



## پلی ونیل استات بارگذاری شده با فیلر مختلط: یک نانو کامپوزیت هیبرید آلی / معدنی جدید به عنوان حسگر تابش گاما

محرابیان، محمد حسین (۱) و (۲) - فیضی، شهبزاد (۱) \* - مرادی دهقی، شهرام (۲)

۱- سازمان انرژی هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشگاه کاربردی پرتوها

۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

### چکیده:

طراحی هیبرید های نانو ذرات آلی / معدنی پتانسیل زیادی برای ساخت سیستم های سنسور تابش گاما فراهم می کند. در این پژوهش خواص ساختاری و دزیمتری پلی ونیل استات دوپ شده با نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید ( $CdTe QDs$ ) (ونانو صفحات اکسید گرافن ( $GO$ ) تحت تابش گاما مورد بررسی قرار گرفته است. نقاط کوانتومی محلول در آب کپ شده با تیوگلیکولیک اسید، سنتز و مشخصه یابی شدند سپس سنسورهای نانو کامپوزیتی  $CdTe QDs/GO/PVAc$  با پست دپوزیشن نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید و نانو ذرات اکسید گرافن در ماتریس پلیمری ساخته شد. سنسور در داخل یک سل به صورت مقاومت اهمیک بین دو الکترود لایه نشانی شده با طلا قرار داده شد. برهمکنش های فوتوفیزیکی بین ذرات و پلیمر آلی بررسی شد. پاسخ به آهنگ دز به صورت آن لاین بررسی شد. ویژگی های حساسیت، تکرارپذیری، خطی بودن پاسخ دز بررسی شد. گستره پاسخ فوتوالکتریک وسیع تری نسبت به نمونه های غیر هیبریدی  $CdTeQDs/ PVAc$  مشاهده شد.

**کلمات کلیدی:** نانو کامپوزیت، کوانتم دات، اکسید گرافن، کادمیوم تلورید، دزیمتری، نقاط کوانتومی

### مقدمه:

در سال های اخیر نانو صفحات اکسید گرافن عامل دار شده و نانوکامپوزیت های آنها به علت خواص الکتریکی، حرارتی، نوری و مکانیکی منحصر به فرد، قیمت پایین و سهولت سنتز شان، در کاربردهای دزیمتری و آشکار سازی تابش گاما توجهات شگرفی را به سوی خود معطوف داشته اند. نانوکامپوزیت های مبتنی بر اکسید گرافن پلتفرم های حساسی برای تولید فوتوالکترود ها در مواجهه با پرتوهای گاما هستند که می توان برای سنجش و آشکار سازی این پرتوهای پرنانرژی استفاده کرد [۱، ۲]. در دهه های اخیر سیستم های نیمه هادی نقاط کوانتومی بسیار مورد توجه و آزمایش قرار گرفته اند و نتایج نشان می دهد که قدرت تفکیک این سیستم ها حداقل دو برابر بزرگتر از سنتیلاتورهای بر پایه سدیم یدید است [۳]. در این مطالعه، اثر متقابل فوتوفیزیکی بین نانوذرات و میزبان در هیبرید آلی / معدنی در



سنسوری مقاومتی قرار گرفته بین دو الکتروود پوشش داده شده با طلا بررسی شده است. اطلاعات زمان واقعی دوز در سنسورهای آماده شده، مانند پاسخ خطی به آهنگ دوز و حساسیت بررسی شده است. عملکرد سنسور CdTe QDs/GO/PVAc در یک ولتاژ استاندارد با سنسورهای GO/PVAc و QDs/PVAc مقایسه شده است.

#### روش کار:

تمام مواد شیمیایی و حلال‌ها از کمپانی مرک خریداری شدند. پلی‌وینیل استات با میانگین جرم مولکولی ۵۰۰۰۰ از آلفا-ایسر خریداری شد. کلرید طلا (III) هیدراته از سیگما آلد ریچ، پودر گرافیت و پودر تلوریوم از کمپانی اکسیر تهیه شدند. نانومواد با تکنیک‌های SEM، XPS، FTIR TEM مشخصه‌یابی شدند.

