سنتز نانو ذرات $Li_2B_4O_7$: Mg و بررسی ویژگی های دزیمتری آن

رحیمی بالکانلو ، منیجه[۱] زاهدی فر، مصطفی[۲,۱*] ؛ ؛صادقی، احسان[۱,۲] ؛طالبی، مطهره[۱]

[۱] گروه فیزیک هسته ای،دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

[۲] پژوهشکده علوم وفناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

چکیده:

نانوذرات لیتیوم تترابورات(Li_2B_4O7) آلاییده شده با Mg به روش پخت حالت جامد (solid state sintering) ساخته شد. شناسایی ساختار نانوذرات بوسیله الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) صورت گرفت. شکل و اندازه نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. تعداد قله ها در منحنی درخشش ترمولومینسانس (TL) و پارامترهای سینتیک مربوط به هر قله به وسیله برنامه کامپیوتری مبتنی بر سینتیک مرتبه عام تعیین شدند. منحنی درخشش ترمولومینسانس این نانوذرات شامل ۲ قله است که در دماهای ۴۴۰ و ۵۳۳ کلوین واقع شده و بیشترین پاسخ ترمولومینسانس، برای ۰/۵ درصد مولی ناخالصی Mg بدست آمد. همچنین پاسخ خطی نسبت به پرتوهای گاما در بازه ۱ تا ۲۰ کیلوگری مشاهده شد.

کلمات کلیدی:ترمولومینسانس، نانوذرات، دزیمتری، *$Li_2B_4O_7$: Mg*

Synthesis of $Li_2B_4O_7$: Mg nanoparticles and study of its dosimetry characteristics

Rahimy balkanlou, manijeh [1]; Zahedifar, mostafa[1, 2]; Sadeghi, ehsan[1, 2], Talebi, motaharh

[1] Department of Physics, University of kashan, kashan
[1,2] Institute of nanoscience and nanotechnology, University of kashan, kashan

Abstract:
Nanoparticles of Mg-doped $Li_2B_4O_7$ were synthesized by solid state sintering method. The formation of nanostructures was performed by X-ray diffraction (XRD) pattern. Its shape and size was also confirmed by scanning electron microscope (SEM). The computerized glow curve de-convolution (CGCD) method was employed to determine the number of component glow peaks and kinetic parameters of the synthesized nanoparticles. Its thermoluminescence (TL) glow curve contains two glow peaks at around 440 and 533 K. the maximum sensitivity was found at 0.5 mol % of Mg impurity. Also, the linear dose response to gamma rays was observed in the range of 1 to 20 kGy.
Key words: Thermoluminescence, Nanoparticles, dosimetery, $Li_2B_4O_7$: Mg

مقدمه :

در چند دهه اخیر در شاخه‌های مختلف دزیمتری بخصوص در زمینه دزیمتری شخصی، بالینی و محیطی، تلاش‌های فراوانی برای توسعه فسفرهای ترمولومینسانس انجام شده است. در میان ویژگی های متعددی که یک دزیمترترمولومینسانس (TL) باید داشته باشد، معادل بافت بدن بودن (از نظر مقدار جذب دز پرتوهای یونیزان) یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که در دزیمتری شخصی و بالینی مورد توجه قرار می‌گیرد. در این میان لیتیوم تترابورات با عدد اتمی مؤثر ۷/۳۲ که بسیار نزدیک به بافت بدن است توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این فسفر آلاییده شده با عناصر واسطه و عناصر نادر خاکی یکی از بهترین مواد برای استفاده در مطالعات سوسوزنی و دزیمتری ترمولومینسانس است. لیتیوم تترابورات آلاییده شده با ناخالصی منگنز اولین ماده ترمولومینسانسی بود که برای کاربردهای دزیمتری بدون وابستگی به انرژی توسط Schulmanl و همکـــارانش پیشنهاد شد [۱]. سـپس Brunskill آماده سازی این ماده را بـرای تولیـد یـک آشکارسـاز هم ارز بافـت مفیـد گسـترش داد [۲] . تا به امروز مطالعات اندکی در مورد خواص نوری و ترمولومینسانس تترابورات با ناخالصی منیزیم انجام شده است [۳-٤].

