

سنتز نانوذرات منیزیم سولفات آلائیده شده با مس به روش هیدروترمال و بررسی خاصیت ترمولومینسانس آنها در پرتودهی گاما

فاطمه الماسی فرد^۱، احسان صادقی^{۱*}، مصطفی زاهدی فر^{۱،۲} و سمیه هارونی آرانی^۱

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

^۲پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

*اصفهان، کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، کدپستی: ۸۷۳۱۷۵۳۱۳۵

پست الکترونیکی: sdgh@kashanu.ac.ir

چکیده

نانو ذرات $MgSO_4:Cu$ برای اولین بار با استفاده از روش هیدروترمال ساخته شدند. اندازه نانوذرات با استفاده از آنالیز XRD، 36 نانومتر به دست آمد که با اندازه‌ی به‌دست آمده از تصویر SEM در توافق است. خصوصیات ترمولومینسانس نمونه ساخته شده در پرتودهی گاما با استفاده از چشمه ^{60}Co بررسی شد. بهترین حساسیت ترمولومینسانس در مقدار ناخالصی $0/3$ مول درصد به‌دست آمد. منحنی درخشش ترمولومینسانس به‌دست آمده حاصل از پرتودهی گاما توسط برنامه کامپیوتری برازش شد و پارامترهای سینتیک با استفاده از مدل مرتبه عام به‌دست آمدند. سه قله‌ی هم‌پوش در دماهای 409 ، 440 و 529 کلوین در منحنی درخشش ترمولومینسانس این نانوذره مشاهده شد. همچنین تکرارپذیری، پاسخ دز و محوشدگی نانوذرات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژگان: ترمولومینسانس، نانوذرات، منیزیم سولفات، پاسخ خطی، محوشدگی.

۱. مقدمه

است، خواص ترمولومینسانس مناسبی را دارا می‌باشد [۱،۲]. طبق بررسی‌های انجام شده منیزیم سولفات بدون ناخالصی به دلیل حساسیت پایین آن برای دزیمتری پرتوها مناسب نیست [۳]. طی سال‌های گذشته مجموعه‌ای از منیزیم سولفات‌ها با ناخالصی‌های مختلف ساخته شده و خواص ترمولومینسانس آنها مورد بررسی قرار گرفته است [۴-۶]. بررسی‌ها نشان داده است که در این نمونه، نقص‌های شبکه‌ای پیچیده ایجاد شده

استفاده از سولفات‌های آلائیده شده با یون‌های عناصر کمیاب خاکی به‌عنوان دزیمتر در طول سال‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله این مواد می‌توان $CaSO_4:Dy$ ، $CaSO_4:Eu,P$ ، $CaSO_4:Tm$ و همچنین $BaSO_4:Eu,Dy$ را نام برد. اخیراً مشخص شده است منیزیم سولفات که دارای ساختار شیمیایی شبیه به کلسیم سولفات

محلول حاصل حدود ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. حدود ۰/۱ mL از دی متیل سولفات در ۱۰ mL اتانول حل شد (محلول ۳). در این مرحله محلول ۳ به صورت قطره قطره به محلول قبلی اضافه شد، عمل اضافه کردن در حالی انجام شد که ظرف ماده بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت و در حال هم خوردن بود. سپس محلول حاصل در داخل یک اتوکلاو قرار داده شد و برای مدت ۱۲ ساعت در دمای 150°C در کوره قرار داده شد. بعد از طی این مدت رسوب سفید رنگی در ته ظرف تشکیل شد. این رسوب حدود ۵ مرتبه با اتانول و در دستگاه سانتریفیوژ شست و شو داده شد. سپس رسوب شست و شو داده شده به مدت دو ساعت در دمای 90°C در آون خشک شد. پس از طی این مراحل نانوذرات منیزیم سولفات با ناخالصی مس تشکیل شد.

برای آنالیز XRD از دستگاه پراکندگی اشعه ایکس (XRD) مدل diffractometer Rikgu Dmax III استفاده شد. همچنین دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد استفاده در این تحقیق مدل EM ۳۲۰۰ می باشد. پرتو دهی گاما با استفاده از چشمه ^{60}Co و قرائت نمونه ها با استفاده از یک دستگاه Hardshaw TLD reader مدل ۴۵۰۰ انجام شد. نمونه ها با آهنگ گرمادهی 2°C/s از دمای 50°C تا 350°C قرائت شدند.

