

ساخت بلور سدیم کلرید خالص به روش هم‌رسوبی در اندازه‌های متفاوت و بررسی خواص ترمولومینسانس آن در پرتودهی با گاما

محسن محرابی^{۱*}، مصطفی زاهدی‌فر^{۱،۳}، زهره سعیدی سوق^۲، مریم مدرس^۱ و احسان صادقی^{۱،۳}

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

^۲ دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران.

^۳ دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

*اصفهان، کاشان، کیلومتر ۶ بلوار قطب راوندی، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، کدپستی: ۵۳۱۵۳-۸۷۳۱۷

پست الکترونیکی: m.mehrabani@kashanu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانو و میکروذرات سدیم کلرید خالص به روش هم‌رسوبی و با استفاده از سورفکتانت ساخته شده‌اند. ساختار، اندازه و شکل ذرات توسط دستگاه پراکندگی اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شده است. همچنین نقش سورفکتانت CTAB در مورفولوژی این ذرات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که افزایش CTAB تأثیر بسزایی در کنترل اندازه ذرات و افزایش حساسیت ترمولومینسانسی نمونه‌ها دارد. منحنی درخشش ترمولومینسانس و پارامترهای سینتیک مربوط به هر قله برای نمونه‌های مختلف به وسیله برنامه کامپیوتری مبتنی بر سینتیک مرتبه عام تعیین شدند. منحنی تابش نمونه توده‌ای دارای ۴ قله در دماهای ۳۶۷، ۳۷۸، ۴۳۲ و ۴۷۹ کلوین است و نمونه نانو سه قله در ۳۶۰، ۳۹۸ و ۴۵۱ درجه کلوین دارد. علاوه بر این، نانو فسفر ساخته شده در حضور سورفکتانت CTAB در یک بازه ۱ تا ۱۰۰۰ گری نسبت به پرتوهای گاما از چشمه^{۶۰}Co دارای پاسخ خطی می‌باشند و حساسیت بالاتری نسبت به نمونه توده‌ای از خود نشان می‌دهند.

کلیدواژه‌گان: نانوذرات، ترمولومینسانس، سدیم کلرید، سورفکتانت، هم‌رسوبی، CTAB.

۱. مقدمه

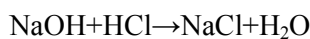
پرتوهای طبیعی محیط وجود دارد، تحقیقات وسیعی برای یافتن تاریخچه تشکیل مواد با استفاده از این پدیده آغاز گردیده و گزارشی درباره امکان کاربرد روش ترمولومینسانس برای اهداف زمین‌شناسی و سنگ‌شناسی تاریخی به وسیله دانلیز و همکارانش (۱۹۵۳) ارائه شده است. استفاده از این پدیده در دزیمتری، به قدری گسترش یافته که مواد ترمولومینسانس تجاری گوناگونی همچون (TLD-100) LiF:Mg,Ti، (GR-200) LiF:Mg,Cu,P، (TLD-500) Al₂O₃:C و (TLD-900) CaSO₄:Dy بدین منظور تولید می‌شوند و مطالعات زیادی روی آن‌ها انجام گرفته است [۱-۳]. در دزیمترهای مختلف، شناخته شده‌ترین مراکز ایجاد شده توسط القای تابشی مراکز F و مراکز V هستند. مراکز V گروهی از

لومینسانس نشر فوتون‌های فرابنفش، مرئی یا زیرقرمز از گونه‌های تحریک شده توسط تابش است. امروزه پرتوهای یون‌ساز به شکل گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف علمی و عملی همچون مراکز پزشکی، مراکز هسته‌ای و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شوند. تخمین صحیح مقدار دز جذب شده ناشی از این پرتوها یکی از دغدغه‌های اصلی استفاده از آن‌هاست. دزیمتری ترمولومینسانس یکی از روش‌های شناخته شده در تعیین دقیق مقدار دز جذب شده است. از جمله مهم‌ترین کاربردهای مواد ترمولومینسانس، استفاده از آن‌ها برای اهداف دزیمتری و عمرسنجی است. از آنجاکه رابطه مستقیمی میان ترمولومینسانس و

