

ساخت و بررسی خواص ترمولومینسانس نانوذرات LiF آلاینده شده با ناخالصی

دیسپروسیوم Dy

احسان صادقی* (۲۹۱) - احمد رضائی مقدم^(۱) - محمد تقی صمدی خوزانی - مصطفی زاهدی فر.

مقداد خلیفه شوشتری

دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، گروه هسته‌ای
دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری‌های نانو

چکیده:

طی این تحقیق نانو ذرات LiF آلاینده با ناخالصی دیسپروسیوم برای اولین بار به روش هم‌رسوبی ساخته شد. تشکیل بلور، ساختار مورفولوژی و اندازه این نانو ذرات توسط دستگاه پراکندگی اشعه‌ی X و میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد. خصوصیات ترمولومینسانس نمونه ساخته شده بررسی شد. نمودار ترمولومینسانس این نمونه دارای یک قله نسبتاً پهن می‌باشد. درصد ناخالصی بهینه در بدست آوردن بیشترین حساسیت ترمولومینسانس این نمونه ۰/۳ mol% بدست آمد.

کلمات کلیدی: نانوذره، دزیمتری، ترمولومینسانس، هم‌رسوبی، LiF

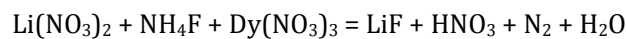
مقدمه :

دزیمترها موادی هستند که برای اندازه گیری تابش جذب شده از آن‌ها استفاده می‌شود. دزیمتری انواع پرتوهای یون‌ساز از مهمترین کاربردهای پدیده ترمولومینسانس می‌باشد. سطح زیر منحنی ترمولومینسانس در محدوده مشخصی از پرتو جذب شده (بسته به نوع دزیمتر ترمولومینسانس استفاده شده) با میزان دز جذب شده رابطه خطی دارد. در سال ۱۹۶۱ کامرون و همکارانش، در خصوص ماده‌ی لیتیوم فلوراید و با افزایش ناخالصی‌های منیزیم و تیتانیوم به عنوان فعال‌ساز موفق به ساخت دزیمتری شدند که امروزه تحت عنوان TLD-100 مورد استفاده قرار می‌گیرد. با گسترش استفاده از مواد ترمولومینسانس برای دزیمتری پرتوهای مختلف، دو نمونه‌ی دیگر از ترکیبات لیتیوم فلوراید تحت عناوین TLD-600 و TLD-700 برای اندازه گیری همزمان دز پرتوهای گاما، بتا و نوترون عرضه گردید. لیتیوم فلوراید از آن جهت که عدد اتمی آن به عدد اتمی مؤثر بدن نزدیک است از اهمیت ویژه‌ای در دزیمتری فردی برخوردار است. از طرفی اخیراً مواد با ساختار نانو مورد توجه بسیاری از محققان جهان قرار گرفته؛ این توجه ناشی از خواص منحصر بفرد و توانایی بالقوه‌ی این مواد در چرخه‌ی فناوری‌های جدید می‌باشد. تاکنون گروه‌های تحقیقاتی زیادی اقدام به ساخت نانو ذرات مختلف نموده‌اند و خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی، مغناطیسی و

دزیمتری آن‌ها را بررسی کرده‌اند [۴-۱]. با رفتن به سمت ابعاد نانو می‌توان بلورهای شبه پایدار تشکیل داد و از طرفی تقویت خواص اپتیکی، الکترونیکی و ساختاری بلور را مشاهده کرد [۵]. تک بلور لیتیوم فلوراید که با فعالساز مناسب آلائیده شده باشد، فسفری با حساسیت بالاست که در موضوعات متفاوتی چون لیزر مرکز رنگ، تابش‌های دزیمتری و..... کاربردهایی متعدد دارد. لیتیوم فلوراید با ناخالصی‌های متعدد مورد مطالعه ترمولومینسانس قرار گرفته است [۶ و ۷]. از جمله نمونه توده ای LiF:Dy نیز توسط کومار و همکارانش در سال ۲۰۱۶ ساخته شده است که توانایی این ماده جهت استفاده در مطالعات ترمولومینسانس را نشان می‌دهد [۸]. در این پژوهش پس از ساخت نانو ذرات لیتیوم فلوراید آلائیده شده با دیسپروسیوم، حساسیت و خواص TL این نانو ذرات بررسی شد.

