

# 磷光体 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu},\text{Ag},\text{P}$ 的热释光特性

熊正焯 张纯祥 唐强

( 广东海洋大学理学院, 湛江 524088; 中山大学理工学院, 广州 510275. \* E-mail: xiongzhenye@tom.com)

**摘要** 报道了以 Cu, Ag 和 P 激活的  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  磷光体的热释光特性. 测量了该磷光体的热释光曲线和热释光谱, 研究了热释光剂量响应函数和衰退特性, 结果显示该磷光体衰退低且具有较宽线性剂量响应范围( $10^{-4}\sim 10^3$  Gy).

**关键词** 热释光 硼酸锂 光谱 热释光响应

1967 年 Schulman 等人 [1] 开始对硼酸锂 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , LBO) 材料用作热释光剂量计的研究; 20 世纪 80 年代初, Takenaga 等人 [2] 利用陶瓷烧结法制得 LBO:Cu 磷光体; Wall 等人 [3] 也制得了这种磷光体并研究了它的热释光特性 [3], 这些研究表明 LBO:Cu 磷光体的剂量响应线性非常好, 没有任何超线性, 直到高于  $10^3$  Gy 才出现亚线性 [4]. 随后, LBO:Cu,In, LBO:Cu [5] 和 LBO:Cu,In,Ag [6] 等片状剂量计都被制备出来, 他们具有很宽的线性剂量响应范围, 而且热释光灵敏度也和常用的 LiF:Mg,Ti 接近. Can 等人 [7] 研究了 LBO:Cu,Ag,P 的热释光谱特性, 发现其热释光谱具有较宽的范围, 至少存在 3 个发光带 (300, 370 和 410 nm), 且热释光峰复杂.

我们研究过掺 Cu 和 In 的 LBO 磷光体 [8,9] 以及掺 Cu, Ag 和 Mg 的 LBO 磷光体 [10]. 本文中, 我们将工作扩展到掺 Cu, Ag 和 P 的磷光体, 由于材料制备方法与文献 [7] 存在较大的不同, 对应的热释光峰形和光谱也存在很大的不同. 本文报导这种材料的剂量学特性.

## 1 实验

以陶瓷烧结方法将激活杂质 Cu, Ag 和 P 掺入粉末状的硼酸锂中. 先向高纯  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (质量分数为 99.9%) 加入分析纯的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 并加入适量无水乙醇 (分析纯). Cu, Ag 和 P 的浓度都是 0.02% (质量分数). 再将混合物充分搅拌, 待乙醇基本挥发后, 置放在电炉内 100 保温 24 h 继续烘干. 最后将混合物压制成直径约 4 mm, 厚约 0.9 mm 的小圆片, 在空气氛围中以高于 800 的温度烧结制得磷光体小陶瓷片.

样品的小剂量 (0.1 mGy ~ 1 Gy) 辐照在北京核仪器厂生产的 FJ417 型辐照器 ( $^{137}\text{Cs}$  的  $\gamma$  射线) 上完成, 大剂量 (0.1 Gy ~ 2000 Gy) 辐照在 RISØ DA-15B/C 热释光/光释光一体化仪 ( $^{90}\text{Sr}$  的  $\beta$  射线) 上完成. 样品的热释光曲线和热释光剂量响应特性使用 Harshaw 2000 热释光剂量仪和 RISØ DA-15B/C 热释光/光释光自动测量仪上测量完成, 热释光谱使用中山大学辐射研究室研制的三维热释光谱仪测量完成. 在所有的热释光测量过程中, 升温速率都是 5 /s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 热释光曲线

为了精确测量材料的热释光峰温, 将烧结的片状磷光体压碎成小颗粒 (每颗质量都小于 0.2 mg), 450 退火后辐照 0.1 Gy, 取小颗粒 (总质量小于 0.5 mg) 用 RISØ DA-15B/C 测量热释光, 所得的结果如图 1, 可以看出, 热释光主峰在 205 左右, 在低于 140 也有热释光. 由于低温的热释光峰值约在 113, 并迅速衰退, 所以在实际应用中, 要经过预热处理或在辐照停止后 10~24 h 后再测量. 图 1 中也给出了衰退 10 h 后再测量的热释光曲线.

