ساخت و بررسی خاصیت سوسوزنی نانوذرات کلسیم فلوراید آلاییده با کبالت

مانیان سودانی، محسن [۱] – صادقی، احسان *و [۱و۲] –
رمضانی مقدم آرانی، احمد[۲] – زاهدی فر، مصطفی[۱و۲]
دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک
دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده:

در این تحقیق نانو ذرات $CaF_2:Co$ با مقادیر متفاوت ناخالصی Co^{2+} به روش هیدروترمال و به منظور آشکارسازی پرتو آلفا تولید شد. ساختار مورفولوژی و خواص اپتیکی نمونه به وسیله طیف‌نگاری پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و طیف‌نگاری فوتولومینسانس(PL) تعیین شد. خاصیت سوسوزنی نانو ذرات تحت تابش پرتو آلفا و به کمک لامپ تکثیر کننده فوتونی و تجهیزات مناسب (PMT) برای تبدیل تپ ولتاژ تولیدی به شمارش، مورد بررسی قرار گرفت و غلظت بهینه برای بهترین حالت آشکارسازی پرتو آلفا تعیین شد. مشاهده گردید که ماده مورد نظر قابلیت آشکارسازی پرتو آلفا را دارا می‌باشد.

کلمات کلیدی: *نانوذرات، آشکارساز، سوسوزن، هیدروترمال، $CaF_2:Co$*

مقدمه :

سوسوزن‌ها مواد لومینسانسی هستند که برای آشکارسازی تابش‌های یونیزه مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد سوسوزن به طور کلی به سه دسته آلی، غیرآلی و گازی تقسیم می‌شوند؛ این مواد امروزه کاربردهای فراوانی در زمینه حفاظت در برابر پرتوها، پزشکی، صنعت و کاربردهای تحقیقاتی هسته‌ای دارند [۱,۲]. یکی از موضوعات مهم در زمینه آشکارسازی تابش‌ها تحقیق بر روی موادی با تفکیک انرژی بالاست که بتوان آن ها را در ابعاد بزرگ تولید و در دمای اتاق استفاده نمود. یکی از آشکارسازهای پرکاربرد در این زمینه، سوسوزن‌ها می‌باشند که تمام تلاش‌ها و تحقیقات برای دستیابی به سوسوزن‌هایی با این ویژگی‌ها بیشتر بر روی تک بلورهای غیرآلی انجام گرفته است. از جمله مشکلاتی که در راستای استفاده از سوسوزن‌های تک‌بلور وجود دارد می‌توان به فرآیند تولید دشوار، هزینه بالای تولید تک بلورها، مشکل رشد ابعاد برای تولید تک‌بلورها در حجم‌های بزرگ، شکنندگی این مواد و جاذب رطوبت بودن آن‌ها اشاره کرد [۳و٤]. در طی ده سال گذشته علاوه بر سوسوزن‌هایی که به شکل تک‌بلور مورد استفاده قرار گرفته‌اند به منظور حذف مشکلات ذکر شده تحقیق و توسعه بر روی سوسوزن‌هایی با ابعاد نانو نیز آغاز شده است. از جمله مزیت های این مواد می‌توان به صرفه‌جویی در هزینه‌ها، تولید سوسوزن‌های حجیم با شکل‌های دلخواه با استفاده از

جای دادن این مواد در بسترهای مناسب و شفاف و استفاده از آن‌ها در دمای اتاق نام برد که باعث ایجاد انگیزه در توسعه نانوسوسوزن‌ها شده است [۲]. از بین مواد سوسوزن می‌توان به بررسی‌های انجام شده بر روی مواد حاوی فلوراید اشاره کرد. این مواد دارای خواص نوری بسیار خوبی هستند، همچنین شکاف انرژی بالای ۱۰ev این مواد باعث می‌شود انتقال الکترون‌ها همراه با فوتون مرئی عمدتاً از ناخالصی‌ها صورت پذیرد. علاوه بر این کم بودن انرژی فونونی آن‌ها نیز باعث می‌شود انتقال‌های غیر تابشی در این مواد به حداقل برسد [۵]. در این تحقیق نانو ذرات کلسیم فلوراید آلاییده با کبالت تهیه و خواص ساختاری و سوسوزنی آن بررسی گردید.

