

ارزیابی نانوکامپوزیت پلی وینیل استات و افزونه هیبریدی نقاط کوانتومی کادمیوم تلوراید و

ذرات پارامغناطیسی گادولینیم به عنوان حسگر گاما

INC29-1030

حکیمه زارع<sup>۲</sup>، شهزاد فیضی<sup>۱\*</sup>، شیما قرقانی<sup>۲</sup>، یوسف فضائلی<sup>۱</sup>

۱. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۳۱۴۸۵-۴۹۸، تهران\_ایران

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، صندوق پستی: ۷۴۱-۸۹۱۹۵، یزد-ایران

#### چکیده:

امروزه حسگرهای توانمند شده با فناوری‌های جدید از جمله نانو و فناوری کوانتومی جایگاه ویژه‌ای در صنایع گوناگون یافته‌اند. این دستگاه‌ها به دلیل دقت بالا در آشکارسازی پرتوهای گاما بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، توسعه حسگرهای گاما کامپوزیتی نقاط کوانتومی کادمیوم تلوراید آلاییده به یون‌های پارامغناطیسی گادولینیم مدنظر قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌ها با ماتریس پلی وینیل استات حاوی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید آلاییده شده با گادولینیم ساخته و شناسایی شد. سپس، حسگر با استفاده از الکترودهای مسی آبکاری شده با طلا ساخته شد. بازخورد حسگر در برابر پرتو گاما بررسی شد و با سایر نمونه‌های مشابه فاقد یون‌های گادولینیم مقایسه شد. نتایج نشان داد نمونه دارای یون گادولینیم در ساختار نقاط کوانتومی دارای حساسیت بالاتر نسبت به نمونه‌های فاقد گادولینیم، نمونه‌های دارای نانوذرات طلا و دارای نانوصفحات گرافن اکسید به ترتیب به میزان ۶۸/۸٪، ۴۴/۳٪ و ۱۱/۸٪ هستند. **کلیدواژه‌ها:** نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، گادولینیم، پرتو گاما، حسگر.

## Introduction of a gamma sensor based on polyvinyl acetate nanocomposite and hybrid additive of cadmium telluride quantum dots and paramagnetic gadolinium particles

H. Zare<sup>2</sup>, Sh. Feizi<sup>1\*</sup>, Sh. Gharghani<sup>2</sup>, Y. Fazaeli<sup>1</sup>

1. Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), P.O. Box: 31485-498, Tehran, Iran.

2. Department of Physics, Faculty of Science, Yazd University, P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran.

#### Abstract:

Nowadays, sensors empowered with new technologies, including nano and quantum technology, have found a special place in various industries. Due to the high accuracy in absorbing, detecting and measuring gamma rays, these devices are noticed well. In this study, the development of nanocomposite gamma sensors of cadmium telluride quantum dots using gadolinium paramagnetic ions was considered. The nanocomposite was synthesized using a polyvinyl acetate matrix containing characterized cadmium telluride quantum dots doped with gadolinium. The sensor was then fabricated using gold-plated copper electrodes. The characteristics of sensors against gamma rays were investigated and compared with other sensors without gadolinium ions. The results showed that gadolinium ions doped sensors were more sensitive than samples without gadolinium, samples with gold nanoparticles and graphene oxide nanosheets 68.8%, 44.3% and 11.8%, respectively.