磷光体 LBO:Cu,Ag,P 的热释光曲线可用一般级动力学方程拟合确定热释光峰参数和陷阱参数 (图 2). 一般级动力学方程如下 [11]:

$$I(T) = n_0 s \exp(-E/kT) \times \left[ (b-1)(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' + 1 \right]^{-b/(b+1)}, \quad (1)$$

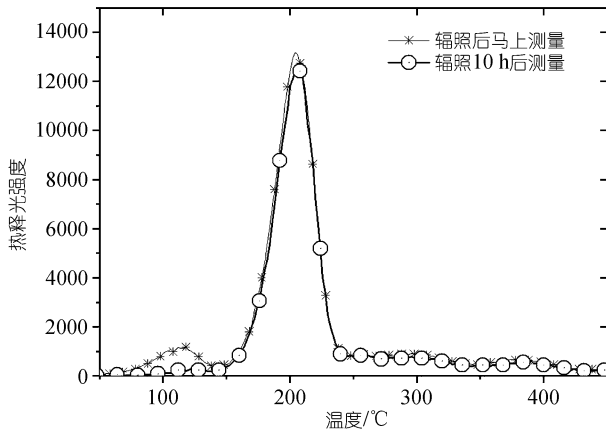


图 1 LBO:Cu,Ag,P 的热释光发光曲线

其中  $I(T)$  表示热释光强度;  $s$  为频率因子,  $s = s'n_0^{b-1}$ ,  $b$  为动力学级数, 通常为  $1 \leq b \leq 2$ ;  $n_0$  为热释光测量前被陷阱俘获的电子数;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T$  表示样品加热时的绝对温度;  $T_0$  是加热前的初始温度;  $\beta$  为加热速率, 本实验中为  $5 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ .

图 2 中也给出了曲线的各热释光拟合峰, 拟合所得各峰的动力学参数在表 1 中给出, 所得的结果与 Kitis 等人 [12] 报道的结果接近.

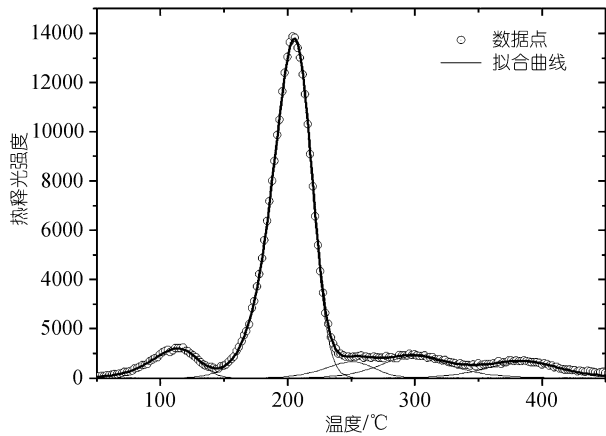


图 2 热释光曲线发光峰的拟合

表 1 各拟合峰的动力学参数

拟合峰	$E/\text{eV}$	$s/\text{s}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$n_0$	$b$
1	0.73	$1.09 \times 10^9$	113.1	$1.1 \times 10^4$	1.11
2	1.42	$3.54 \times 10^{14}$	205.2	$1.1 \times 10^5$	1.20
3	1.44	$2.18 \times 10^{13}$	250.3	$6.5 \times 10^3$	1.37
4	1.46	$1.74 \times 10^{12}$	299.3	$1.3 \times 10^4$	1.96
5	1.67	$1.29 \times 10^{12}$	385.2	$9.9 \times 10^3$	1.72