نانوتکنولوژی نفوذ روز افزونی در بیشتر علوم دارد که این می‌تواند به دلیل خواص متفاوت مواد نانوسـاختار نسـبت به مواد توده‌ای باشد. پژوهش ها بر روی خواص ترمولومینسانس این مواد ویژگی های بارزی مانند تغییر حساسـیت و همچنین اشباع در دزهای بالا را نشان می دهـد [۵]. در ایـن پـژوهش نـانوذرات لیتیـوم تترابـورات آلاییـده شـده بـا ناخالصی منیزیم به روش پخت حالت جامد برای اولین بار ساخته و خواص دزیمتری آن در پرتودهی گامـا مطالعـه شد.

روش کار :

ساخت نانوذرات لیتیوم تترابورات آلاییده با منیزیم با روش پخت حالت جامد انجام گرفت. مواد به کار رفته در ایـن روش عبـارت انـد از : لیتیوم کربنات، بوریـک اسـید، منیزیم کلراید که همگی موادی با درجه خلوص بالا هستند. برای انجام واکنش مواد لیتیوم کربنات، بوریک اسید و منیزیم کلراید به ترتیب با نسبت وزنی مناسب در آسیاب به مدت ۷ دقیقه ساییده شدند تا کـاملاً یکنواخـت شـوند. سـپس مـادهٔ به دست آمده در یک بوتهٔ چینی در کوره‌ای که دمای آن بصورت دو مرحله‌ای تنظیم شده است، قرار داده شد. در مرحله اول کوره در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت نگه داشته شد و سپس در مرحله بعد دمای کوره تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد. طی این مـدت ، مواد با یکدیگر واکـنش داده و مـواد اضـافی موجـود تبخیـر شدند. پودر سفید رنگی حاصل می‌شود که به منظور همگنی دوباره آسیاب شد.

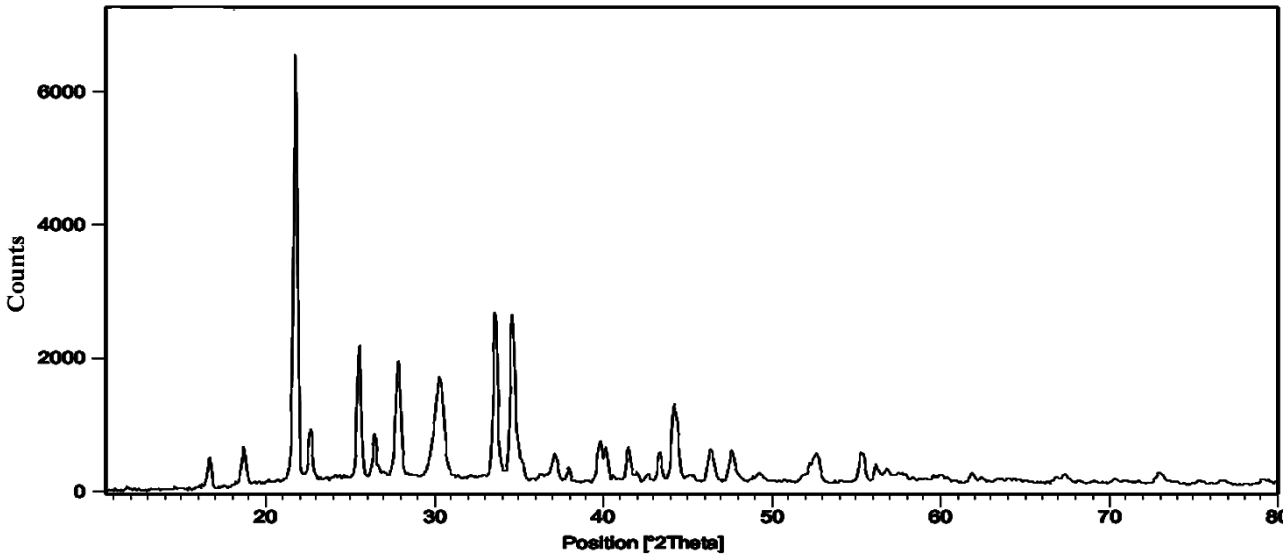
بررسی ساختار نانوذرات سنتزشده با الگوی پراش پرتـو ایکـس بـا دستگاه max C III–D Rigaku، پراش اشعه ایکس با فیلتر نیکل و تابش K_α مـس،انجام شد. پرتودهی گاما ی نمونه ها با چشمه ^{60}Co صورت گرفت. برای قرائت نمونه های پرتودهی شده از یک دستگاهHarshaw TLD Reader مدل ٤٥۰۰ استفاده شد. نمونه ها از دمای ۵۰ تا۳۵۰ درجه سیلسیوس با آهنگ گرمادهی ۲ ℃/s قرائت شدند.