**Keywords:** CdTe quantum dots, Gadolinium, Gamma rays, Sensor.

## ۱. مقدمه:

سنجش کوانتومی با استفاده از سیستم کوانتومی، خواص کوانتومی یا پدیده‌های کوانتومی، اندازه‌گیری یک مقدار فیزیکی را توصیف می‌کند. حسگرهای کوانتومی می‌توانند به حساسیت‌هایی برسند، که طبق قوانین متعارف فیزیک که زندگی روزمره را کنترل می‌کنند، غیرممکن باشد. حسگرهای کوانتومی، روی ضعف سیستم‌های کوانتومی یا در واقع حساسیت قوی آن‌ها به اختلالات خارجی، سرمایه‌گذاری می‌کنند [۱، ۲]. مبنای کارکرد حسگرهای مبتنی بر نانوذرات نیم‌رسانا-نقاط کوانتومی- فرآیند رسانش با الکترون‌ها و حفره‌ها است. یک گاف انرژی نوار رسانش و نوار ظرفیت را از هم جدا می‌کند. مواد در حالت توده‌ای گاف انرژی ثابتی دارند. اما وقتی مقیاس اندازه ذرات ماده در حدود شعاع بوهر اکسیتون (فاصله تعادلی بین دو گونه الکترون و حفره که دارای بارهای ناهمنام هستند) یا کوچکتر شود، شکاف انرژی دستخوش تغییر می‌شود و نوارهای انرژی به سمت تبدیل شدن به ترازهای انرژی می‌روند. از آن جا که ویژگی‌های الکتریکی و نوری این ذرات همبستگی مستقیمی با گاف انرژی آن‌ها دارد، بنابراین این ویژگی‌ها با تغییر اندازه ذرات قابل کنترل می‌شود. در این مقیاس با افزایش اندازه ذرات شکاف انرژی کاهش یافته و طول موج گسیل شده افزایش می‌یابد و بالعکس. مثلاً با افزایش اندازه نقاط کوانتومی کادمیوم سلناید از  $2/3$  به  $5/5$  نانومتر شکاف انرژی از  $2/7$  به  $1/9$  الکترون ولت کاهش می‌یابد. در نتیجه نشر رنگ‌های مختلف در طول موج‌های مختلف قابل مشاهده خواهد بود [۳، ۴]. در مورد ویژگی الکتریکی نقاط کوانتومی، به دو طریق می‌توان جریان الکتریکی درون الکتروود ایجاد کرد؛ در حالت اول، که یک الکترون دهنده در ماتریس حضور دارد، انتقال الکترون از ترکیب الکترون دهنده به لایه ظرفیت نقطه کوانتومی، احتمال بازگشت الکترون‌های برانگیخته شده موجود در لایه رسانش به حالت پایه را کاهش داده و الکترون به الکتروود منتقل می‌شود. این حالت منجر به تولید جریان آندی در الکتروود می‌شود. در حالت دوم، که یک الکترون گیرنده در محلول حضور دارد، الکترون‌های برانگیخته شده به لایه رسانش و به ترکیب الکترون گیرنده موجود در ماتریس منتقل شده و حفره موجود در لایه ظرفیت که بار مثبت دارد، با انتقال الکترون از الکتروود به لایه ظرفیت خنثی شده و یک جریان کاتدی ایجاد می‌شود [۵]. بنابراین، هرگونه تغییر در ویژگی الکتریکی و مغناطیسی نانوکامپوزیت به شدت بر رفتار این نانوماده در مقابل پرتو تاثیرگذار است. همچنین غلظت دوپانت کوانتومی اهمیت ویژه‌ای دارد. به طوریکه در نتایج بسیاری پژوهش‌ها نشان داده شده‌است که با غلظت کم‌تر نانومواد، حسگر، حساسیت بیشتری داشته‌است. اخیراً نشان داده شده‌است که افزودن نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در زمینه‌ی بسیار آلی سبب ایجاد یک میدان مغناطیسی در نانوحسگر و افزایش شیب منحنی‌های دز- پاسخ در این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های مشابه فاقد نانوذرات اکسید آهن شده است [۶]. براین اساس در این پژوهش، بر توسعه حسگرهای گامای نانوکامپوزیتی نقاط کوانتومی کادمیم تلورید با استفاده از یون‌های پارامغناطیسی گادولینیم برای افزایش دامنه پاسخ فوتوالکترونیک با افزایش دامنه برداشت پرتو گاما و ایجاد جریان مغناطیسی درون نانوکامپوزیت (پس از اعمال ولتاژ) متمرکز شده‌ایم.

