

سنتز نانوذرات SrF_2 با ناخالصی Yb و بررسی خصوصیات دزیمتری آن

مریم کاشفی بیرون^۱، احسان صادقی^{۱*} و مصطفی زاهدی فر^۲

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

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

*اصفهان، کاشان، کیلومتر ۶ بلوار قطب راوندی، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، کد پستی: ۵۳۱۵۳-۸۷۳۱۷

پست الکترونیکی: sdgh@kashanu.ac.ir

چکیده

نانو ذرات استرانسیم فلوراید (SrF_2) آلاینده شده با Yb به روش هم رسوبی ساخته شد. شناسایی نانوذرات بوسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) صورت گرفت. اندازه تقریبی نانوذرات با استفاده از فرمول دبی-شرر ۶ نانومتر محاسبه شد. شکل و اندازه نانوذرات $SrF_2:Yb$ به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شد. تعداد قله ها در منحنی درخشندگی ترمولومینسانس (TL) و پارامترهای سینتیک مربوط به هر قله نانوذرات ساخته شده به وسیله برنامه کامپیوتری مبتنی بر سینتیک مرتبه عام تعیین شدند. منحنی درخشندگی این نانوذره شامل ۳ قله همپوش در دماهای ۳۹۴، ۴۳۵ و ۴۸۸ کلوین است. مقدار بهینه ناخالصی Yb ، برای بیشترین پاسخ ترمولومینسانس، ۰/۵ مول درصد بدست آمد.

واژگان کلیدی: سنتز، نانو ذره، هم رسوبی، ترمولومینسانس، استرانسیم فلوراید.

۱. مقدمه

به علت گسترش زیاد کانی‌هایی که این خاصیت را می‌توانند بروز دهند، گسترش قابل توجهی یافته است [۵]. در دهه‌های اخیر نانوتکنولوژی در زمینه‌های مختلف علوم وارد شده است و مواد نانو ساختار خواص و ویژگی‌های متفاوتی را نسبت به مواد توده ای از خود نشان داده اند. در یک نیمه رسانا با کاهش اندازه ذرات پهنای گاف انرژی بیشتر می‌شود و به دنبال آن ترازهای مربوط به ناخالصی‌ها دوباره شکل می‌گیرند. به همین دلیل قله‌های ترمولومینسانس یک ذره در ابعاد نانومتری با قله‌های همان ذره در حالت توده‌ای یکسان نیستند [۶ و ۷]. اخیراً خواص دزیمتری نانوذرات SrF_2 آلاینده شده با ناخالصی‌های Dy ، Cu گزارش شده است [۸]. در این تحقیق خصوصیات دزیمتری نانوذرات استرانسیم فلوراید با ناخالصی Yb برای اولین بار در پرتودهی گاما مطالعه شد.

فلوراید‌های فلزات قلیایی از سال ۱۹۶۰ تاکنون به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند تا نقص‌های شبکه آن‌ها شناسایی گردد. ساختار نسبتاً ساده آن‌ها موجب می‌شود که غلظت‌های بالایی از نقص‌های بینابینی را بپذیرند [۱] و عناصر خاکی کمیاب به راحتی در شبکه آن‌ها وارد شوند. این‌ها تنها بخشی از محرک‌ها برای مطالعه بیشتر روی این مواد هستند. خواص ترمولومینسانس این مواد به شکل گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۲-۴]. از موادی که خاصیت ترمولومینسانس از خودشان بروز می‌دهند می‌توان برای اندازه‌گیری مقدار پرتوهای یونیزان استفاده نمود. استفاده از مواد ترمولومینسانس برای اندازه‌گیری مقدار پرتو جذب شده

۲. روش کار

برای سنتز نانوذرات $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ روش هم رسوبی بکار برده شد. برای انجام این کار، ابتدا $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ در مخلوطی از آب مقطر و استون حل شد. سپس سورفکتانت بریج به استون اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول YbCl_3 در استون نیز در مرحله بعد آماده شد. پس از آن NH_4F در ظرف دیگری با آب مقطر و استون حل شده و به مدت چند دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. محلول‌های حاصل به ترتیب به محلول $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ در حالی که بر روی همزن مغناطیسی قرار دارد اضافه شد. در نهایت محلول شیری رنگ بدست آمد. تمام مراحل در دمای اتاق انجام پذیرفت و مواد استفاده شده با درجه خلوص بسیار بالا ساخت شرکت مرک بودند. با استفاده از سانتیفریوژ کردن، رسوب که حاوی نانو ذرات $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ است از حلال جدا شده و چند مرتبه با استون شسته و سانتیفریوژ شد. پس از آن رسوب بدست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد در کوره خشک شد. رنگ نمونه حاصل سفید رنگ می‌باشد.

