

文章编号:1671-6833(2019)06-0023-04

LiMgPO₄:Tb 光致发光材料的制备及剂量学性能研究

阙慧颖^{1,2}, 陈朝阳¹, 孔熙瑞^{1,2}, 何承发¹

(1.中国科学院新疆理化技术研究所 特殊环境功能材料与器件重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830000;
2.中国科学院大学 材料科学与光电技术学院,北京 100049)

摘要:采用高温固相烧结法合成了一种高灵敏度的光致发光材料 LiMgPO₄:Tb,研究了其发光性能及辐射剂量学特性,并采用连续波光激励发光(CW-OSL)的模式对材料进行剂量学性能测试,探究了影响该材料 OSL 灵敏度的因素.实验结果表明,当掺杂剂摩尔分数为 0.02%、粒径为 50~150 μm 时,该材料表现出较高的灵敏度.此外,还发现该材料具有优异的剂量学特性,如较好的稳定性、高灵敏度(约为市售 Al₂O₃:C 的 3 倍)、低有效原子序数($Z_{\text{eff}} \approx 11.8$)、宽剂量响应范围(0.1 Gy~1 000 Gy)等.

关键词: LiMgPO₄; 光致发光; 剂量计; 辐射剂量

中图分类号:TQ591

文献标志码:A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.002

0 引言

光致发光(optically stimulated luminescence, OSL)材料在受射线辐照后,用一定波长的光激发该材料,其发光强度与辐射剂量成正比.依据这一原理,可将 OSL 技术应用于辐射剂量检测等领域^[1-2].1956 年,Antonov Romanovski 首次提出将碱土金属硫化物的光致发光现象应用于辐射剂量测定.1999 年,Akselord 等^[3]采用提拉法制备 α-Al₂O₃:C 晶体,阐述了其在环境吸收剂量检测中的潜在应用.与热释光(thermoluminescence, TL)技术相比,OSL 技术具有如下优点:1)全光学读取过程可实现在线实时测量;2)灵敏度高,测量范围宽,且读出过程短;3)无需加热,可有效避免热释光材料发光中心热猝灭现象,不会破坏剂量计内部结构,可重复多次使用.基于以上优点,在辐射剂量检测领域,OSL 技术已经成为 TL 强有力的竞争者^[4],现已广泛应用于个人剂量、环境剂量、医学剂量及回溯型剂量计等诸多领域.美国蓝道尔(Landauer)公司已经研制出商用 OSL 剂量计并应用于个人剂量检测.据统计,全球约 500 万套个人剂量计中有 25% 采用的是光致发光剂量计^[5].

光致发光材料的性能决定着 OSL 技术在辐

射剂量检测领域的应用前景.稀土掺杂的碱土金属硫化物是 OSL 技术应用于辐射剂量检测时所提出的第一类材料.中国科学院新疆理化技术研究所陈朝阳等^[6-7]使用 CaS:Ce,Sm 材料作为 OSL 剂量计,搭建了一套辐射剂量测试系统,实验表明该材料具有较高的灵敏度,且发光效率高.但在使用过程中,发现其稳定性差,易受环境的影响,不适合用作个人剂量计.目前,已经商业化的 OSL 剂量计主要是 α-Al₂O₃:C,因其具有良好的辐射剂量响应特性,已经广泛应用于个人、环境剂量计.但是,Al₂O₃:C 晶体作为剂量计材料,其制备过程复杂,晶粒生长条件较为严苛,导致该材料的制备效率低,且不具备成本效益.因此,寻找一种新型且可代替 Al₂O₃:C 的光致发光材料是很有必要的.材料需满足剂量响应范围尽量宽、近组织等效性、灵敏度高、重复性好、稳定性高及尽量小的衰退等特性.近年来,为了寻求一种高质量的光致发光剂量计,各国学者都在不断努力尝试,已有成果如下:LiMgPO₄:Tb, B^[8-9]; MgO:Li, Ce, Sm^[10]; KCl:Sm^[11]; NaLi₂PO₄:Eu^[12]等.2011 年,印度巴巴原子研究中心的 Dhabekar 等^[8]首次报道了一种新型光致发光材料 LiMgPO₄:Tb, B, 该材料有望成为可取代商用 Al₂O₃:C 剂量计的新型光致发光材料.

