

سنتر نانو ساختارهای منیزیم سولفات آلاییده با دیسپرسیوم با دو روش مختلف و بررسی خواص ترمولومینسانس آن ها در پرتو دهی گاما

الماسی فرد، فاطمه*^(۱) - زاهدی فر، مصطفی^(۱،۲) - صادقی، احسان^(۲،۱) - کاشفی بیرون، مریم^(۱)

□□□ دانشگاه کاشان ، دانشکده فیزیک ، گروه فیزیک

^(۲) دانشگاه کاشان ، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، نانوفیزیک

چکیده:

نانو ساختارهای $MgSO_4:Dy$ با دو روش مختلف برای بررسی خواص دزیمتری ترمولومینسانس (Thermoluminescence) سنتز شد. برای سنتز این ذرات از دو روش هیدروترمال و هم رسوبی استفاده شد. آنالیز XRD برای تایید سنتز این نانو ساختارها انجام شد. آنالیز SEM نشان داد. محصول حاصل از روش هیدرو ترمال نانو ذرات و روش هم رسوبی نانو میله ها بودند. منحنی های تابش ترمولومینسانس به دست آمده حاصل از پرتو دهی گاما توسط برنامه کامپیوتری برازش شد. پارامترهای سینتیک با استفاده از مدل مرتبه عام به دست آمد

کلمات کلیدی: Thermoluminescence

مقدمه :

ترمولومینسانس تکنیک شناخته شده ای است که به صورت گسترده برای اندازه گیری دز پرتوهای یوننده به کار می رود [1]. مواد گوناگونی خاصیت ترمولومینسانس را از خود نشان می دهند از جمله مشهورترین این مواد می توان منیزیم سولفات را نام برد این ماده مدت ها برای دزیمتری مورد توجه بوده است [2]. مطالعات نشان داده که حساسیت ترمولومینسانس منیزیم سولفات بدون افزودن ناخالصی چندان قابل توجه نیست [3]. به همین منظور این ماده با ناخالصی های مختلفی ساخته شد و حساسیت ترمولومینسانس آن مورد بررسی قرار گرفت [4]. یکی از انواع ناخالصی هایی که بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته، دیسپرسیوم است، با افزودن این ناخالصی به منیزیم سولفات مشخص شد که طیف گسیلی این ماده گزارهایی را نشان می دهد که در واقع مربوط به یون Dy^{3+} است [5].

کاهش اندازه ذرات باعث افزایش تعداد حالت های سطحی و همچنین افزایش نسبت باز ترکیب سطحی حامل های بار می شود که این خود سبب بروز ویژگی های جالب در نانو مواد می شود [6]. بررسی ها بر روی رفتار نانوکریستال ها نشان داده که حساسیت (TL) این مواد در مقایسه با نمونه های توده ای آن ها تا حدودی کمتر است در حالی که نانو مواد برخلاف نمونه های توده ای پاسخ دز خطی تا دزهای بالا از خود

نشان می دهند [7]. روش های مختلفی برای ساخت نانومواد وجود دارد که از جمله آن ها می توان روش هم رسوبی، هیدروترمال، سل ژل و را نام برد. با توجه به اهمیت منیزیم سولفات برای کاربردهای ترمولومینسانس، در این تحقیق ما بر آن شدیم که نانوذرات منیزیم سولفات با ناخالصی دیسپرسیوم را به دو روش مختلف برای اولین بار سنتز کنیم و خواص ترمولومینسانس این دو را با هم مقایسه کنیم.

روش کار :

در این تحقیق، همه مواد اولیه برای سنتز با خلوص بسیار بالا از شرکت مرک تهیه شد.