#### سنتر و مشخصه‌یابی نانو صفحات اکسید گرافن (GO)

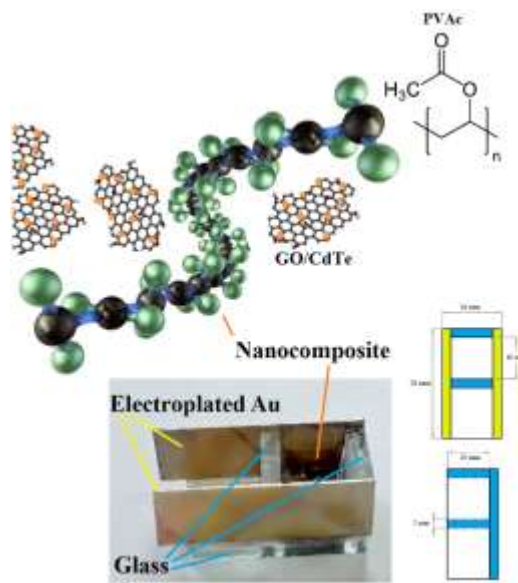
نانو صفحات اکسید گرافن (GO) طبق روش هامرز با اندکی تغییرات سنتز شدند<sup>[۱]</sup>. به طور خلاصه دستورالعمل سنتز به شرح زیر است: ۱ g گرافیت و ۱ g نیترات سدیم در یک فلاسک ته‌گرد حاوی ۵۰ ml اسید سولفوریک، ریخته شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۰ °C بهم زده شد. سپس، ۶ g پرمنگنات پتاسیم اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵ °C بهم خورد. ۱۰۰ ml آب فوق خالص به مخلوط اضافه شد و دما روی ۶۵ °C تنظیم شد. سپس ۶ ml آب اکسیژنه ۳۰٪ و ۲۰۰ ml آب فوق خالص اضافه شد. سپس محلول سانتریفیوژ شد (در ۱۴۰۰۰ rpm، ۳۰ دقیقه) و pH=۵ تنظیم شد. مخلوط آبی با رنگ زرد قهوه‌ای ۳۰ دقیقه تحت فرآیند التراسونیک قرار گرفت و سپس برای تغلیظ گرم شد. فرآیند التراسونیک این بار در محلول تتراهیدروفوران (۱۰ ml) به مدت ۱ ساعت جهت جداسازی مجدد صفحات در هم تنیده GO انجام شد.

#### سنتر و مشخصه‌یابی نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید (CdTe QDs)

در این مطالعه سنتر CdTe QDs با افزودن محلول تیوگلیکولیک اسید به عنوان عامل کپینگ، به محلول حاوی NaHTe و CdSO<sub>4</sub> انجام شد. این عملیات در فعالیتهای پیشین گروه حاضر گزارش شده است<sup>[۲]</sup>. به طور خلاصه دستورالعمل سنتز به شرح زیر است. ۷/۳ mmol سدیم بوروهیدرید به ۷ میلی لیتر آب دیونیزه تحت اتمسفر آرگون اضافه شد. سپس ۰/۸۷ mmol پودر تلوریوم به محلول اضافه شد. محلول به مدت سه ساعت بهم زده شد. سپس محلول شفاف صاف شد و NaHTe حاصل شد. ۵۰ ml آب دیونیزه به این محلول اضافه شد. ۳/۹۲ mmol تیوگلیکولیک اسید در یک فلاسک حاوی ۱۶ میلی مولار محلول آبی CdSO<sub>4</sub> اضافه شد. سپس pH با استفاده از محلول ۴ میلی مولار سود در حدود ۹/۵ تنظیم شد. سپس محلول NaHTe به فلاسک حاوی محلول Cd-TGA منتقل شد. محلول در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۶۰۰ دقیقه حرارت دید. محصول حاصل با استفاده از استون رسوب داده و سپس سانتریفیوژ و مجدداً در آب دیونیزه توزیع شد.

### ساخت نانوکامپوزیت های CdTe QDs/ PVAc و CdTe QDs/GO/PVAc

در ۲ ml مخلوط دو حلالی استون: آب (۱: ۱۰) و ۰/۴ g پلی وینیل استات، مقادیر کافی از CdTe QDs و GO (برای نانوکامپوزیت ۱٪ w/w مقدار ۰/۴ گرم از هر یک از فیلرها) اضافه شد. محلول شفاف حاصل تا کمترین حجم ممکن تغلیظ و سپس به سلول دارای دو وجه هادی منتقل شد. سل به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق قرار گرفت تا کاملاً خشک شود (شکل ۱).