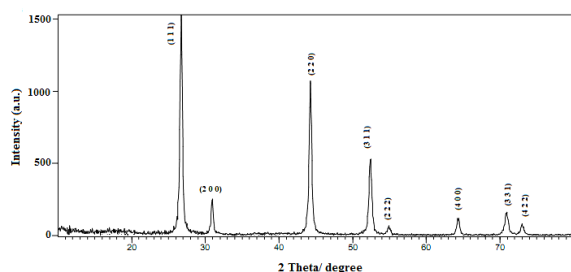
ساختار نانوذرات ساخته شده با الگوی پراش پرتو ایکس با دستگاه Rigaku III C max -D، پراش کننده اشعه ایکس با فیلتر نیکل و درخشندگی $\text{K}\alpha$ مس، مورد بررسی قرار گرفت. پرتو دهی گاما با استفاده از چشمه ^{137}Cs انجام شد. برای قرائت نمونه های پرتو دهی شده از یک دستگاه Harshaw TLD Reader مدل ۴۵۰۰ استفاده شد. نمونه ها با اهنگ گرمادهی $\frac{2^\circ\text{C}}{\text{S}}$ از دمای ۵۰ تا ۳۲۰ قرائت شدند.

۳. بحث و نتایج

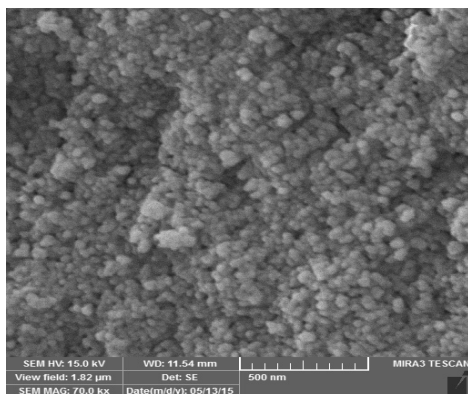
بررسی ساختار نانوذرات استرانسیم فلوراید (SrF_2)

همان طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، الگوی بدست آمده ساختار استرانسیم فلوراید را تأیید می‌کند که مطابق با کد مرجع به شماره ی (۸۶-۲۴۱۸) می‌باشد. نتایج بدست آمده با استفاده از فرمول شرر برای تخمین اندازه ی نانو

ذرات مورد بررسی قرار گرفت که اندازه ی تقریبی ۴۶ نانومتر برای نانوذرات سنتز شده به دست آمد. تصویر SEM نمونه‌های ساخته شده در شکل ۲ دیده می‌شود. با توجه به این شکل، اندازه ذرات با نتایج بدست آمده از نمودار XRD در توافق است و نانوذرات از همگنی مناسبی برخوردار بوده و تصویر گرفته شده نشان می‌دهد که ذرات تشکیل شده دارای ساختار نانو می‌باشند.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات $\text{SrF}_2:\text{Yb}$



شکل (۲): تصویر SEM نانو ذرات $\text{SrF}_2:\text{Yb}$

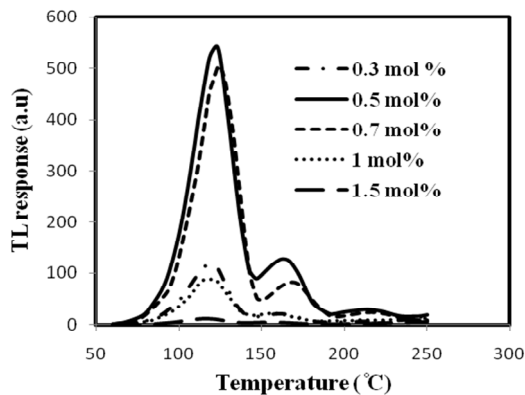
برای تعیین پارامترهای سینتیک نانوذرات، از مدل سینتیک مرتبه‌ی عام استفاده شد. برازش منحنی درخشش ترمولومینسانس نمونه‌ها بوسیله‌ی برنامه کامپیوتری انجام شد که مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart می‌باشد معادله‌ی استفاده شده برای تعیین پارامترهای سینتیک که تابعی از شدت بیشینه و دمای بیشینه است بصورت زیر می‌باشد [۹].

