

سنتز و بررسی خواص ترمولومینسانس نانوساختار آلومینا برای اندازه گیری دزهای بالا

راضیه مینائی^۱، احمد پیروزمند^{۱*} و منصور رهسپار^۲

^۱بخش مهندسی هسته‌ای، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران.

^۲بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران.

*فارس، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی مکانیک، بخش مهندسی هسته‌ای، کد پستی: ۷۱۹۳۶-۱۶۵۴۸

پست الکترونیکی: pirouzm@shirazu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق نمونه آلومینا به روش احتراق در محلول، سنتز و مشخصات ترمولومینسانس آن برای دزیمتری در دزهای بالای پرتوگاما مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار و مورفولوژی ذرات با آنالیز XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج تشکیل آلومینا در فاز آلفا و ذرات پولکی شکل با ضخامت نانومتری را نشان می‌دهد. همچنین برخی خواص ترمولومینسانسی نمونه سنتز شده همچون منحنی تابشی، بررسی تکرارپذیری، اثر محوشدگی و پاسخ خطی ترمولومینسانسی آن تحت تابش گاما با چشمه کبالت-۶۰ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده نمونه سنتز شده پاسخ خطی خوبی را در محدوده دزهای تابشی بالا تا حدود ۴kGy نشان می‌دهد؛ بنابراین می‌تواند کاندیدای خوبی برای دزیمتری دزهای بالای پرتوگاما باشد.

کلیدواژگان: ترمولومینسانس، نانوفسفر، Al_2O_3 ، دزیمتری دزهای بالا.

۱. مقدمه

فلزات خواص لومینسانس از خود نشان نمی‌دهند. ثاباً مواد باید در طول پرتودهی با پرتوهای یون‌ساز برخی انرژی‌ها را جذب کنند. ثالثاً تابش لومینسانس با گرم کردن ماده رخ دهد. مواد ترمولومینسانس پس از گسیل تابش و سرد شدن بدون پرتودهی مجدد صرفاً با گرم کردن، تابشی گسیل نخواهند کرد بلکه لازم است مجدداً با پرتوهای یون‌ساز پرتودهی گردند.

ترمولومینسانس یک فرآیند لومینسانس در مواد عایق یا نیمه‌رسانا می‌باشد که با تحریک گرمایی ماده لومینسانس اتفاق می‌افتد. ترمولومینسانس گسیل هم‌زمان نور با گرمادهی ماده لومینسانس می‌باشد که از قبل در اثر پرتودهی انرژی تابشی را جذب نموده است. سه شرط لازم برای وقوع ترمولومینسانس می‌توان استنباط کرد. اولاً ماده باید عایق یا نیمه‌رسانا باشد

ماشین آلات و تجهیزات می باشد. به همین دلیل منابع تابش ایزوتوپی با شدت بالا^۳ و شتاب دهنده های ذرات باردار جهت تابش دزهای بالا از مرتبه چندین کیلوگری فراهم شده است. اندازه گیری دزهای بالا همچنین در مانیتورینگ تجهیزات نیروگاه های هسته ای و ذخایر سوخت هسته ای مصرف شده مورد استفاده قرار می گیرد همچنین یکی از زمینه های کاربردی دیگر اهمیت اندازه گیری دز بالا در تست کردن مقاومت تابشی مواد مختلف و تجهیزات می باشد. به همین علت مطالعه وسیع برای طراحی و توسعه آشکارسازهای دز بالا ترمولومینسانس از اهمیت بالایی برخوردار است. در حال حاضر در حدود بیست نوع آشکارساز ترمولومینسانس تجاری در محدوده اندازه گیری $10^{-6} - 20\text{Gy}$ که به طور گسترده برای دزیمتری فردی و مانیتورینگ محیطی استفاده می شود وجود دارد. باین وجود تنها انتخاب های بسیار محدودی برای اندازه گیری دزهای بالا وجود دارد. در کشور ایالت متحده آمریکا دو نوع آشکارساز ترمولومینسانس $(\text{LD} - 400)\text{CaF}_2:\text{Mn}$ و $(\text{TLD} - 800)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ برای این منظور به کار می روند. تا به حال تحقیقات زیادی در استفاده از فسفرهای نانو ساختاری ترکیبات مختلف صورت گرفته است که از نتایج مشترک اغلب آنها می توان به پاسخ خطی دز، دزهای $1/5$ تا 2 مرتبه لاتر از موارد میکرو ساختاری آنها اشاره کرد. لذا به لحاظ مقایسه ای استفاده از نانوفسفرها در اندازه گیری دزهای بالا نسبت به میکرو ساختارها نتایج مطلوب تری خواهند داشت [۵]. امروزه روش های مختلفی برای تولید پودرهایی با ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار می گیرد روش هایی که برای سنتز نانو ذرات آلومینا گزارش شده است عبارتند از: روش هم رسوبی^۴ [۶]، روش گرما کافت با افشانه^۵ [۷]، سل - ژل^۸ [۸]، روش های مبتنی بر استفاده از