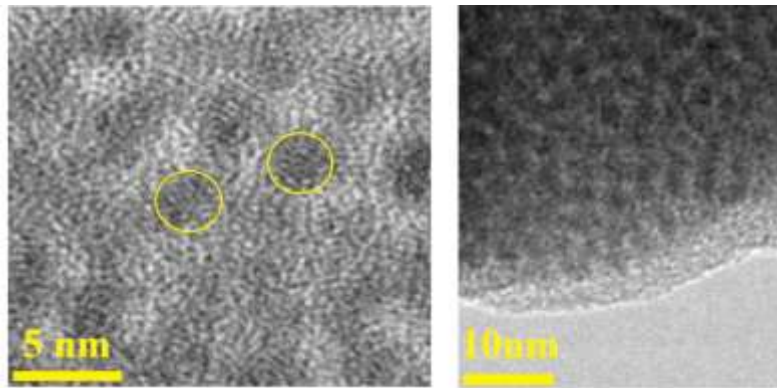
شکل ۱- شمای سنسور طراحی شده

### پرتودهی و اندازه گیری های جریان الکتریکی

نانوکامپوزیت های ساخته شده تحت پرتودهی با پرتوهای گامای ۱/۲۵ MeV یک چشمه کبالت-۶۰ با ماشین Picker 60Co ۷9 تحت آهنگ های دز در گستره ۱۹۷ - ۴۹ mGy/min قرار گرفتند. اندازه آهنگ دز با تغییر فاصله چشمه تا نمونه از ۵۵ تا ۱۰۰ سانتی متر و در یک میدان استاندارد  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  تنظیم شد. برای اندازه گیری ها بایاس ولتاژ ۱۰۰ ولت با الکترومتر SuperMAX, STANDARD IMAGING بر نمونه ها اعمال و جریان الکتریکی اندازه گیری شد .

### نتایج :

با استفاده از تکنیک های AFM, TEM, SEM خصوصیات و ضخامت صفحات اکسید گرافن بررسی و اندازه گیری شد . در طیف XPS این ترکیب ناخالصی ای قابل شناسایی نیست که این نکته در کاربرد آن به عنوان سنسور بسیار مهم است. شکل ۲ تصویر HRTEM نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید است که نشان می دهد این ترکیب از نقاط یونیفورمی با اندازه متوسط ۳ نانومتر تشکیل شده است.

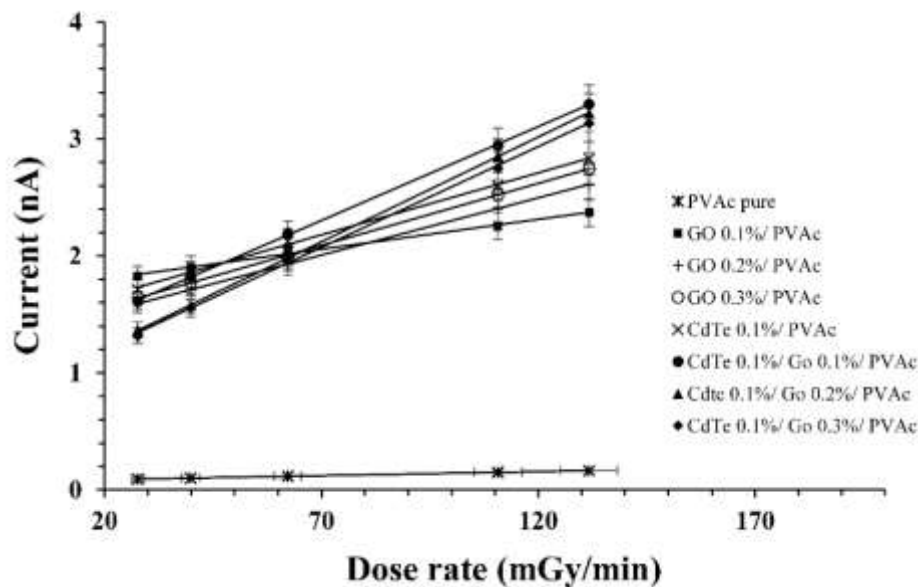


شکل ۲. تصویر HRTEM نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید سنتز شده.