## 2.2 剂量响应

热释光响应是辐照剂量的函数. 测量了磷光体

的热释光响应, 辐照剂量范围为  $0.1 \text{ mGy} \sim 5 \text{ kGy}$ . 为了覆盖这么宽的剂量范围, 使用了两个放射源:  $^{137}\text{Cs-}\gamma$  源和  $^{90}\text{Sr-}\beta$  源. 把热释光的主剂量峰面积作为热释光的响应, 可得到相应的剂量响应数据点, 如图 3, 可以看出, 从  $10^{-3} \text{ Gy} \sim 10^3 \text{ Gy}$ , 剂量响应都具有较好的线性, 略有超线性. 超过  $10^3 \text{ Gy}$  后才是亚线性区域, 并逐渐达到饱和. 这些实验数据点可以用剂量响应函数 [13] 拟合得到相应的非线性参数, 拟合结果为  $D_0 = 601 \text{ Gy}$ ,  $R = 0.124$ , 表明该磷光体剂量响应特征为线性, 且具有一定的超线性.

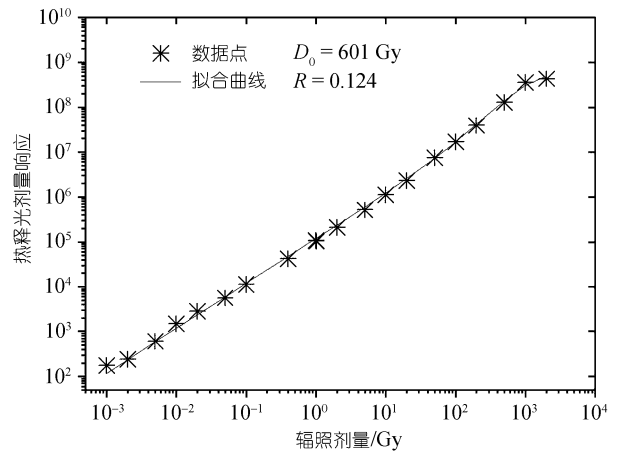


图 3 LBO:Cu,Ag,P 磷光体的剂量响应

## 2.3 重复性

为了评估这种热释光材料测量剂量的重复性, 进行了不同剂量下的多次测量. 使用  $^{137}\text{Cs-}\gamma$  源辐照, 辐照剂量为  $1 \text{ mGy} \sim 0.2 \text{ Gy}$ . 结果表明, 剂量片在这两个辐照剂量下, 对连续的 10 次测量, 结果的标准偏差小于 2%.

## 2.4 衰退

为了测定硼酸锂磷光体的热衰退特性, 将多片 TLD 样品退火后辐照  $0.2 \text{ Gy}$ . 样品在室温 ( $25 \sim 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) 条件下避光保存, 经过不同时间段后测量热释光. 结果显示随着时间的延长, 热释光响应有很小的减弱, 如图 4. 可以观察到 LBO:Cu,Ag,P 磷光体在避光条件下, 经过一个月时间, 其主剂量热释光峰的衰退小于 5%.

## 2.5 光晒退

一般认为, 以 Cu 激活的硼酸锂对光比较敏感 [14], 但对 LBO:Cu,Ag,P 磷光体材料, 直射的太阳光也不会导致很显著的光晒退 (小于 2%). 在照度大约  $1000 \text{ lx}$

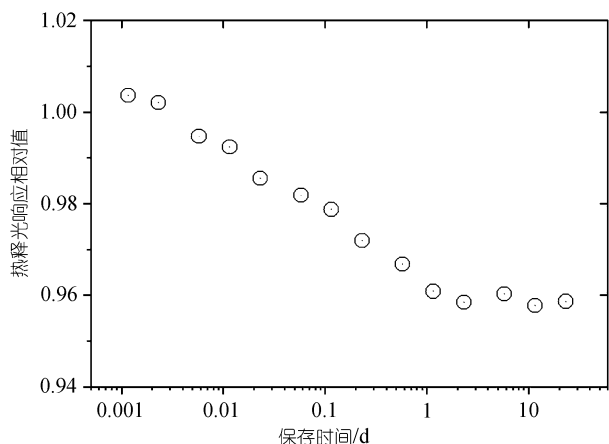


图4 LBO:Cu,Ag,P在常温下的热衰退特性

的日光下照射 2 h, 其热释光并没有明显的晒退, 如图 5.

