

УДК 546.273:535.3

СИНТЕЗ ТЕРМОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ $MgB_4O_7:DY$ **¹Субанаков А.К., ^{1,2}Базаров Б.Г., ³Перевалов А.В., ^{1,2}Базарова Ж.Г.**¹*ФГБУН «Байкальский институт природопользования» Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, e-mail: subanakov@mail.ru;*²*ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ;*³*ФГБУН «Геологический институт» Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ*

Использование ионизирующего излучения является неотъемлемой частью современной науки и техники. Для контроля дозы облучения используются датчики, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (ТЛ). Перспективными термоллюминофорами для этих целей являются бораты на основе щелочных и щелочноземельных элементов ($Li_2B_4O_7$, MgB_4O_7 , CaB_4O_7): из-за близости эффективных атомных номеров термоллюминофоров и мягкой биологической ткани они идентичны ей по пропусканию и поглощению ионизирующего излучения, что позволяет использовать их в индивидуальной, клинической и радиобиологической дозиметрии слабого ионизирующего излучения. Проведен синтез поликристаллических термоллюминофоров на основе бората магния методами осаждения, твердофазного синтеза и пиролизом полимерно-солевой композиции. Полученные образцы анализировались методами рентгенофазового анализа и термостимулированной люминесценции. С максимальной интенсивностью термоллюминесценции получены образцы пиролиза полимерно-солевой композиции и изовалентным замещением магния на кальций.

Ключевые слова: термоллюминофоры, бораты, синтез**THERMOLUMINESCENT PHOSPHOR SYNTHESIS ON THE BASIS OF $MgB_4O_7:DY$** **¹Subanakov A.K., ^{1,2}Bazarov B.G., ³Perevalov A.V., ^{1,2}Bazarova Zh.G.**¹*Baikal institute of Nature management Siberian branch of the Russian academy of sciences, Ulan-Ude, e-mail: subanakov@mail.ru;*²*Buryat State University, Ulan-Ude;*³*Geology institute Siberian branch of the Russian academy of sciences, Ulan-Ude*

Ionising radiation is an integral part of a modern science and technics. For the radiation dose control the gauges which action is based on thermoluminescence (TL) effect are used. Among set of thermoluminophores promising thermoluminescent materials for a weak ionising radiation are borates of alkali and alkaline earth elements ($Li_2B_4O_7$, MgB_4O_7 , CaB_4O_7). They possess the following features: 1) high thermoluminescent (TL) sensitivity, 2) tissue equivalent – effective atomic number close to a biological tissue, that allows to use them in individual, clinical and radio biological dosimetry. The synthesis of polycrystalline termoluminoforov magnesium borate based deposition techniques, solid-phase synthesis and pyrolysis of polymer-salt compositions. The resulting samples were analyzed by X-ray diffraction, and thermally stimulated luminescence. With maximum intensity the samples were obtained by pyrolysis thermoluminescence polymer-salt compositions and isovalent magnesium substitution for calcium.

Keywords: thermoluminescent phosphors, borates, the synthesis

Использование ионизирующего излучения является неотъемлемой частью современной науки и техники. Для контроля дозы облучения используются датчики, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (ТЛ). Метод термоллюминесценции используется во всем мире для персональной и медицинской дозиметрии. Несмотря на большое количество ТЛ систем, основанных на таких материалах, как LiF (производство Harshaw, США), LiF:Mg,Ti (TLD-100), его изотопные вариации с Li^6 и Li^7 (TLD-600 и TLD-700), $CaF_2:Mn,Dy$, $Al_2O_3:C$, до настоящего времени не решены проблемы измерения дозы облучения кожного покрова слабопроникающим излучением [4], а также дозиметрии смешанных полей излучения. Люминофоры на основе LiF:Mg,Cu,P [9], обладая высокой

чувствительностью, не обеспечивают необходимой стабильности измерений.