۳. نتایج

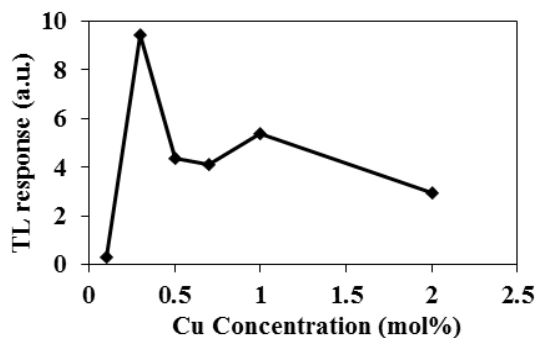
برای اطمینان از تشکیل ماده منیزیم سولفات آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد. طیف XRD نانوذرات MgSO_4 در شکل ۱ نمایش داده شده است. این طیف با طیف مرجع به شماره ۱۳۶۴-۷۴ مطابقت دارد که نشان می دهد نانوبلور MgSO_4 به درستی تشکیل شده اند.

هم ناشی از نقص های ذاتی شبکه و هم نقص های حاصل از ناخالصی هاست، که این عیوب شبکه ای مسئول ایجاد پدیده ترمولومینسانس هستند [۷]. با توجه به خواص شیمیایی و فیزیکی بنیادی یکتای نانومواد در زمینه های مختلف تکنولوژی های نو، این مواد توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده اند [۸]. تحقیقات نشان داده است که نانومواد دارای خواص نوری متفاوتی نسبت به نمونه های مشابه ولی توده ای خود هستند [۹]. به عبارت دیگر می توان گفت سطح بسیار بزرگ نانوذرات موجب تأثیر بیشتر آن ها بر محیط اطراف و واکنش با مواد دیگر و در نتیجه افزایش نسبت باز ترکیب حامل های بار می شود [۱۰]. همچنین مطالعات جدید بر روی نانومواد درخشان (لومینسنت) ثابت کرده است که این مواد در محدوده ای که نمونه های توده ای اشباع می شوند، کاربرد عملی تری در دزیمتری پرتوهای یون ساز با استفاده از روش ترمولومینسانس دارند [۱۱]. به همین دلیل برای بررسی عملکرد ترمولومینسانس نانوذرات $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$ ، در این تحقیق این نانوذرات به روش هیدروترمال برای اولین بار ساخته شدند.

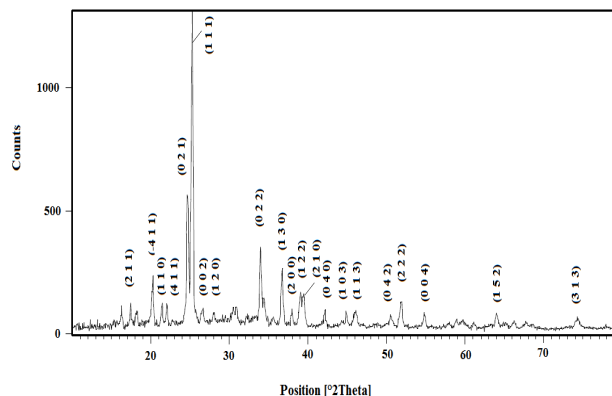
۲. روش کار

مواد اولیه برای ساخت نانوذرات منیزیم سولفات به روش هیدروترمال در این تحقیق عبارتند از: منیزیم نیترات، نیترات مس، دی متیل سولفات و اتانول به عنوان حلال. تمامی مواد استفاده شده در این تحقیق دارای خلوص بالا هستند.

در ابتدا به میزان ۰/۳ g از منیزیم نیترات در مقداری اتانول حل شد و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد (محلول ۱). در ادامه به میزان مورد نیاز از نیترات مس در مقداری اتانول حل شده و در یک بشر جداگانه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد (محلول ۲). سپس محلول ۲ به محلول ۱ اضافه شد.



شکل (۳): پاسخ TL نانوذرات $MgSO_4$ بر حسب غلظت ناخالصی Cu .



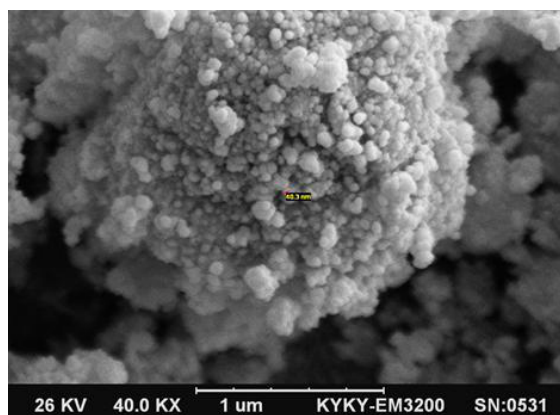
شکل (۱): طیف XRD نانوذرات $MgSO_4$ ساخته شده به روش هیدروترمال.