۲/۰۸ g دی اتیل مالونات معادل ۱۳ میلی‌مول (M=160/16 g/mol) مخلوط شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن داخل محلول ریخته ۲/۵۸۲ g استیل کلرید به آن افزوده شد. رنگ محلول به زرد و به سرعت از زرد به نارنجی تغییر یافت و در زمان کوتاهی رسوب سفید از حلال بی‌رنگ جدا و ته‌نشین شد. این رسوب نانوذرات NaCl است که از این پس باید با عملیات سانتیفیوژ با (۳۰۰۰ دور بر دقیقه) به مدت ۵ دقیقه جدا شود. پس از جدا شدن رسوب، حلال را از داخل لوله‌های سانتیفیوژ تخلیه و برای شست‌وشوی رسوب لوله با اتانول پر شد. رسوب نمک طعام کاملاً با اتانول به هم خورده و با همان دور و زمان سانتیفیوژ شد و شست‌وشو با تعویض اتانول ۴ بار تکرار شد. در نهایت نمک شسته‌شده برای خشک شدن در شیشه ساعت ریخته و در دمای حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد در هوا به مدت نیم ساعت خشک شد.

۲.۲. ساخت ذرات توده ای سدیم کلرید خالص

برای ساخت بلورهای سدیم کلرید با اندازه‌های بزرگ مقدارهای مولی مساوی از HCl و NaOH به صورت محلول در تماس با هم قرار داده شد و واکنش زیر را نتیجه داد:



که NaCl حاصل به دلیل اشباع محلول از آب جدا شده، تشکیل بلور توده‌ای می‌دهد. این بلور با سانتیفیوژ جدا و مثل نانوبلورهای نمک با اتانول شست‌وشو داده می‌شود تا آب و مواد اولیه احتمالی از آن جدا شود. ساختار نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه پراکنندگی اشعه ایکس (XRD) مدل Rigaku DmaxcIII diffractometer تعیین شد. عکس‌های SEM با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL-30ESEM تهیه شد. همه پرتودهی‌ها با استفاده از یک چشمه ^{60}Co انجام شد. برای خوانش نمونه‌های پرتودهی‌شده از خوانشگر Harshaw، TLD مدل ۴۵۰۰ استفاده شد. نمونه‌ها با آهنگ گرمادهی ۱°C/s از دمای ۵۰ تا ۲۵۰°C خوانده شدند. گرمادهی نمونه‌ها توسط یک کوره با دقت ± 1 درجه سانتی‌گراد انجام شد و بلافاصله بعد از گرمادهی نمونه‌ها تا دمای اتاق سرد شدند. جرم نمونه‌ها در کل مراحل آزمایش با استفاده از یک ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱g ثابت نگه داشته شد. طیف