درواقع ظرفیت ذخیره سازی انرژی در مواد ترمولومینسانس، این مواد را برای کاربردهای دزیمتری مناسب می سازد [۱]. از کاربردهای مواد ترمولومینسانس می توان به دزیمتری^۱ و عمرسنجی^۲ اشاره کرد. دزیمتری ترمولومینسانس یکی از روش های دقیق شناخته شده در تعیین میزان دز جذب شده می باشد که به طور موفق در دزیمتری فردی تابش های مختلف یونساز و همچنین مانیتورینگ محیطی مورد استفاده قرار گرفته اند. تاکنون مطالعات و تحقیقات زیادی بر روی مواد و ترکیبات مختلف به لحاظ خواص ترمولومینسانسی آنها صورت گرفته است و مواد ترمولومینسانس تجاری گوناگونی همچون $(\text{GR}-200)\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$ (TLD- ^{60}Co)، $(\text{TLD}-600)\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ، $(\text{TLD}-700)\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ، $(\text{TLD}-500)\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ و $(\text{CaSO}_4:\text{Dy})$ ۹۰۰، بدین منظور تولید شده اند [۲ و ۳]. در سال های اخیر استفاده از نانومواد در شاخه های مختلف علمی و صنعتی رشد بسیار زیادی یافته است. با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم این مواد افزایش می یابد. این امر باعث ایجاد تفاوت در خصوصیات مختلف آنها مانند خواص اپتیکی نانومواد نسبت به حالت توده ای آنها می شود. مطالعات انجام شده بر روی نمونه های نانومواد ترمولومینسانس نشان می دهند که خواص دزیمتری و پارامترهای سینتیک این مواد تا حد زیادی با حالت توده ای آنها متفاوت است. این مواد به دلیل دارا بودن مراکز سطحی بالا قابلیت زیادی در ایجاد مراکز گیراندازی دارند و همچنین مقاومت تابشی آنها بالاست [۴]. همچنین علاقه مندی به اندازه گیری دزهای بالا از پیشرفت و توسعه تکنولوژی های تابش همچون اصلاح خواص تابشی مواد مختلف، استریلیزه کردن محصولات پزشکی، ضد عفونی تولیدات کشاورزی، کنترل تابشی نقص در اجزا

³intensive isotope radiation sources

⁴precipitation

⁵spray pyrolysis

¹ Dosimetry

² Dating

نمونه سنتز شده با دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Bruker Advance D8 و استفاده از $\text{Cu K}\alpha$ به عنوان تابش به دست آمده است. متوسط اندازه کریستال از آنالیز معادله شرر برای دو پیک 57.51 و $2\theta = 43.41$ محاسبه گردیده است. آنالیز SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل EM3200 انجام شده است. برای پرتو دهی نمونه ها از دستگاه فلوروسکوپی صنعتی اشعه ایکس و با مشخصات $\text{KV}=140$ و $\text{mA}=19.5$ استفاده شده است.

سورفکتانت های مختلف^۲ [۹]، تشکیل پیش ماده های جامد هیدروکسیدهای آلومینیوم یا اکسی هیدروکسیدها با ترکیب و تبلورهای مختلف^۳ [۱۰]. در این تحقیق از روش سنتز احتراقی محلول^۴ که از طریق واکنش حاصل از احتراق یک ژل، سنتز صورت می گیرد به سنتز آلومینا پرداختیم. برای این منظور از نیترات آلومینیوم به عنوان عامل تأمین کننده یون های آلومینیوم و از اوره به عنوان سوخت استفاده شد.