#### مشخصه یابی دزیمتری CdTe QDs/PVAc و CdTe QDs/GO/PVAc

شکل ۳ منحنی جریان-آهنگ دز پلیمر خالص و نانوکامپوزیت ها، تحت پرتوهای گامای کبالت-۶۰ و بایاس ولتاژ ۱۰۰ ولت را نشان می دهد. قابل مشاهده است که تمامی پاسخ ها در گستره دز ۳۰-۱۳۰ mGy/min خطی هستند. پاسخ نانوکامپوزیت های حاوی GO در PVAc، PVC و PMMA در جدول ۱ ارائه شده اند. حساسیت PVAc (۰/۰۰۷) (شیب منحنی) بالاتر از PMMA (۰/۰۰۵) و PVC (۰/۰۰۱) است که بر این واقعیت اذعان دارد که ماهیت قطبی عاملی برای سرکوب و کاهش مدولاسیون خازنی (ظرفیت الکتریکی خازنی) است [۳۲]. PMMA و PVAc دارای گروه عاملی کربونیلی (C=O) قطبی هستند که فرض می شود باعث ایجاد تجمع بار می شوند. در PMMA، گروه های C=O به طور مستقیم به زنجیره اصلی پلیمر متصل شده و دارای اثرات گیراندازی بار بیشتری هستند، اما در PVAc گروه های کربونیل با واسطه یک اتم اکسیژن به زنجیره اصلی متصل می شوند. در PVC، اتم های کلرید بر روی مراکز کربنی زنجیره اصلی وجود دارد که به طور چشمگیری باعث گیراندازی بار می شوند. این مساله ثابت شده است که انرژی لازم برای پرش بین لایه ای الکترون، با فاصله بین لایه ها نسبت مستقیمی دارد و کنترل می شود. فاصله بین لایه ای بین نانوصفحات کربنی در محیط مرطوب منبسط می شود که منجر به افزایش مقاومت الکتریکی و در واقع عدم کنترلی بر اندازه مقاومت الکتریکی می شود. بهترین راه برای جلوگیری از انبساط فاصله بین لایه ای استفاده از یک کراس لینک کننده کووالانسی آلی بین لایه ای است تا صفحات نسبت به هم مستقر و محکم شوند. PVAc می تواند نقش این کراس لینکر ارگانیک را ایفا کند و بنابراین در این پژوهش از آن استفاده شده است. اکسید گرافن احیا شده یک کاندیدای عالی برای ساخت سنسورهای گاما است اما متاسفانه به علت هدایت الکتریکی بالا جریان تاریک بالایی ایجاد می کند و نسبت سیگنال به نویز را کاهش می دهد. این نکته با مقایسه مقادیر عرض از مبدا خط در جدول ۱ مشخص است. در اکسید

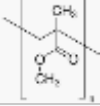
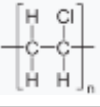
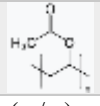
گرافن گروه های اکسیژن دار فاصله بین لایه ها را تنظیم و کنترل می کنند. نتایج در جدول ۱ نشان می دهند که خواص فوتوهیادیت سنسور با افزایش GO افزایش یافته است و همچنین مقدار  $\% 0.2$  بهترین مقدار می باشد زیرا هم دارای حساسیت قابل توجه تری نسبت به مقادیر دیگر فیلر می باشد و هم مقدار جریان تاریک کوچکتری نشان داده است. در این غلظت از فیلر یک شرایط بهینه چند جانبه شامل فوتوهیادیت، میزان تجمع نانوصفحات، جریان تاریک و پدیده خودخاموشی در سنسور رخ داده است. نتایج مطالعات قبلی ما نشان داده است که مقادیر بالای GO در  $GO 1\%/PVC$  و  $GO 1\%/PMMA$  جریان تاریک بالا نشان می دهند (مقادیر عرض از مبدا  $5/327$  و  $1/9674$ ). بنابراین برای داشتن حساسیت بالا و جریان تاریک اندک نقاط کوانتومی CdTe اضافه شد [۱]. مطالعه لی و همکاران نشان داده است که CdTe در سلول های خورشیدی جمع آوری بار را افزایش می دهد [۲]. این پدیده در تحقیق حاضر نیز رخ داد. در بهترین غلظت از GO که برابر با  $\% 0.2$  می باشد مقدار  $\% 0.2$  از CdTe QDs به سنسور های پلی وینیل استاتی اضافه شد و حساسیتی مشابه با سنسور حاوی اکسید گرافن احیا شده ( $0.17$ ) با جریان تاریک کاهش یافته ( $317\%$ ) بدست آمد. برای این نمونه تکرارپذیری قابل قبولی در ولتاژ  $100$  ولت با واریاسیون  $0.28\%$  مشاهده شد (شکل ۳).

