

ساخت نانوذرات دی‌اکسید قلع با ناخالصی یوروپیم و بررسی خصوصیات دزیمتری آن

INC29-1027

مینا باقری^{۱*}، احسان صادقی^{۱،۲}، مصطفی زاهدی‌فرا^{۱،۲}، سمیه هارونی^۱، مرضیه شریفی^۲

۱. گروه فیزیک هسته‌ای، دانشکده فیزیک، صندوق پستی: ۵۳۱۵۳-۸۷۳۱۷، کاشان - ایران

۲. گروه نانو فیزیک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، صندوق پستی: ۵۳۱۵۳-۸۷۳۱۷، کاشان - ایران

چکیده:

در این پژوهش، نانو ذرات دی‌اکسید قلع با ناخالصی یوروپیم به روش هم‌رسوبی تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی ساختار، اندازه و شکل ذرات از دستگاه پراکندگی اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مقدار بهینه ناخالصی برای بیشینه پاسخ ترمولومینسانس نسبت به پرتوهای گاما چشمه ^{60}Co ، نیم مول درصد به دست آمد. تعداد قله‌ها در منحنی تابش ترمولومینسانس و پارامترهای سینتیک مربوط به هر قله به‌وسیله برنامه کامپیوتری مبنی بر سینتیک مرتبه عام تعیین شد. دو قله همپوش در دماهای ۳۸۸ و ۴۵۰ کلوین در منحنی درخشش ترمولومینسانس این نانوذره مشاهده شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که این نانوذره دارای شرایط مناسبی برای استفاده در دزیمتری می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ ، هم‌رسوبی، TL، پارامترهای سینتیک**Fabrication of tin dioxide nanoparticles with Europium impurity and investigation of its dosimetric properties**M. Bagheri^{۱*}, E. Sadeghi^{۱,۲}, M. Zahedifar^{۱,۲}, S. Haruni^۱, M. Sharifi^۲

1. Department of Nuclear Physics, Faculty of Physics, B. O. Box:8731753153, Kashan, Iran

2. Department of Nanophysics, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, B. O. Box:8731753153, Kashan, Iran

Abstract:

In this research, the nanoparticles of tin dioxide doped with Europium (Eu) were synthesized by the co-precipitation method. To investigate the structure, size, and shape of particles, the following were used: X-ray diffraction (XRD) and scanning electron Microscopy (SEM). The maximum thermoluminescence response to the gamma rays of the ^{60}Co source was obtained in 0.5 mol% of the Eu impurity. A computer program based on general-order kinetics was used to determine the number of peaks in the thermoluminescence radiation curve and the kinetic parameters related to each peak. Two overlapping peaks were observed at temperatures of 388 and 450 K in the thermoluminescence curve of this nanoparticle. The results show that this nanoparticle has suitable conditions for use in dosimetry.

Keywords: $\text{SnO}_2:\text{Eu}$, Co-precipitation, TL, Kinetic parameters.