۲. روش انجام کار

۱۰۲. سنتز و بررسی ساختار کریستالی و مورفولوژی

ذرات

نانوکریستال Al_2O_3 به روش احتراقی محلول سنتز شده است [۱۱-۱۲]. در این روش از نیترات آلومینیوم ۹ آب به $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. مواد اولیه شامل مقادیر استوکیومتری نیترات آلومینیوم (۱۰g) و اوره (۴g) می باشد که در کمترین مقدار آب دیونیزه حل می گردد. محلول را با دمای 80°C استیرر می کنیم تا ژل تشکیل شود. آنگاه ژل حاصل را درون کوره که از قبل با دمای 500°C گرم شده است قرار می دهیم. در این مرحله مایع چسبناک متورم شده و به دنبال آن حجم زیادی از گازها از آن خارج می گردند، سپس انتشار خود احتراق محلول رخ می دهد، نهایتاً یک ساختار فومی شکل تشکیل می گردد که به راحتی به پودر تبدیل می شود. استفاده اوره به تنهایی به عنوان سوخت باعث می شود که واکنش بسیار گرمازا بوده و حین سنتز شعله آتش بسیار زیادی تشکیل شود. تشکیل سار و فاز

۲۰۲. مشخصات ترمولومینسانس

برای پرتو دهی نمونه ها از چشمه کبالت-۶۰ با اکتیویته 8392Ci و نرخ دز 2Gy/s و جهت خوانش نمونه ها از دستگاه خوانش تی ال دی AP-7103 ساخت ایران استفاده شده است. نمونه ها با آهنگ $5\frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$ و پروفایل دمایی $50^\circ\text{C} - 390^\circ\text{C}$ خوانده شدند. نمونه ها پس از گرمادهی قبل از پرتو دهی^۵ بلافاصله تا دمای اتاق سرد شده اند. در کلمرا حلاً آزمایشگر نمونه ها با استفاده از یک ترازوی با دقت بالا ثابت در نظر گرفته شده است و زمان گرمادهی قبل از پرتو دهی بر طبق استانداردهای موجود اندازه گیری شده اند [۱]. برای این منظور ۵ نمونه یکسان را با دز یکسان پرتو دهی و آنگاه با یک دمای مشخص و یک زمان ثابت گرمادهی نموده و هر ۵ نمونه با دستگاه خوانش خوانده شدند و مقدار متوسط خوانش ها یادداشت گردیده است کل مراحل ذکر شده برای چند دمای مختلف تکرار شده است. لازم به ذکر است که در کل مراحل زمان پرتو دهی ثابت در نظر گرفته شده است. با رسم نمودار تغییرات متوسط خوانش ها در هر مرحله با دما، اولین دمایی که خوانش در آن دما نزدیک به مقدار خوانش زمینه باشد به عنوان دمای گرمادهی بهینه T_c در نظر گرفته می شود. زمان گادهی بهینه نیز به همین ترتیب و با

¹ sol-gel reactions

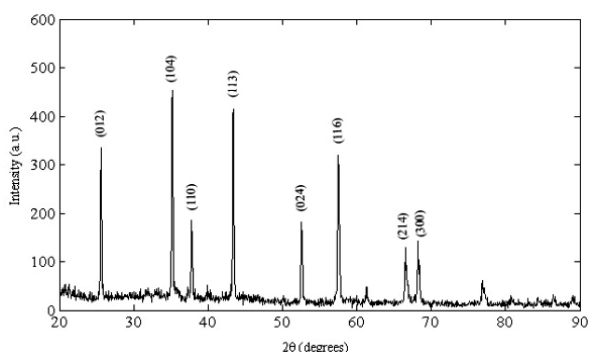
² methods utilizing different surfactants as a template

³ formation of solid precursors aluminium hydroxides or oxyhydroxides with various composition and crystallinity

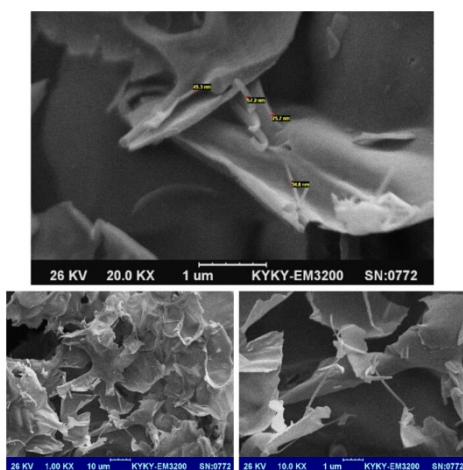
⁴ solution combustion

⁵ Pre-irradiation annealing

می شود مورفولوژی ذرات ساختار پولکی شکل و به ضخامت ۵۰-۹۰ نانومتر است.