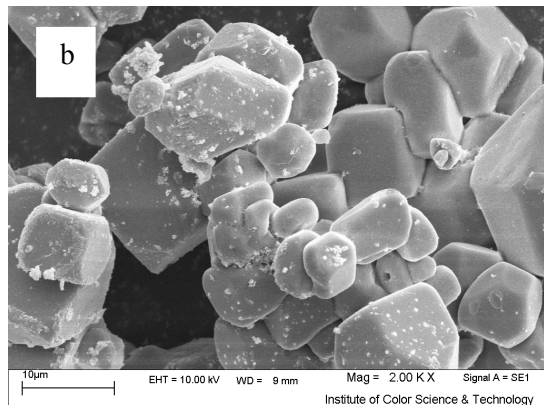
نقایص را تشکیل می‌دهند که نور را در ناحیه بنفش طیف جذب می‌کنند و به همین خاطر V نامیده می‌شوند. مهم‌ترین ویژگی این مراکز این است که یک حفره را به دام انداخته‌اند. ساده‌ترین مرکز V در آلکالی‌هالیدها مرکز V_k است که به‌عنوان مرکز خود-گیراندازی حفره یاد می‌شود. این مراکز از گیرانداز حفره‌ای در حضور دو یون کلرید همسایه در یک شبکه بلوری منظم NaCl تشکیل می‌شود. وقتی حفره به دام افتاد، دو یون که اکنون مولکول Cl^{2-} ایجاد کرده‌اند، از جایگاه خود در شبکه به‌طور محسوس جابجا می‌شوند. پس می‌توان گفت مرکز V در اصل مولکول Cl^{2-} است. تا وقتی تمرکز نواقص ناشی از تابش کم است، معمولاً تعداد این نواقص با افزایش دز پرتو افزایش می‌یابد. برای دز خیلی بالا انتظار این است که این نواقص از نظر تمرکز اشباع شود. در واقع با افزایش دز تعداد این مراکز به بیشترین مقدار می‌رسد. این خاصیت در عمرسنجی مورد توجه است [۴]. نانوتکنولوژی تحقیقات گسترده‌ای در رشته‌های مختلف به‌ویژه لومینسانس را به خود اختصاص داده است. این تحقیقات نشان می‌دهند مواد در مقیاس نانومتری می‌توانند خواص متفاوتی نسبت به ذرات بزرگ‌تر حالت توده‌ای از خود نشان دهند [۵]. اخیراً هالیدهای قلیایی به‌خصوص نمک طعام به‌منظور تعیین استفاده بالقوه‌شان به‌عنوان دزیمترها بر پایه خواص لومینسانسشان مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۶]. کارهای اولیه انجام‌شده روی بلورهای NaCl توسط میکوردر سال (۱۹۸۵) [۷] جمع‌بندی شده است. خواص لومینسانس این دزیمتر در سال‌های اخیر به‌طور مداوم توسط پژوهشگران مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است [۸-۱۲]. در این پژوهش، نانوبلورهای سدیم کلرید به روش هم‌رسوبی و با استفاده از سورفکتنت CTAB ساخته شده و خواص لومینسانس و دزیمتری آن‌ها با بلورهای توده‌ای مقایسه شد.

۲. مراحل آزمایش

روش هم‌رسوبی با استفاده از حلال‌های آلی که نمک طعام را در خود حل نمی‌کنند، برای تولید نانوذرات NaCl انتخاب شده است.

۱.۲. روش ساخت نانوذرات سدیم‌کلرید

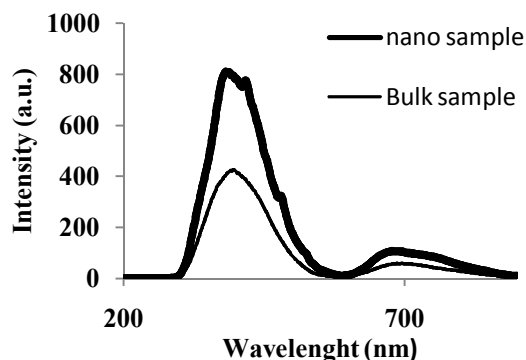
۰/۳ g از فلز سدیم توزین و در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول روی استیرر حل شد، سپس به مقدار مناسب سورفکتنت به آن اضافه شد و با



شکل (۲): عکس SEM ذرات NaCl (a) به روش الف و با استفاده

از سورفکتنت (b) به روش ب

برای آشکارسازی پاسخ فوتولومینسانس ذرات ابتدا توسط یک منبع خارجی مثل لامپ یا لیزر، محلول حاوی نانوذرات تحریک شده، سپس توسط دستگاه PL طیف آن ثبت می‌شود. در شکل ۳، طیف مربوط به نمک طعام با ابعاد نانوغرفته و با طیف نمک توده‌ای مقایسه شد. طیف برانگیختگی و گسیلی نانو ذرات به ترتیب در طول موج‌های ۳۸۷، ۶۸۲ و ۷۵۰ نانومتر دیده می‌شود. گفتنی است که طیف لومینسانس بلورهای بزرگ در ۳۹۶، ۶۹۵ و ۸۰۰ نانومتر دارای قله است.