۱. مقدمه

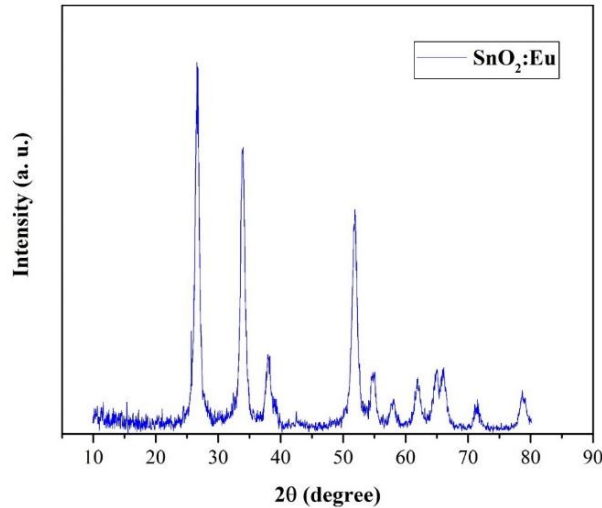
امروزه با افزایش استفاده از انرژی هسته‌ای، پرتوگیری افراد شاغل در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی و دانشگاهی بسیار زیاد شده است و از مواردی که باید تحت کنترل باشد، مقدار دزی است که یک شخص در محیط کار در معرض آن قرار می‌گیرد [۱-۲]. این اندازه‌گیری‌ها به منظور اطمینان از سلامت بیولوژیکی افرادی که در معرض این پرتوها قرار دارند، حائز اهمیت است. از طرفی امروزه دزیمتری به روش ترمولومینسانس به دلیل دقت بالا و راحتی انجام آن نسبت به سایر روش‌های انجام دزیمتری روشی محبوب در زمینه دزیمتری پرتوها می‌باشد [۳]. میزان دز جذبی پرتو از طریق شدت نور گسیل شده بر اثر تحریک گرمایی ماده ترمولومینسانس پس از پرتودهی نمونه، اندازه‌گیری می‌شود [۴]. مواد مختلفی وجود دارند که دارای این ویژگی هستند [۵-۷]. زمانی که این مواد پرتودهی می‌شوند، انرژی پرتو توسط الکترون‌های لایه ظرفیت جذب و حامل‌های بار برانگیخته شده و از تراز خود جدا می‌شوند و بدین‌وسیله در سرتاسر شبکه بلوری آزادانه شروع به حرکت می‌کنند تا در نهایت در نقاط دامی که توسط ناکاملی‌های شبکه یا ناخالصی‌های در ماده میزبان به وجود آمده‌اند، به دام افتند. انرژی پرتوهای تابیده شده به این شکل در ماده ذخیره می‌شوند، سپس توسط گرما، حامل‌های بار گیراندازی شده تحریک و از مراکز دامی آزاد می‌شوند [۸-۹]. گذار الکترون‌ها و حفره‌ها از ترازهای گیرانداز به حالت پایه خود، منجر به گسیل فوتون می‌گردد و این فوتون‌ها همان انرژی‌های اضافی آزاد شده حامل‌های بار هستند [۱۰]. وایدمن و اشمیت در سال (۱۸۹۵) اولین دانشمندانی بودند که تحقیق پیرامون ترمولومینسانس را انجام دادند [۱۱]. از طرفی مواد در ابعاد نانو رفتار و ویژگی‌های از خود نشان می‌دهند که اگر با حالت توده‌ای مقایسه شود تفاوت‌هایی خواهد داشت [۱۲-۱۳]. به بیان دیگر فناوری نانو چشم‌انداز روشنی برای ما در این زمینه ایجاد کرده و امروزه مطالعه خواص نانو مواد به یکی از موضوعات تحقیقاتی تبدیل شده است [۱۴-۱۵]. در این پژوهش نانو ذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ به روش هم‌رسوبی ساخته شده و خصوصیات دزیمتری آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. روش کار

مواد اولیه شامل کلرید قلع دو آب ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، آمونیاک (NH_3)، نیترات یورانیوم ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$)، ستیل تری متیل آمونیوم برمید ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) بودند که همگی از شرکت مرک آلمان با خلوص بالا تهیه شدند. ابتدا یک محلول ۰/۱ مولار از عامل فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (به‌عنوان سرفکتانت) تهیه شد. سپس کلرید قلع اضافه گردید و تا یکنواخت شدن کامل محلول بر روی همزن مغناطیسی و در دمای 60°C قرار گرفت. در ادامه ناخالصی با درصد وزنی مشخص به محلول اضافه گردید. در نهایت ۱۰۰ میلی‌لیتر آمونیاک به‌عنوان عامل کاهنده به محلول حاصل به‌صورت قطره‌قطره افزوده شد تا رسوب سفیدرنگی به دست آید. رسوب به دست آمده از این فرایند به‌منظور حذف یون‌های کلرید با استفاده از آب دو بار یونیزه شده شست‌وشو داده می‌شوند. برای هر بار عمل شست‌وشو محلول به دست آمده را در حجم معینی از آب پخش کرده و درون لوله آزمایش ریخته و در نهایت توسط سانتریفیوژ نمونه‌ها رسوب‌گیری شدند. در ادامه برای خشک کردن، نمونه‌های ساخته شده به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C در کوره خشک‌کن قرار داده شدند. به‌منظور بررسی ساختار و اطمینان از تشکیل نانوذرات اکسید قلع با ناخالصی یورانیوم از یک دستگاه پراکندگی پرتو ایکس (XRD) مدل Rigaku Dmax diffractometer استفاده شد. برای مشاهده شکل و اندازه ذرات، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips xl استفاده شد. به کار گرفته شد. در این پژوهش برای قرائت نمونه‌های پرتودهی شده از دستگاه TLD reader مدل 30ESEM Harshaw ۴۵۰۰ استفاده شد. نمونه قبل از پرتودهی در دمای 40°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از یک کور قابل برنامه‌ریزی با دقت دمایی $\pm 1^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شدند و پس از آن بلافاصله تا دمای اتاق سرد شدند. تمامی نمونه‌های آماده‌سازی شده با چشمه ^{60}Co مورد پرتودهی قرار گرفتند. نمونه‌ها با آهنگ گرمادهی 2°C/s از دمای 50°C تا دمای 35°C قرائت شدند، و در انتها نمودار شدت برحسب دما ثبت شد. تمام آزمایش‌ها در شرایط ثابت، در اتاق تاریک و با ساخت یکسان صورت گرفتند.