شکل (۱): آنالیز XRD مربوط به آلومینای نانوساختار.



شکل (۲): آنالیز SEM مربوط به آلومینای خالص

بر طبق استانداردهای موجود و روش ذکر شده دما و زمان بهینه گرمادهی قبل از پرتودهی به ترتیب 400°C و 45 دقیقه به دست آورده شد و از این پس کلیه نمونه‌ها قبل از پرتودهی با این دما و زمان گرمادهی شده‌اند. شکل ۳ منحنی تابش مربوط به نانو کریستال Al_2O_3 که در دمای 400°C و زمان 45 دقیقه گرمادهی شده و سپس با کبالت- 60 و با دز $100\text{Gy} - 16\text{kGy}$ پرتودهی شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی یک پیک اصلی تابشی در دمای 187°C دارد و شکل منحنی تابشی و موقعیت پیک اصلی در دزهای مختلف تابش تقریباً یکسان است. با توجه به سادگی شکل منحنی تابش و دمای پیک اصلی می‌توان نتیجه گرفت که این پیک به لحاظ

تغییر زمان گرمادهی در دمای بهینه به دست آمده در مرحله قبل به دست می‌آید. برای بررسی تکرارپذیری ۵ نمونه یکسان با دما و زمان بهینه به دست آمده گرمادهی شده و با چشمه کبالت- 60 و با دز جذبی 500Gy در هوا پرتودهی و سپس خوانده شده‌اند. این فرایند را ۵ مرتبه متوالی تکرار شده است. مقادیر میانگین و انحراف از معیار و مقدار تغییرات CV برای هر ۵ نمونه محاسبه گردیده است. بر اساس استانداردهای موجود [۱۳] برای تکرارپذیر بودن نمونه‌ها می‌بایست مقادیر ضریب تغییرات (CV) اندازه‌گیری شده که از معادله (۱) به دست می‌آید بیش از 10% نباشد.

$$CV_i(\%) = \frac{SD}{mean} \times 100 \quad (1)$$

همچنین برای تعیین پاسخ خطی ترمولومینسانس، نمونه‌هایی یکسان با دما و زمان بهینه، گرمادهی و با دزهای مختلف پرتوگاما با چشمه کبالت- 60 پرتودهی شده‌اند. دزهای تابشی مورد استفاده در این مرحله 100 ، 250 و 500 گریو 1 ، 2 ، 4 ، 8 ، 12 ، 10 و 16 کیلوگری بوده‌اند. در پایان از هر دز سه نمونه با وزن یکسان (0.005 گرم) خوانده شده و نمودار تغییرات شدت TL بر حسب دز تابشی رسم گردیده است.

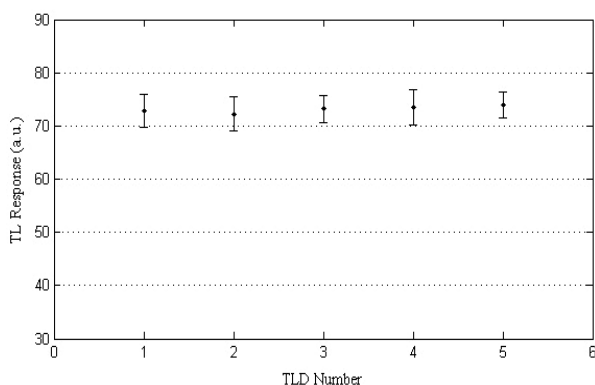
۳. نتایج و بحث

آنالیز XRD نانو کریستال Al_2O_3 سنتز شده در شکل ۱ آورده شده است. مقایسه طیف حاصل با طیف‌های مرجع نشان از تشکیل آلومینا در فاز آلفا را می‌دهد. همچنین با توجه به آنالیز XRD و استفاده از معادله شرر اندازه تقریبی نانو کریستال قابل استخراج است. اندازه کریستال از آنالیز معادله شرر برای دو پیک $2\theta = 43.41$ و 57.51 محاسبه گردید و برای هر دو پیک مقدار 30 نانومتر به دست آمد. در شکل ۲ نتایج آنالیز SEM نمونه آلفا آلومینا آورده شده است که بر طبق آن مشاهده

