استفاده از فناوری کوانتومی در ساخت نانو حسگر های گاما: ساخت نمونه اولیه بر پایه CdTe QDs و PVAc جهت اندازه گیری آهنگ دز چشمه های رادیواکتیو

فیضی، شهزاد[۱،*] – چگینی، وحید [۱و۲] – عباسی، افشین[۲]، مجید مجتهدزاده لاریجانی[۱]، کامران یوسفی [۱]

۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

۲. دانشگاه قم، دانشکده شیمی

چکیده: *نقاط کوانتومی فلورسنت در محدوده طول موج نارنجی با استفاده از لیگاند تیوگلیکولیک اسید به عنوان عامل کپینگ با موفقیت سنتز و با استفاده از آنالیز های FTIR، UV-Vis، XRD و HR TEM شناسایی شدند. اندازه ذرات در حدود ۳/۵ نانومتر است. نانوکامپوزیت نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید/ پلی وینیل استات با غلظتهای متنوع در سلولهایی به ابعاد $1\times1\times1\ cm^3$ تهیه شد. با بررسی اثر آهنگ دز پرتوی گاما روی جریان الکتریکی عبوری تحت بایاس ولتاژ ۱۰۰ ولت، امکان استفاده از این قطعه به عنوان ابزاری برای اندازه گیری آهنگ دز چشمه های تابش گاما بررسی شد. حساسیت نمونه های w/w٪ ۰/۰۵، ۰/۱ ، ۰/۲۵ و ۰/۵ به ترتیب برابر nC/cGy ۰/۰۰۸، ۰/۰۰۹، ۰/۰۰۷ و ۰/۰۰۷ است که از این منظر نمونه w/w٪ ۰/۱ارجح است.*

کلمات کلیدی: *نقاط کوانتومی، کادمیوم تلورید ، آهنگ دز ، پلی وینیل استات*

Using quantum technology to fabricate gamma nano sensors: production of a prototype based on CdTe QDs and PVAc to measure dose rate of radioactive sources

Feizi, Shahzad[1,*]; Chegini, Vahid[1,2]; Abbasi, Afshin[2]; Mojtahedzadeh Larijani, Majid[1]; Yousefi, Kamran[1]

[1] Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear science and Technology Research Institute (NSTRI), Radiation Application Research School

[2] University of Qom, Department of Chemistry

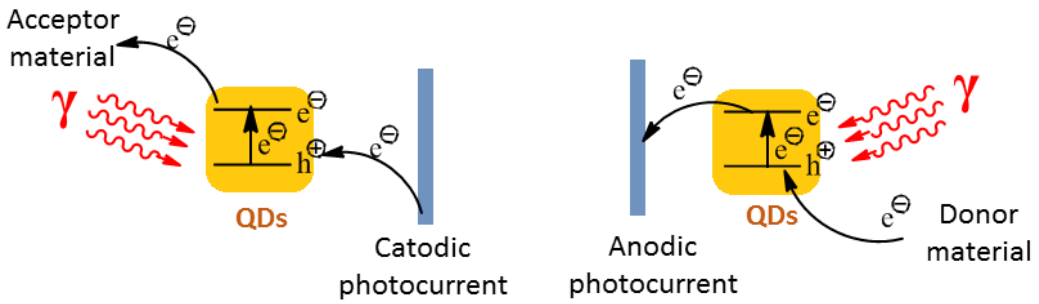
Abstract:

Fluorescent quantum dots in the orange wavelength range were synthesized successfully using the thioglycolic acid ligand as a capping agent and characterized using FTIR, UV-Vis, XRD and HRTEM. The size of particles are about 3.5 nm. Cadmium telluride quantum dots / polyvinyl acetate nanocomposites with different concentrations of filler were prepared in cells of $1 \times 1 \times 1\ cm^3$ dimensions. With studying the effect of the gamma dose rate on the electric current passing through a 100 volt bias, the potential use of this unit as a tool for measuring the dose rate of gamma radiation sources was investigated. The sensitivity of the 0.05, 0.1, 0.25 and 0.5 wt% are 0/008, 0/009, 0/007 and 0/007 nC/cGy respectively, so from this perspective 0.1 wt% is preferred.

