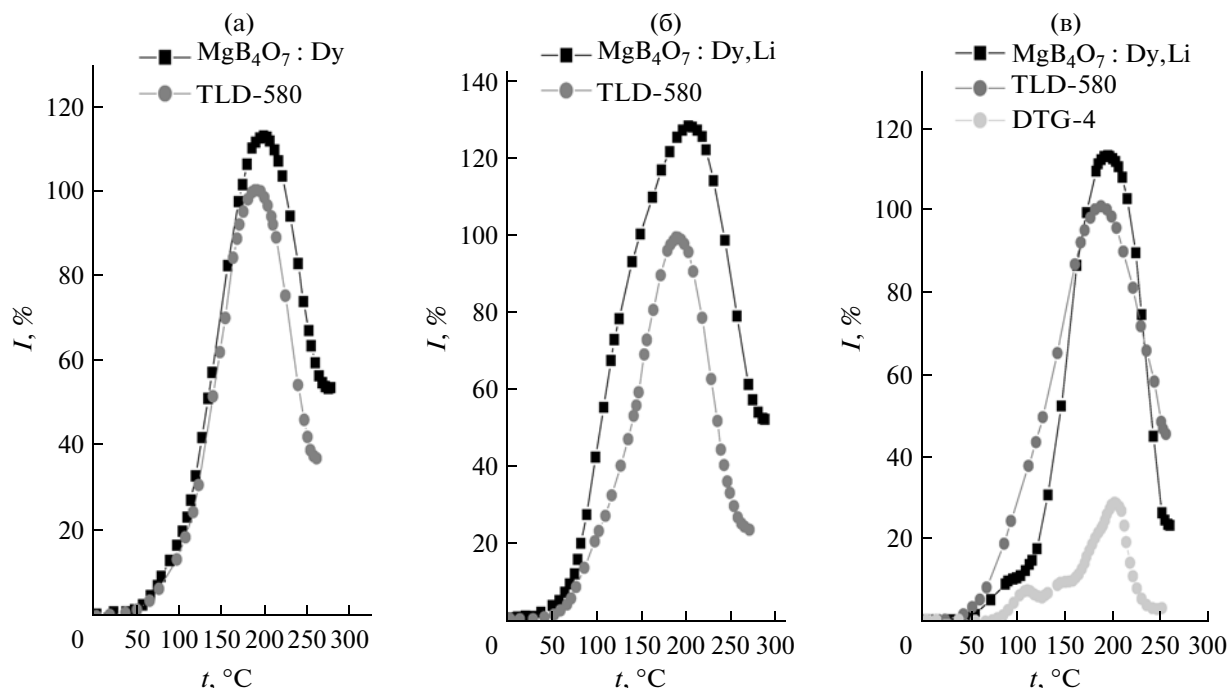


Рис. 3. Кривые термического высвечивания образцов MgB₄O₇:Dy (а), MgB₄O₇:Dy,Li (б) и сравнение интенсивностей термолюминесценции MgB₄O₇:Dy – TLD-580 – ДТГ-4 (в).

образца в темном месте, при температуре окружающей среды $25 \pm 27^\circ\text{C}$. Термолюминесцентные материалы с федингом до 10% считаются пригодными для дозиметрии.

Энергия активации и частотный фактор были определены методом различных скоростей нагрева термолюминофора [7]. Для расчета энергии активации и частотного фактора MgB₄O₇:Dy использовали уравнение (1) [8]

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{\delta_0}{q} e^{\frac{Er}{kT_m}}, \quad (1)$$

где E – энергия активации, δ_0 – частотный фактор, k – константа Больцмана, T_m – температура термолюминесцентного пика, q – скорость нагрева.

Для скоростей нагрева $44.6^\circ\text{C}/\text{с}$, $5.8^\circ\text{C}/\text{с}$, $2.87^\circ\text{C}/\text{с}$, $0.7^\circ\text{C}/\text{с}$ максимумы термолюминесцентных пиков имеют температуры 406°C , 316°C , 266°C , 103°C соответственно. По формуле (1) определены энергия активации $E = 0.8\text{--}0.9$ эВ и частотный фактор $\delta_0 = 7.1 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$.