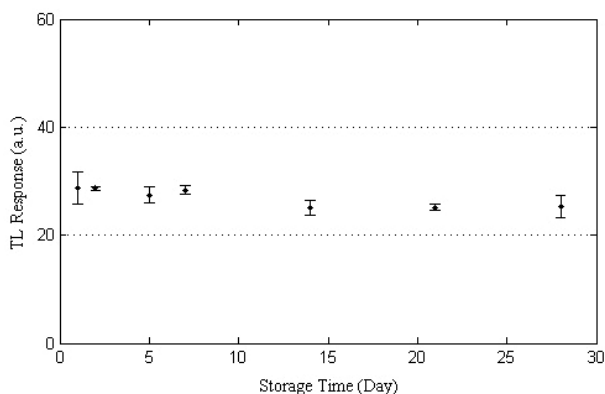
برای نمونه آلومینای سنتز شده نشان می‌دهد. شکل ۶ پاسخ خطی ترمولومینسانس در محدوده دزهای پرتودهی شده را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده، پاسخ خطی را تا محدوده دز 4 kGy نشان می‌دهد.

جدول (۱): ضریب تغییرات نمونه های آلفا آلومینا

شماره تی ال دی	CV_i (%)
۱	۶/۴
۲	۳/۹
۳	۵/۴
۴	۵/۸
۵	۴/۲

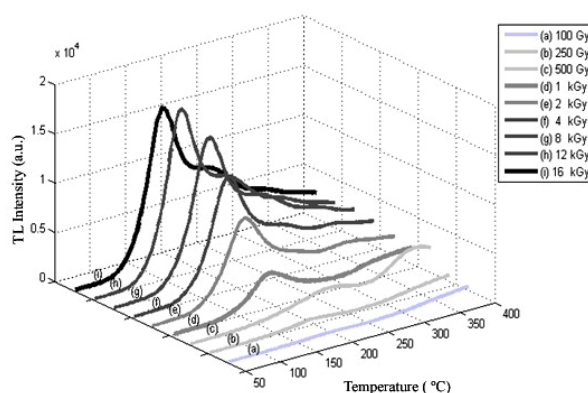
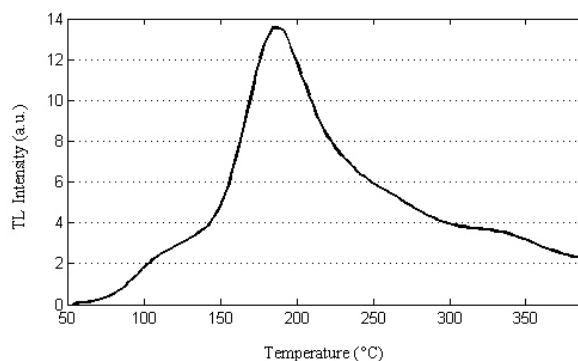


شکل (۴): تکرارپذیری نمونه آلومینا.



شکل (۵): اثر محوشدگی نمونه آلومینا.

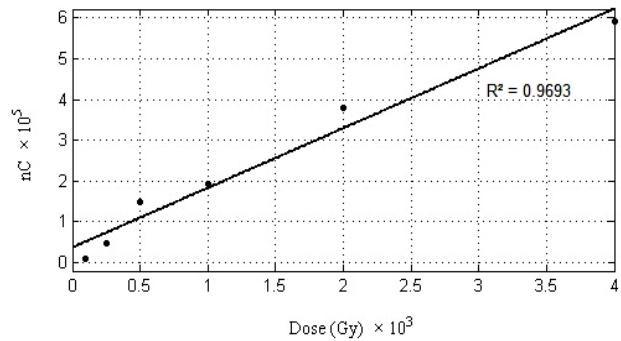
دزیمتری یک پیک خوب محسوب می‌شود. نتایج مربوط به بررسی تکرارپذیری نمونه نیز در جدول ۱ آورده شده است.



شکل (۳): منحنی تابشی آلفا آلومینا.