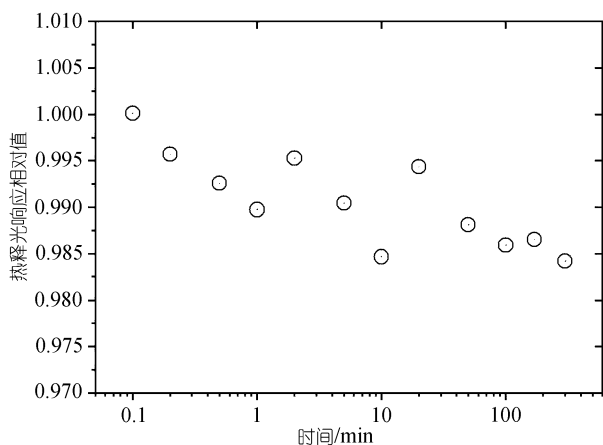
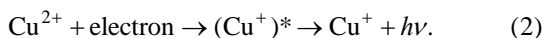


图5 LBO:Cu,Ag,P在日光下的晒退特性

### 2.6 热释光谱

用中山大学辐射研究室研制的三维热释光谱仪测量了LBO:Cu,Ag,P磷光体的热释光谱, 三维谱图如图 6(a). 从图中可以看出, 热释光最强的位置在波长约为 380 nm处, 与文献 [10]的结果相似, 其热释光谱也可以用 3 个高斯峰拟合( $\lambda_1 = 425$  nm,  $\lambda_2 = 381$  nm,  $\lambda_3 = 354$  nm), 拟合结果见图 6(b), 其中第二个峰( $\lambda_2 = 381$  nm)最高.

一般认为, 掺Cu的Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 磷光体的热释光发光峰与处于激发态的Cu<sup>+</sup>离子的弛豫有关 [15], 具体的发光机制可表示为



这种弛豫很可能是 Cu<sup>+</sup>离子的 3d<sup>9</sup>4s→3d<sup>10</sup> 电子跃

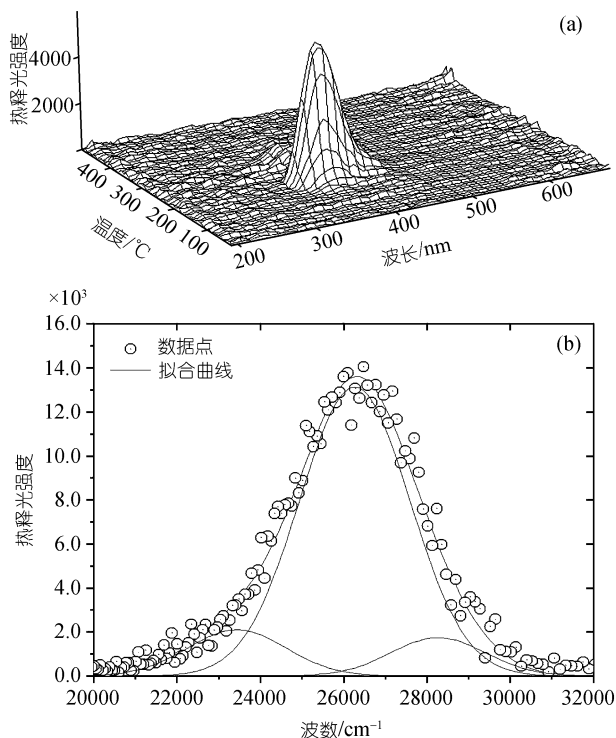


图6 LBO:Cu,Ag,P的二维热释光谱(a)和二维热释光谱的高斯峰拟合(b)

迁, 磷光体热释光谱的峰波长 381 nm正好与 3d<sup>9</sup>4s→3d<sup>10</sup> 跃迁的 4 种波长之一 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>S<sub>0</sub> 跃迁相对应. 我们在以前的工作中 [10], 将 360 [2]和 420 nm [8,9]的发光归因于样品制备过程或其他因素, 如金属杂质等, 这些因素会导致 3 种发光带的相对光强产生变化. 文献 [7]中的报道的LBO:Cu,Ag,P磷光体的发光也有这 3 种发光带的成分, 不过由于磷光体的制备方法不同, 导致光谱的具体形状不同.