В результате исследований получен термолюминофор MgB₄O₇:Dy, пригодный для использования в индивидуальной, клинической, радиобиологической, радиационно-технической, внутриреакторной дозиметрии ионизирующих излучений малых энергий, таких как β -излучение, излучение ускоренными нейтронами и т.д. Преимуществами MgB₄O₇:Dy по отношению к другим термолюминесцентным материалам являются: тканеэквива-

лентность ($Z_{\text{эф}}(\text{MgB}_4\text{O}_7) = 8.4$) – способность поглощать ионизирующее излучение, близкое к биологической ($Z_{\text{эф}}(\text{биол. ткань}) = 7.4$), что упрощает расчет поглощенной дозы; высокая термолюминесцентная чувствительность материала MgB₄O₇:Dy позволяет измерять малые дозы облучения, что характерно для ионизирующего излучения малых энергий, а также применять модифицированные тонкопленочные дозиметры (толщина которых близка к базальтовому слою эпидермиса биологической ткани, поглощающий ионизирующее излучение), содержащие малые количества MgB₄O₇:Dy.

Выбор температуры и времени синтеза обусловлен получением термолюминесцентной матрицы (MgB₄O₇), наиболее подходящей для максимальной интенсивности термолюминесценции. Однако по данным [5] некоторые термолюминофоры содержат смесь боратов магния (MgB₄O₇ (70%) и MgB₂O₄ (30%)). В наших условиях синтеза образовался однофазный MgB₄O₇.

В таблице представлены энергии активации и частотные факторы некоторых термолюминофоров. Максимальные значения энергии активации получены для Li₂B₄O₇:Cu;In [11], поэтому этот термолюминофор характеризуется малым федингом. При этом термолюминесцентная чувствительность имеет низкие значения. Минимальное значение энергии активации имеет EuGa₂S₄:Er [9] – эти соединения не являются перспективными дозиметрическими материалами.

Кинетические характеристики термоллюминофоров

Материал	Энергия активации (E), эВ	Частотный фактор (δ_0), с^{-1}	Источник
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$	0.98 ± 0.03	1.42×10^9	[7]
$\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$	0.1–0.2	—	[9]
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy};\text{Tm}$	1.07 ± 0.03	4.2×10^{10}	[10]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu};\text{In}$	1.62	2×10^{14}	[11]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu};\text{In};\text{Ag}$	1.45	5×10^{13}	[11]
$\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$	0.8–0.9	7.1×10^6	Синтезированный нами

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Furetta C.* // Handbook of Thermoluminescence. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. P. 451.
2. *Гунда Б.М., Головей В.М., Турок И.И. и др.* Люминесцентные свойства монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, выращенных из расплавов различного состава // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 9. С. 1125–1129.
3. Пат. № 2108598 RU, VGR G01T1/11, G09K11/08, опубл. 10.04.1998.
4. *Prokic M.* Dosimetric Characterisation of a New Production of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy};\text{Na}$ Thermoluminescent Material // Appl. Radiat. Isot. 2000. V. 56. P. 97–103.
5. *Furetta C., Prokic M., Salamon R. et al.* Dosimetric Characterisation of a New Production of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy};\text{Na}$ Thermoluminescent Material // Appl. Radiat. Isot. 2000. V. 56. P. 243–250.
6. *Davis H.M., Knight M.A.* The System Magnesium Oxide – Boric Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1945. V. 28. P. 97–100.
7. *Porwal N.K., Kadam R.M., Seshagiri T.K., Natarajan V., Dhobale A.R., Page A.G.* EPR and TSL Studies on MgB_4O_7 Doped with Tm: Role of BO_3^{2-} in TSL Glow-peak at 470 K // Radiation Measurements. 2005. V. 40. P. 69–75.
8. *Франк М., Штольц В.* Твердотельная дозиметрия ионизирующего излучения. М.: Атомиздат, 1973. 248 с.
9. *Казымова Ф.А., Тагиев Б.Г., Беналоул П. и др.* Термоллюминесценция и фотолюминесценция кристаллов $\text{EuGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ // Fizika-2005: материалы междунар. конф. 2005. С. 762–765.
10. *Furetta C., Kitis G., Kuo J.H. et al.* Impact of Non-Ideal Heat Transfer on the Determination of Thermoluminescent Kinetics Parameters // J. Lumin. 1997. V. 75. P. 341–351.
11. *Mirjana Prokic.* Lithium Borate Solid TL Detectors // Radiation Measurements. 2001. V. 33. P. 393–396.