طیف‌سنجی یونولومینسانس نمونه‌های کوارتز، آمیتیست و آمیترین به عنوان دزیمترهای طبیعی

INC29-1251

طاهره نیکبخت*

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران ـ ایران

چکیده:

طیف‌سنجی لومینسانس انواع مختلف کانی‌های کوارتز به عنوان دزیمترهای طبیعی در دهه‌های اخیر بسیار موردتوجه بوده است. انواع مختلف کوارتز در عمر سنجی آثار باستانی و دزیمتری غیرفعال کاربرد دارند. کوارتز طبیعی به صورت چهاروجهی SiO_4 ایده‌آل نیست و دارای نقص‌های کریستالوگرافی بسیار زیادی است. ایجاد شدن این نواقص تابع دما و فشار مربوطه در طول فرآیند تبلور است که در نهایت منجر به تولید انواع مختلف کانی‌های کوارتز با رفتار لومینسانس متفاوت می‌شود. در این کار مطالعاتی طیف یونولومینسانس نمونه‌های کوارتز، آمیتیست و آمیترین، که ساختار بسیار مشابهی دارند، با استفاده از باریکه پروتون پر انرژی به دست آمده است. علی‌رغم شباهت‌هایی که در طیف یونولومینسانس این کانی‌ها، به ویژه آمیتیست و آمیترین مشاهده شده است، تفاوت‌های قابل توجهی نیز در آن‌ها وجود دارد که پاسخ دزیمتری متفاوت آن‌ها را توضیح می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: یونولومینسانس، کوارتز، آمیتیست، آمیترین، دزیمتر طبیعی.

Ionoluminescence investigation of quartz, amethyst and ametrine samples as natural dosimeters

T. Nikbakht*

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, 14395-836, Tehran, Iran.

Abstract:

In recent decades, luminescence spectroscopy of different types of quartz mineral, as natural dosimeters, has been of great interest. Different types of quartz are applicable for passive dosimetry and dating of archaeological artifacts. Natural quartz is never like an ideal SiO_4 tetrahedron and has many crystallographic defects. Formation of such defects is a function of temperature and pressure during the crystallization process which results in different types of quartz minerals with different luminescence behaviors. In this research work, the ionoluminescence spectra of quartz, amethyst and ametrine samples, with similar structures, are obtained using high energy proton beam. Despite similarities of the ionoluminescence spectra of these minerals, considerable differences between them have been observed which explain their different dosimetry responses.

Keywords: Ionoluminescence, Quartz, Amethyst, Ametrine, Natural Dosimeter.