روش هیدروترمال

برای سنتز نانو ذرات $MgSO_4:Dy$ ، مقداری منیزیم نیترات در مقداری اتانول در حالی که بر روی همزن مغناطیسی قرار دارد حل شد (محلول ۱). در ادامه مقدار مورد نیاز از نیترات دیسپرسیوم در اتانول حل شد (محلول ۲) از این ماده به عنوان ناخالصی استفاده شد. محلول ۲ را به محلول ۱ اضافه کرده و برای مدتی بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا ناخالصی کاملاً وارد شبکه شود. محلول دی متیل سولفات در اتانول آماده شده (محلول ۳) و سپس آن را به صورت قطره قطره به محلول مخلوط منیزیم نیترات و نیترات دیسپرسیوم اضافه می نماییم. این مرحله همزمان با بهم خوردن مداوم مخلوط منیزیم نیترات و ناخالصی دیسپرسیوم انجام می شود. سپس محلول حاصل را در اتوکلاو برای مدت ۱۲ ساعت و دمای $150^\circ C$ قرار می دهیم. پس از طی این مدت رسوب حاصل را ۵ مرتبه با اتانول و به وسیله سانتریفیوژ شست و شو می دهیم. سپس ماده را به مدت ۲ ساعت در دمای $90^\circ C$ خشک می کنیم. رسوب حاصل نانوذرات $MgSO_4:Dy$ است.

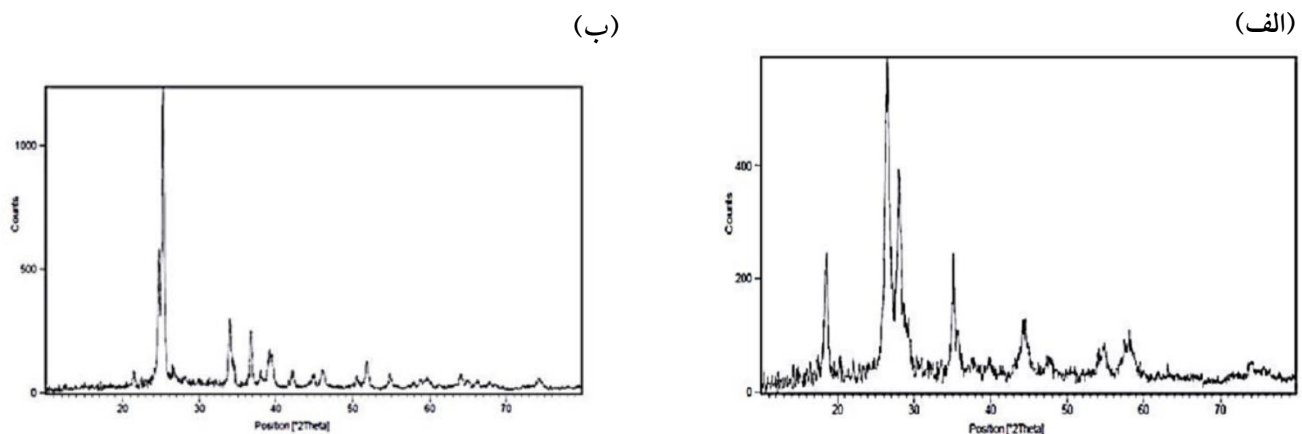
روش شبه هم رسوبی

در ابتدا مقداری منیزیم نیترات در مقداری اتانول با قرار دادن بر روی همزن مغناطیسی حل شد (محلول ۱). سپس مقدار دلخواه از نیترات دیسپرسیوم به عنوان ناخالصی در اتانول حل شد (محلول ۲). محلول ۲ را به محلول ۱ اضافه نموده و اجازه می دهیم روی همزن مغناطیسی بهم بخورد (محلول ۳). حال مقداری آمونیوم سولفات را در مقداری اتانول و آب دوبار تقطیر حل می کنیم (محلول ۴). محلول ۳ را در دستگاه اولتراسونیک قرار می دهیم و محلول ۴ را به صورت قطره قطره به آن اضافه می کنیم. بعد از مدتی محلول را از دستگاه خارج کرده و برای مدت ۱۲ ساعت در دمای $90^\circ C$ در آن قرار می دهیم. سپس محصول حاصل را ۵ مرتبه با اتانول توسط سانتریفیوژ شست و شو می دهیم. پس از این مرحله یک انیل دو مرحله ای به محصول اعمال می کنیم ابتدا به مدت ۱ ساعت در دمای $500^\circ C$ و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای

600°C در کوره قرار می دهیم. ماده نهایی $MgSO_4:Dy$ است.