با توجه به داده‌های جدول می‌توان نتیجه گرفت نمونه آلومینای سنتز شده از تکرارپذیری خوبی برخوردار است. شکل ۴ تغییرات شدت ترمولومینسانس نمونه‌های مختلف را در بررسی تکرارپذیری شان نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود آلومینای نانوساختار سنتز شده یک نمونه تکرارپذیر برای کاربردهای دزیمتری می‌باشد. همچنین خاصیت محوشدگی نمونه موردنظر مورد بررسی قرار گرفت است برای این کار نمونه پس از گرمادهی و پرتودهی با دز 1000 Gy به مدت یک ماه در محیطی کاملاً تاریک، دمای یکسان و در زیر حفاظ سربی نگه داشته شده و در روزهایی مشخص در طول این یک ماه خوانده شده‌اند نتایج مربوط به اثر محوشدگی در شکل ۵ آورده شده است. نتایج اثر محوشدگی ۱۲٪ را در طول یک‌ماه

آلفا و آنالیز SEM تشکیل ذرات با شکل پولکی و ابعاد حدود نانومتری را نشان داد. منحنی تابشی نانو ساختار سنتز شده یک پیک تابشی اصلی را در دمای 187°C نشان می‌دهد و نیز نشان داده شد در دزهای مختلف تابشی شکل منحنی تابش و موقعیت پیک اصلی تغییر چندانی نداشته است. همچنین نتایج نشان از تکرارپذیری خوب و اثر محوشدگی نسبتاً پایین برای نمونه سنتز شده دارد. پاسخ ترمولومینسانس نانو ساختار آلومینای سنتز شده نیز گستره وسیعی از دز تابشی را تا حدود 4 kGy نشان می‌دهد لذا می‌توان این نمونه ترمولومینسانس سنتز شده را انتخاب مناسبی جهت دزیمتری در دزهای بالا به حساب آورد.



شکل (۶): نمودار پاسخ خطی ترمولومینسانس آلومینا.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق نانو ساختار آلفا آلومینا به روش احتراقی محلول سنتز گردید. نتایج آنالیز XRD نشان از تشکیل آلومینا در فاز

۵. مراجع

- [1] C. Furetta. Handbook of Thermoluminescence. World Scientific Pub, (2003).
- [2] A.M. Noh, Y.M. Amin, R.H. Mahat and D.A. Bradley. Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters. Radiation Physics and Chemistry, 61(3), (2001), 497–499.
- [3] P.J. Fox, R.A. Akber and J.R. Prescott. Spectral characteristics of six phosphors used in thermoluminescence dosimetry. Journal of Physics D: Applied Physics, 21(1), (1988), 189.
- [4] احسان صادقی، مصطفی زاهدی فر، "ساخت نانو ذرات CaF_2 با ناخالصی Ti بررسی خصوصیات دزیمتری آن"، مجله سنجش وایمنی پرتو. ج. ۲. ش. ۱. (۱۳۹۲). ص ۳۱–۳۶.
- [5] V. Kortov. Modern trends and development in high-dose luminescent measurements. Journal of Physics: Conference Series, 552(1), (2014), 012039. IOP Publishing.
- [6] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, A. Krasnikov, K. Kamada and T. Fukuda. Growth and scintillation properties of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals. Journal of Crystal Growth, 287(2), (2006), 335–338.
- [7] J.H. Kim, K.Y. Jung, K.Y. Park and K.Y. Cho. Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor: Effect of CTAB and urea. Microporous and Mesoporous Materials, 128(1), (2010), 85–90.
- [8] V. Jayaraman, T. Gnanasekaran and G. Periaswami. Low-temperature synthesis of β -aluminas by a sol-gel technique. Materials Letters, 30(2), (1997), 157–162.
- [9] J. Aguado, J.M. Escola and M.C. Castro. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous γ -alumina synthesized with cationic surfactants. Microporous and Mesoporous Materials, 128(1), (2010), 48–55.
- [10] X. Zhang, M. Honkanen, E. Levänen and T. Mäntylä. Transition alumina nanoparticles and nanorods from boehmitenanoflakes. Journal of Crystal Growth, 310(15), (2008), 3674–3679.
- [11] K. Tahmasebi and M.H. Paydar. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite powder using urea as fuel. Materials Chemistry and Physics, 109(1), (2008), 156–163.
- [12] N. Salah, Z.H. Khan and S.S. Habib. Nanoparticles of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ as a sensitive thermoluminescent material for high exposures of gamma rays irradiations. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(4), (2011), 401–404.
- [13] D.M. Moor, B. Horspool and R.P. Stokes. Performance of the Harshaw DXT-RAD (TLD-100) dosimeter. Radiation Measurements, 43(2), (2008), 533–537.