۱. مقدمه

کوارتز به عنوان یک دزیمتر طبیعی در عمر سنجی لومینسانس، کانی بسیار مهمی است. کوارتز تقریباً در هر محیط رسوبی وجود دارد و دارای خواص بسیار سودمندی از نظر طول عمر بار به دام افتاده و تکرارپذیری سیگنال لومینسانس آن است. کوارتز طبیعی به صورت چهاروجهی SiO_4 ایده‌آل نیست به این معنا که نقص‌های کریستالوگرافی، یعنی جانشینی‌ها، عناصر بینابینی و جای خالی در شبکه آن بسیار زیاد است. ایجاد شدن این ناخالصی‌ها تابع دما و فشار مربوطه در طول فرآیند تبلور است و مسئول به دام انداختن بار اولیه در شبکه هستند که در نهایت میزان شدت لومینسانس اندازه‌گیری شده در پاسخ به دز واحد جذب شده را تعیین می‌کنند. بنابراین، خواص زیر کریستالی کانی اساساً رفتار TL[1] و OSL[2] کوارتز حاصل از محیط‌های رسوبی مختلف را تعیین می‌کند[۱]. کوارتز خواص لومینسانس بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. به دلیل تفاوت‌های شیمیایی سیالات تشکیل‌دهنده این ماده معدنی و شرایط فیزیکی حاکم هنگام تشکیل کوارتز، انواع کانی‌های این ماده معدنی ویژگی‌های لومینسانس متفاوتی دارند. انواع مختلف کوارتز شامل مقادیر اندک آهن، آلومینیوم، لیتیم و مقدار اندکی آب هستند[۲]. همچنین نواقص ذاتی مانند جاهای خالی و فضاهای بین شبکه‌ای نیز در ساختار کوارتز وجود دارند[۳]. کوارتز خالص بدون رنگ است ولی به دلیل حضور ناخالصی‌ها در آن، می‌تواند در رنگ‌های مختلفی مانند نارنجی، ارغوانی و صورتی یافت شود. طی پنج دهه اخیر ویژگی‌های لومینسانس انواع مختلف کوارتز، به دلیل اهمیت آن در عمر سنجی آثار باستان‌شناسی و دزیمتری غیرفعال، به‌طور وسیعی موردمطالعه قرار گرفته است [مراجع ۲، ۴، ۵ و مراجع ذکر شده در آن‌ها]. آمیتیست، نوع ارغوانی و ارزشمند کوارتز یک سنگ قیمتی محبوب است که از نقطه نظر خصوصیات و کاربردهای فناورانه بسیار موردتوجه قرار گرفته است[۶]. نمونه‌های آمیتیست طبیعی نوع ارغوانی کوارتز آلفا[3] هستند. رنگ آمیتیست به دلیل مراکز F تشکیل شده در اثر قرارگیری کوارتز در معرض تشعشعات یونیزان و تحت تأثیر اعوجاج‌های شبکه به دلیل محتوای آهن به عنوان جایگزینی برای سیلیکان و محتوای بالای عناصر کمیاب با شعاع یونی بزرگ مانند پتاسیم، به وجود می‌آید[۲]. مطالعات اخیر نشان داده است که در بین انواع مختلف کوارتز، آمیتیست بهترین ویژگی‌های ترمولومینسانس را دارد[۵]. آمیترین نیز یک نوع طبیعی کوارتز است که از ترکیب آمیتیست و سیترین تشکیل شده و نواحی ارغوانی و زرد یا نارنجی دارد.

ترمولومینسانس (TL) و لومینسانس القایی-اپتیکی (OSL) پدیده‌هایی ناشی از تشعشع هستند که به دلیل وجود نواقص در شبکه کریستالی، که به عنوان دام یا مخازن بار عمل می‌کنند، به وجود می‌آیند. این مخازن توسط بارهای آزاد ایجاد شده توسط تابش‌دهی کوارتز توسط پرتوهای یونیزان پر می‌شوند. میزان این بارهای به دام افتاده را می‌توان با تحریک نوری و یا گرمایی کاهش داد. بازترکیب تابشی برخی از این بارهای تخلیه شده در محل نواقص مناسب منجر به TL و OSL می‌شوند. ماهیت طیفی نور ساطع شده مشخصه مرکز بازترکیب و شدت لومینسانس ساطع شده متناسب با تعداد بارهای به دام افتاده است[۳]. علی‌رغم تفاوت‌های موجود بین برانگیختگی در روش‌های دزیمتری TL و OSL با روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی لومینسانس، طیف‌های حاصل از تمامی این روش‌ها طبیعت مراکز گسیلنده لومینسانس را در کانی‌ها آشکار می‌کنند که می‌تواند برای رمزگشایی از منشاء و تاریخچه گرمایی آن‌ها مفید باشد. در روش طیف‌سنجی یونولومینسانس از باریکه یون‌های با انرژی چند MeV جهت تابش‌دهی نمونه و القای لومینسانس در آن استفاده می‌شود. این روش قادر به استخراج اطلاعات در مورد نواقص ذاتی و آلاینده‌های موجود در نمونه‌ها با حساسیت بسیار زیاد و در زمان کم است. عمق نفوذ یون‌ها در نمونه چند ده میکرومتر است. روش یونولومینسانس به دلیل آن‌که یون‌های پر انرژی به کار گرفته شده در آن منجر به ایجاد برانگیختگی الکترونیکی با شدت زیاد در مسیر خود می‌شوند، نسبت به سایر روش‌های مبتنی بر لومینسانس از حساسیت بیشتری برخوردار است[۷]. در این کار

[1] . Thermoluminescence
[2] . Optically Stimulated Luminescence
[3] . α-quartz

مطالعاتی طیف یونولومینسانس نمونه‌های کوارتز، آمیتیست و آمیترین با استفاده از باریکه پروتون پر انرژی به دست می‌آید و باندهای گسیل مختلف مربوط به هر نمونه مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد.