۳. نتایج

الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات دی اکسید قلع آلاینده شده با یوروپیم با درصد وزنی ۰/۵ مول درصد در شکل ۱ نشان داده شده است.



Peak List
01-077-0449; SnO2

شکل ۱. طیف پراش پرتو ایکس نانو ذرات دی اکسید قلع با ناخالصی یوروپیم در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد

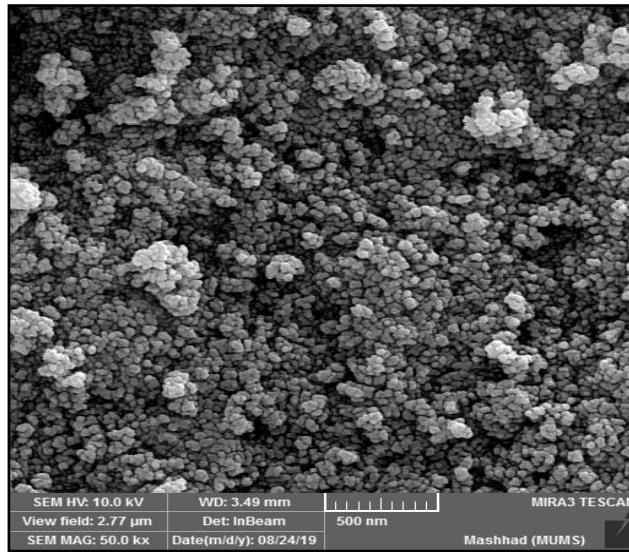
با توجه به این شکل قله‌هایی در زوایای (2θ) $۲۶/۵۶^\circ$ ، $۳۳/۸۳^\circ$ ، $۳۷/۹۱^\circ$ و $۵۱/۷۱^\circ$ که به ترتیب متناسب با شماره صفحات (۱۱۰) ، (۱۰۱) ، (۲۰۰) و (۲۱۱) می‌باشند قابل مشاهده است. این صفحات با شماره کارت استاندارد [۰۱-۰۷۷-۰۴۴۹] مطابقت کامل داشته که نشان دهنده ساختار بلور $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ با ساختار تتراگونال است. با توجه به نتیجه به دست آمده روش ساخت به کار گرفته شده مورد تایید قرار می‌گیرد.

میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که در آن β پهناى قله در ارتفاع نصف بیشینه (FWHM) برحسب رادیان، θ زاویه براگ مربوط به قله پراش، λ طول موج اشعه ایکس، D اندازه بلورک‌ها می‌باشد و داده‌های مربوط به الگوهای XRD برآورد شد [۱۶]. اندازه نانو ذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ ، $۱۸/۰۶$ نانومتر به دست آمد.

تصویر SEM نمونه‌های ساخته شده در شکل ۲ دیده می‌شود. با توجه به این شکل، سایز ذرات با نتایج به دست آمده از نمودار XRD در توافق است و نانو ذرات از همگنی مناسبی برخوردارند.