Key words: quantum dots, cadmium telluride, dose rate, polyvinyl acetate

مقدمه :

به دلیل خواص منحصر به فرد فوتوفیزیکی و اپتوالکترونیکی نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید به طور گسترده ای در زمینه های متنوع علوم اپتوالکترونیک، بیولوژیکی، پزشکی، سنسورها و ...مورد استفاده قرار گرفته اند. به ویژه نقاط کوانتومی ای که در گستره هایی از طول موج مرئی در حوالی ۵۰۰-۶۰۰ نانومتر فلورسنت هستند. بدین دلیل همواره سنتزهایی با تغییر شرایط آزمایشگاهی، منبع تلوریم، روش های ترمال و پس فرآیند جهت بهبود کیفیت محصولات نقاط کوانتومی ارائه می شود[۱]. از نقاط کوانتومی جفت شده با پلیمرهای آلی اثرات فوتوولتایی گزارش شده است[۲]. نقاط کوانتومی که در تماس با سطح یک الکترود در یک مدار قرار می گیرند می توانند در نتیجه تابش نور از خود خواص فوتوالکتروشیمیایی نشان دهند. بدین صورت که تحریک نقاط کوانتومی توسط یک فوتون منجر به انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت شده و یک الکترون-حفره ایجاد می کند. در صورتی که الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه بازگردد، و درواقع ترکیب مجدد الکترون و حفره اتفاق افتد لومینسانس به وقوع می پیوندد. در صورتی که شرایطی در محیط فراهم باشد که پایداری الکترون-حفره افزایش یابد به دوطریق می توان از شارش الکترونها جریان الکتریکی ایجاد کرد. (الف) جریان آندی: انتقال الکترون از یک ترکیب الکترون دهنده در محیط به لایه ظرفیت نقاط کوانتومی احتمال بازگشت الکترون های برانگیخته شده موجود در لایه هدایت به حالت پایه را کاهش داده و الکترون به الکترود منتقل می شود. (ب) جریان کاتدی: در حالت دوم الکترون های برانگیخته شده به لایه هدایت یک ماده الکترون گیرنده موجود در محیط منتقل می شوند. حفره موجود در لایه ظرفیت که بار مثبت دارد توسط انتقال الکترون از الکترود به لایه طرفیت خنثی شده و یک جریان کاتدی ایجاد می شود (شکل ۱)[۳].



شکل ۱. نحوه ایجاد جریان آندی و جریان کاتدی در نقاط کوانتومی.

این مطلب همچنین برای تمام سیستمهای حاوی نقاط کوانتومی صدق میکند .این فرآیند در تمام سلو لهای خورشیدی حاوی نقاط کوانتومی مهم ترین سازوکار برای رسیدن به بازده تبدیل خیلی بالا است. در پژوهش

حاضر از نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید برای اندازه گیری کمی پرتوهای گاما از طریق جریان الکتریکی حاصله بهره برداری شده است.

دستورالعمل های تجربی

مواد و روش ها

حلال ها، پلیمرها و سایر مواد شیمیایی از کمپانی مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشترمورد استفاده قرار گرفتند. طیف FTIR با دستگاه طیف سنج Perkin Elmer version 10.4.4 ثبت شده است. طیف مرئی ماورای بنفش که با یک اسپکتروفوتومتر مدل Agilent 8453 ثبت شده است. آنالیز XRD با استفاده از دستگاه STOE STADI P و تصویر HRTEM با استفاده از میکروسکوپ FEI Tecnai F20 در کشور کانادا تهیه شده است.

سنتز آبی نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید

NaHTe از حرارت دهی مخلوطی از ۲۵٤ میلی گرم پودر تلور و ۲۰۰ میلی گرم $NaBH_4$ و ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه در ۷۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۲ ساعت تهیه شد. همزمان به صورت موازی محلول آبی ای به حجم ۱۰۰ میلی لیتر حاوی ۵/۵ میلی مول کادمیوم سولفات و ۹ میلی مول تیوگلیکولیک اسید ساخته شد. pH محلول فوق روی ۹/۵ تنظیم شد. نسبت مولی Cd: Te: TGA برابر ٤/۵: ۱: ۲/۷۵ استفاده شد. سپس محلول سدیم هیدروژن تلورید داخل محلول کادمیوم تزریق شد. و به مدت ٦۰۰ دقیقه در ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. نقاط کوانتومی حاصل با افزایش استون و به دنبال آن انجام سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه و با ۵۰۰۰ دور بر دقیقه خالص سازی و سپس محصول خالص در آب دیونیزه پخش شد. در شکل ۱ معادلات شیمیایی سنتز نقاط کوانتومی فوق بصورت شماتیک نشان داده شده است.