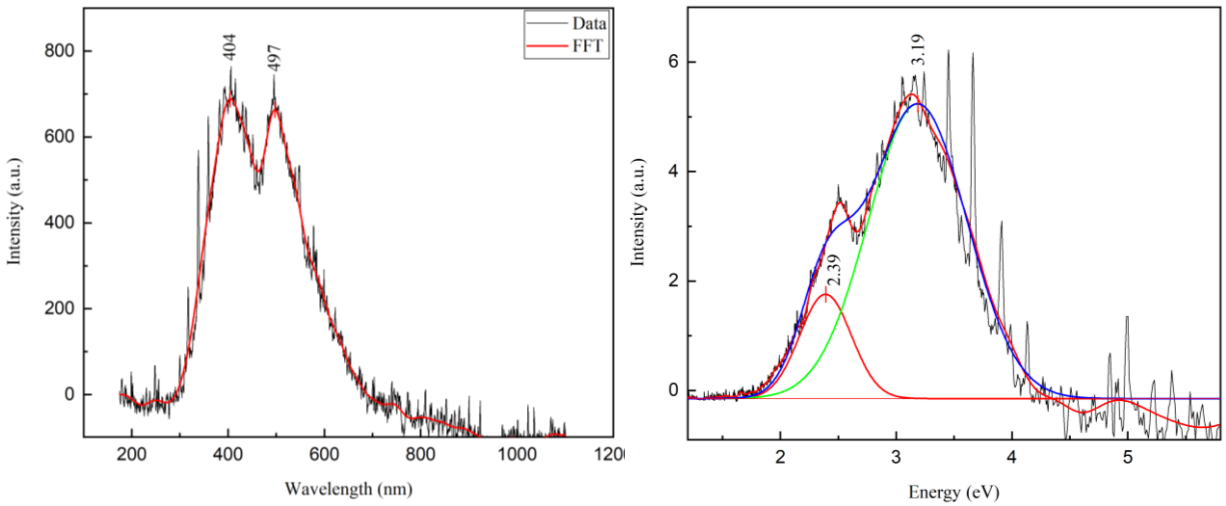
۲. مواد و روش‌ها

برای انجام طیف‌سنجی یونولومینسانس از چیدمان آزمایش در فشار اتمسفر و در دمای اتاق، استفاده شد. باریکه پروتون با انرژی ۲MeV و جریان حدود ۴nA جهت تابش‌دهی نمونه‌ها به کار گرفته شد. یون‌های پر انرژی پس از عبور از پنجره محافظ خلاء کپتون خط باریکه خارجی به ضخامت حدود ۷ µm و لایه هوای مقابل نمونه به فاصله تقریبی ۱cm از خروجی خط باریکه، به سطحی برابر با ۱ mm^2 از نمونه‌ها برخورد می‌کنند. از طیف‌سنج نوری AvaSpec-ULS2048L با حد تفکیک ۱/۴nm در بازه طول موجی ۲۰۰-۱۱۰۰nm برای جمع‌آوری طیف لومینسانس نمونه‌ها استفاده شد. یک فیبر نوری به قطر ۴۰۰µm که به فاصله ۱cm از نمونه‌ها قرار داشت، جهت ارسال لومینسانس گسیلی نمونه‌ها به طیف‌سنج نوری مورد استفاده قرار گرفت. مدت زمان جمع‌آوری هر طیف ۵s بود. نمونه‌های موردمطالعه شامل سنگ‌های کوارتز، آمیترین و آمیتیست هستند (شکل ۱) که بدون نیاز به هرگونه فرایند نمونه‌سازی، مورد آزمایش قرار گرفتند. طیف‌سنجی یونولومینسانس نمونه‌ها در آزمایشگاه واندوگراف تهران انجام شد.