Перспективными термоллюминофорами для этих целей являются бораты на основе щелочных и щелочноземельных элементов ($Li_2B_4O_7$ [14], MgB_4O_7 [10], CaB_4O_7 [12]): 1) из-за близости эффективных атомных номеров термоллюминофоров (табл. 1) и мягкой биологической ткани ($Z_{эфф} = 7,4$) они идентичны ей по пропусканию и поглощению ионизирующего излучения, что позволяет использовать их в индивидуальной, клинической и радиобиологической дозиметрии слабого ионизирующего излучения. В статьях [1, 6, 7, 11, 15] отмечается важное значение методики приготовления термоллюминофоров, но детальной методики синтеза в вышеуказанных работах не рассмотрено и кро-

ме того в настоящее время термолюминесцентная чувствительность термолюминесцентных дозиметров, представленных в табл. 1, не в полной мере обеспечивает требования по нижнему пределу реги-

стрируемых доз. Поэтому целью данного исследования явился синтез высокочувствительного термолюминофора и поиск новых на основе боратов щелочных и щелочноземельных элементов.

Таблица 1

Общие характеристики некоторых термолюминесцентных дозиметров [7]

Тип ТЛД	Эффективный атомный номер $Z_{эфф}$	Основной пик (°C)	Максимум пробега излучения (нм)	Относительная чувствительность	Фединг (при 25 °C)
LiF:Ti,Mg	8,3	200	400	1	5%/года
LiF:Na,Mg	8,3	200	400	1	5%/года
LiF:Mg,Cu,P	8,3	210	400	25	5%/год
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	7,3	220	605	0,20b	4%/месяц
Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu	7,3	205	368	2b	10%/2 месяца
MgB ₄ O ₇ :Dy	8,4	190	490	10 b	4%/месяца
BeO	7,1	190	200-400	0,20 b	8%/2 месяца
CaSO ₄ :Dy	14,5	220	480-570	30 b	1%/2 месяца
CaSO ₄ :Tm	14,5	220	452	30 b	1-2%/2 месяца
CaF ₂ :Mn	16,3	260	500	5 b	16%/2 недели
CaF ₂ (природный)	16,3	260	380	23	очень слабое
CaF ₂ :Dy	16,3	215	480-570	15 b	8%/2 месяца
Al ₂ O ₃	10,2	360	699	4 b	5%/2 недели

Примечание. *a* – фединг в темноте (после применения постиррадиационного отжига в течение 15 минут при 100 °C) при выдержке 1 день, *b* – чувствительность к свету.