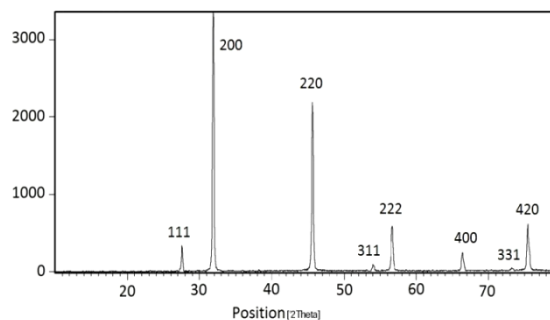
شکل (۳): طیف فوتولومینسانس بلورهای سدیم کلرید

ذرات سنتز شده سدیم کلرید به وسیله پرتوهای گاما از چشمه ^{60}Co پرتو دهی شده‌اند. شکل ۴ منحنی درخشش ترمولومینسانس این ذرات را نشان می‌دهد.

فوتولومینسانس ذرات تولید شده به وسیله دستگاه طیف‌سنج PL مدل Perkinelmer LS55 و قوس زنون ثبت شد.

۳. نتایج و بحث

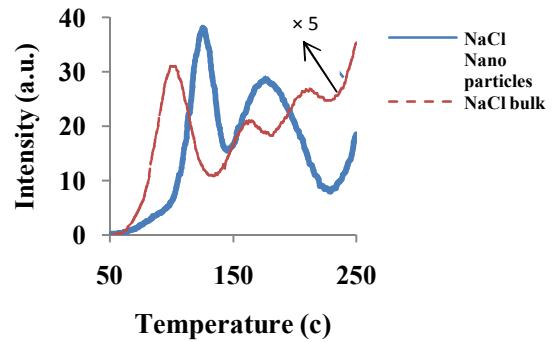
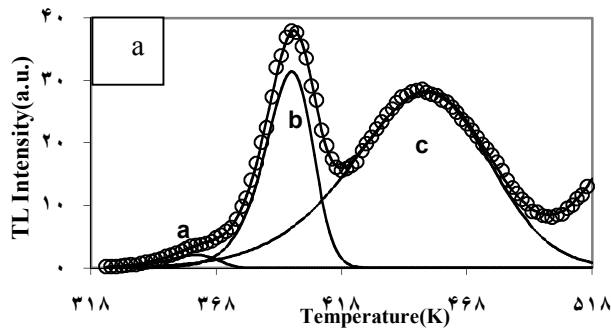
الگوی پراش پرتو ایکس ذرات ساخته شده در شکل (۱) نشان داده شده است. این طیف مربوط به ذرات سدیم کلرید است که به خوبی با طیف مرجع به شماره کارت مرجع ۷۷۲۰۶۴ مطابقت دارد و نشان‌دهنده تولید بلور NaCl با ساختار مکعبی است.



شکل (۱): نمودار XRD ذرات NaCl.

تصویر SEM نمونه‌های ساخته شده در شکل (۲) دیده می‌شود. شکل a ذرات ساخته شده به روش الف و با حضور سورفکتنت CTAB و شکل b ذرات ساخته شده به روش ب را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر مشاهده می‌شود، استفاده از سورفکتنت باعث کاهش اندازه ذرات شده است.





شکل (۴): منحنی درخشش ذرات NaCl با ۱۰ Gy پرتو دهی گاما

برای توصیف منحنی های ترمولومینسانس می توان از یکی از مدل های توصیف کننده این پدیده استفاده کرد. در واقع میزان انطباق قله های تجربی و نظری را می توان با استفاده از یک برنامه کامپیوتری به دست آورد که مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart است. این برنامه مبتنی بر تکرار است و از پارامترهای هندسی تجربی از قبیل T_m و I_m استفاده می کند و با انطباق دادن با نتایج تئوری منحنی تجربی را برازش می کند. معادله استفاده شده برای تعیین پارامترهای سینتیک که تابعی از شدت بیشینه و دمای بیشینه است، به صورت زیر می باشد [۱۳]:

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

که در آن b (پارامتر سینتیک) بین ۱ و ۲ است، E انرژی فعال سازی، T_m دما برحسب کلوین، T_m دمای بیشینه و k ثابت بولتزمن است. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه FOM به صورت زیر استفاده شد:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن y_i مربوط به مقادیر اصلی یا داده های تجربی است و f_i بهترین مقداری است که از طریق این انطباق به دست می آید [۱۴]. باتوجه به شکل (۵) منحنی درخشش منحنی تابش نمونه بزرگ مقیاس دارای ۴ قله در دماهای ۳۶۷، ۳۷۸، ۴۳۲ و ۴۷۹ کلوین است که قسمت انتهایی آن فرود خوبی ندارد و به سرعت به قله عمیق می پیوندد. نمونه نانو سه قله در ۳۶۰، ۳۹۸ و ۴۵۱ کلوین دارد. این قله ها به طور کامل از قله عمیق مجزا شده است.

شکل (۵): منحنی برازش شده ذرات سدیم کلرید (a) نانوذرات (b) ذرات توده ای

مقدار FOM برای هر دو منحنی برازش شده بسیار کوچک به دست آمد که نشان دهنده انطباق مناسب مقادیر تجربی و تئوری است.

جدول (۱) و (۲) نتایج پارامترهای سینتیک را که از برازش این منحنی به دست آمده اند، نشان می دهد.

جدول (۱): پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش نانو ذرات NaCl

قله	b	E (eV)	Tm (K)	Im (a.u)
a	۱.۰۰	۱.۱۳	۳۶۰	۲.۰۷
b	۱.۲۱	۱.۵۹	۳۹۸	۳۱.۴۳
c	۱.۲۸	۰.۶۹	۴۵۱	۲۸.۰۷

جدول (۲): پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش ذرات توده ای NaCl

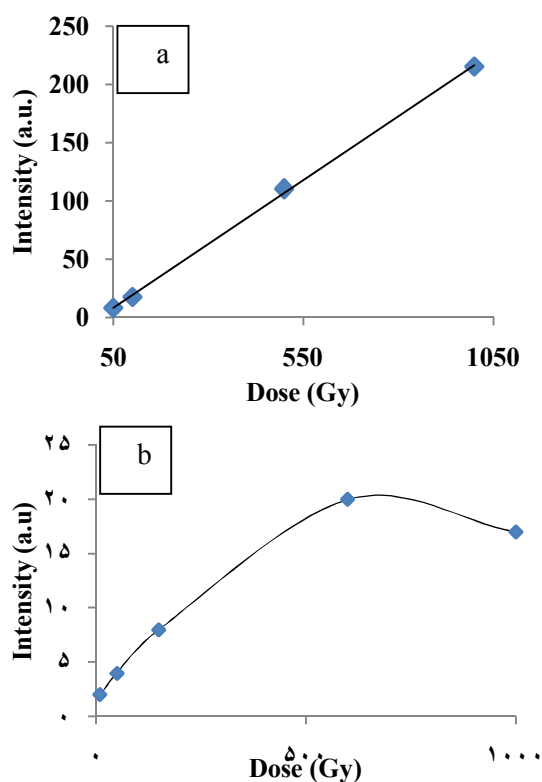
قله	b	E (eV)	Tm (K)	Im (a.u)
a	۱.۴۰	۱.۳۸	۳۶۷	۹.۹۶
b	۱.۸۰	۱.۲۴	۳۷۸	۲۳.۸۲
c	۱.۳۰	۱.۱۰	۴۳۲	۱۶.۹۰
d	۱.۸۰	۱.۲۷	۴۷۹	۲۰.۷۶