شکل ۱. نمونه‌های سنگ موردمطالعه؛ به ترتیب از راست به چپ: کوارتز، آمیترین، آمیتیست.

۳. نتایج و بحث

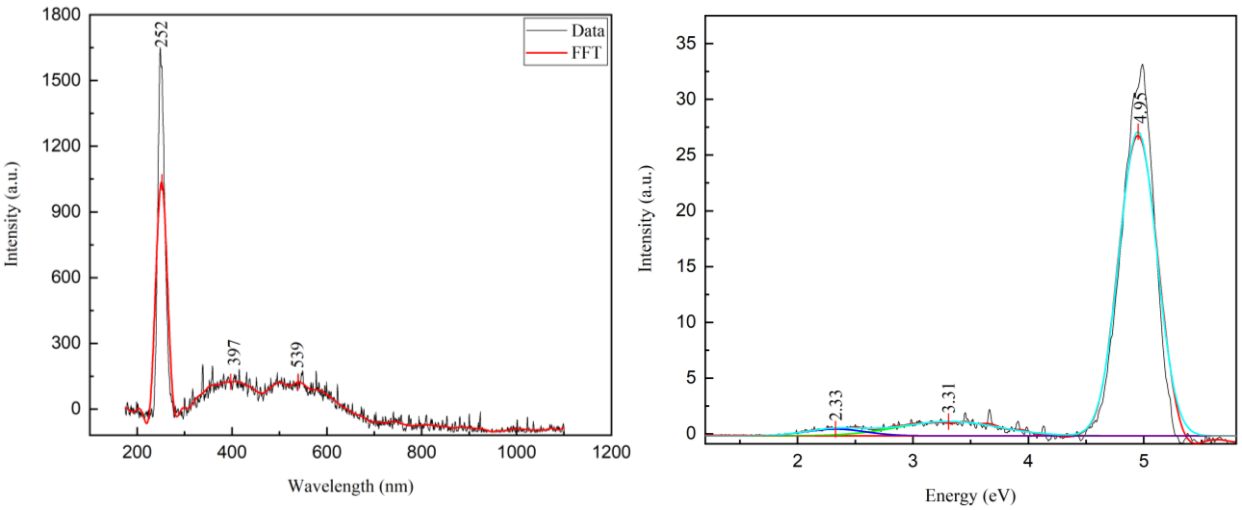
طیف یونولومینسانس نمونه کوارتز و باندهای اصلی تشکیل دهنده آن در شکل ۲ نشان داده شده است. هر چند لومینسانس کوارتز به‌طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته و برای کاربردهای مختلفی استفاده شده است، جزئیات فراوانی در مورد ساختار نواقص مراکز گسیل لومینسانس کوارتز درک نشده است. در طیف نمونه کوارتز دو قله اصلی واقع در ۴۰۴nm و ۴۹۷nm مشاهده شد که به ترتیب معادل با باندهای واقع در ۳/۱۹eV و ۲/۳۹eV هستند. باند لومینسانس واقع در حدود ۳/۱۹eV معمولاً در کوارتز غنی از Al مشاهده می‌شود ولی تنها دلیل وجود این باند نزدیک به ناحیه UV نواقص مربوط به Al در کوارتز نیست. شناخت اندکی نسبت به باند گسیل واقع در حدود ۲/۳۹eV وجود دارد. این باند گسیل یونولومینسانس می‌تواند مربوط به نواقص مرتبط با ناخالصی‌های موجود در کوارتز باشد. نشان داده شده است که شدت این دو باند گسیل لومینسانس در کوارتز با افزایش تابش‌دهی نمونه توسط یون-های پر انرژی به سرعت کاهش می‌یابد[۸].