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

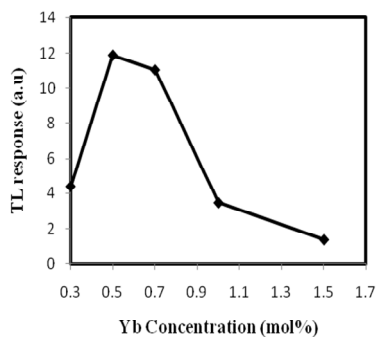
که در آن b (پارامتر سینتیک) بین ۲ است، E انرژی فعالسازی، T دما بر حسب کلوین، T_m دمای بیشینه و k ثابت

میزان ناخالصی بکار رفته در مواد ترمولومینسانس تأثیر فراوانی بر خصوصیات دزیمتری و حساسیت این نمونه ها دارد. بنابراین در ادامه تأثیر مقدار ناخالصی Yb بر حساسیت نانوذرات SrF₂:Yb بررسی شد.

بدین منظور مقادیر مختلفی از YbCl₃ در مرحله سنتز بکار برده شد. شکل ۴ منحنی درخشش ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده در مقادیر مختلف ناخالصی Yb را در پرتودهی گاما نشان می دهد. نتایج مربوط به حساسیت هر یک از منحنی های بدست آمده در شکل ۴ و ۵ مشاهده می شود. با توجه به شکل های ۴ و ۵ می توان نتیجه گرفت که مقدار ۰/۵ مول درصد از ناخالصی Yb بهترین میزان ناخالصی برای دستیابی به بالاترین حساسیت ترمولومینسانس در نمونه های ساخته شده است.



شکل (۴): منحنی درخشش نانوذرات SrF₂ با تغییر مقدار ناخالصی Yb.

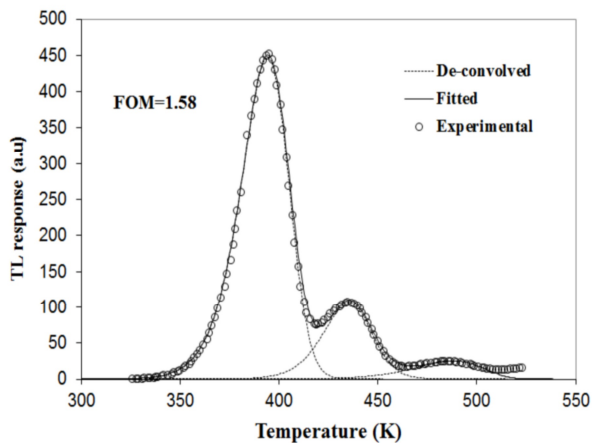


شکل (۵): تغییر حساسیت ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده با تغییر مقدار ناخالصی Yb.

بولتزمن می باشد. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه FOM به صورت زیر استفاده شد:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100$$

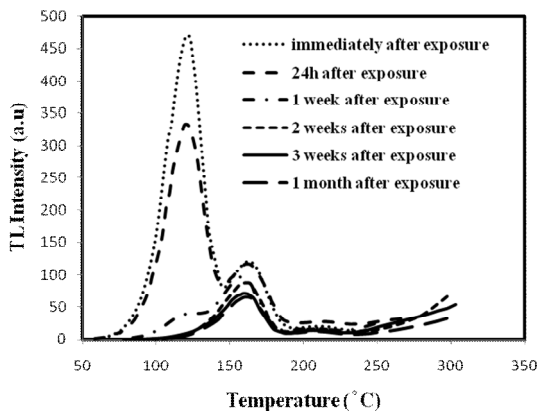
که در آن y_i مربوط به داده های تجربی است و f_i بهترین مقداری است که از طریق این انطباق به دست می آید [۱۰]. هر چه مقدار این کمیت کوچکتر باشد انطباق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد. شکل ۳ منحنی درخشش ترمولومینسانس نانوبلورهای SrF₂:Yb در پرتودهی گاما با استفاده از چشمه ¹³⁷Cs به مقدار 500 Gy که با برنامه کامپیوتری برازش شده اند را نشان می دهد. با توجه به این شکل، منحنی درخشش نانوذرات SrF₂:Yb از ۳ قله همپوش تشکیل شده است که در دماهای ۳۹۴، ۴۳۵ و ۴۸۸ کلون قرار گرفته اند. مقدار FOM، ۱/۵۸ بدست آمد که نشان می دهد برازش با دقت بالایی انجام شده است. جدول ۱، نتایج پارامتر سینتیک را که از برازش این منحنی بدست آمده اند، نشان می دهد.



