

بررسی مراکز رنگی ناشی از تابش یون‌ساز گاما در تک‌بلورهای KCl: Li, Ti, Ca

مهدی اژنیان^{۱*} و ابراهیم حاجی‌علی^۲

^۱مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران.

^۲گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، تهران، ایران.

*اصفهان، شاهین‌شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، کدپستی: ۸۳۱۵۷۱۳۱۱۵

پست الکترونیکی: ezheiyar_m@yahoo.com

چکیده

به‌منظور بررسی تأثیر ناخالصی بر رفتار دزیمتری تک‌بلورهای کلریدپتاسیم، تک‌بلورهای KCl بدون ناخالصی و نیز همراه با ناخالصی‌های Li, Ti و Ca به روش چکرالسکی رشد داده شدند. قطعات تهیه شده از بلورهای فوق در دمای اتاق تحت تابش پرتوی یون‌ساز گاما با دزهای مختلف قرار گرفتند. در دز ۱۵ kGy، نقایص نقطه‌ای (مراکز رنگی) ایجاد شده توسط اسپکتروسکوپی جذبی مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، علاوه بر باندهای جذب F و V_k که ویژه شبکه KCl هستند، باند کوچکی در ناحیه فرابنفش دیده می‌شود که علت ظهور آن، ناخالصی Li تشخیص داده شد. تأثیر دیگر Li با تغییر شکل و مکان باند F به سمت انرژی‌های کمتر ظاهر می‌شود. حضور ناخالصی‌های Ti و Ca نیز به ترتیب به شکل افزایش پایداری اپتیکی و بالا رفتن حساسیت اندازه‌گیری منحنی جذب، نمود می‌یابد. در بررسی منحنی‌های درخشندگی در اندازه‌گیری طیف ترمولومینسانس (TL) نمونه‌های بلوری فوق که پس از دریافت پرتو گاما با دز ۳۰ kGy مورد سنجش قرار گرفتند، اثر Li به‌عنوان مرکز دام الکترونی، Ti برای افزایش عمق دام و Ca به‌عنوان مرکز دام الکترونی Z_1 با تشکیل دی پل $(Ca^{2+} - V_c)$ ظاهر می‌شود و در نتیجه امکان مطالعه بیشتر برای پدیده دزیمتری در این محیط را فراهم می‌سازد.

کلیدواژگان: رشد تک‌بلور، هالید قلیایی، مراکز رنگی، ناخالصی، دزیمتر.

۱. مقدمه

ناخالصی‌ها بر میزان تولید مرکز F برای تابش‌های انجام شده در نزدیکی دمای اتاق را نشان می‌دهند، توجه زیادی شده است. از مطالعات اولیه مشخص شده است که ناخالصی‌های کاتیونی دوظرفیتی جایگزینی، تأثیر چشمگیری بر منحنی‌های رشد مرکز F دارند. آن‌ها ابتدا منجر به افزایش سریع نقص رشد می‌شوند، در حالی که در دزهای بالاتر به روشی پیچیده‌تر عمل می‌کنند. با توجه به مطالعات نوری، هدایت حرارتی و

میزان تولید خسارت پایدار در هالیدهای قلیایی تحت تابش به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر ماهیت واکنش‌های ثانویه‌ای است که پس از تولید اولیه مراکز F و H رخ می‌دهد. مرکز H از نظر شیمیایی معادل اتم‌های هالوژن بینابینی است. ناخالصی‌های مختلف تأثیرات مهمی را در این واکنش‌ها بازی می‌کنند که به‌عنوان تله‌ای برای مراکز H که در دمای پایین متحرک هستند، عمل می‌کنند. به‌سازوکارهایی که تأثیر

خروجی آب، دانه تک‌بلوری را خنک نگه می‌داشت تا گرادیان دمایی در پایین دانه و سطح مذاب به‌وجود آید. سرعت کشش بلور از مذاب نیز با توجه به ضرایب توزیع ناخالصی‌ها در ماده میزبان یعنی KCl ، 10 mm/h انتخاب گردید [۳]. هم‌چنین سرعت چرخش بلور نیز برابر با 3 cycle/min در نظر گرفته شد. برای رشد یک بلور با ویژگی تک‌بلوری بودن سعی بر آن است تا عمل چرخش به بهترین نحو صورت پذیرد. پس از آن دما را به میزان ۱۵ درجه سانتی‌گراد و با آهنگ 0.1 درجه بر دقیقه کاهش دادیم تا قطر بلور افزایش یابد. در صورتی که نیاز به بلور با قطر بیشتر داشته باشیم، بهتر است دما را ثابت نگه داشته و سرعت کشش را کاهش دهیم.