收稿日期:2019-01-02;修订日期:2019-04-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11675260)

通信作者:陈朝阳(1969—),男,新疆库尔勒人,中国科学院新疆理化技术研究所研究员,博士,主要从事敏感材料研制开发与应用的研究, E-mail:czy@ms.xjb.ac.cn.

笔者从掺杂剂原料、高温反应烧结程序等方面改进 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光材料的制备工艺,得到综合性能优异的 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光剂量片。选用稀土金属氧化物作为掺杂剂原料,而不选用氯化盐是因为氯化盐在高温煅烧的过程中容易凝结成块,影响材料本身的发光效果,且不利于后续生产处理。此外,采用二次烧结的模式,降低了烧结温度,使制备成本与难度大幅度降低。将传统的粉末材料压片成型制备成剂量片,更有利于后续的测试和研究,且样品一致性较好。我们对制备的 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品的光学性能及辐射剂量学特性进行了研究。实验表明,该材料具有较低的有效原子序数 $Z_{\text{eff}} \approx 11.8$ 、较高的灵敏度、较宽的剂量线性响应范围等特点,且性质稳定。其制备工艺相对简单,原料经济且易得,是应用于辐射剂量检测的较为理想的光致发光材料。

1 实验部分

1.1 光致发光材料的制备

采用高温固相烧结法制备 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光材料。制备过程如下:以高纯 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为基质原料, H_3BO_3 为助熔剂, Tb_4O_7 为掺杂剂,依据 $(1:1:1:0.2:(0.0001 \sim 0.001))$ 的摩尔比混合置于玛瑙研钵中,充分研磨搅拌后,将粒径控制在 $50 \sim 100 \mu\text{m}$,转移至氧化铝坩埚中,放入马弗炉进行预烧;然后,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 800°C 并保温 5 h ,自然冷却至室温后研磨得到 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 的预烧粉末样品,之后,将粉末压片成型后置于马弗炉中进行二次烧结, 1050°C 下烧结 3 h ,得到 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光剂量片。

1.2 表征

使用高分辨率 D8-Advance X-射线衍射仪(XRD)测试材料的晶体结构;利用日立 F-7000 紫外可见荧光分光光度计测试剂量片的激发光谱、发射光谱。辐照源为新疆理化技术研究所辐照室 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线,通过控制辐照时间来控制辐照剂量,并使用 Risø TL/OSL-DA-20 光释光/热释光两用读出仪测试材料的 OSL 特性,激发光源使用蓝光发光二极管 (470 nm)。OSL 剂量学性能测试装置示意图如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征及结果

图 2 为 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品及主体 LiMgPO_4 材

料与标准卡片的 XRD 对比图。该晶体属于斜方晶系,晶格常数为 $a = 10.174 \text{ nm}$, $b = 5.909 \text{ nm}$, $c = 4.692 \text{ nm}$ 。由图 2 可知, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 和 LiMgPO_4 样品的 XRD 图最强的 4 个峰都与标准卡片符合较好,且两者除衍射峰强度有略微差别外,峰位几乎完全一致,说明所制备的 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品纯度很高,且少量掺杂剂 Tb^{3+} 的加入对样品纯度几乎无影响,也没有改变晶体的结构。

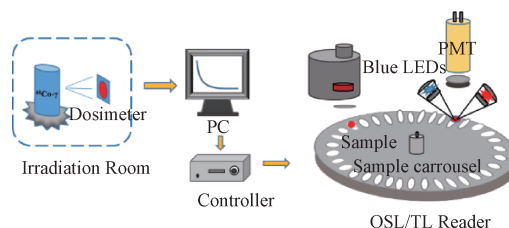


图 1 辐射剂量测试装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of radiation dose test