روش کار :

برای ساخت نانو ذرات لیتیوم فلوراید با ناخالصی دیسپروسیوم به روش هم‌سویی از واکنش زیر استفاده شد:



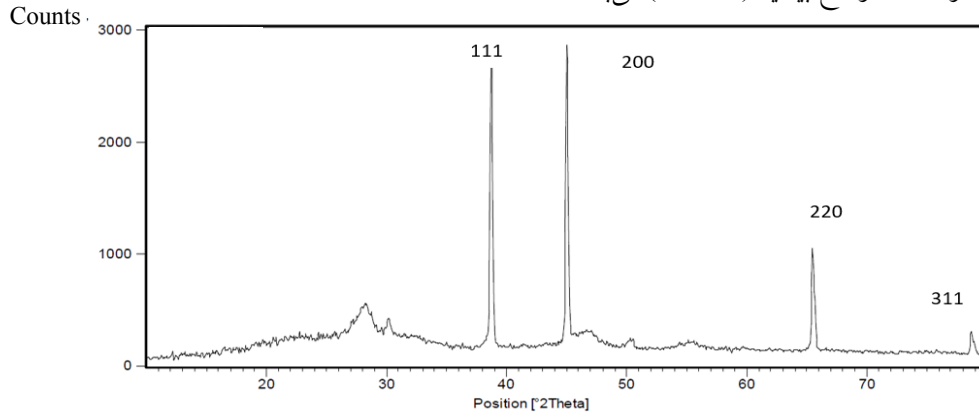
مواد استفاده شده در این پژوهش: لیتیوم نیترات ($\text{Li}(\text{NO}_3)_2$)، دیسپروسیوم نیترات ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$)، آمونیاک فلوراید (NH_4F)، بریج-۳۵ (Brij-35)، استون ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) و آب دیونیزه بود که همگی از خلوص بالایی برخوردار بوده و خالص‌سازی اضافه انجام نگرفت. ابتدا هر کدام از مواد به حلالی از استون و آب دیونیزه اضافه گردید و به مدت بیست دقیقه هم خورد. حجم حلال در مورد لیتیوم نیترات، آمونیاک فلوراید و بریج ۲۰ سی سی انتخاب شد و در مورد دیسپروسیوم نیترات ۵ سی سی. با توجه به اثر بسزای نسبت استون به آب در دو مقوله‌ی (حساسیت TL نانو ذرات) و (اندازه نانو ذرات)، این نسبت پس از بهینه‌سازی، ۱:۱ بدست آمد. پس از این مرحله، محلول‌های تهیه شده بترتیب زیر به یکدیگر اضافه شد:

ابتدا محلول حاوی بریج به محلول حاوی لیتیوم نیترات اضافه گردید و بمدت پنج دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شدند. پس از آن محلول حاوی دیسپروسیوم به آن اضافه گردید و سپس محلول حاوی آمونیاک فلوراید بصورت قطره قطره به آن اضافه شد. در مرحله‌ی بعد رسوب نانو ذرات سه مرتبه با استون شستشو داده شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد بمدت ۲ ساعت داخل آون خشک گردید.