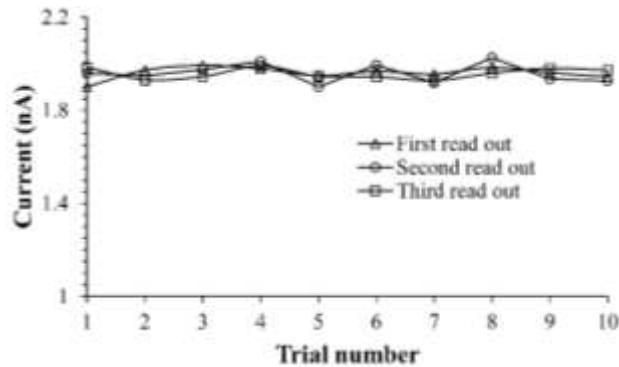


شکل ۳. نمودار جریان-آهنگ دز نمونه های  $GO/PVAc$   $0.1\%$ ،  $0.2\%$ ،  $0.3\%$  و  $CdTe/PVAc$   $0.1\%$  و  $GO/PVAc$   $0.1\%/CdTe$   $0.1\%$ ،  $GO/PVAc$   $0.1\%/CdTe$   $0.2\%$ ،  $GO/PVAc$   $0.1\%/CdTe$   $0.3\%$  و  $PVAc$  خالص.



جدول ۱. اطلاعات منحنی جریان- آهنگ دز نمونه های نانوکامپوزیت.

Entry	Sample	Trendline	Slope	R <sup>2</sup>
1	PMMA pure 	$y=0.0005x+0.0802$	0.0005	0.9978
2	PVC Pure 	$y = 0.00013x + 0.0603$	0.00013	0.9962
3	PVAc pure 	$y = 0.0007x + 0.0738$	0.0007	1
4	rGO 0.1% / PMMA (w/w)	$y = 0.017x + 2.7539$	0.017	0.9865
5	GO 1% / PVC (w/w)	$y = 0.0063x + 1.9674$	0.0063	0.9916
6	GO 1% / PMMA (w/w)	$y = 0.0202x + 5.327$	0.0233	0.9978
7	GO 0.1% / PVAc (w/w)	$y = 0.0051x + 1.6995$	0.0051	0.9933
8	GO 0.2% / PVAc (w/w)	$y = 0.0098x + 1.3204$	0.0098	1
9	GO 0.3% / PVAc (w/w)	$y = 0.0106x + 1.3475$	0.0106	0.9996
10	CdTe 0.1% / PVAc (w/w)	$y = 0.0106x + 1.4368$	0.0106	0.9987
11	CdTe 0.1% / GO 0.1% / PVAc (w/w)	$y = 0.016x + 1.1799$	0.016	0.9998
12	CdTe 0.1% / GO 0.2% / PVAc (w/w)	$y = 0.0179x + 0.8666$	0.0179	0.9999
13	CdTe 0.1% / GO 0.3% / PVAc (w/w)	$y = 0.0172x + 0.8687$	0.0172	0.9987



شکل ۴. نمودار تکرار پذیری نمونه ۰/۰/۱ CdTe/۰/۰/۲ GO/PVAc.