نتایج

در شکل۱ الگوی پراش پرتـو ایکـس نـانوذرات ساخته شده لیتیوم تترابورات مشاهده می شود. نتایج بدست آمده ساختار تتراگونال لیتیوم تترابورات را تأیید می‌کند که مطابق با کد مرجع به شماره ی (۱۱٤۰-۲۲) می-باشد. میانگین انـدازه ذرات با استفاده از فرمول شرر و پهنـای نصـف بیشینهٔ قله XRD تخمین زده شد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D میانگین اندازه ذرات، λ طول موج تابشی، β پهنای نصف بیشینه قله بر حسب رادیان و θ زاویهٔ براگ است. اندازه ذرات محاسبه شده ۳۰ نانومتر بود. تصویر SEM نمونه‌های ساخته شده در شکل ۲ دیده می-شود. با توجه به این شکل، متوسط اندازه نانوذرات ۵۰ نانومتراست و ذرات از توزیع اندازه و همگنی مناسبی برخوردارند.



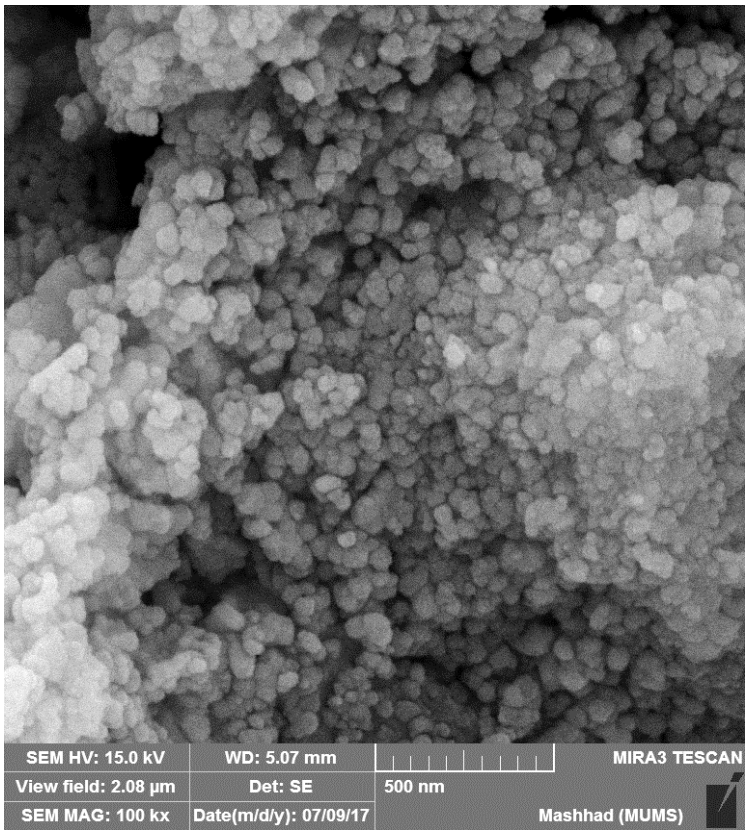
شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات $Li_2B_4O_7$:Mg.

یکی از جنبه های مهم که برای هـر مـاده دزیمتـری TL مـورد بررسـی قـرار مـی‌گیـرد، منحنـی درخشـش ترمولومینسانس آن ماده است. برای توصیف قله های ترمولومینسـانس و تعیین پارامترهای سینتیک نـانوذرات از مدل سینتیک مرتبه‌ی عام استفاده شـد. بـرازش منحنی‌هـای تجربـی ترمولومینسـانس بـه وسـیله‌ی برنامـه کامپیوتری که مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart انجام شد. این برنامـه بـر اسـاس تکـرار اسـت و از تطبیق پارامترهای هندسی قله تجربی مانند I_m و T_m با نتایج تئوری، قله تجربی را برازش می‌کند.