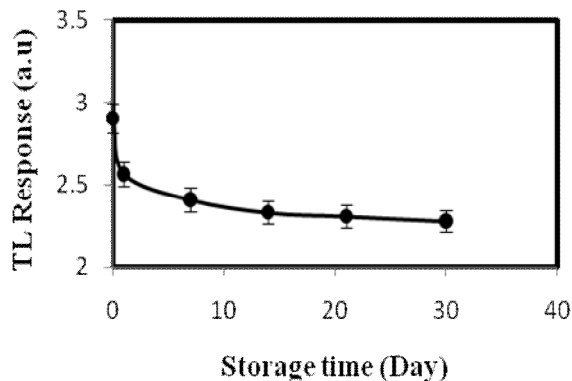
شکل (۳): منحنی تجربی و برازش شده ترمولومینسانس نانوذرات SrF₂:Yb

جدول (۱): پارامترهای گیراندازی نانوذرات SrF₂:Yb

peak	b	E (eV)	T _m (K)	I _m (a.u)
۱	۱/۲۰	۱/۲۰	۳۹۴	۴۴۷
۲	۱/۴۵	۱/۶۳	۴۳۵	۱۰۷
۳	۱/۰۱	۱/۱۷	۴۸۸	۲۵



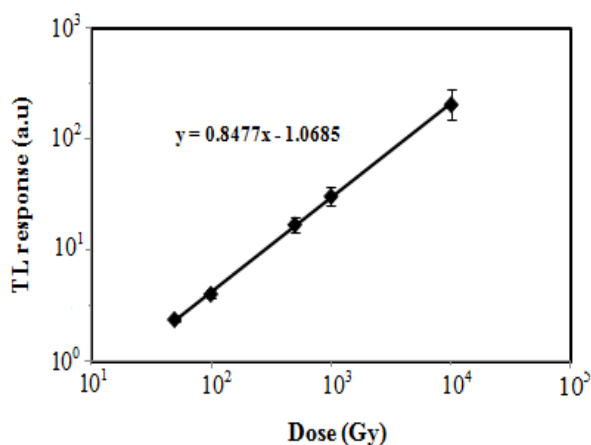
شکل (۷): منحنی درخشش نانوذرات $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ بعد از گذشت ۰، ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۳۰ روز.



شکل (۸): نمودار محوشدگی نانوذرات $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ بعد از گذشت ۰، ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۳۰ روز.

چرا که در این صورت الکترونیایی که در اثر پرتودهی به حالت‌های برانگیخته گذار کرده اند و در بازگشت به حالت پایه در گیراندازهای مسئول بوجود آمدن این قله به دام افتاده-اند، می‌توانند با دریافت انرژی لازم برای فرار از این دام در دمای اتاق، مجدداً به حالت برانگیخته رفته و در بازگشت به حالت پایه فوتون‌هایی گسیل کنند. در قرائت نمونه بلافاصله پس از پرتودهی همین فوتون‌ها قله اول را در منحنی ترمولومینسانس ثبت می‌کنند که پس از چند روز از پرتودهی این فوتون‌ها (بدون آنکه در منحنی ترمولومینسانس ثبت شوند) گسیل می‌شوند. در نهایت این روند می‌تواند منجر به حذف کامل قله اول از منحنی ترمولومینسانس پس از گذشت یک هفته از پرتودهی شود. طبق نتایج بدست آمده از شکل ۸

داشتن یک پاسخ خطی برای دامنه وسیع دزهای مربوط به پرتوهای مختلف یکی از اساسی‌ترین شرایط برای هر ماده ای است که در دزیمتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده نسبت به پرتوهای گاما بررسی شد. نمونه‌های ساخته شده از ۵۰ Gy تا ۱۰ KGy پرتودهی شدند. شکل ۶ نمودار پاسخ این نانوذرات در دزهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود نانوذرات ساخته شده تا ۱۰ KGy دارای پاسخ ترمولومینسانس خطی می‌باشند.



شکل (۹): منحنی پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده نسبت به پرتو گاما.

یکی از ویژگی‌های یک دزیمتر خوب پایداری منحنی ترمولومینسانس بر اثر گذشت زمان است. برای مشخص شدن پایداری منحنی ترمولومینسانس نانوذرات استرانسیوم فلوراید آلائیده با Yb در طول یک ماه پس از پرتودهی گاما، این نانوذرات به میزان یکسان (۱۰۰ Gy) پرتودهی شده و در شرایط یکسان در فواصل زمانی مختلف پس از پرتودهی (فواصل زمانی ۰، ۱، ۷، ۱۴، ۲۱ و ۳۰ روز پس از پرتودهی) قرائت شدند.