$$NaBH_4 + \text{Tellurium powder} \longrightarrow NaHTe$$

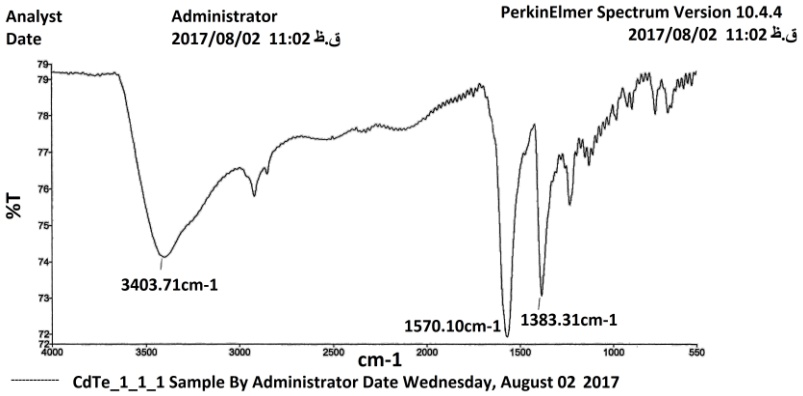
$$CdSO_4 + NaHTe \xrightarrow{HSCH_2COOH} \text{CdTe quantum dots}$$

شکل ۱. واکنش سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید.

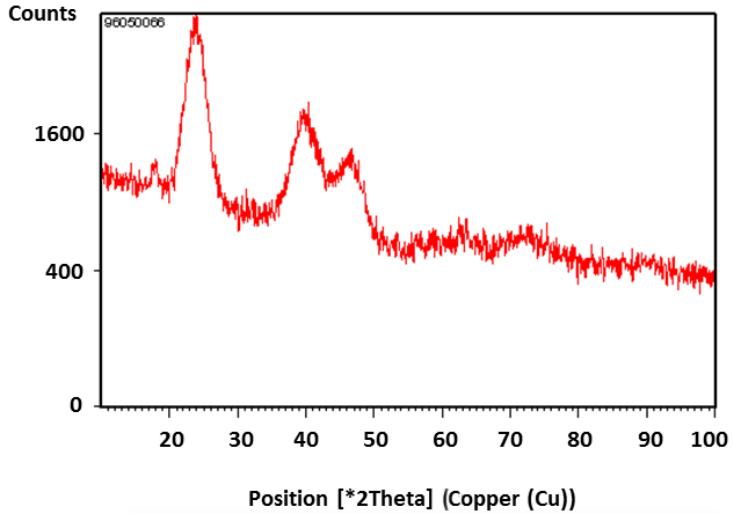
مشخصه یابی

در شکل ۲ طیف FTIR و در شکل ۳ آنالیز XRD نقاط کوانتومی سنتز شده را نشان می دهند. شکل های ٤ و ۵ نیز به ترتیب طیف مرئی ماورای بنفش و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با رزولوشن بالای نقاط

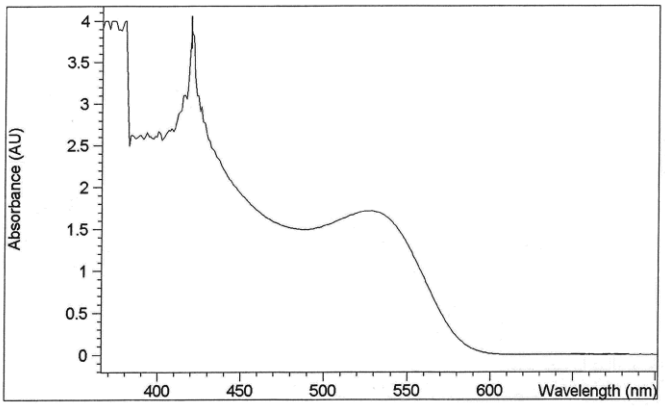
کوانتومی سنتز شده را نشان می دهند. تمامی آنالیزهای مذکور حاکی از سنتز نقاط کوانتومی یونیفرم با اندازه ۰/۱± ۳/۵ نانومتر است.