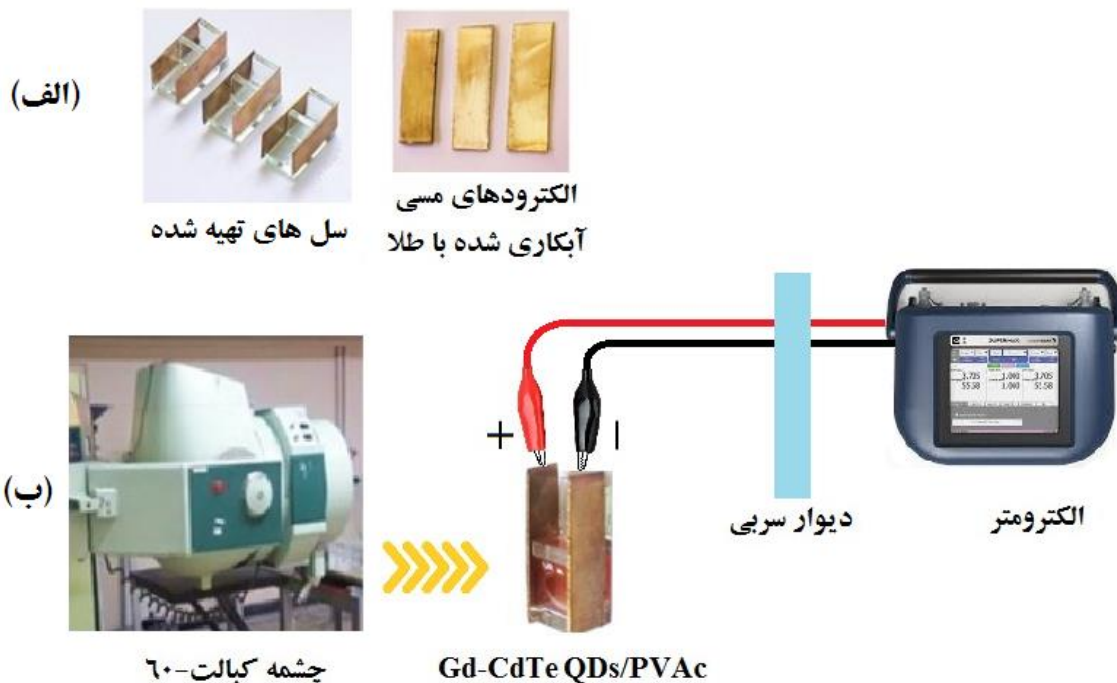
## ۲. روش کار:

## ۲.۱. سنتز نقاط کوانتومی حامل ذرات گادولینیم

دو محلول مجزا در دو مرحله‌ی مجزا به شرح ذیل ساخته شدند: (۱)  $0/87$  میلی‌مول پودر تلوریوم و  $7/3$  میلی‌مول سدیم بوروهیدرید در  $7$  میلی‌لیتر آب قرار گرفته در اتمسفر بی‌اثر آرگون در یک بالن سه‌دهانه به مدت سه ساعت تا حصول مایع شیری رنگ مخلوط شدند. (۲)  $3/92$  میلی‌مول تیوگلیکولیک اسید و  $16$  میلی‌مول کادمیوم سولفات به نسبت مولی  $0/1$  درصد پودر نمک گادولینیم کلرید اضافه شد. pH محلول روی  $10$  تنظیم شد. سپس محلول  $1$  به ظرف حاوی محلول  $2$  تزریق شده و به مدت  $5$  ساعت در  $100^\circ\text{C}$  تحت واکنش قرار گرفت. در مرحله نهایی پس از شست‌وشو با حلال مناسب، رسوب با سانتریفیوژ جداسازی و برای مشخصه‌یابی آماده شد. از دستگاه‌های پراش پرتوی ایکس Philips X'Pert Pro و میکروسکوپ الکترونی عبوری JEOL, JEM2100F برای مشخصه‌یابی ساختار بلوری محصول استفاده شد. برای بررسی ویژگی مغناطیسی نقاط کوانتومی از آنالیز مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) استفاده شد.