تشکیل این نانو ذرات با استفاده از نتایج طیف XRD، که توسط دستگاه Panalytical مدل X'PertPro با $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) تصویر برداری گردید، تایید شد. این طیف در شکل ۱ مشاهده می‌شود. طیف بدست آمده با طیف مرجع به شماره کارت 04-0857;LiF هم‌خوان که ساختاری مکعبی را برای شبکه بلوری نمونه ساخته شده نشان می‌دهد. در ناحیه 2θ از ۰ تا حدود ۸۰، قله‌های موجود در این طیف عبارتند از (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) که به ترتیب در مقادیر 2θ ۲۰، ۳۹، ۴۵، ۶۶ و ۷۹ قرار گرفته‌اند. اندازه‌ی تقریبی نانو بلور ساخته شده با استفاده از رابطه‌ی شرر حدود ۳۰ نانومتر تخمین زده شد:

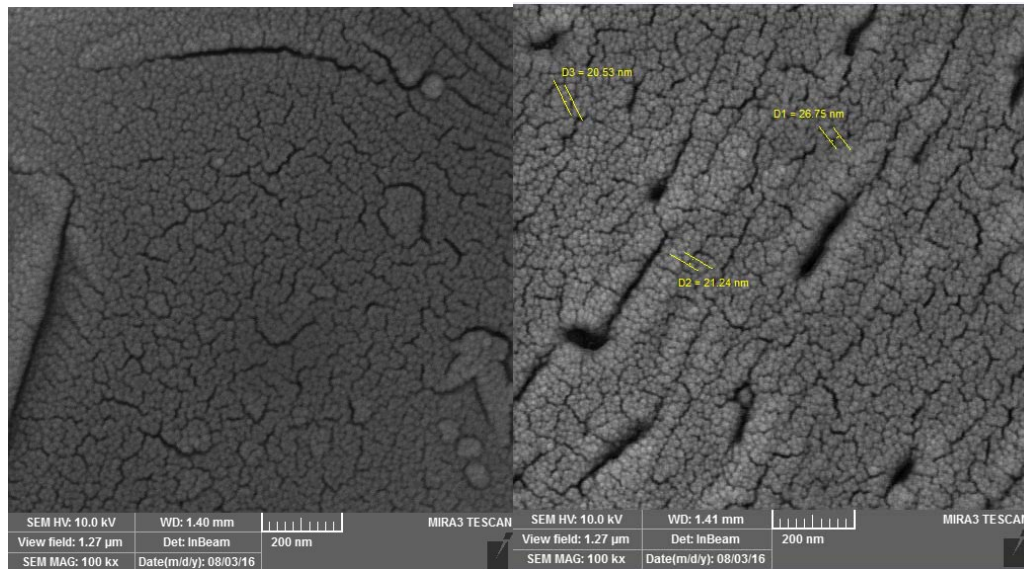
$$D \cos \theta = k \lambda / \beta$$

که در آن D معرف اندازه‌ی بلور نانوذرات، K ثابت شکل (تقریباً برابر ۰/۹)، λ طول موج اشعه‌ی X و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) می‌باشد.



شکل ۱: طیف XRD نانوذرات LiF:Dy

در شکل (۲ الف و ب) تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) برای نانوذرات LiF:Dy قبل از بازپخت و بعد از بازپخت مشاهده می‌شود. اندازه ذرات حدود ۲۰-۲۶ نانومتر است که با نتایج بدست آمده از نتایج XRD هم‌خوان است.