میزان انطباق قله های تجربی و نظری با استفاده از رابطه FOM که به صورت زیر است تعیین می‌گردد:

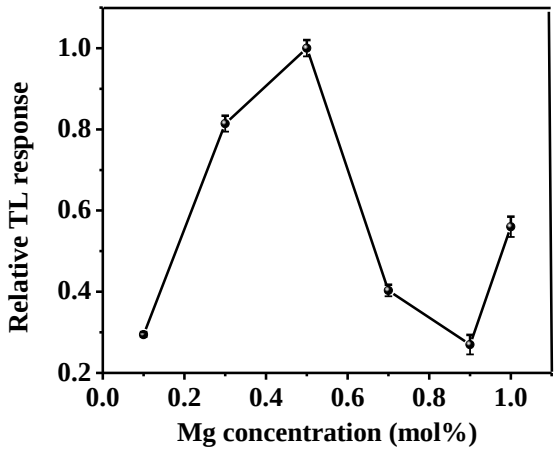
$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100$$

که در آن y_i مربوط به داده های تجربی است و f_i بهترین مقداری است که از طریق برازش به دست می آید . FOM میزان انطباق منحنی تئوری و تجربی را نشان می دهد. هر چه مقدار حاصل کوچکتر باشد انطباق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد[٦].



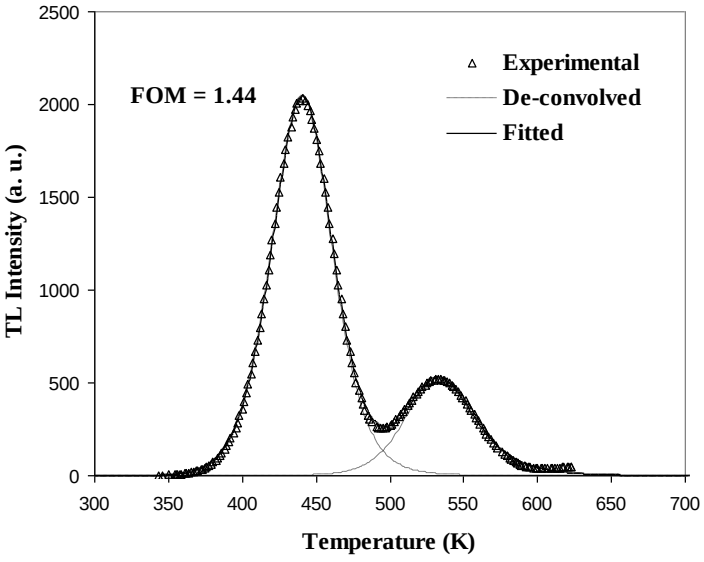
شکل ۲: تصویر SEM نانوذرات $Li_2B_4O_7$:Mg انیل شده در دمای ٤٠٠ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه.

میزان ناخالصی تأثیر قابل‌توجهی برروی شدت ترمولومینسانس و خصوصیات دزیمتری مواد دارد بنابراین تغییرات حساسیت ترمولومینسانس نانوذرات لیتیوم تترابورات با غلظت های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۰،۷/۵، ۰/۹ و ۱ناخالصی منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ تغییرات حساسیت ترمولومینسانس$Li_2B_4O_7$:Mg را به صورت تابعی از غظت های مختلف منیزیم آلاییده نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود بالاترین حساسیت در غلظت ۰/۵ درصد مولی حاصل می شود. در تمام بررسی های دیگر این مقدار بهینه غلظت استفاده شد.



شکل ۳: تغییرحساسیت ترمولومینسانس با تغییر مقدار ناخالصی Mg.

در شکل ٤ منحنی تجربی و برازش شده ترمولومینسانس مشاهده می شود که مربوط به نانوذرات $Li_2B_4O_7$:Mg در پرتودهی با پرتو گامای به مقدار ۱۰۰۰ Gy با استفاده از چشمه‌ی ^{60}Co است. با توجه به شکل، منحنی از ۲ قله تشکیل شده که در دماهای ٤٤۰ و ۵۳۳ کلوین قرار گرفته اند. مقدار FOM ۱/٤٤ بدست آمده، که نشان می‌دهد برازش با دقت بالایی انجام شده است. پارامترهای گیراندازی حاصل از برازش، در جدول (۱) آورده شده است که در آن، b مرتبه سینتیک، E انرژی فعال‌سازی T_m و I_m به ترتیب دما و شدت بیشینهٔ قله است.