## ۲.۲. ساخت نمونه های نانوکامپوزیت، پرتو دهی و اندازه گیری های جریان الکتریکی

ساخت نانوحسگرها و اندازه‌گیری جریان الکتریکی در حضور پرتو گاما و در غیاب آن مطابق با روش‌های ارائه شده پیشین در مقالات این گروه پژوهشی انجام شد. به طور خلاصه، سل‌های مورد نظر با استفاده از یک قطعه شیشه با ابعاد  $2 \times 1$  cm (با ضخامت ۲ میلی‌متر) به عنوان صفحه زیرین سل، دو الکتروود مسی آبکاری شده با طلا به عنوان دو دیواره رسانا و دو قطعه شیشه با ابعاد  $1 \times 1$  cm<sup>۲</sup> جهت ایجاد فضای مناسب برای فراهم شدن امکان قالب‌گیری محلول نانوکامپوزیت، به صورت نشان داده شده در شکل ۱ (الف) ساخته شدند. برای تهیه هر نمونه حسگر، ۲ میلی‌لیتر مخلوط دو حلالی استون: آب ۱:۱۰ و ۰/۴ گرم بسپار پلی وینیل استات و مقادیر متنظر از نقاط کوانتومی کادمیم تلورايد آلايیده با گادولینیم (مثلا برای نانوکامپوزیت W/W ۰/۱٪ مقدار ۰/۰۰۴ گرم از نقاط کوانتومی) افزوده شد. محلول شفاف حاصل تا کمترین حجم ممکن تغلیظ شده و سپس به سل‌های ساخته شده منتقل شد. سل به مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق قرار گرفت تا کامل خشک شود. نمونه‌ها پس از آماده شدن به اتاق پرتو دهی منتقل شده و پس از اتصال به الکترومتر SuperMAX, STANDARD IMAGING با ولتاژ ۱۰۰ ولت، در یک میدان پرتو استاندارد  $10 \times 10$  cm<sup>2</sup> با چشمه Picker V9 <sup>60</sup>Co تحت آهنگ‌های دز در گستره ۱۴۰-۲۰ میلی‌گری بر دقیقه پرتو دهی و قرائت شدند. در شکل ۱ شمایی از الکتروودهای پوشش داده شده با طلا، سل‌های ساخته شده و نمونه حسگر گامای قرار گرفته در چیدمان پرتو دهی و قرائت نشان داده شده است.



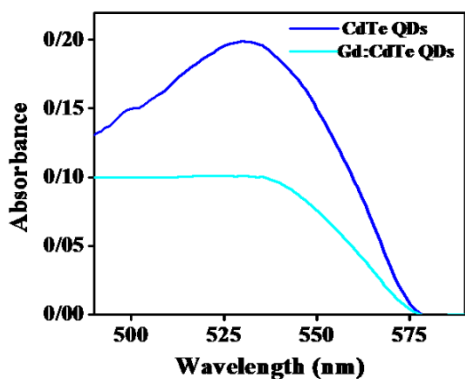
شکل ۱. (الف) تصاویر الکتروودهای مسی آبکاری شده با طلا و سل های تهیه شده، (ب) چیدمان پرتو دهی و قرائت پاسخ حسگرهای تهیه شده شامل چشمه کبالت-۶۰، حسگر ساخته شده، گیره‌های کروکدیلی، دیوار سربی جداکننده آزمایشگاه و محل قرارگیری اپراتور، الکترومتر (که هم زمان نقش اعمال ولتاژ و قرائت جریان را دارد).

## ۳. بحث و نتایج:

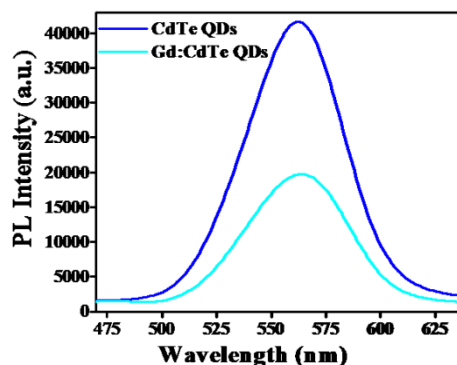
### ۳.۱. بررسی ساختار نقاط کوانتومی آلايیده با گادولینیم:

برای مشخصه یابی محصول سنتز، از نمونه‌های نقاط کوانتومی ساده و نقاط کوانتومی آلايیده طیف فلورسانس و طیف جذبی تهیه و با هم مقایسه شدند (شکل ۲ و ۳). پیک فلورسانس این دو به ترتیب در ۵۶۱ و ۵۶۳ نانومتر ظاهر و شدت فلورسانس در نمونه آلايیده کاهش یافته است. کاهش شدت فلورسانس نشان‌دهنده ترازهای انرژی ایجاد شده توسط یونهای گادولینیم، و کاهش یافتن میزان بازترکیب الکترون-حفره‌ها است. پیک دو نمونه ساده و آلايیده در طیف

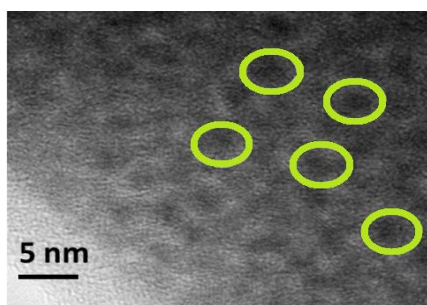
جذبی به ترتیب در ۵۳۰ و ۵۳۲ نانومتر ظاهر شده و طیف در نمونه آلیبده تاحدی پهن شده است. جهت ساختارشناسی نمونه‌ها داده‌های الگوی پراش پرتو ایکس آنها جمع‌آوری شد (شکل ۴). الگوی پراش نمونه نقاط کوانتومی آلیبده با گادولینیم دارای سه قله است که منطبق بر ساختار بلوری مکعبی است. اندازه ذرات محاسبه شده بر اساس داده‌های الگوی پراش و معادله دبی-شرر حدود ۳ نانومتر بدست می‌آید که با تصاویر HRTEM (شکل ۵) تهیه شده که نشان دهنده وجود ذرات کروی با میانگین اندازه ۳ نانومتر است مطابقت دارد. ویژگی مغناطیسی نقاط کوانتومی آلیبده به گادولینیم توسط VSM انجام شد. شکل ۶ نمودار پسماند نقاط کوانتومی آلیبده به گادولینیم را در دمای اتاق نشان می‌دهد. نقاط کوانتومی دارای حلقه پسماند بسیار باریکی است که در واقع ماده مغناطیسی نرم محسوب می‌شود.



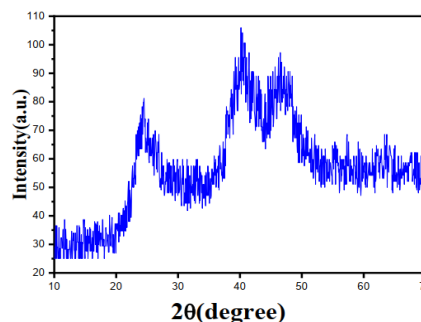
شکل ۳. طیف جذبی نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید و نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید آلیبده با گادولینیم.



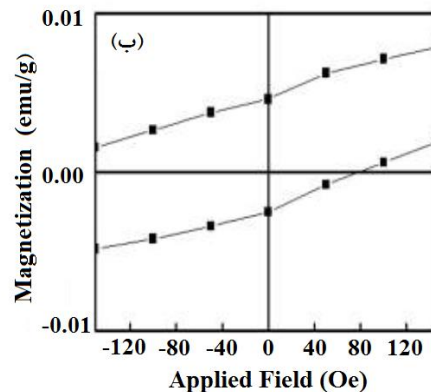
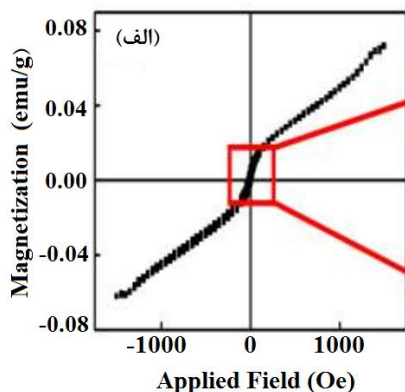
شکل ۴. طیف فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید و نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید آلیبده با گادولینیم.