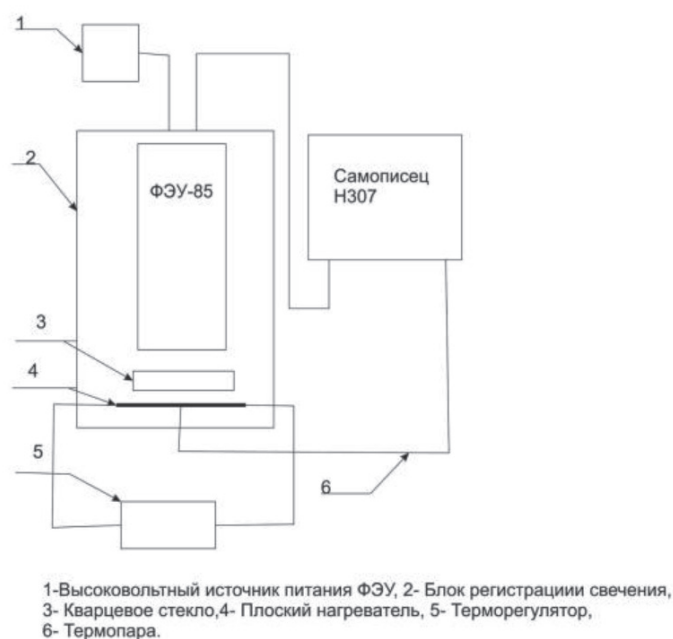


Рис. 1. Схема установки термолюминесцентного анализа

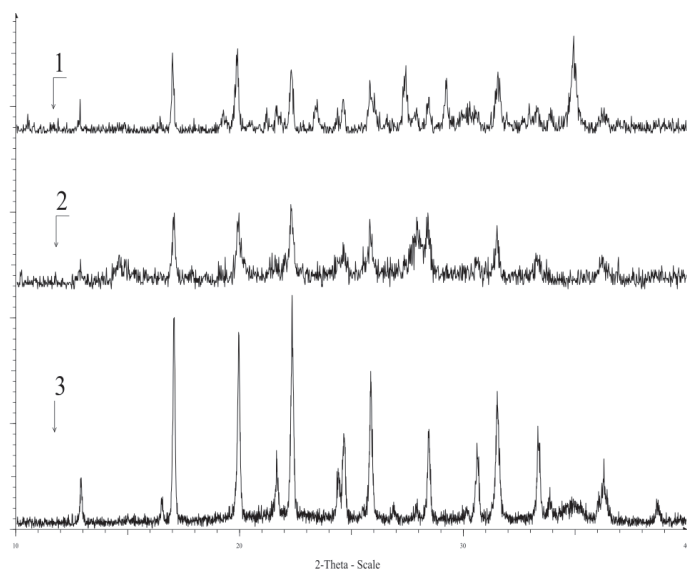


Рис. 2. Дифрактограммы $MgB_4O_7:Dy$:
1) после синтеза методом осаждения,
2) прокаливание при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 3) прокаливание при $850\text{ }^\circ\text{C}$

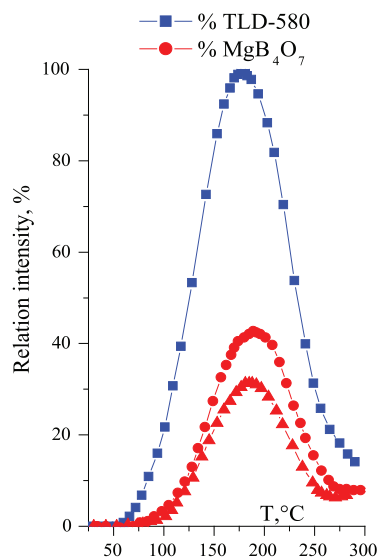


Рис. 3. Кривые термического
высвечивания эталонного образца
ТЛД-580 и бората магния
полученного методом осаждения

Синтез поликристаллических термолюминофоров проводили методами осаждения, твердофазного синтеза по методике, разработанной в [2], и пиролизом полимерно-солевой композиции. Исходными веществами служили H_3BO_3 (х.ч.), Li_2CO_3 (ос.ч.), Na_2CO_3 (ос.ч.) MgO (х.ч.), Dy_2O_3 (99,9% осн. в-ва), CaO (х.ч.), BaO (х.ч.), SrO (х.ч.), CdO (х.ч.), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9% осн. в-ва). В качестве полимерной составляющей был использован полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГГх), представляющий собой водорастворимый поликатионный электролит [5], полученный в результате поликонденсации в расплаве гексаметилендиамина и гуанидин гидрохлорида [8].

Контроль фазового состава осуществляли методом рентгеновского анализа, который проводили на порошковом автодифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (CuK α -излучение, детектор VANTEC) в интервале углов дифракции от 10 до 60 ° .

Термолюминесцентный анализ проводился на установке, состоящей из нагревателя, терморегулятора, самописца и фотоумножителя (рис. 1). Для облучения использовался контрольный стронций-иттриевый бета-источник. Доза облучения составила $7,5$ мГрэй. Результаты измерений термолюминесцентной чувствитель-

ности нормировались по сигналу от эталонного термолюминесцентного образца (ТЛД-580). По методике, описанной в [13] нами получен чистый борат магния. Для получения бората магния, допированного диспрозием, в исходный раствор буры добавлялось стехиометрическое количество нитрата диспрозия. Фазовый состав полученного и высушенного бората магния соответствует MgB_4O_7 (PDF № 01-076-0666).

Широкие низкой интенсивности рефлексы на дифрактограммах свидетельствуют о низкой степени упорядоченности структуры (рис. 2). Поэтому образцы далее подвергались высокотемпературному отжигу. Кривые термического высвечивания полученного вышеизложенным способом бората магния, допированного диспрозием, имеют низкую интенсивность (рис. 3).