### 3 结论

由于具有很好的组织等效性和很宽的剂量响应范围等热释光特性, LBO:Cu,Ag,P 磷光体可发展成为一种非常好的热释光剂量计材料. 使用热释光测量技术, 系统研究了这种磷光体的剂量特性. 这种较新的热释光剂量计材料具有热释光衰退较弱、重复性好、剂量响应线性范围宽及对光不太敏感的优点, 因此非常适合用于个人辐照剂量计.

致谢 非常感谢刘小伟和罗达玲教授对本工作的支持和指导.

### 参 考 文 献

- Schulman J H, Kirk R D, West E J. Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry. Proceedings of the International Con-

- ference on Luminescence Dosimetry. California: Stanford University, 1967. CONF-650637: 113—118
- 2 Takenaga M, Yamamoto O, Yamashita T. Preparation and characteristics of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  phosphor. Nucl Instrum Methods Phys Res Ser A, 1980, 175: 77—78[DOI]
  - 3 Wall B F, Driscoll C M, Strong J C, et al. The suitability of different preparations of thermoluminescent lithium borate for medical dosimetry. Phys Med Biol, 1982, 27: 1023—1034[DOI]
  - 4 Srivastava J K, Supe S J. The thermoluminescence characterization of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  doped with Cu. J Phys D Appl Phys, 1989, 22: 1537—1543[DOI]
  - 5 Furetta C, Prokic M, Salamon R, et al. Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate. Nucl Instrum Methods Phys Res Ser A, 2001, 456: 411—417[DOI]
  - 6 Prokic M. Lithium borate solid TL detectors. Radiat Meas, 2001, 33: 393—396[DOI]
  - 7 Can N, Karali T, Townsend P D, et al. TL and EPR studies of Cu, Ag and P doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  phosphor. J Phys D Appl Phys, 2006, 39: 2038—2043[DOI]
  - 8 熊正焯, 张纯祥, 唐强.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ , In 磷光体晒退特性研究. 核技术, 2005, 28: 804—808
  - 9 熊正焯, 唐强, 张纯祥.  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ , In 热释光和光释光的关系研究. 中山大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 33—36
  - 10 熊正焯, 唐强, 张纯祥. 掺 Cu, Ag, Mg 的  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  磷光体的热释光研究. 中国科学 G 辑: 物理学、力学、天文学, 2007, 37
  - 11 McKeever S W S, Moscovitch M, Townsend P D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Ashford: Nuclear Technology Press, 1995. 182—197
  - 12 Kitis G, Furetta C, Prokic M, et al. Kinetic parameters of some tissue equivalent thermo- luminescence materials. J Phys D Appl Phys, 2000, 33: 1252—1262
  - 13 Luo D L, Yu K N, Zhang C X, et al. Thermoluminescence characteristics and dose responses in  $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ , P and  $\text{MgSO}_4:\text{Dy}$ , P, Cu phosphors. J Phys D Appl Phys, 1999, 32: 3068—3074[DOI]
  - 14 Lakshmanan A R, Bhuwan C, Bhat R C. Further studies on the radiation dosimetry characteristics of thermoluminescent  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  phosphor. Radiat Prot Dosim, 1982, 2: 231—239
  - 15 Santiago M, Lester M, Caselli E. Thermoluminescence of sodium borate compounds contain copper. J Mater Sci Lett, 1998, 17: 1293—1296[DOI]