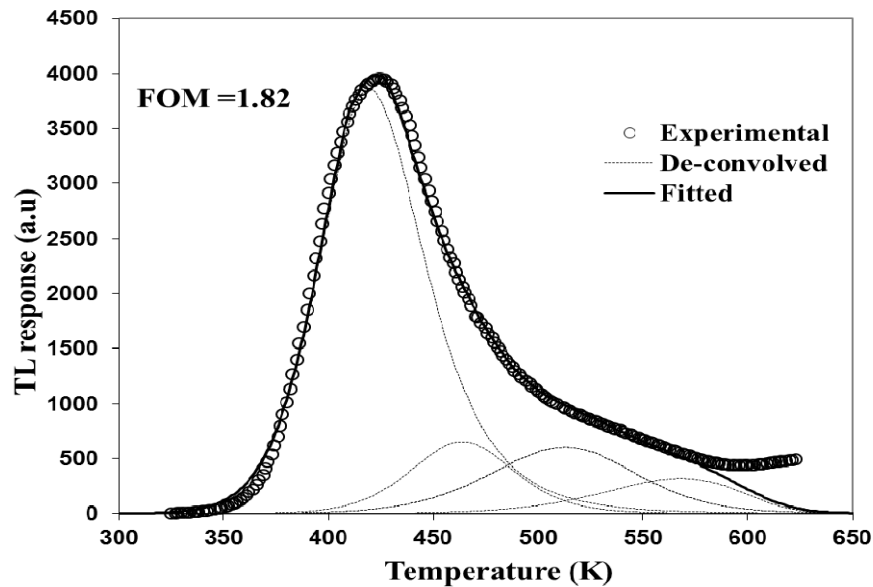


ب: بعد از بازپخت

الف: قبل از بازپخت

شکل ۲: تصویر SEM نانوذرات LiF:Dy

در ادامه نمونه های ساخته شده تحت رژیم گرمایی ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد بمدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس نانوذرات توسط سامانه‌ی پرتودهنده‌ی گاماسل^۱ مجهز به چشمه‌ی ^{60}Co تحت تابش پرتو گاما با دز ۱۰۰۰ Gy قرار گرفتند. نمونه‌های پرتودهی شده توسط دستگاه Harshaw TLD Reader مدل ۴۵۰۰ قرائت شدند. قرائت نمونه‌ها از دمای ۵۰ تا دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد یا تندى دمایی 1°C/S انجام گرفت. پاسخ TL آنها ثبت شد. نمودار ترمولومینسانس بدست آمده در شکل ۳ (داده‌های تجربی که با دایره توخالی مشخص شده‌اند) مشاهده می‌شود. یکی از عوامل اصلی در محل قله ترمولومینسانس (دمای بیشینه قله) نوع ناخالصی و تعداد ناخالصی‌های بکار رفته در نمونه میزبان است. این ناخالصی‌ها هستند که در ناحیه بین نوار ظرفیت و هدایت ترازهای میانی ایجاد می‌کنند که انرژی بستگی این ترازها تاثیر به سزایی در دمای بیشینه‌های ایجاد شده در نمودار درخشندگی ترمولومینسان بلور میزبان دارد. این عامل می‌تواند سبب شود که دمای بیشینه در نمونه ساخته شده با نمونه‌های دیگر از جمله LiF:Mg,Ti متفاوت باشد.



شکل ۳: منحنی تابش ترمولومینسانس نانوذرات LiF:Dy بعد پرتودهی با ۱ KGy پرتو گاما.

برای تعیین بهترین درصد ناخالصی دیسپروسیم، نانوذرات با نسبت‌های متفاوت ((۰/۱)، (۰/۰۵)، (۰/۰۱))، (۰/۱)، (۰/۳) و (۰/۵) مول درصد) از این ناخالصی ساخته شده و حساسیت ترمولومینسانس آنها مورد مقایسه قرار

1. Gamma Cell, GO-220

گرفت و میزان ۰/۳ مول درصد به عنوان بهترین میزان ناخالصی انتخاب شد. برای تعیین پارامترهای سینتیک از مدل سینتیک مرتبه‌ی عام استفاده شد. در این مدل از رابطه‌ی زیر برای تعیین پارامترهای سینتیک بهره برده می‌شود. این معادله تابعی از شدت بیشینه I_m و دمای بیشینه T_m است [۹].

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

در این رابطه b پارامتر سینتیک بین ۱ و ۲ است. E انرژی فعال‌سازی، T دما بر حسب کلوین و k ثابت بولتزمن می‌باشد. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه FOM به صورت زیر استفاده شد:

$$FOM = \sum_{i=1}^n \frac{|I_i - Y_i|}{I_i} \quad (2)$$

که در آن Y_i مربوط به مقادیر اصلی یا داده های تجربی است و I_i بهترین مقادیر است که از طریق این انطباق به دست می آید FOM میزان خطا را در انطباق بین منحنی تئوری و تجربی نشان می‌دهد؛ هرچه این مقدار کمتر باشد تطابق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد. مقدار FOM کمتر از ۲/۵، انطباق قابل قبول نتایج تجربی و تئوری را در بر دارد [۱۰].