Синтез методом пиролиза полимерно-солевой композиции. Смесь, содержащую стехиометрические количества $MgCl_2$, H_3BO_3 и $Dy(NO_3)_3$, перетирают в среде этилового спирта по следующей методике: тщательно растирают хлорид магния и борную кислоту в течение 15 мин, затем малыми порциями добавляют нитрат диспрозия. Приготовление раствора полимера: смешивали 15 мл дист. воды и 5 мл полигексаметиленгуанидин гидрохлорида со средневязкостной молекулярной мас-

сой 8,5 кДа, рассчитанной по известным параметрам уравнения Марка – Куна – Хауинка [3] и концентрацией 7,09 мас. %. Далее навеска из неорганического композита помещается в раствор полимера и растворяется при нагревании (90 °С). Полученная полимерно-солевая композиция сушится на воздухе в сушильном шкафу при температуре 95 °С. Полученный композит отжигают при температурах 750–800 °С в течение 10–15 часов, затем перетирают в ступке и проводят измере-

ние интенсивности ТЛ (рис. 4). Предлагаемый способ получения термолюминесцентного материала отличается тем, что получают термолуминофоры с высокой интенсивностью термолюминесценции, поэтому данный материал может использоваться в дозиметрической пленке. Получение бората магния таким способом обеспечивает лучшую гомогенизацию компонентов композиций, снижение температуры синтеза и устойчивой интенсивности термолюминесценции.

Таблица 2

Относительная интенсивность термолюминесценции образцов $Mg_{1-x}A_xB_4O_7:Dy$ (A = Ca, Cd, Sr, Ba; x = 0,1, 0,5, 1)

	x = 0,1	x = 0,5	x = 1
Ca $I_{отн}, \%$	$Mg_{0,9}Ca_{0,1}B_4O_7:Dy$ 132,3 ^а	$Mg_{0,5}Ca_{0,5}B_4O_7:Dy$ 148,7	$CaB_4O_7:Dy$ 166,3
Cd $I_{отн}, \%$	$Mg_{0,9}Cd_{0,1}B_4O_7:Dy$ 113	$Mg_{0,5}Cd_{0,5}B_4O_7:Dy$ 111,6	$CdB_4O_7:Dy$ 49,6
Sr $I_{отн}, \%$	$Mg_{0,9}Sr_{0,1}B_4O_7:Dy$ 37	$Mg_{0,5}Sr_{0,5}B_4O_7:Dy$ 10,8	$SrB_4O_7:Dy$ 0
Ba $I_{отн}, \%$	$Mg_{0,9}Ba_{0,1}B_4O_7:Dy$ 78	$Mg_{0,5}Ba_{0,5}B_4O_7:Dy$ 31,2	$BaB_4O_7:Dy$ 0

Примечание. а – интенсивность термолюминесценции выражена в процентном соотношении к эталонному термолуминофору ТЛД-580 (100 %).