استفاده از اکسید گرافن اکسید شده با مقدار بالای کربن های دارای هیبریداسیون  $sp^3$  و گروههای عاملی حاوی اکسیژن موجب کاهش برهمکنش استاکی و برهم انباشتگی نانوصفحات می شود (از نتایج XPS حاصل شده است). افزایش تعداد گروه های فعال اکسیژن و کاهش مولکول های آب بین صفحات GO موجب افزایش فاصله بین لایه های گرافنی می شود. این نکته می تواند یک دلیل برای جریان تاریک بالا در پایین ترین درصد GO یعنی ۰/۱٪ باشد. با افزایش مقدار نانوصفحات کربنی، انباشت نانوذرات و برهمکنش های  $\pi-\pi$  استاکی افزایش می یابد و جریان تاریک تقریباً کاهش می یابد. مطالعه لی و همکاران نشان داد که دستگاه های الکتریکی حاوی QDs CdTe با الکترودهای دارای پوشش طلا از نظر گرمائی پایدار تر است. این الکترودها باعث افزایش بهره وری دستگاه ها از طریق جلوگیری از نفوذ فلز (مس) به قسمتهایی از ماده که در تماس با الکترودها هستند می شود. بنابراین، برای جلوگیری از نفوذ مس، که موجب تضعیف جریان و خطای عملکردی می شود، تمام الکترودها با استفاده از  $HAuCl_4$  فوق العاده خالص به عنوان پیش ماده طلا، پوشش داده شد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش به ساخت نانوکامپوزیت سه بعدی نوین بر پایه اکسید گرافن، نقاط کوانتومی و پلیمر آلی به عنوان یک گاما سنسور دست یافتیم که میزان حساسیت آن معادل با نمونه های پیشین بر پایه اکسید گرافن کاهش یافته بود. در عین حال کاهش جریان تاریک به عنوان برتری نمونه جدید مشاهده شد. مشخصه یابی ساختاری هر جز نانوکامپوزیت انجام شد. پاسخ آنالین نانوکامپوزیت ها به آهنگ دوز، پایدار و تکرار پذیر است. نتایج نشان می دهد که PVAc یک ماتریس و  $CdTe / GO$  هیبرید نوید بخشی برای ساخت سنسورهای گاما با کارایی هدفمند و قابلیت اطمینان بالا به عملکرد بین مولکولی آن، است. با توجه به نتایج نانوکامپوزیت  $CdTe / GO / PVAc$  برای شمارش پرتوهای گاما (زمان واقعی) در دستگاه های حسگر مدرن معرفی می شود.



## مراجع

[<sup>۱</sup>] Feizi S, Malekie S, Rahighi R, Tayyebi A, Ziaie F. Evaluation of dosimetric characteristics of graphene oxide/PVC nanocomposite for gamma radiation applications. *Radiochimica Acta* 2017. p. 161.

[<sup>۱</sup>] Feizi S, Mehdizadeh A, Hosseini MA, Jafari SA, Ashtari P. Reduced graphene oxide/polymethyl methacrylate (rGO/PMMA) nanocomposite for real time gamma radiation detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2019 2019/10/01/;940:72-7.

[<sup>۱</sup>] Létant SE, Wang TF. Semiconductor Quantum Dot Scintillation under  $\gamma$ -Ray Irradiation. *Nano Letters*. 2006 2006/12/01/;6(12):2877-80.

[<sup>۱</sup>] Letant SE, Wang TF. Semiconductor quantum dot scintillation under gamma-ray irradiation. *Nano Lett*. 2006 Dec;6(12):2877-80. PubMed PMID: 17163723. Epub 2006/12/14. eng.

[<sup>۱</sup>] Park S, An J, Potts JR, Velamakanni A, Murali S, Ruoff RS. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*. 2011 2011/08/01/;49(9):3019-23.

[<sup>۱</sup>] Sh Feizi, H Zare, M Hoseinpour, Investigation of dosimetric characteristics of a core-shell quantum dots nano composite (CdTe/CdS/PMMA): fabrication of a new gamma sensor, *Applied Physics A*, 124, 420.

[<sup>۱</sup>] Li J, Zhang Y, Gao T, Hu C, Yao T, Yuan Q, et al. Quantum dot-induced improved performance of cadmium telluride (CdTe) solar cells without a Cu buffer layer. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(10):4904-11.