روش کار :

نانوذرات CaF_2:Co با استفاده از روش آبی–حرارتی (هیدروترمال) بر اساس واکنش زیر تهیه شد:

$$Ca(No_3)_2+2NH_4F \longrightarrow CaF_2+2NH_4(NO_3)$$

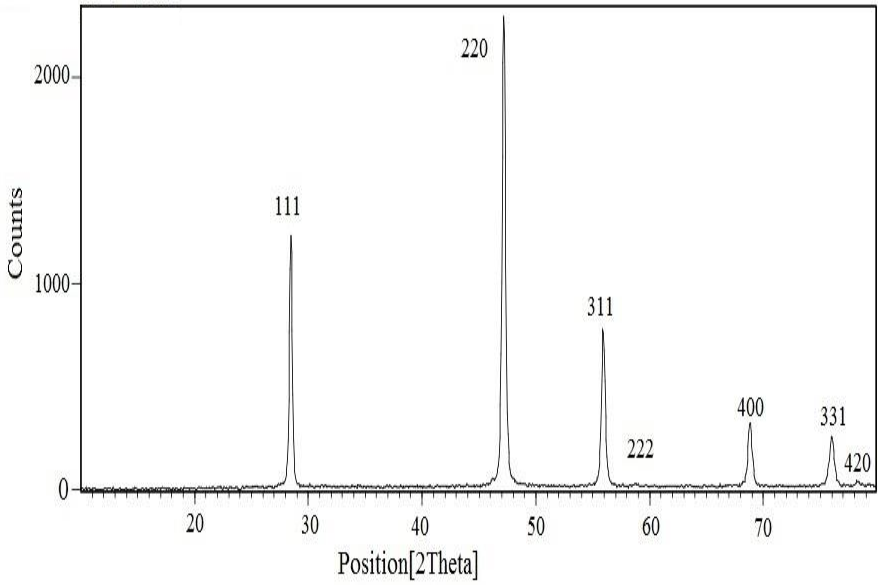
برای انجام واکنش بالا از مواد اولیه به شرح زیر بهره گرفته شد: آمونیوم فلوراید (NH_4F)، کلسیم نیترات ($Ca(NO_3)_2$)، فعال‌ساز بریج–۳۵ (Brij-35)، کبالت استات $Co(CH_3COO)_2$، آب یونزدایی شده و استون خالص که همه آن‌ها تولید شرکت Merck می‌باشند استفاده شد. ابتدا مقدار ۰/۳ گرم از ماده کلسیم نیترات در ۳۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده و استون حل شد. پس از آن مقدار ۰/۵ گرم عامل پوشش دهنده بریج در ۱۰ میلی‌لیتر آب یونزدایی حل شده و در حالی که محلول کلسیم نیترات بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت به آن اضافه گردید. به منظور اضافه کردن ناخالصی کبالت، در این مرحله مقادیر متفاوتی از ناخالصی کبالت استات برحسب مول درصد که در آب یونزدایی حل شده است به محلول قبل اضافه شد. سرانجام مقدار ۰/۰۹٤ گرم آمونیم فلوراید که در ۳۰ میلی‌لیتر حلال آب و استون حل شد به صورت قطره‌قطره در حالی که محلول بر روی همزن مغناطیسی قرار دارد اضافه گردید. نهایتاً یک محلول شفاف از مخلوط کردن محلول های قبل حاصل گردید.