نتایج:

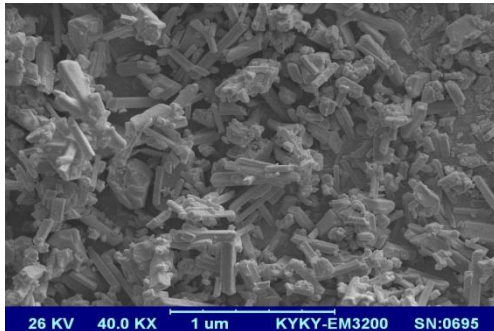
شکل (۱) طیف XRD نانو ساختارهای $MgSO_4$ را نشان می دهد. قسمت (الف) مربوط به ساخت به روش هیدروترمال است که با کارت شماره 33-0882 مطابقت دارد که مربوط به ماده $MgSO_4.H_2O$ می باشد. قسمت (ب) مربوط به ساخت به روش هم رسوبی می باشد که با کارت شماره 74-1364 به خوبی مطابقت دارد که مربوط به ماده $MgSO_4$ است. این تصویر نشان می دهد که ترکیب منیزیم سولفات به خوبی تشکیل شده است.



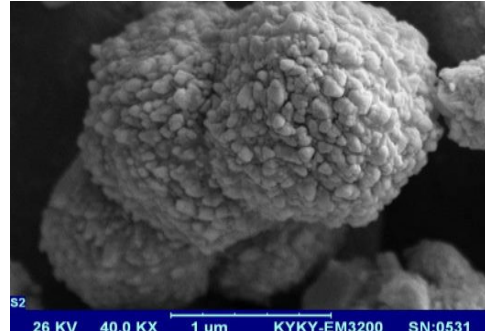
شکل شماره (۱) طیف XRD نانو ذرات $MgSO_4:Dy$

شکل ۲ (الف) و (ب) تصویر SEM نانو ساختارهای $MgSO_4$ را به ترتیب به روش های هیدروترمال و هم رسوبی نشان می دهد. همانطور که در این تصویر مشاهده می شود محصول سنتز به روش هیدروترمال نانو ذراتی است که چسبندگی زیادی به هم دارند در حالی که با استفاده از امواج اولتراسونیک در روش هم رسوبی محصول نهایی به صورت نانومیله به دست آمده که چسبندگی زیادی نیز در آن مشاهده نمی شود. در واقع استفاده از اولتراسونیک باعث جدا شدن ذرات از یکدیگر شده است.

(ب)



(الف)



شکل شماره (۲) تصویر SEM مربوط به نانوذرات $MgSO_4 \cdot Dy$

معادله ای که برای تعیین پارامترهای سینتیک مرتبه عام استفاده می شود به صورت زیر است [8]:

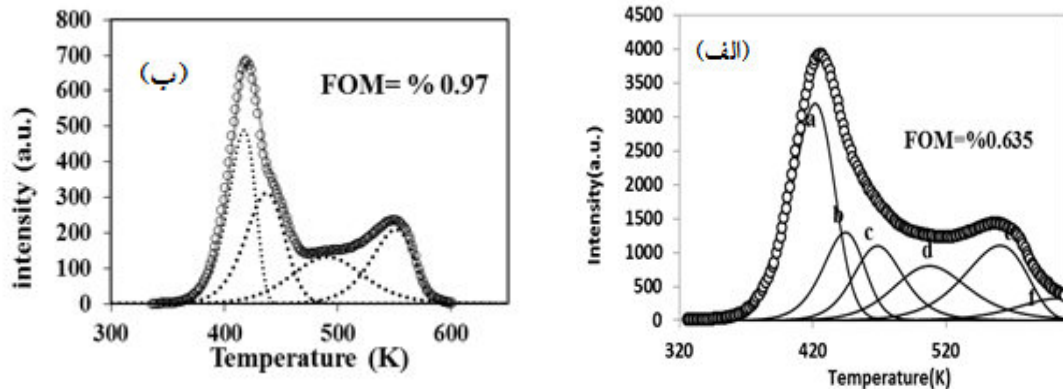
$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E(T - T_m)}{kTT_m}\right) \times \quad (1)$$

$$\left\{ \frac{T^2}{T_m^2} (b-1) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(\frac{E(T - T_m)}{kTT_m}\right) + 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right\}^{\frac{-b}{b-1}}$$