استفاده از مدل‌های ترمولومینسانس در توصیف این پدیده به‌طور معمول انجام می‌گیرد. در این میان مدل مرتبه عام بیش‌ترین تطابق بین داده‌های تجربی و تئوری را دارا می‌باشد به گونه‌ای که بهبود این مدل برای توصیف برخی از منحنی‌های ترمولومینسانس نتایج خوبی را به‌همراه داشته است [۱۲]. در این تحقیق برای برازش منحنی از مدل سینتیک مرتبه عام استفاده شد. برای برازش منحنی، برنامه کامپیوتری (مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart) که با استفاده از پارامترهای هندسی قله تجربی I_m و T_m فعال می‌شود، به‌کار گرفته شد. معادله‌ی شدت بر حسب دما در سینتیک مرتبه عام به‌صورت رابطه‌ی ۱ است [۱۳]:

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

که در آن I_m شدت بیشینه، T_m دمای بیشینه، b مرتبه سینتیک بین ۱ و ۲، E انرژی فعال‌سازی، T دما بر حسب کلوین و k ثابت بولتزمن می‌باشند. رابطه‌ی ۲ معروف به رابطه FOM است، که از آن برای تشخیص این‌که چه میزان نتایج تئوری و تجربی به هم نزدیک هستند، استفاده می‌شود:

از روی این طیف و با استفاده از فرمول دبای شرمی توان اندازه ذرات را تخمین زد. در این تحقیق اندازه ذرات حدوداً ۳۶ نانومتر به دست آمد که با تصویر SEM نیز هماهنگی مناسبی دارد. شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات $MgSO_4$ را نشان می‌دهد.



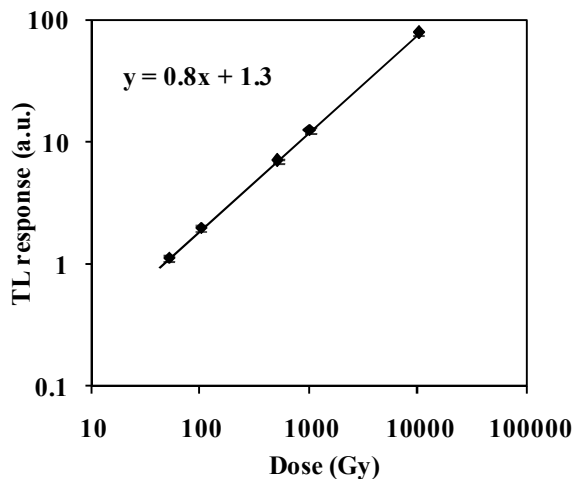
شکل (۲): تصویر SEM مربوط به نانوذرات $MgSO_4$.

شکل ۳ منحنی پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات $MgSO_4:Cu$ بر حسب غلظت ناخالصی را نشان می‌دهد. طبق این شکل بهترین حساسیت این ماده در غلظت ۰/۳ مول درصد از مس می‌باشد.

از پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات تولید شده به ازای دزهای مختلف را نشان می‌دهد. طبق نتایج این مطالعه نانوذرات $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$ از محدوده ۵۰ گری تا ۱۰ کیلوگری دارای پاسخ ترمولومینسانس نسبتاً خطی می‌باشد.

جدول (۱): پارامترهای سینتیک نانوذرات $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$ به دست آمده از برازش منحنی با استفاده از مدل مرتبه عام.

Peak	b	E (eV)	T_m (K)	I_m (a.u.)
۱	۱/۹۹	۱/۲۱	۴۰۹	۱۲۱۰
۲	۱/۸۰	۰/۸۱	۴۴۰	۳۲۷
۳	۱/۰۱	۰/۷۵	۵۲۹	۸۵۱



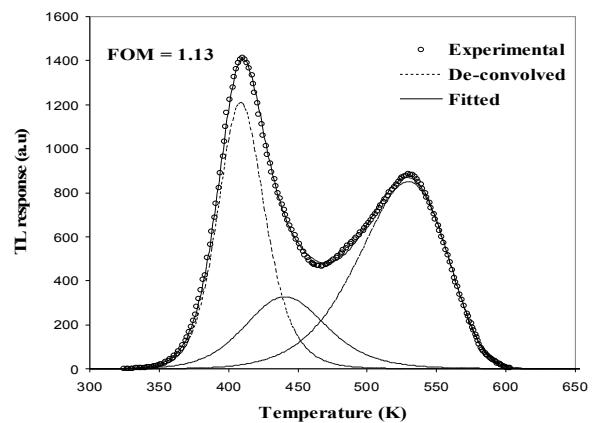
شکل (۵): نمودار پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$ بر حسب دزهای مختلف.