محلول به دست آمده در اتو کلاو قرار داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۶۰ ℃ درون آون قرار گرفت. پس از اتمام زمان ذکر شده و سرد شدن اتوکلاو محلول کدر شده را در دمای محیط سانتریفیوژ کرده و رسوب بدست آمده با آب یونزدایی شده شست وشو داده شد. رسوب سفید رنگ از حلال جدا گردید به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۹۰ ℃ خشک شد و پس از آن ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ ℃ قرار داده شد. نانوذرات به دست آمده به شکل پودر برای استفاده در مراحل بعدی آماده گردید [٦].

طیف XRD نانوذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه Panalytical مدل X'PertPro با CuK_α (λ=0.154 nm) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس منحنی به دست آمده که در شکل (۱) نشان داده شده است این ماده دارای صفحات اصلی پراش (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (٤۰۰)، (۳۳۱) و (٤۲۰) می‌باشد

که زوایای 2θ مربوط به آن‌ها تقریباً در ۲۸، ٤٧، ٥٥، ٦٨ و ٧٥ درجه واقع شده است و با طیف مرجع به شماره کارت ۰۰۹۷-۷۵ مطابقت دارد که نشان دهنده تشکیل بلور CaF_2:Co با ساختار مکعبی می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌های به دست آمده با استفاده از فرمول شرر[1] مطابق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad (۱)$$

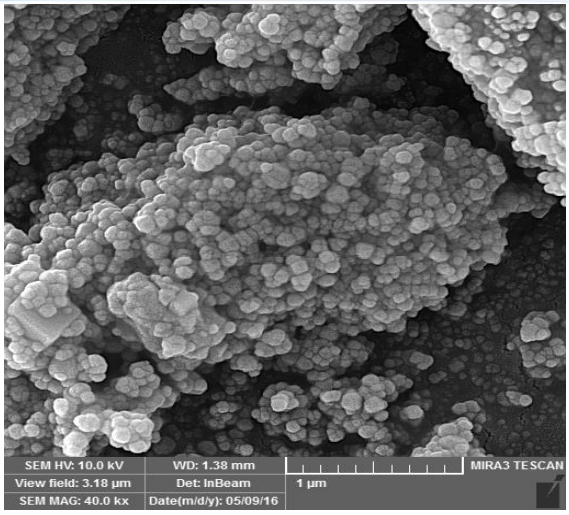


شکل ۱ : طیف XRD نانوذرات CaF_2:Co.

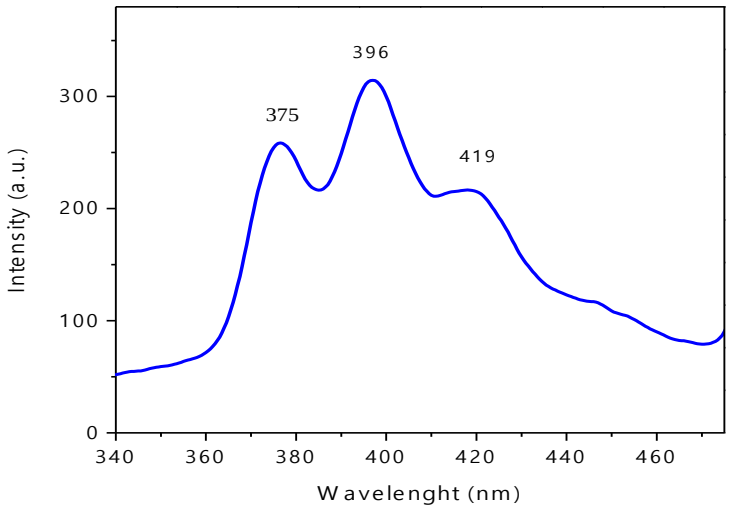
در رابطه (۱)، D معرف اندازه بلورک‌ها، K ثابت شکل (تقریباً برابر۰/۹)، λ طول موج اشعه X و β پهنای قله در نصف ارتفاع شدت بیشینه (FWHM) می‌باشند. با استفاده از اطلاعات طیف XRD مقدار θ و β تعیین شده و اندازه متوسط محاسبه شده برای نمونه CaF_2:Co تقریباً برابر با ۲۷ نانومتر به دست آمد.