شکل ۵. تصویر HRTEM نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید آلیبده به گادولینیم.



شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید آلیبده با گادولینیم.

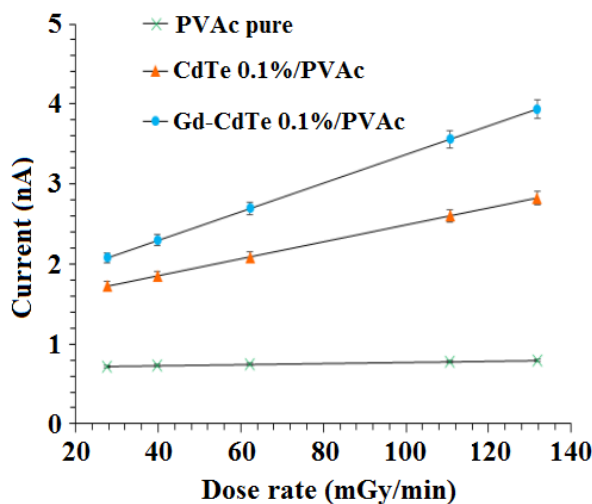


شکل ۶. الف) حلقه پسماند نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید آلیبده به گادولینیم و ب) بزرگنمایی قسمت مشخص شده از حلقه پسماند

## ۲.۳. بررسی رفتار دزیمتری نقاط کوانتومی آلاییده با گادولینیم:

در شکل ۷ تغییرات جریان در مقابل تغییرات آهنگ دز بسیار خالص و نانوکامپوزیت حاوی نقاط کوانتومی کادمیم تلورید و نانوکامپوزیت حاوی نقاط کوانتومی کادمیم تلورید آلاییده با گادولینیم و برخی دیگر از نانوکامپوزیت‌های حاوی کادمیم تلورید، تحت پرتوهای گاما قابل مشاهده است که تمامی پاسخ‌های نانوکامپوزیت‌های حاوی نقاط کوانتومی کادمیم تلورید آلاییده با گادولینیم در گستره دز ۳۰-۱۳۰ mGy/min خطی هستند. پاسخ نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزودن گادولینیم به ساختار نقاط کوانتومی دقت و حساسیت این نانوحسگرها بیشتر از زمانی است که یک نانوذره ثانویه نظیر طلا یا گرافن اکسید به محیط نانوذره افزوده شده است [۷، ۸] لازم به ذکر است گادولینیم به دلیل داشتن ۷ الکترون جفت نشده نسبت به یون‌های پارامغناطیس دیگر مانند منگنز (۵ الکترون جفت نشده)، کبالت (۳ الکترون جفت نشده) و یوروپیم (۶ الکترون جفت نشده) می‌تواند حتی در مقدار کم نیز، باعث ایجاد خاصیت مغناطیسی در نقاط کوانتومی شود. در مقایسه با نمونه مشابه این نانوکامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌های حاوی گادولینیم و پلی وینیل استات Gd-CdTeQDs 0.1%/PVAc هم بسیار مورد استفاده در این پژوهش، PVAc، دارای حساسیت بالاتری است و با توجه به این نکته که افزودن مقادیر کم از گادولینیم می‌تواند باعث کاهش سمیت کادمیم تلوراید شود و نیاز به افزودن سایر نانومواد را مرتفع می‌کند، این نتیجه اهمیت پیدا می‌کند.



شکل ۷. خطوط آهنگ دز- پاسخ CdTeQDs/PVAc و Gd-CdTe QDs/PVAc و بسیار خالص بدون نانو مواد

جدول ۱. اطلاعات منحنی جریان- آهنگ دز نمونه های نانوکامپوزیت

| ردیف | نوع نانوکامپوزیت  | معادله آهنگ دز-پاسخ | مرجع       |
|------|---|---------------------|------------|
| ۱    | پلی وینیل استات خالص                                    | $y=0.0007x+0.07$    | [۷]        |
| ۲    | پلی وینیل استات/کادمیم تلورید ۰/۱٪                      | $y=0.0106x+1.43$    | [۷]        |
| ۳    | پلی وینیل استات/کادمیم تلورید گادولینیم آلاییده ۰/۱٪    | $y=0.0179x+1.58$    | این مطالعه |
| ۴    | پلی وینیل استات/کادمیم تلورید ۰/۱٪ // نانوذرات طلا ۰/۱٪ | $y=0.0124x+1.33$    | [۸]        |
| ۵    | پلی وینیل استات/کادمیم تلورید ۰/۱٪ // اکسید گرافن ۰/۱٪  | $y=0.0160x+1.79$    | [۷]        |