امکان استفاده از یک دزیمتر ترمولومینسانس برای دفعات پی‌درپی یکی از خصوصیات اصلی این گونه دزیمترها می‌باشد. شکل ۶ تکرارپذیری این نانوذرات را پس از ۱۰ مرتبه گرمادهی، پرتودهی (در دز ۱۰۰۰ گری) و قرائت را نشان می‌دهد. طبق شکل ۶ این ماده تکرارپذیری مناسبی دارد.

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

همان داده‌های تجربی است و $y(x_i)$ در واقع مقادیر تئوری است [۱۴]. FOM میزان خطا را در انطباق بین منحنی تئوری و تجربی نشان می‌دهد. هرچه مقدار کمیت کم‌تر باشد نتایج تئوری و تجربی به یکدیگر نزدیک‌تر می‌باشند. مقدار کمتر از ۲/۵ برای FOM نشان می‌دهد که منحنی تجربی و تئوری هماهنگی خوبی با یکدیگر دارند و نتایج به دست آمده دقیق هستند.

منحنی برازش شده نانوذرات $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$ در شکل ۴ مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این منحنی دارای سه قله هم‌پوش در دماهای ۴۰۹، ۴۴۰ و ۵۲۹ کلوین است.



شکل (۴): منحنی تابش ترمولومینسانس برازش شده نانوذرات $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$ بعد از پرتودهی با 500Gy پرتوگاما.

مقدار FOM، ۱/۱۳ است که نشان می‌دهد برازش با دقت بسیار خوبی انجام شده است. جدول ۱ مقادیر پارامترهای سینتیک به دست آمده از برازش منحنی را نشان می‌دهد. یکی دیگر از عواملی که سبب می‌شود یک ماده برای اهداف دزیمتری مناسب باشد خطی بودن پاسخ ترمولومینسانس آن به ازای دزهای مختلف است. شکل ۵ مقادیر به دست آمده

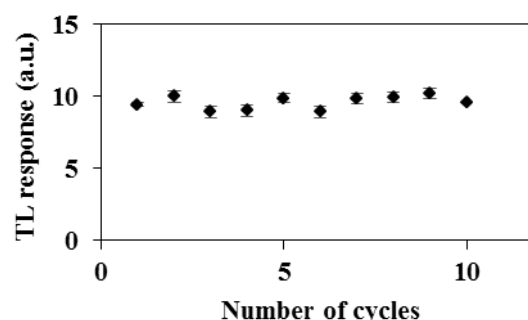
۴. بحث و نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده از این تحقیق نانوذرات منیزیم سولفات با ناخالصی مس که برای اولین بار و به روش هیدروترمال ساخته شدند، خواص ترمولومینسانس مناسبی از خود نشان داد. درصد مولی بهینه برای ناخالصی مس در این ماده ۰/۳ مول درصد می باشد. منحنی درخشش نانوذرات منیزیم سولفات پس از برازش با مدل مرتبه عام دارای سه قله در دماهای ۴۰۹، ۴۴۰ و ۵۲۹ کلوین می باشد.

طبق این مطالعه این نانوذرات برای دزیتری در دزهای بالا بسیار مناسب می باشند. زیرا این نانوذرات خاصیت خطی بودن را تا دز ۱۰ کیلوگری از خود نشان دادند و همچنین تکرارپذیری مناسبی داشتند. محوشدگی نانوذرات ساخته شده بالاست که این می تواند در نتیجه دمای پایین ناحیه مربوط به دو قله ابتدایی منحنی ترمولومینسانس باشد. هر چه قله ای در دمای پایین تری شکل گیرد، الکترون های گیرافتاده در تراز مربوط به آن قله شانس بیشتری برای فرار از آن دام در دمای اتاق را پیدا می کنند که این خود باعث بالا رفتن محوشدگی نمونه می شود. به هر حال می توان با استفاده از یک گرمادهی پس از پرتودهی، دو قله اول این منحنی را حذف کرد تا تأثیر منفی آن ها در ناپایداری دمایی نمونه ساخته شده از بین برود.