منحنی درخشش ترمولومینسانس بدست آمده در هر یک از فواصل زمانی در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، قله اول بعد از یک هفته از پرتودهی بصورت کامل محو می‌شود. این نتیجه می‌تواند ناشی از واقع شدن قله اول منحنی ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده در دمای نسبتاً پایین ۳۹۴ کلوین باشد.

دریافتی، می‌توان مشاهده کرد که این پاسخ تا بیش از Gy ۱۰۰۰۰ خطی است که این ناحیه بسیار وسیع‌تر از اکثر دزیمترهای تجاری TLD مورد استفاده است. نتایج بدست آمده نشان دادند که قله اول واقع در دمای ۳۹۴ کلوین پس از ۷ روز از پرتودهی کاملاً محو می‌شود. این نتیجه پیشنهاد می‌دهد که با حذف این قله از منحنی درخشش ترمولومینسانس نانوذرات SrF₂:Yb بتوان از میزان محو شدگی آن کاست. با انجام این کار حدود ۱۷ درصد کاهش پاسخ پس از ۳۰ روز از پرتودهی برای نمونه‌های ساخته شده بدست آمد که قابل مقایسه با برخی از دزیمترهای تجاری می‌باشد.

سپاسگزاری

از مساعدت و همیاری دانشگاه کاشان در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داریم.

پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده بدون در نظر گرفتن قله اول (که می‌توان با یک گرمادهی اولیه این قله را از منحنی ترمولومینسانس نانوذره حذف کرد)، بعد از گذشت ۳۰ روز به اندازه ۱۷ درصد کاهش داشته است.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات SrF₂:Yb با هدف استفاده در دزیمتری به روش ترمولومینسانس ساخته شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و SEM نشان‌دهنده‌ی کارآمدی روش سنتز بکار گرفته شده برای ساخت نانوذرات SrF₂:Yb هستند. در بررسی‌های به عمل آمده مشخص شد نمونه‌ها با ۰/۵ مول درصد ناخالصی Yb بیشترین پاسخ ترمولومینسانس را به پرتوهای گاما دارند. با مطالعه چگونگی تغییر پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده نسبت به تغییر دز

۵. مراجع

- [1] M. Maghrabi, P. D. Townsend. Thermoluminescence spectra of rare earth doped Ca, Sr and Ba fluorides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (2001) 5817-5820.
- [2] M. Zahedifar, E. Sadeghi, Thermoluminescence dosimetry properties of new Cu doped CaF₂ nanoparticles. *Radiat. Prot. Dosim.* 157, 3, (2013) 303.
- [3] Ch. Shi, Zh. Xie, J. Deng, Y. Dong, X. Yang, Y. Hu, Y. Tian, Y. Kan, G. Chen. Thermoluminescence on BaF₂::RE(Ce, Dy, Eu) crystals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 79 (1996) 87-89.
- [4] M. Zahedifar, E. Sadeghi. Synthesis and dosimetric properties of the novel thermoluminescence CaF₂:Tm nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 81 (2012) 1856-1861.
- [5] R. Chen, S.W. S. Mckeever. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. World scientific, Singapore. (1997) 405-420.
- [6] N. Salah, P.D. Sahare, A.A. Rupasov. Thermoluminescence of nanocrystalline LiF:Mg, Cu, P. *Journal of Luminescence*, 124 (2006) 357-364.
- [7] M. Zahedifar, E. Sadeghi, Z. Mohebbi. Synthesis and thermoluminescence characteristics of Mn doped CaF₂ nanoparticles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 274 (2012) 162-166.
- [8] M. Zahedifar, E. Sadeghi, M. Kashefi biroon, S. Harooni, F. Almasifard. Thermoluminescence dosimetry features of DY and Cu doped SrF₂ nanoparticles under gamma irradiation. *Applied Radiation and Isotopes*, 105 (2015) 176-181.
- [9] G. G. Kitis, J.M. Gomez Ros, J.W.N. Tuyn. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1998) 2636-2641.
- [10] G. Balian, N. W. Eddy. Figure of merit (FOM), and improved criterion over the normalized chisquared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectra peaks. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 145 (1977) 389-393.