شکل ۲. عکس SEM نمونه‌های $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر

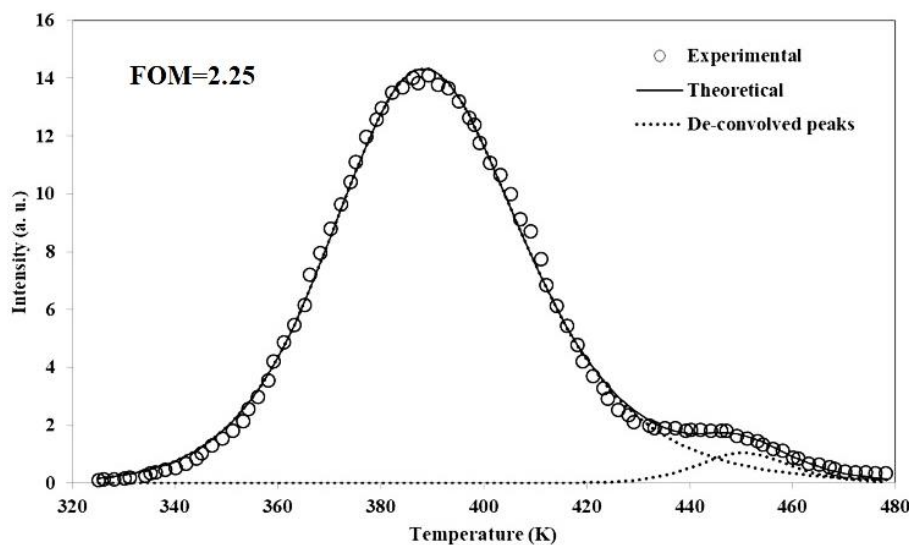
برای تعیین پارامترهای سینتیک نانو ذرات، از مدل سینتیک مرتبه عام استفاده شد. برازش منحنی درخشش به وسیله برنامه کامپیوتری انجام شد که مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart می‌باشد. این برنامه مبتنی بر تکرار است و از پارامترهای هندسی قله تجربی از قبیل I_m و T_m استفاده می‌کند و با انطباق دادن با نتایج تئوری پیک تجربی را برازش می‌کند [۱۷]. معادله استفاده شده برای تعیین پارامترهای سینتیک که تابعی از شدت بیشینه و دمای بیشینه است به صورت معادله ۲ است:

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

که در آن، b (پارامتر سینتیک) بین ۱ و ۲ است. E انرژی فعال‌سازی، T دما برحسب کلوین، T_m دمای بیشینه و K ثابت بولتزمن است. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه ۳ استفاده شد:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100 \quad (3)$$

که در آن، y_i مربوط به مقادیر اصلی یا داده‌های تجربی است و f_i بهترین مقداری است که از طرق این انطباق به دست می‌آید. FOM میزان خطا را در انطباق منحنی تئوری و تجربی نشان می‌دهد [۱۸]. شکل ۴ قله‌های مربوط به نانو ذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ را که با برنامه کامپیوتری برازش شده‌اند را نشان می‌دهد. مقدار FOM به دست آمده ۲/۲۵ است.



جدول ۱ نتایج پارامترهای سینتیک را که از برازش این منحنی به دست آمده‌اند نشان می‌دهد.

جدول ۱ پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش نانو ذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$

قله	مرتب‌به سینتیک	انرژی فعال‌سازی (eV)	دمای بیشینه (K)	شدت بیشینه (a.u)
۱	۱/۹	۰/۹۸	۳۸۸	۱۴/۳۳
۲	۲/۰	۲/۸۵	۴۵۰	۱/۰۴