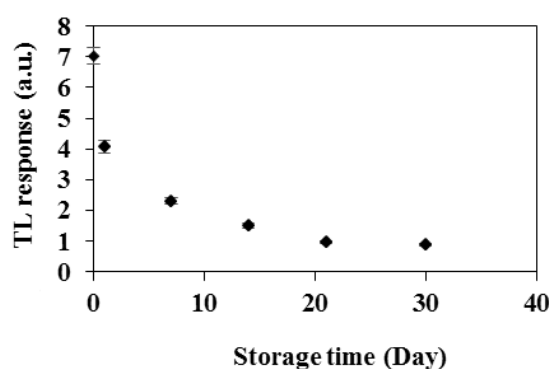
۵. سپاسگزاری

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



شکل (۶): تکرارپذیری نانوذرات $MgSO_4:Cu$ بعد از ۱۰ بار تکرار گرمادهی، پرتودهی و قرائت.

یکی دیگر از عواملی که در تعیین یک نمونه به عنوان دزیتر TL مناسب مورد توجه است، محوشدگی کم پاسخ ترمولومینسانس نمونه است. شکل ۷ محوشدگی نانوذرات منیزیم سولفات آلیبده با مس را در مدت یک ماه نشان می دهد.



شکل (۷): محوشدگی نانوذرات $MgSO_4$ در یک بازه زمانی ۰ تا یک ماه پس از پرتودهی.

همان طور که در این شکل مشاهده می شود مقدار محوشدگی نمونه بالا است. این نمودار سطح زیر کل منحنی تابش ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده را نشان می دهد. با توجه به این که قله اول و دوم در دمای بسیار پایینی قرار دارند (که البته شدت این ناحیه بیشتر از ناحیه مربوط به قله سوم است) در نتیجه می توان گفت این محوشدگی بالا مربوط به قله اول و قله دوم است.

۶. مراجع

- [1] C. X. Zhang, P. L. Leung, Q. Tang, D. L. Luo, M. J. Stokes. Spectral comparison of $MgSO_4$ doped with Dy, Mn, P, and Cu. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 1533–1539.
- [2] Y. Rangeela Devi, S. Dorendrajit Singh. Synthesis and TL glow curve analysis of $BaSO_4:Eu,Dy$ phosphor. *Journal of Luminescence.* 132 (2012) 1575–1580.
- [3] L. Daling, Z. Chunxiang, D. Zouping, L. Guozhen. Thermoluminescence characteristics of $MgSO_4:Dy, Mn$ Phosphor, *Radiat. Meas.* 30 (1999) 59-63.
- [4] C.X. Zhang, Q. Tang, D.L. Luo, Z.R. Qiu, P.L. Leung, M.J. Stokes. Investigation of the TL mechanism and defect structure in $MgSO_4$ doped with Eu and Mn, P impurities. *Radiat. Meas.* 35 (2002) 161–166.
- [5] Z. Chunxiang, C. Lixin, T. Qiang, L. Daling, Q. Zhiren. Emission spectra of $MgSO_4:Dy, MgSO_4:Tm$ and $MgSO_4:Dy,Mn$ phosphors. *Radiation Measurements*, 32 (2000) 123-128.
- [6] R.S. Kher, A.K. Upadhyay, S.K. Gupta, S.J. Dhoble, M.S.K. Khokhar. Luminescence characterization of gamma-ray-irradiated rare-earth doped $BaSO_4$ and $MgSO_4$ phosphors. *Radiation Measurements*, 46 (2011) 1372-1375.
- [7] R. Kher, A.K. Apadhyay, S.J. Dhoble, M.S.K. Khokhar, Luminescence studies of $MgSO_4:Dy$ phosphors. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 46 (2008) 607-610.
- [8] N. Salah. Thermoluminescence of gamma rays irradiated $CaSO_4$ nanorods doped with different elements. *Radiation Physics and Chemistry*, 106 (2015) 40–45.
- [9] Thermoluminescence dosimetry properties of new cu doped CaF_2 nanoparticles. *Radiat. Prot.dosim.* 157 (3), 303-309.
- [10] M. Zahedifar, M. Mehrabi, S. Harooni. Synthesis of $CaSO_4:Mn$ nano sheets with high thermoluminescence sensitivity. *Applied Radiation and Isotopes*, 69 (2011) 1002–1006.
- [11] N. Salah, S.S. Habib, Z.H. Khan, S. Al-Hamedi, S.P. Lochab. Nanoparticles of $BaSO_4:Eu$ for heavy-dose measurements. *Journal of Luminescence* 129 (2009) 192–196.
- [12] M. Zahedifar, S. Harooni, E. Sadeghi. Thermoluminescence kinetic analysis of quartz using an improved general order model for exponential distribution of activation energies. *Nucl. Inst.Meth. A* 654 (2011) 569–574
- [13] J.J. kitis, J.M. Gomez Ros, J.W.N Tuyn, Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, (1998) 2636-2641.
- [14] 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, (1977) 389-393.