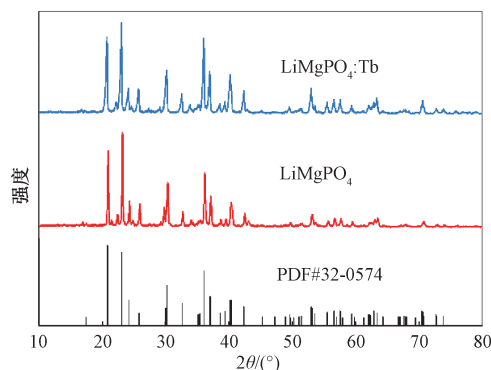


图 2 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 和 LiMgPO_4 样品的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD diffraction patterns of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ and LiMgPO_4 phosphors

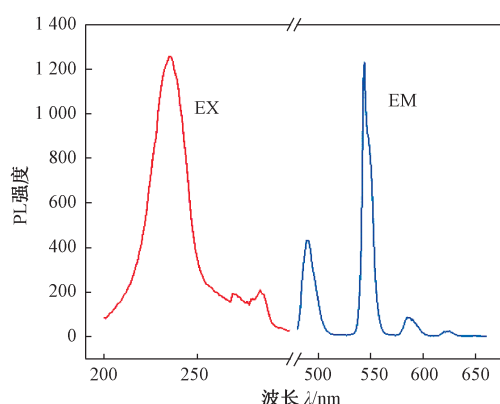
2.2 PL 表征及结果

图 3 为 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品在室温下的 PL (photoluminescence) 激发和发射光谱。监测样品在 545 nm 的发光情况下得到激发光谱,采用 238 nm 波长的光激发样品,得到发射光谱。由图 3 可知, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品的激发光谱由 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 的宽带构成,最佳激发波长为 238 nm ,对应着 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 电子跃迁。而发射谱在 $450 \sim 600 \text{ nm}$ 显示出的最佳发射波长为 545 nm 。此外,从图 3 可看出,样品激发谱与发射谱区分明显,具备了作为光致发光剂量计材料的基础。

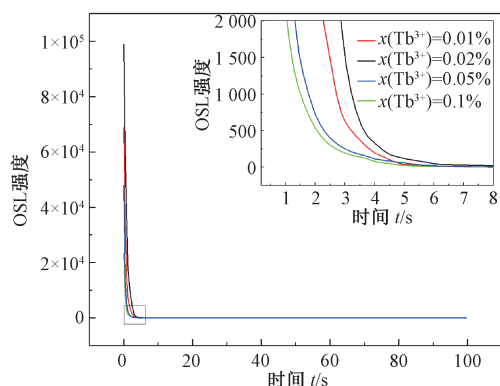
2.3 辐射剂量学性能测试

2.3.1 掺杂剂摩尔分数对 OSL 性能的影响

灵敏度是 OSL 材料的重要指标之一,代表所能测量的最小剂量及其相应的光释光(OSL)强度值。OSL 灵敏度有两种衡量方式:一是比较衰退曲线第 1 s 时的 OSL 强度值;二是比较相同区间内 OSL 衰退曲线下的总面积。将样品放入钴源室,预

图 3 LiMgPO₄:Tb 激发及发射光谱图Fig.3 PL excitation and emission spectra of LiMgPO₄:Tb phosphor

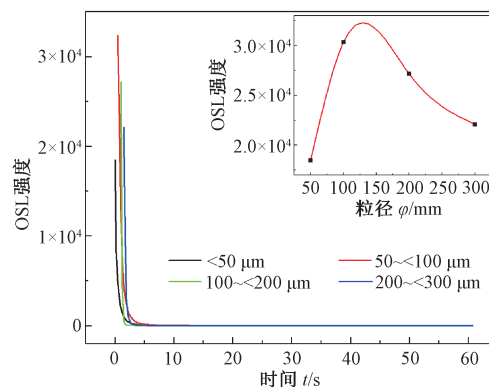
先进行 10Gy 的 ⁶⁰Co-γ 射线辐照,使用固定波长和激发强度的激发源 ($\lambda = 470 \text{ nm}$) 对样品进行激发,得到 CW-OSL 衰减曲线.图 4 为掺杂不同浓度 Tb³⁺ 的 LiMgPO₄:Tb 样品 OSL 衰减曲线.从图 4 可以看出,掺杂 Tb³⁺ 的摩尔分数为 0.02% 时,材料的灵敏度较高;而掺杂剂摩尔分数较高时,灵敏度降低,这是因为发生了浓度猝灭现象.由图 4 可以看出,样品在 5 s 内衰减至初始强度的 2%,表明该材料可应用于个人剂量快速检测系统.