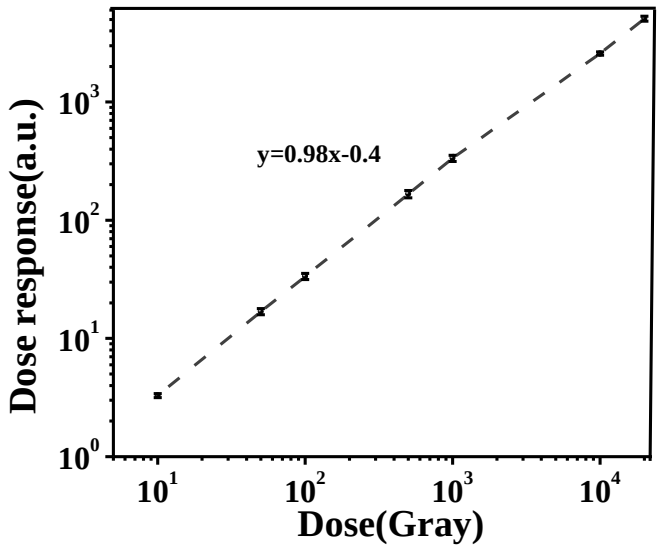


شکل ٤: منحنی تجربی و برازش شده ترمولومینسانس نانوذرات $Li_2B_4O_7$:Mg.

جدول ۱: پارامترهای گیراندازی نانوذرات $Li_2B_4O_7$:Mg.

peak	b	E (eV)	T_m (K)	I_m (a.u)
1	1.70	1.05	440	2046
2	2.1	1.55	533	522

پاسخ ترمولومینسانس نـانوذر ات نسبت به پرتو گاما در دزهای مختلف بررسی شد . همانگونه کـه شـکل ۵ نشـان می دهد، نمودار دز–پاسخ این نانوذرات نسبت به پرتو گاما در یک بازه ۱ تا ۲۰ کیلوگری خطی بوده که نشان می دهد می توان از این نانوفسفر به عنوان یک دزیمتر در دزیمتری دزهای بالا استفاده کرد.



شکل ۳ : منحنی پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات لیتیوم تترابورات آلاییده با منیزیم نسبت به پرتو گاما.

نتیجه گیری:

در این تحقیق، نانوذرات لیتیوم تترا بورات با ناخالصی منیزیم بـه روش پخت حالت جامد ساخته شد. نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و SEM تشـکیل نانوذرات لیتیوم تترابورات را تأیید می کند. بیشترین پاسخ ترمولومینسانس نسبت به پرتوهای گاما با درصد ناخالصی ۰/۵ درصد مولی Mg حاصل شد. نتایج به دست آمده از رفتار این نانوذرات در برابر پرتو گامـا نشـان می دهـد که دامنه پاسخ خطی این نانوفسفر بسیار بیشتر از نمونه‌های توده ای است.

سپاسگزاری

از مساعدت و همیاری دانشگاه کاشان در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داریم

مرجع ها

[1] J.H. Schulman, R.D. Kirk, E.J. West; "Use of Lithium Borate for Thermoluminescence Dosimetry"; Stanford University, Stanford, California, US, 1967.

[2] R. T. Brunskili, P. G. Ukaea, Report 837 (W), HMSO, London 1968

[3] Xiong Z Y, Tang Q, Zhang C X. Investigation of thermoluminescence in $Li_2B_4O_7$ phosphors doped with Cu, Ag and Mg. Sci China Ser G-Phys Mech Astron, 2007, 37(1): 1 ―9

[4] Mehrabi. M, Zahedifar. M, Hasanlu.S , Sadegi.E. S ynthesis of nanocrystalline $Li_2B_4O_7$:Mg by combustion method and study their Luminescence behavior. IRANIAN JOURNAL OF RADIATION SAFETY AND MEASUREMENT, 2013 ,1 (4): 27 - 30.

[5]N. Salah, S.S. Habib, Z.H. Khan, Atoms for Peace – An International Journal 3 (2010) 84.

[6] H.G. Balian, N.W. Eddy, Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks, Nucl. Instruments Methods. 145 (1977) 389–395.