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو ذرات $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ به روش هم‌رسوبی، با هدف مطالعه خواص دزیمتری ساخته شدند. از جمله نکات قابل توجه در رابطه با روش هم‌رسوبی، به ارزان بودن و مدت زمان کوتاه ساخت نسبت به سایر روش‌های تولید می‌توان اشاره کرد. همچنین روش بکار گرفته شده، روشی کارآمد برای سنتز این نانوذره می‌باشد، چراکه ذرات تشکیل شده اندازه مناسب دارند و ساختار به دست آمده با بلور SnO_2 کاملاً در توافق است. صحت تشکیل نانو ذرات ساخته شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تایید شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تشکیل ذرات با ساختار تتراگونال را نشان داد. در بررسی‌های به عمل آمده مشخص شد نمونه‌های با ۰/۵ مول درصد ناخالصی TL بیشترین پاسخ ترمولومینسانس را به پرتوهای گاما دارند. نانو ذرات پرتو دهی شده شامل یک منحنی گسترده که از هم‌پوشانی دو قله در دماهای ۳۸۰ و ۴۵۰ کلون می‌باشد تشکیل شده است. که دارای دمای مناسبی برای اهداف دزیمتری می‌باشد. لذا می‌توان این نمونه ترمولومینسانس سنتز شده را انتخاب مناسبی جهت دزیمتری به حساب آورد.

۵. مراجع

1. TOMILIN, Y., et al. Doses from radon 222 irradiation for workers of the granite mining industry. *Problemy Radiatsiinoi Medytsyny ta Radiobiologii*, 2017, 22: 97-107.
2. SHOUSHARI, M. K.; ZAHEDIFAR, M.; SADEGHI, E. Preparation and thermoluminescent dosimetry features of high sensitivity LiF: Mg, Ce phosphor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2018, 887: 128-132.
3. DURAGKAR, Arati, et al. Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry—A review. *Luminescence*, 2019, 34.7: 656-665.
4. BOS, Adrie JJ. Theory of thermoluminescence. *Radiation measurements*, 2006, 41: S45-S56.

5. AITASALO, T., et al. Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} and R^{3+} doped CaAl_2O_4 . *Journal of alloys and compounds*, 2004, 380.1-2: 4-8.
6. DURAGKAR, Arati, et al. Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry—A review. *Luminescence*, 2019, 34.7: 656-665.
7. ABASI, A.; SADEGHI, E.; ZAHEDIFAR, M. Thermoluminescence and photoluminescence properties of CeF_3 : Dy and CeF_3 : Ni nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, 194: 109969.
8. ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A. M. Ionic and electronic processes in quartz: mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92.9: 5036-5044.
9. ZAHEDIFAR, M., et al. Thermoluminescence dosimetry features of DY and Cu doped SrF_2 nanoparticles under gamma irradiation. *Applied Radiation and Isotopes*, 2015, 105: 176-181.
10. HOROWITZ, Y. S.; OSTER, L.; ELIYAHU, I. The saga of the thermoluminescence (TL) mechanisms and dosimetric characteristics of LiF : Mg, Ti (TLD-100). *Journal of Luminescence*, 2019, 214: 116527.
11. MCKEEVER, Stephen WS. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, 1988.
12. ZAHEDIFAR, M.; SADEGHI, E. Synthesis and dosimetric properties of the novel thermoluminescent CaF_2 : Tm nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81.12: 1856-1861.
13. SAHANI, R. M.; DIXIT, Ambesh. A comprehensive review on zinc oxide bulk and nano-structured materials for ionizing radiation detection and measurement applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 151: 107040.
14. PANDEY, Anant, et al. Radiation dosimetry using nano- BaSO_4 : Eu. 2015.
15. NIELSEN, Camilla L., et al. A novel nanocomposite material for optically stimulated luminescence dosimetry. *Nano Letters*, 2022, 22.4: 1566-1572.
16. ENAYATI, Ehsan; HASHEMIAN, Saeedeh; HAKIMI, Mohsen. Effect of Bi and Mn doping on the structure and magnetic properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanopowders synthesized by mechanochemical milling. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122042.
17. TALEBI, M., et al. Synthesis, structural characteristics and thermoluminescence features of KCl : Mn and KCl : Ce phosphors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2022, 530: 29-38.
18. PORTAKAL-UÇAR, Z. G., et al. A thermoluminescence study of Tb^{3+} doped LaB_3O_6 : Dosimetric characteristics and kinetic parameters. *Journal of Luminescence*, 2023, 253: 119493.