图 4 掺杂不同摩尔分数 Tb³⁺ 的 LiMgPO₄:Tb 样品 OSL 衰减曲线Fig.4 OSL curves for different concentration of Tb³⁺ in LiMgPO₄:Tb

2.3.2 粒径对 OSL 性能的影响

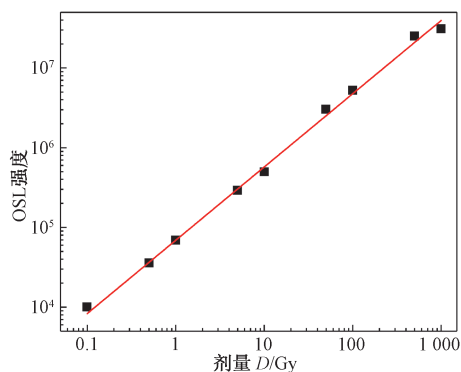
材料的粒度是影响 OSL 材料灵敏度的关键因素之一.图 5 为不同粒径大小的 LiMgPO₄:Tb 样品 OSL 信号衰减曲线.从图 5 可看出,将粒径控制在 50~150 μm 时,样品的 OSL 灵敏度最高.粒径对 OSL 灵敏度的影响可归因于颗粒表面积与体积之比.对于粒径较小的颗粒,其表面积大、体积小、晶体内部缺陷总数少,受到辐照时,被陷阱中心俘获的电子数减少,导致发光效率降低.此外,在表

面及附近形成的陷阱会被表面缺陷钝化,从而导致发光强度降低.而对于粒径较大的颗粒,尽管产生的缺陷多,但由于使用固定波长的激励光对材料进行激发时,会产生更多的散射,激励光在其进入晶体内部之前,会在表面损失一部分强度,导致陷阱的重组减少,从而使 OSL 输出强度降低.

图 5 不同粒径 LiMgPO₄:Tb 样品的 OSL 衰减曲线Fig.5 OSL curves for different particle size of Tb³⁺ in LiMgPO₄:Tb

2.3.3 剂量响应

图 6 为 LiMgPO₄:Tb 样品剂量响应曲线.由图 6 可知,随着总剂量的增加,OSL 信号变强,说明样品接受辐照的剂量越大,缺陷能级俘获的电子就越多,受到激励光照射激发时,样品发出的荧光信号就越强.在 0.1 Gy~1 000 Gy 的总剂量范围内,该材料有很好的剂量响应,且在 1 000 Gy 时,OSL 信号几乎达到饱和.测量的信号强度与材料在辐射过程中俘获的电子数目呈正比.但是,对于稀土掺杂的碱金属材料来说,俘获的电子数目有最大限度.当所有的陷阱全被占据时,材料中辐射产生的电子将不再被俘获,从而测量信号达到最大值.

图 6 LiMgPO₄:Tb 样品剂量响应Fig.6 Dose response for the LiMgPO₄:Tb phosphor

3 结论

采用高温固相烧结法制备了 LiMgPO₄:Tb 光

致发光材料.由激发光谱和发射光谱可知,材料最佳激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 238 \text{ nm}$,最强发射波长 $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$.将材料粒径控制在 $50 \sim 150 \text{ }\mu\text{m}$,掺杂离子 Tb^{3+} 摩尔分数为 0.02% 时, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品的 OSL 灵敏度最高,且在 5 s 内衰减至初始强度的 2% 左右.在 $0.1 \text{ Gy} \sim 1\,000 \text{ Gy}$ 的剂量范围内,光致发光强度与辐射剂量呈线性关系,表明该材料在辐射剂量测定领域极具应用前景.