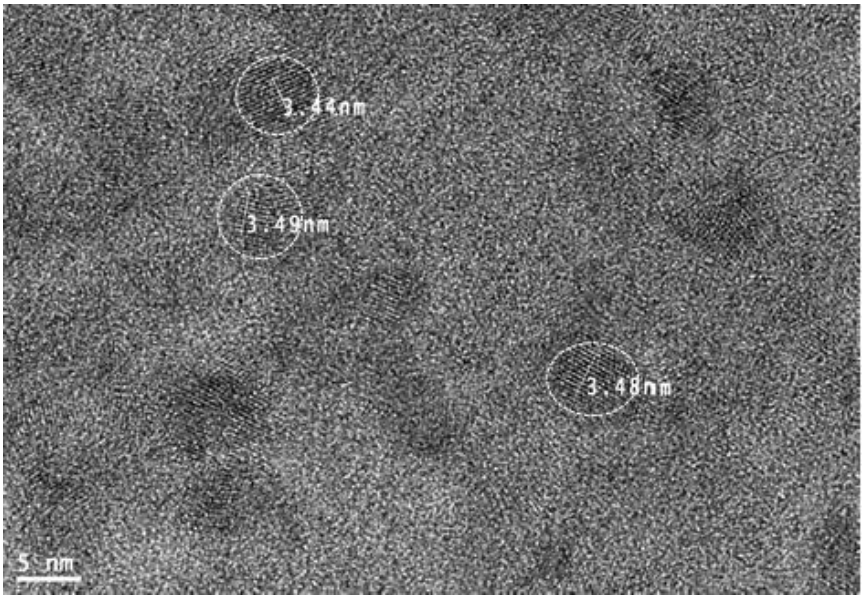
شکل ۲. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه CdTe QDs .



شکل ۳. آنالیز پراش پرتو ایکس CdTe QDs.



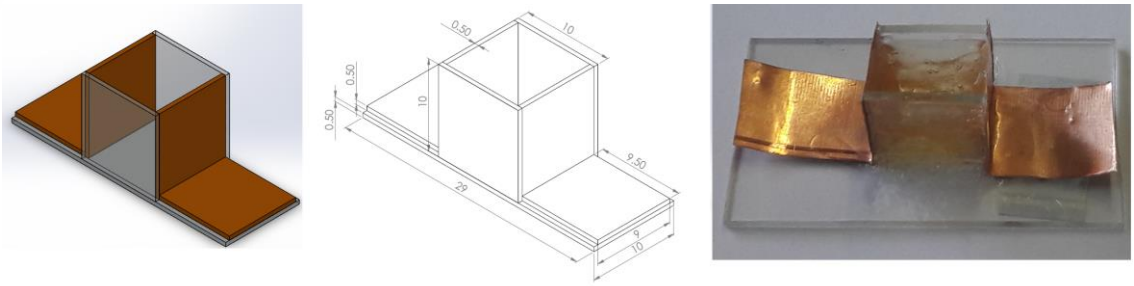
شکل ٤. طیف جذبی نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید.



شکل ۵. تصویر HRTEM نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید.

ساخت قطعات PVAc/CdTe

برای ساخت قطعات با توجه به ماهیت محلول در آب نقاط کوانتومی سنتز شده که به واسطه اتصال لیگاند تیوگلیکولات القا شده است پلیمرهای محلول در آب پلی وینیل الکل و پلی وینیل استات مد نظر قرار گرفتند. با توجه به معایب ساخت قطعات با استفاده از پلی وینیل الکل که در پژوهش های پیشین شناخته شده است که همانا گیراندازی شدید مولکولهای آب در ماتریس پلیمر به واسطه برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی است، پلی وینیل استات انتخاب شد. برای ساخت هر نمونه، پلی وینیل استات (۰/۱۵۰گرم) به آب دوبار تقطیر (۵ میلی لیتر) اضافه شد. برای انحلال کامل و خارج شدن مخلوط از حالت ژله ای این مخلوط ها به مدت ۲٤ ساعت به آرامی هم زده و حل شد. محلول آبی استانداردی با غلظت ppm ۱۰۰۰ از نقاط کوانتومی سنتز شده تهیه شد. سلول هایی از جنس شیشه دارای دو دیواره مسی بعنوان قالب ساخته شد. برای ساخت کامپوزیت هایی حاوی ۰/۰۵، ۰/۱ ، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی از نقاط کوانتومی مقادیر حجمی مناسب از محلول استاندارد به محلول های پلی وینیل استات اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه فراصوت دهی شد. با توجه به حجم بالای نمونه ها نسبت به حجم قالب های ساخته شده مخلوط ها برای رسیدن به بالاترین ویسکوزیته ممکن تحت خلا حلال پرانی شدند. نمونه ها پس از انجام قالب گیری و خروج کامل حلال جهت انجام تستهای پرتوی آماده شدند (شکل ٦).