## ۵. نتیجه‌گیری:

نقاط کوانتومی کادمیم تلورید آلاییده به یون‌های گادولینیم سنتز و با انجام انواع آنالیزهای متداول جهت شناسایی نقاط کوانتومی از جمله طیف فلورسانس، طیف جذبی، الگوی پراش پرتو ایکس، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با کارایی بالا و همچنین جهت بررسی ویژگی مغناطیسی با مغناطیس سنج ارتعاشی مشخصه‌یابی شدند و با داده‌های



موجود مربوط به نمونه‌های مشابه فاقد یون گادولینیم مقایسه شدند. نتایج نشان داد نمونه دارای ساختار بلوری مکعبی و ابعاد حدود ۳ نانومتر و از جنبه مغناطش جز مواد مغناطیسی نرم است. پاسخ نانوکامپوزیت ساخته شده با ماتریس پلی وینیل استات و نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید آلاینده به یون‌های گادولینیم به عنوان نمونه سنسور در برابر پرتوهای گاما بررسی شد. همچنین، تغییرات جریان در مقابل تغییرات آهنگ دز نیز رسم گردید. نتایج نشان داد نمونه دارای یون گادولینیم در ساختار نقاط کوانتومی، با حفظ گستره پاسخ دهی خطی، حساسیت بالاتری نسبت به نمونه های فاقد گادولینیم، که در پژوهش‌های دیگر ساخته و ارزیابی شده‌اند، مانند نمونه‌های دارای نانوذرات طلا و دارای نانوصفحات گرافن اکسید، به ترتیب به میزان  $0.68/8\%$ ،  $0.44/3\%$  و  $0.11/8\%$  نشان داده است.

#### ۶. مراجع:

1. Clift, M.J. and V. Stone, Quantum dots: an insight and perspective of their biological interaction .and how this relates to their relevance for clinical use. *Theranostics*, 2012. **2**(7): p. 668-80
2. Venkatachalam, V., et al., Aqueous CdTe colloidal quantum dots for bio-imaging of *Artemia* sp. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021. **128**: p. 108510.
3. Khani, O., et al., Synthesis and characterizations of ultra-small ZnS and Zn(1-x)Fe(x)S quantum dots in aqueous media and spectroscopic study of their interactions with bovine serum albumin. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2011. **79**(2): p. 361-9.
4. Hutchins, B.M., et al., Optical Properties of Fluorescent Mixtures: Comparing Quantum Dots to Organic Dyes. *Journal of Chemical Education*, 2007. **84**(8): (p. 1301.
5. Alehdaghi, H., et al., Investigation of optical and structural properties of aqueous CdS quantum dots under gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020. **166**: p. 108476.
6. Feizi, S., et al.,  $\gamma$ -Ray dosimeters based on magnetic nanoparticles in graphene oxide nanocomposites: novel resistive dosimeters. *Applied Physics A*, 2021. **127**(6): p. 415.
7. Mehrabian, M.H., S. Feizi, and S.M. Dehaghi, Cadmium telluride quantum dots/graphene oxide/poly vinyl acetate (CdTe QDs/GO/PVAc) nanocomposite: a novel sensor for real time gamma radiation detection. *Radiochimica Acta*, 2020. **108**(6): p. 483-490.
8. Feizi, S., M.H. Mehrabian, and S. Moradi Dehaghi, Investigation of the effect of adding gold nanoparticles on the performance of polyvinyl acetate /cadmium telluride gamma nanosensor: Introduction of a new gamma nanosensor. *Nanoscale*, 2021. **8**(2): p. 83-87.