参考文献:

- [1] ALBRECHT H O, MANDEVILLE C E. Storage of energy in beryllium oxide[J]. PhysRev, 1956, 101(4): 1250–1252.
- [2] MCKEEVRE S W. Optically stimulated luminescence dosimetry [C]//Photonics East International International Society for Optics and Photonics. Boston, MA, United States: ISOP, 1999: 108–117.
- [3] AKSELROD M S, MCKEEVER S W S. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence[J]. Radiation protection dosimetry, 1999, 81(3): 167–176.
- [4] YUKIHARA E G, SAWAKUCHI G O, GUDURU S, et al. Application of the optically stimulated luminescence (OSL) technique in space dosimetry[J]. Radiation measurements, 2006, 41(9): 1126–1135.
- [5] PRADHAN A S, Lee J I, KIM J L. Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications[J]. Journal of medical physics, 2008, 33(3): 85.
- [6] LIU Q J, CHEN Z Y, FAN Y W, et al. Performance test of $\text{CaS}:\text{Ce}, \text{Sm}$ material related to optically stimulated luminescence dosimeter [J]. Atomic energy science & technology, 2007, 41(4): 390–393.
- [7] LIU Y P, CHEN Z Y, BA W A, et al. Optically stimulated luminescence dosimeter based on $\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Sm}$ [J]. Nuclear science and techniques, 2008, 19(2): 113–116.
- [8] DHABEKAR B, MENON S N, AIAGURAJA E, et al. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}, \text{B}$ -A new sensitive OSL phosphor for dosimetry[J]. Nuclear instruments & methods in physics research, 2011, 269(16): 1844–1848.
- [9] BAJAJ N S, PALAN C B, KOPARKAR K A, et al. Preliminary results on effect of boron co-doping on CW-OSL and TL properties of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}, \text{B}$ [J]. Journal of luminescence, 2016, 175(4): 9–15.
- [10] OLIVEIRAL C, YUKIHARA E G, BAFFA O. $\text{MgO}:\text{Li}, \text{Ce}, \text{Sm}$ as a high-sensitivity material for optically stimulated luminescence dosimetry [J]. Sci Rep, 2016, 6: 24348.
- [11] AGARWA L M, GARG S K, KANDASAMI A, et al. Facile synthesis of $\text{KCl}:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphor as a new OSL dosimetric material achieved through charge transfer between the defect states[J]. RSC advances, 2017, 7(23): 13836–13845.
- [12] SAHARE P D, SINGH M, KUMAR P. A new high sensitivity $\text{NaLi}_2\text{PO}_4:\text{Eu}$ OSL phosphor[J]. RSC advances, 2015(5): 3474–3481.

Synthesis and OSL Studies of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ Material for Radiation Dosimetry

QUE Huiying^{1,2}, CHEN Zhaoyang¹, KONG Xirui^{1,2}, HE Chengfa¹

(1.Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environments, XinJiang Technical Institute of Physics and Chemistry of CAS, Urumqi 830000, China; 2.School Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The goal of this work was to investigate the relevant dosimetric and luminescent properties of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ a high sensitivity optically stimulated luminescence (OSL) material, synthesized by a simple solid-state diffusion method. The dosimetric properties of the material using a continuous wave-optically stimulated luminescence (CW-OSL) technique were studied. The influencing factors affecting the sensitivity of the OSL material were also explored. The experimental results showed that the material exhibited high sensitivity when the dopant concentration was $0.2\% \text{ mol}$ and the particle size was $50 \sim 150 \text{ }\mu\text{m}$. In addition, The material was found to have all the good dosimetric characteristics, such as high sensitivity (3 times less than the commercially available $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, Landauer Inc., USA), tissue equivalence (low- Z , $Z_{\text{eff}} \approx 11.8$), wide range of dose response ($0.1 \text{ Gy} \sim 1.0 \text{ kGy}$), etc., which made the material potential for personal and medical dosimetry applications in radiation dosimetry.

Key words: LiMgPO_4 ; OSL; dosimetry; radiation dose