در شکل (۲) می‌توان تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات CaF_2:Co را مشاهده نمود که نشان دهنده حالت‌های کلوخه‌ای با اندازه‌ی متوسط ۵۰ نانومتر می‌باشند؛ این حالت‌های کلوخه‌ای نیز خود از ذرات ریزتری تشکیل‌شده‌اند. در این تحقیق تشکیل نانوذرات با ابعاد هرچه کوچک‌تر برای بهبود و توسعه خواص سوسوزنی ماده مورد نظر از اهمیت بالایی برخوردار بوده و یکی از انگیزه‌های تحقیق در زمینه نانوسوسوزن‌ها می‌باشد. در شکل (۳) طیف نشر نانوذرات CaF_2:Co در طول موج برانگیختگی ۲۵۰ نانومتر نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌گردد که نمونه تولید شده دارای یک قله نشر قوی در طول موج ۳۷۵ nm و دو قله نشری با شدت کمتر درطول موج‌های ۳۹٦ و ٤١٧ نانومتر می‌باشد.

[1] Sherrer's Formula



شکل۲ : تصویر SEM نانوذرات CaF_2:Co.

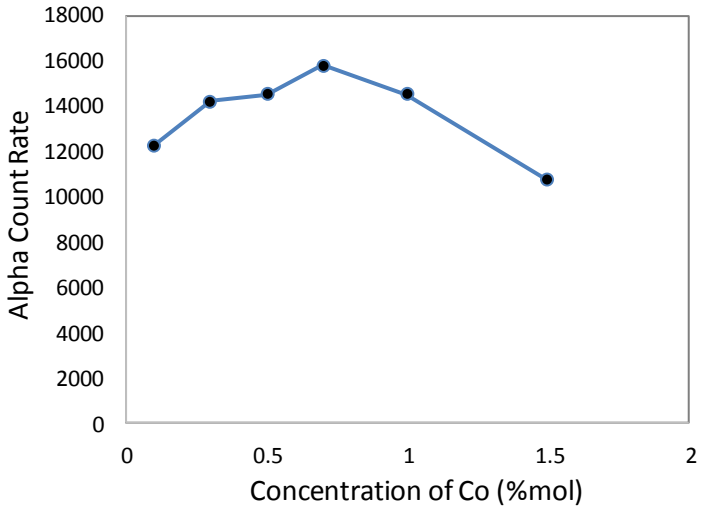


شکل۳ : طیف فوتولومینسانس نانوذرات CaF_2:Co.

پاسخ سوسوزنی نانوذرات کلسیم فلوراید تولید شده با غلظت‌های متفاوتی از ناخالصی کبالت تحت تابش چشمه آلفازای ^{241}Am با اکتیویته ۱۰^۵ ×۳/٤ بکرل و لامپ تکثیر کننده فوتونی PMT[1] با مدل R6095HA، قطر ۲/۵ سانتی‌متر و بازه طیفی ۳۰۰ تا ٦٥٠ نانومتر با حداکثر حساسیت در طول موج ٤۲۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه حداکثر حساسیت لامپ تکثیرکننده فوتونی مورد استفاده در طول موج ٤۲۰ نانومتر قرار دارد، جفت‌شدگی نسبتاً خوبی بین طیف نشری نانوماده سوسوزن و PMT وجود دارد که این بررسی خواص سوسوزن نانودرات تولید شده را ممکن می‌سازد.