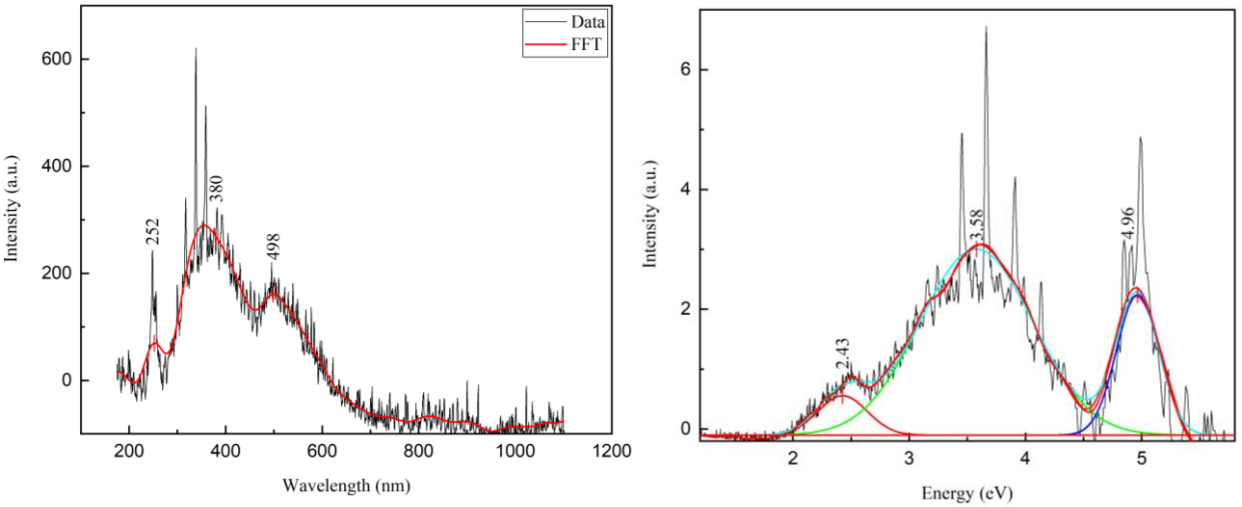
شکل ۲. طیف یونولومینسانس نمونه کوارتز که در زمان ۵ ثانیه جمع‌آوری شده است (شکل سمت چپ). نمایش باندهای مختلف موجود در طیف (شکل سمت راست).

طیف یونولومینسانس نمونه‌های آمیترین و آمیتیست و باندهای اصلی تشکیل دهنده آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که از ساختار این دو نمونه انتظار می‌رود، شباهت زیادی بین طیف یونولومینسانس آن‌ها وجود دارد و همچنین باندهای گسیل آن‌ها تا حدی با باندهای گسیل نمونه کوارتز هم‌پوشانی دارد. هر دو طیف از سه باند لومینسانس تشکیل شده‌اند. قله واقع در ۲۵۲nm که بین این دو طیف مشترک است و از طرفی در طیف نمونه کوارتز مشاهده نشده است مربوط به نواقص اکسیژن موجود در نمونه‌ها است[۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت نسبی این باند در طیف آمیترین بسیار بیشتر از آن در طیف آمیتیست است. باند گسیل واقع در ۳/۳۱eV در طیف آمیترین، مشابه باند گسیل ۳/۱۹eV واقع در طیف کوارتز است و احتمالاً منشأ آن نیز نواقص مرتبط با Al در نمونه می‌باشد. باند گسل واقع در ۲/۳۳eV که تنها در طیف آمیترین مشاهده شده است مربوط به بازترکیب تابشی یک اکسیتون خود به دام افتاده[۴] از رشد آمورف سیلیکان است. این باند گسیل لومینسانس به ندرت در کوارتز طبیعی مشاهده می‌شود[۸]. دومین باند گسیل آمیتیست واقع در ۳/۵۸eV مربوط به جاهای خالی اکسیژن در نمونه و یا ناخالصی‌های موجود در آن است[۱۰]. باند گسیل واقع در ۲/۴۳eV در آمیتیست نیز مشابه باند گسیل واقع در ۲/۳۹eV در کوارتز است که منشأ آن می‌تواند مربوط به نواقص مرتبط با ناخالصی‌های موجود در نمونه باشد.

[4] . self-trapped



شکل ۳. طیف یونولومینسانس نمونه آمیترین که در زمان ۵ ثانیه جمع‌آوری شده است (شکل سمت چپ).
نمایش باندهای مختلف موجود در طیف (شکل سمت راست).