این معادله تابعی از شدت بیشینه I_m و دمای بیشینه T_m است. در این معادله b پارامتر سینتیک بین 1 و ۲ است. E انرژی فعال سازی، T دما بر حسب کلوین و k ثابت بولتزمن می باشد. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه FOM به صورت زیر استفاده شد:

$$FOM = \sum_{j_1}^{j_f} \frac{100[y_i - y(x_i)]}{A} \quad (2)$$

که در آن y_i مربوط به مقادیر اصلی یا داده های تجربی است و $y(x_i)$ بهترین مقدار است که از طریق این انطباق به دست می آید، همچنین j_1 و j_f تعداد اولیه و نهایی بازه دمایی است که برازش منحنی در آن بازه انجام می شود و A در واقع ناحیه کلی منحنی تابش برازش شده بین j_1 و j_f است. [9]. FOM میزان خطا را در انطباق بین منحنی تئوری و تجربی نشان می دهد. هرچه این مقدار کمتر باشد تطابق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد. اگر مقدار FOM کمتر از ۲/۵ به دست آید منحنی تجربی و تئوری تقریباً بر هم منطبقند و پارامترهای به دست آمده دقیق هستند.



شکل شماره (۳): منحنی تابش (الف) نانوذرات $MgSO_4:Dy$ بعد از پرتو دهی با 10 KGy پرتو گاما. (ب) نانو میله های $MgSO_4:Dy$ بعد از پرتو دهی با 500 Gy پرتو گاما

این منحنی ها با استفاده از برنامه کامپیوتری و براساس الگوریتم Levenbergy-Marquart برازش شدند. در قسمت (الف) شش قله در دماهای 604K، 560K، 507K، 468K، 444K، 421K مشاهده می شود همچنین مقدار FOM، 0.63 است که نشان می دهد که برازش با دقت نسبتا خوبی انجام شده است. در قسمت (ب) برای منحنی درخشش نانومیله ها چهار پیک در دماهای 550K و 489K، 436K، 416K به دست آمد همچنین مقدار FOM، 0.97 است.

جدول ۱: پارامترهای سینتیک (الف) نانو ذرات $MgSO_4:Dy$. (ب) نانو میله های $MgSO_4:Dy$ با استفاده از مدل مرتبه عام

(ب)

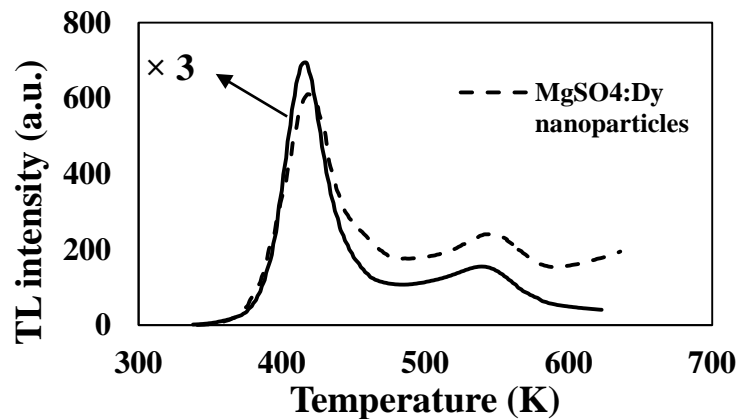
(الف)

| Peak | b | E(eV) | $T_m(K)$ | $I_m(a.u)$ |
|------|------|-------|----------|------------|
| ۱ | ۱.۰۲ | ۱.۲۵ | ۴۱۶ | ۴۸۸۴۱ |
| ۲ | ۱.۲۸ | ۱.۰۶ | ۴۳۶ | ۳۱۲۷۶ |
| ۳ | ۱.۶۵ | ۰.۸ | ۴۸۹ | ۱۳۳۵۴ |
| ۴ | ۱.۰۰ | ۱.۳۷ | ۵۵۰ | ۲۰۹۹۳ |

| Peak | b | E(eV) | $T_m(K)$ | $I_m(a.u)$ |
|------|-------|-------|----------|------------|
| ۱ | ۱.۲۵ | ۱.۰۵ | ۴۲۱ | ۳۱۹۶.۶۷ |
| ۲ | ۱.۳۳ | ۱.۲۵ | ۴۴۴ | ۱۲۹۶.۶۱ |
| ۳ | ۲ | ۱.۴۴ | ۴۶۸ | ۱۰۹۶.۸۷ |
| ۴ | ۲ | ۱.۱ | ۵۰۷ | ۸۰۲.۱۷ |
| ۵ | ۱.۰۰۱ | ۱.۱۲ | ۵۶۰ | ۱۱۰۲.۷۶ |
| ۶ | ۱.۱۱ | ۱.۱۶ | ۶۰۴ | ۳۲۵.۰۵ |