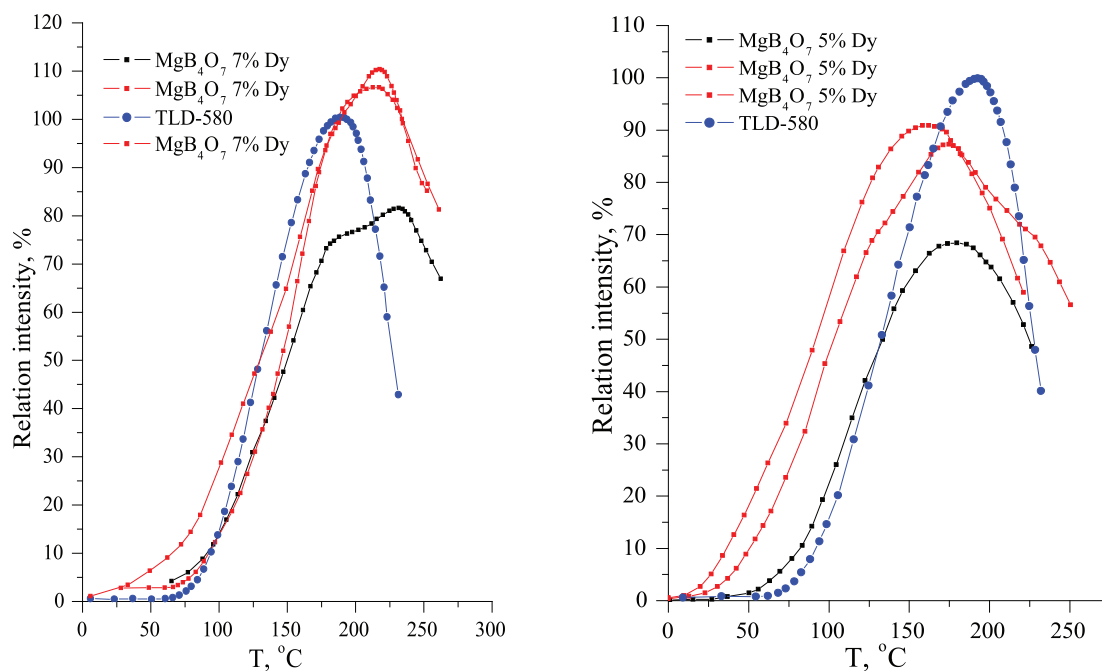


Рис. 4. Кривые термического высвечивания эталонного образца ТЛД-580 и бората магния, полученного пиролизом полимерно-солевой композиции с концентрацией диспрозия 7% и 5%

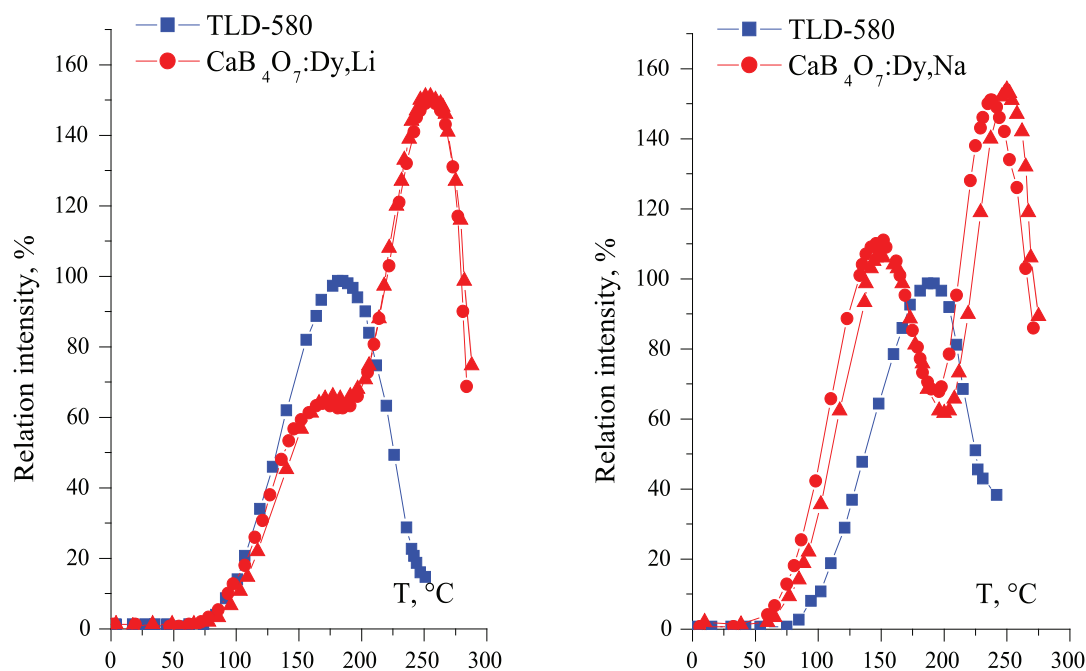


Рис. 5. Кривые термического высвечивания эталонного образца ТЛД-580 и бората кальция, допированного диспрозием и щелочным элементом

Синтез и термолюминесцентные свойства $Mg_{1-x}A_xB_4O_7:Dy$ ($A = Ca, Cd, Sr, Ba$; $x = 0, 1, 0, 5, 1$). Следующий этап увеличения интенсивности термолюминесценции продолжен изовалентным замещением магния на двухвалентные металлы Ca, Cd, Sr, Ba. Образцы получены методом твердофазного синтеза и изучены методом термолюминесцентного анализа. При увеличении содержания двухвалентного металла A для $Mg_{1-x}A_xB_4O_7:Dy$ ($A = Ca, Sr, Ba$) интенсивность термолюминесценции падает, а в случае Ca увеличивается (табл. 2).