شکل ۴. طیف یونولومینسانس نمونه آمیتیست که در زمان ۵ ثانیه جمع‌آوری شده است (شکل سمت چپ).
نمایش باندهای مختلف موجود در طیف (شکل سمت راست).

در این کار پژوهشی مراکز گسیل لومینسانس برای انواع مختلف کانی کوارتز با استفاده از روش طیف‌سنجی یونولومینسانس شناسایی شدند. یونولومینسانس با توجه به چگالی انباشت انرژی زیادی که در نمونه دارد، نسبت به سایر روش‌های مبتنی بر لومینسانس، قادر به شناسایی کامل‌تر انواع مختلف مراکز گسیل لومینسانس در نمونه، که شامل نواقص ساختاری و آلاینده‌های موجود در آن می‌شود، است. این مراکز گسیل لومینسانس موجود در نمونه‌هایی که قابلیت به کارگیری به عنوان دزیمتر را دارند، در واقع نقش اساسی در به دام انداختن الکترون‌ها حین تابش‌دهی نمونه‌ها بازی می‌کنند و هنگام قرائت دزیمترها، در گسیل تابش از آن‌ها مشارکت دارند. بنابراین شناخت این مراکز، نوع و فراوانی نسبی آن‌ها، می‌تواند در مشخصه‌یابی دزیمتر و پیش‌بینی پاسخ آن بسیار مؤثر باشد.

۵. نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی طیف یونولومینسانس نمونه‌های کوارتز، آمیتیست و آمیترین، به عنوان دزیمترهای طبیعی، برای اولین بار موردمطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج مشخص شد که یونولومینسانس قادر به ارائه اطلاعات مربوط به طبیعت نواقص ساختاری و ناخالصی‌های موجود در نمونه‌ها است. به دست آوردن اطلاعات در مورد طبیعت مراکز لومینسانس در این کانی‌ها می‌تواند برای رمزگشایی از منشأ و تاریخچه گرمایی آن‌ها مفید باشد. با توجه به پتانسیل

بالای روش یونولومینسانس در کسب اطلاعات ساختاری از کانی‌های طبیعی قابل استفاده در کاربردهای دزیمتری و فعالیت‌های محدود انجام شده در این خصوص، لازم است تحقیقات جامع‌تری در این زمینه انجام شود.

۶. تشکر و قدردانی

نویسنده بر خود لازم می‌داند از همکاران محترم آزمایشگاه واندوگراف تهران جهت فراهم نمودن امکان انجام آنالیزها تشکر و قدردانی نماید.

۶. مراجع

1. T. Bartyik et al., “Spatial differencess in the luminescence sensitivity of quartz extracted from Carpathian Basin fluvial sediments”, Quat. Geochronol., 64 (2021) 101166.
2. N. Nur et al., “Study of thermoluminescence response of purple to violet amethyst quartz from Balikesir, Turkey”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 358 (2015) 6.
3. S.K. Sharma et al., “Understanding the reasons for variations in luminescence sensitivity of natural quartz using spectroscopic and chemical studies”, Proc. Indian. Natn. Sci. Acad. 83 (2017) 645.
4. J.M. Kalita et al., “Thermoluminescence response of natural white quartz collected from Gelephu, Bhutan”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 383 (2016) 177.
5. C.A. Márquez-Meta et al., “Thermoluminescent characteristics of seven varieties of quartz”, Mater. Chem. Phys., 295 (2023) 126999.
6. T. Korkut et al., “A new radiation shielding material: Amethyst ore”, Ann. Nucl. Energy, 38 (2011) 56.
7. T. Nikbakht et al., “Study of the ionoluminescence behavior of the gemstones: Beryl (aquamarine variety), opal, and topaz”, J. Lumin., 171 (2016) 154.
8. J. Götze et al., Quartz: Deposits, mineralogy and analytics, Springer Geology, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.
9. T.Y. Garmysheva et al., “Luminescence of Oxygen-Deficient Centers in Quartz Glasses”, Glass Phys. Chem., 48 (2022) 232.
10. J. Götze et al., “Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz - a review”, Mineral. Petrol., 71 (2001) 225.