برای اینکه دریابیم کدام نانو ساختار حساسیت ترمولومینسانس بالاتری دارد منحنی درخشش این دو

ساختار را بعد از پرتو دهی در یک دز یکسان با هم مقایسه کرده ایم. نتیجه این مقایسه در شکل زیر آورده شده است.



شکل ۴: مقایسه منحنی درخشش نانو ذرات و نانو میله های $MgSO_4:Dy$ بعد از پرتو دهی در ۵۰۰ گری

با توجه به شکل می توان دریافت حساسیت ترمولومینسانس نانو میله ها حدوداً ۳ برابر بیشتر از حساسیت نانو ذرات است.

بحث و نتیجه گیری:

در این تحقیق نانو ساختار منیزیم سولفات آلاینده با دیسپرسیوم به دو روش مختلف برای کاربردهای دزیمتری ترمولومینسانس سنتز شد. یکی از نمونه ها به صورت نانو ذره و دیگری به شکل نانو میله به دست آمد. منحنی درخشش هر دو نمونه با استفاده از مدل مرتبه عام جداسازی شد. این منحنی برای نانو ذرات دارای شش پیک در دماهای 444K، 421K، 468K، 507K، 560K و 604K و برای نانو میله ها دارای چهار پیک در دماهای 436K، 416K، 489K و 550K بود. با مقایسه حساسیت این نانو ساختارها مشخص شد که حساسیت ترمولومینسانس نانو میله ها حدوداً ۳ برابر بیشتر از نانو ذرات است.

سپاسگزاری:

با تشکر از دانشگاه کاشان که همکاری لازم را در زمینه این تحقیق با اینجانب به عمل آوردند.

مراجع:

- [1] Thermoluminescence of Nanocrystalline CaSO₄: Dy for Gamma Dosimetry and Calculation of Trapping Parameters using Deconvolution Method, Nandkumar Mandlik, B. J. Patil, V.N. Bhoraskar¹, P. D. Sahare, S. D. Dhole, Solid state physics, 2014.
- [2] Emission spectra of MgSO₄:Dy, MgSO₄:Tm and MgSO₄:Dy,Mn phosphors, Zhang Chunxiang, Chen Lixin, Tang Qiang, Luo Daling, Qiu Zhiren, Radiation Measurements 32 (2000) 123-128.
- [3] Thermoluminescence characteristics and dose responses in MgSO₄:Dy, P and MgSO₄:Dy, P,Cu phosphors, Da-Ling Luo, K N Yu, Chun-Xiang Zhang and Guo-Zhen Li, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 3068–3074.
- [4] Defect complexes in RE³⁺-doped magnesium sulphate phosphors, D. L. Luo, Q. Tang and C. X. Zhang, Radiation Protection Dosimetry (2006), Vol. 119, No. 1–4, pp. 57–61.
- [5] Luminescence studies of MgSO₄:Dy phosphors, R S Kher, A K Apadhyay, S J Dhoble, M S K Khokhar, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 46, 607-610, 2008.
- [6] Thermoluminescence and photoluminescence of cerium doped CaSO₄ nanosheets, M. Zahedifar, M. Mehrabi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 3517–3522.
- [7] Thermoluminescence properties of gamma irradiated nano-structure hydroxyapatite, M. Shafaei, F. Ziaie, D. Sardari and M. M. Larijani, Published online in Wiley Online Library: 26 May 2015.
- [8] Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics J.J.kitis, J.M.Gomez Ros, J.W.N Tuyn, , J. Phys. D: Appl. Phys.31, 2636-2641, 1998.
- [9] H.G.Balian, N.W.Eddy, figure of merit (FOM), an improved criterion over the normalized chisquared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectra peaks, Nucl.Instru.Meth,145, 389-393, 1977 .