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات سدیم کلرید خالص در اندازه‌های نانو و به صورت توده‌ای با دو روش متفاوت از همرسوبی شیمیایی با هدف بررسی خواص لومینسانس ساخته شدند. از مقایسه دو نمودار فوتولومینسانس می‌توان دید شدت قله ذرات نانو نسبت به مواد بزرگ مقیاس تقریباً دو برابر است و همان‌طور که با توجه به کوچک شدن اندازه ذرات انتظار می‌رود، قله به طول موج‌های کوتاه‌تر جابجا شده است. در بررسی‌های به عمل آمده مشخص شد منحنی تابش نمونه بزرگ مقیاس ۴ قله در ماه‌های ۳۶۷ و ۳۷۸ و ۴۳۲ و ۴۷۹ درجه کلون نشان داده که فرود خوبی ندارد و به سرعت به قله عمیق می‌پیوندد. نمونه نانو سه قله در ۳۶۰، ۳۹۸ و ۴۵۱ درجه کلون دارد. این قله‌ها به طور کامل از قله عمیق مجزا شده است. همچنین نانوفسفر ساخته شده در حضور سورفکتانت CTAB دارای حساسیت بالاتری نسبت به پرتوهای گاما می‌باشد. نتایج نشان دادند که دامنه پاسخ خطی آن بسیار بیشتر از نمونه‌های توده‌ای است. بنابراین در این پژوهش مشخص شد که با کاهش سایز ذرات سدیم کلرید (با استفاده از سورفکتانت CTAB) خواص ترمولومینسانس از جمله میزان حساسیت و خطی بودن پاسخ دز نسبت به پرتوهای گاما به شدت افزایش می‌یابد.

در ادامه پاسخ ترمولومینسانس نانو ذرات ساخته شده نسبت به پرتوهای گاما بررسی شد. نمونه‌های ساخته شده در دزهای مختلف از ۱ تا ۱۰۰۰ Gy پرتودهی شدند. شکل (۶) نمودار پاسخ نانوذرات و ذرات توده‌ای را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که از شکل مشاهده می‌شود، نانوذرات ساخته شده تا دز ۱۰۰۰ Gy دارای پاسخ کاملاً خطی می‌باشند، ولی ذرات توده‌ای ساخته شده سدیم کلرید در این بازه، رفتار غیرخطی از خود نشان می‌دهند.



شکل (۶): نمودار پاسخ ذرات ساخته شده سدیم کلرید

(a) نانوذرات (b) ذرات توده‌ای

۵. مراجع

- [1] A.M. Noh, Y.M. Amin, R.H. Mahat, D.A. Bradley. Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters. *Radiat. Phys. Chem.* 61 (2001) 497.
- [2] S.W.S. McKeever. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge. (1985)
- [3] P.J. Fox, R.A. Akber, J.R. Prescott. Spectral characteristics of six phosphors used in thermoluminescence dosimetry. *J. Phys. D* 21 (1988) 189.
- [4] R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and related phenomena*, World scientific, Singapore, (1997)
- [5] Salah N, Sahare P. D., Lochab S. P., Kumar P., TL and PL studies on CaSO₄:Dy nanoparticles, *Radiation Measurements*, 41, 40-47, 2006
- [6] Rodriguez-Lazcano Y., Correcher V., Garcia-Guinea J., Luminescence emission of natural NaCl, *Radiation physics and chemistry*, 81, 126-130, 2012.
- [7] McKeever, S.W.S., *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, ISBN 0 521 24520 6, 1985.
- [8] Bailey R.M., Adamiec G., Rhodes E.J., OSL properties of NaCl relative to dating and dosimetry, *Radiation Measurements*, 32, 717-723, 2000.
- [9] Gartia R.K., Sharma B.A., Ranita U., Thermoluminescence response of some common brands of iodised salts, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 11, 137-142, 2004.

- [10] Murthy K.V.R., Pallavi S.P., Rahul G., Patel Y.S., Sai Prasad A.S., Elangovan D., Thermoluminescence dosimetric characteristics of beta irradiated salt. *Radiat Prot Dosimetry*, 119 (1-4), 350-352, 2006.
- [11] Tanir G., Bolukdemir M.H., Infrared stimulated luminescence decay shape from NaCl as a function of radiation doses, *Radiation Measurements*, 42, 1723-1726, 2007.
- [12] Cruz-zaragoza E., Ortiz A., Furetta C., Flores J, Hernandez A, H. Murrieta S, Thermoluminescence analysis of co-doped NaCl at low temperature irradiations, *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 334-339, 2011.
- [13] G. G. 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 chi squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectra peaks. *Nucl. Instr. Meth.* 145 (1977) 389-393.