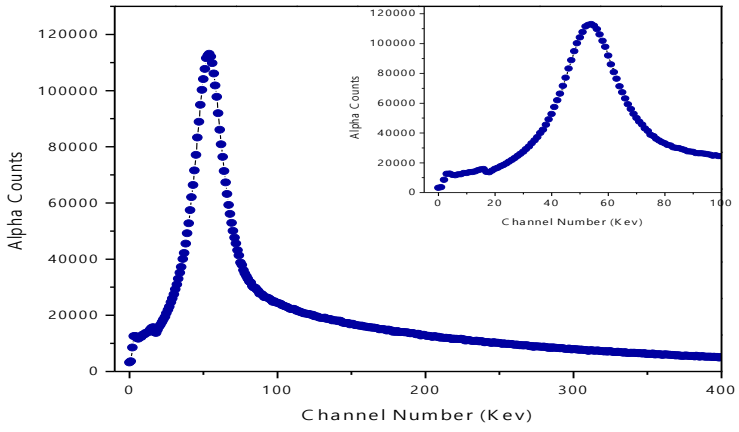
[1] Photomulthiplier Tube

در شکل (٤) آهنگ شمارش ذرات آلفا برحسب غلظت یون کبالت در نانوذرات CaF_2:Co نشان داده شده است که مطابق با آن ماده در غلظت ۰/۷ درصد مول دارای بیشترین آهنگ شمارش ذرات آلفا نسبت به غلظت‌های دیگر می‌باشد و می‌توان آن را به عنوان غلظت بهینه برای آشکارسازی ذرات آلفا در نظر گرفت.



شکل ٤: منحنی شمارش آلفا برحسب غلظت یون کبالت در نانوذرات CaF_2:Co.

در شکل ۵ می‌توان طیف سوسوزن به دست آمده از نانوذرات کلسیم فلوراید آلاییده با کبالت در غلظت بهینه ناخالصی ۰/۷ مول درصد که توسط دستگاه MCA[1] ثبت شده است را مشاهده نمود.



شکل ۵: طیف سوسوزن نانوذرات CaF_2:Co در حالت بهینه.

[1] Multichannel Analyzer

بحث و نتیجه گیری :

در این تحقیق نانوذرات CaF_2 آلاییده شده با Co^{2+} به روش هیدروترمال با موفقیت تهیه گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شده از ذرات حاکی از تشکیل نانوذرات با ابعاد نانو می‌باشد. طیف فوتولومینسانس این ماده در سه طول موج نشری ۳۷۵، ۳۹۶ و ٤۱۷ نانومتر مشاهده شد که طول موج‌هایی نزدیک به طول موج با بالاترین حساسیت فوتوکاتد PMT های تجاری است. ماده تولید شده تحت تابش چشمه آلفازای ^{241}Am ، سوسوزنی قابل ملاحظه‌ای در آشکارسازی ذرات این چشمه از خود نشان داد. با تغییر درصد غلظت ناخالصی ماده، مقدار ناخالصی بهینه برای رسیدن به بهترین بهره آشکارسازی پرتو آلفا مقدار ۰/۷ مول درصد تعیین شد. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان ادعا نمود که می‌توان نانوذره تولید شده را به عنوان آشکارساز مناسبی برای پرتوهای آلفا معرفی کرد.

منابع:

[۱] Tsoulfanidis N. Measurement and detection of radiation. CRC press; 2013 Nov 12.
[۲] Jacobsohn, Luiz G., et al. "Fluoride Nano scintillators." *Journal of Nanomaterial's* 2011 (2011): 42.
[۳] Saito, T., et al. "BiI_3 single crystal for room-temperature gamma ray detectors." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 806 (2016): 395-400.
[٤] Letant, S. E., and T-F. Wang. "Study of porous glass doped with quantum dots or laser dyes خ٤under alpha irradiation." *Applied physics letters* 88.10 (2006): 103110
[۵] Jacobsohn, Luiz G., et al. "Preparation and characterization of rare earth doped fluoride nanoparticles." *Materials* 3.3 (2010): 2053-2068.
[٦] Zahedifar, M., E. Sadeghi, and S. Harooni. "Thermoluminescence characteristics of the novel CaF_2: Dy nanoparticles prepared by using the hydrothermal method." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 291 (2012): 65-72.