همانطور که مشاهده می‌شود این منحنی دارای چهار قله در دماهای ۴۱۹، ۴۶۴، ۵۱۲ و ۵۶۸ کلوین می‌باشد. مقدار FOM ۱/۸۲ است که نشان می‌دهد برازش با دقت نسبتاً خوبی انجام شده است. جدول ۱ مقدار پارامترهای سینتیک را که از برازش منحنی بدست آمده نشان می‌دهد.

جدول (۱): پارامترهای سینتیک بدست آمده از مدل مرتبه‌ی عام.

peak	b	E (eV)	T_m (K)	I_m (a.u)
1	2.00	0.83	419	3868
2	1.71	0.97	464	652
3	1.49	0.76	512	601
4	1.00	0.82	568	319

بحث و نتیجه گیری :

طیف XRD نانوذرات ساخته شده تشکیل بلورهای با ساختار مکعبی LiF را تایید می کند. اندازه‌ی ذرات توسط رابطه‌ی شرر و با استفاده از تصویر SEM حدود ۳۰ نانومتر بدست می آید. بهترین مقدار ناخالصی، ۰/۳ مول درصد تعیین شد. پارامترهای سینتیک این نانوذرات نیز تعیین شد و ۴ قله همپوش در دماهای ۴۱۹، ۴۶۴، ۵۱۲ و ۵۶۸ کلوین در منحنی ترمولومینسانس آن بدست آمد.

مراجع :

- [1] Salah, N., Alharbi, N. D., & Habib, S. S. (2015). Thermoluminescence of gamma rays irradiated LiF nanocubes doped with different elements. *Journal of Luminescence*, 161, 313-317.
- [2] Zahedifar, M., Sadeghi, E., & Mohebbi, Z. (2012). Synthesis and thermoluminescence characteristics of Mn doped CaF₂ nanoparticles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 274, 162-166.
- [3] Salah, N., Khan, Z. H., & Habib, S. S. (2009). Copper activated LiF nanorods as TLD material for high exposures of gamma-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(21), 3562-3565.
- [4] Zahedifar, M., Sadeghi, E., Harooni, S., & Almasifard, F. (2015). Thermoluminescence dosimetry features of DY and Cu doped SrF₂ nanoparticles under gamma irradiation. *Applied Radiation and Isotopes*, 105, 176-181.
- [5] Gong, X., Wu, P., Chan, W. K., & Chen, W. (2000). Effect of γ -ray irradiation on structures and luminescent properties of nanocrystalline MSO₄: xEu³⁺ (M= Ca, Sr, Ba; x= 0.001–0.005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(1), 115-121.
- [6] Kumar, S., Gathania, A. K., Vij, A., Sharma, A. K., Dogra, R., Lochab, S. P., & Kumar, R. (2015). Absorption, photoluminescence and thermoluminescence studies of γ -irradiated pure and Eu doped LiF phosphors. *Adv. Mater. Lett.*, 6, 620-627.
- [7] Pooja, S., Shruti, Aggarwal., Rao, S M., (2012). Thermoluminescence study of rare earth ion (Dy³⁺) doped LiF:Mg crystals grown by EFG technique. *Journal of rare earths*, 30 (7), 641-646.
- [8] Kumar, S., Gathania, A. K., Vij, A., & Kumar, R. (2016). Gamma induced thermoluminescence and color centers study of Dy doped LiF micro-cubes. *Ceramics International*.
- [9] Kitis, G., Gomez-Ros, J. M., & Tuyn, J. W. N. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19), 2636.
- [10] Balian, H.G., Eddy, N.W. (1977). 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.