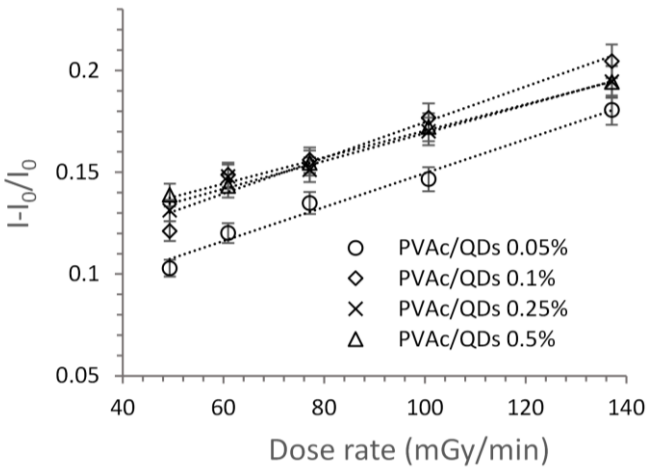
شکل ٦. تصویر یک نمونه از قطعات ساخته شده و ابعاد آن.

پرتودهی و قرائت

عملیات پرتودهی نمونه ها با استفاده از ماشین کبالت-٦٠ Picker v9 موجود در گروه دزیمتری و آشکار سازی پرتوها سازمان انرژی اتمی ایران در کرج و قرائت جریان الکتریکی با استفاده از الکترومتر مدل SUPERMAX ساخت شرکت STANDARD IMAGING انجام شد.

بحث و نتایج

بار الکتریکی جمع آوری شده در ولتاژ ثابت ۱۰۰ ولت در بازه های زمانی ۱۵ ثانیه ای، در غیاب و در حضور پرتوی گاما قرائت شد. I_0 و I به ترتیب جریان تاریک و جریان در حضور تابش گاما هستند. تغییرات جریان الکتریکی نرمالیزه ($I-I_0/I_0$) که در آن I_0 و I به ترتیب جریان تاریک و جریان در حضور تابش گاما هستند، بر حسب آهنگ دز در شکل ۷ نشان داده شده است. استخراج اطلاعات جهت ترسیم این نمودار با تنظیم آهنگ دز در گستره ٤٥ تا ١٤٠ mGy/min، که با تغییر فاصله نمونه تا چشمه رادیواکتیو میسر می شود، انجام شد. معادله خط فیت شده و ضریب همبستگی نقاط با خط در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل۷. نمودار آهنگ دز –پاسخ کامپوزیت های PVAc/CdTe QDs.

جدول ۱. معادلات خطوط و ضریب همبستگی نقاط با منحنی های پاسخ به آهنگ دز.

نمونه	نانوکامپوزیت	معادله منحنی آهنگ دز-پاسخ	ضریب همبستگی R^2
۱	PVAc/QDs 0.05%	y=0.0008x+0.0662	0.982
۲	PVAc/QDs 0.1%	y=0.0009x+0.0868	0.9577
۳	PVAc/QDs 0.25%	y=0.0007x+0.1007	0.9805
۴	PVAc/QDs 0.5%	y=0.0007x+0.1052	0.9964

نتیجه گیری

نقاط کوانتومی CdTe سنتز و مشخصه یابی شدند. نانوکامپوزیت هایی با استفاده از پلی وینیل استات به عنوان ماتریس و نقاط کوانتومی فوق الذکر بعنوان فیلر ساخته شد. پاسخ دهی نانوکامپوزیت مذکور نسبت به پرتوهای گامای کبالت-۶۰ بررسی شد. پاسخ به آهنگ دز در گستره آهنگ دز mGy/min ۱۴۰-۵۰ خطی است. از آنجا که اغلب پلیمرها حتی تا دزهای بالاتر از کیلوگری تغییرات ساختاری ویژه ای متحمل نمی شوند اما نقاط کوانتومی نسبت به عوامل محیطی مانند گرما و نور تاحدی حساس هستند تحقیقات بیشتر بر روی بهبود پایداری ساختاری نقاط کوانتومی کمک شایانی در ساخت این نوع حسگرها خواهد بود که در دست انجام است.

مراجع :

[1] K. G. Ma, J. Y. Bai, T. Fang, H. Q. Guo ,Synthesis of High-Quality Water-Soluble Near-Infrared-Emitting CdTe Quantum Dots Capped with 3 Mercaptobutyric Acid, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14, 4940–4948.
[2] A. J. Nozik, presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado, 2001, 590.
[3] R. Gill, M. Zayats, I. Willner, Semiconductor Quantum Dots for Bioanalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7602 – 7625.