Интенсивность образцов $Mg_{0,9}Ca_{0,1}B_4O_7:Dy$, $Mg_{0,5}Ca_{0,5}B_4O_7:Dy$, $CaB_4O_7:Dy$, $Mg_{0,9}Cd_{0,1}B_4O_7:Dy$, $Mg_{0,5}Cd_{0,5}B_4O_7:Dy$ выше уровня интенсивности эталонного образца термолюминесцентного материала ТЛД-580. Проведено вторичное допирование $CaB_4O_7:Dy$ щелочными металлами литием и натрием, при этом образуется второй низкотемпературный термолюминесцентный пик (рис. 5). Максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается при допировании натрием.

Таким образом, получены термолюминесцентные бораты методами осаждения, твердофазной реакцией и пиролизом полимерно-солевой композиции. Проведен тест на интенсивность термолюминесценции.

С максимальной интенсивностью термолюминесценции получены образцы методами пиролиза полимерно-солевой композиции и изовалентным замещением магния на кальций. При вторичном допировании $CaB_4O_7:Dy$ натрием с увеличением интенсивности термолюминесценции наблюдался второй низкотемпературный термолюминесцентный пик.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 16-43-030861.

Список литературы

1. Алукер Н.Л., Алукер Э.Д. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра ионизирующих излучений // Патент России № 2108598.1998. Бюл. № 53.
2. Базарова Ж.Г., Непомнящих А.И., Козлов А.А., Богдан-Курило В.Д., Рогалев Б.И., Базаров Б.Г., Субанакон А.К. Термолюминесцентные свойства бората магния активированного диспрозием ($MgB_4O_7:Dy$) // Вестник БГУ. – 2007. – Вып. 3. – С. 6–9.
3. Базарон Л.У., Стельмах С.А. Молекулярно-массовые характеристики полигексаметиленгуанидин гидрохлорида // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – С. 1906–1910.
4. Гимадова Т.И., Шахс А.И. Индивидуальные дозиметры для измерения эквивалентных доз в коже пальцев рук, лица и хрусталике глаза при хроническом и аварийном облучении // АНРИ. – 2001. – № 3. – Р. 21–27.
5. Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М. Зависимость вязкостных характеристик полигексаметиленгуанидин гидрохлорида от условий синтеза // ВМС Серия Б. – 2014. – № 3. – С. 245–249.
6. Гунда Б.М., Головей В.М., Турок И.И., Соломон А.М., Пуга П.П., Пуга Г.Д. // Неорган. Материалы. – 2005. – № 9. – С. 1125–1129.

7. Серия норм МАГАТЭ по безопасности. Оценка профессионального облучения от внешних источников ионизирующего излучения № RS-G-1.3; http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1076r_web.pdf.
8. Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М. О механизме поликонденсации гексаметилендиамина и гуанидин гидрохлорида // ЖПХ. – 2010. – Т. 83. – С. 244–246.
9. A.J.J. Bos. High sensitivity thermoluminescence dosimetry // N. Inst Meth. Phys. Res. B. – 2001. – V. 184. – P. 3–28.
10. C. Furetta, G. Kitis, P.S. Weng, T.C. Chu. Thermoluminescence characteristics of MgB4O7:Dy,Na // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999. – V. 420. – P. 441–445.
11. Furetta C., Prokic M., Salamon R., Kitis G. Dosimetric characterisation of a new production of MgB4O7: Dy,Na thermoluminescent material // Appl. Radiat. Isotop. – 2000. – V. 56. – P. 243–250.
12. Haghiri M.E., Saion E., Soltani N., Abdullah W.S.W., Navasery M., Saraei K.R.E., Deyhimi N. Thermoluminescent dosimetry properties of double doped calcium tetraborate (CaB4O7:Cu-Mn) nanophosphor exposed to gamma radiation // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 582. – P. 392–397.
13. Hu Z.S., Lai R., Lou F., Wang L.G., Chen Z.L., Chen G.X., Dong J.X. Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive // Wear. – 2002. – V. 252. – P. 370–374.
14. M. Prokic. Lithium borate solid TL detectors // Radiat. Measurements. – 2001. – V. 33. – P. 393–396.
15. Prokic M. Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors // Appl. Radiat. Isotop. – 2000. – V. 56. – P. 97–103.