زمانی که ماده‌ی مذاب داخل بوتله به حداقل مقدار خود رسید، فرآیند رشد متوقف و بلور از سطح مذاب با افزایش دما جدا شد. در این وضعیت دمای بلور بسیار بالا می‌باشد و عملیات سرد کردن بلور از نکاتی است که بایستی با دقت صورت پذیرد. چون در غیر این صورت بلور دچار شوک حرارتی شده و احتمال شکستن آن بسیار زیاد است. بنابراین در حالی که جریان آب خنک‌سازی میله وجود دارد، کوره را پس از ایزوله کردن خاموش کرده تا پس از ۲۴ ساعت بلور به آرامی به دمای محیط برسد. این عمل باعث کاهش نابه‌جایی نیز می‌شود.

پس از درآوردن بلورها از داخل سیستم رشد، نمونه‌هایی از قسمت‌های میانی هر بلور برای آزمایش‌های طیف‌سنجی جذبی و ترمولومینسانس برش داده شد. برش‌ها با استفاده از تکنیک ضربه‌زنی با یک تیغه تیز در راستاهای آسان شکست تک‌بلورهای رشد داده شده انجام شد. سپس نمونه‌های برش داده شده برای آزمایش‌های طیف‌سنجی جذبی و ترمولومینسانس تحت تابش گاما به ترتیب با دزهای 15 kGy و 30 Gy قرار گرفتند. پس از پرتودهی، تشکیل مراکز رنگی در مجاورت ناخالصی‌ها سبب شد نمونه‌هایی که قبل از پرتودهی

میکروسکوپ الکترونی نتیجه شده است که خوشه‌های میان‌بافتی هالوژن محصول اصلی تابش‌های با دز بالا است. وجود ناخالصی‌های کاتیونی دو ظرفیتی به‌طور قابل توجهی اندازه و تعداد خوشه‌ها را تغییر می‌دهد که نشان‌دهنده یک روند هسته‌زایی ناهمگن است. مکانیسمی از این نوع برای توضیح چندین ویژگی موجود در منحنی‌های رشد مرکز F توسط آگیلار و همکارانش استفاده شده است [۱]. از آنجا که ساختار بلورهای یونی شامل ناخالصی، به ظرفیت یون‌های حل‌شونده در محیط بلور میزبان بستگی دارد، نقش این ناخالصی‌ها در شبکه با امکان افزایش بهره‌رنگی‌سازی و پایداری تهی‌جای کاتیون در مجاورت مرکز نقص F همراه است [۱، ۲]. از این رو وارد کردن ناخالصی‌های مورد نظر در بلور و مطالعه نقش و تأثیر آن‌ها در خواص بلور برای مصارفی چون دزیمتری، آشکارسازی و تولید لیزر دارای اهمیت می‌شود. در این تحقیق تأثیر ناخالصی‌های Li ، Ti و Ca را در بلور کلریدپتاسیم مورد بررسی قرار داده‌ایم.

۲. شرح آزمایش

تک‌بلورهایی مطابق با جدول ۱، به روش چکرالسکی رشد داده شدند. تصاویر این بلورها در شکل ۱ نشان داده شده است. درصد‌های مولی ناخالصی‌ها مطابق با جدول ۱، طوری انتخاب شدند تا غلظت ناخالصی در محیط شبکه کم باشد تا از تشکیل مراکز توده‌ای جلوگیری شود. در مرحله‌ی آماده‌سازی، پودر نمک خالص KCl (Merck) و ناخالصی‌های $CaCl_2$ ، TiO_2 و $LiCl$ را با نسبت‌های وزنی معین توزین کرده و به‌منظور یکنواخت‌سازی، ترکیب حاضر مخلوط و آسیاب شد. سپس بوتله حاوی ترکیب فوق در کوره قرار گرفت و تا دمای 100 درجه بالاتر از دمای ذوب KCl گرم شد. پس از ذوب ماده، تک‌بلوری از جنس KCl را که به میله کشنده متصل شده بود، با سطح مذاب تماس دادیم. میله کشنده از طریق یک ورودی و

که نتایج آن در شکل‌های ۲ تا ۵ قابل مشاهده است.

جدول (۱): مشخصات مواد تشکیل‌دهنده بلورهای مورد بررسی.

شماره	ماده اصلی	درصد مولی Li	درصد مولی Ti	درصد مولی Ca
۱	KCl	-/-	-/-	-/-
۲	KCl	۰/۵	-/-	-/-
۳	KCl	۰/۵	۰/۰۱	-/-
۴	KCl	۰/۵	۰/۰۱	۰/۰۴

بی‌رنگ بودند، به رنگ آبی تیره درآیند. نمونه‌های رنگی شده قبل از آنالیز از تابش نور محافظت شدند تا دچار حذف مراکز رنگی نشوند. در حداقل زمان ممکن پس از پرتودهی از نمونه‌های رنگی شده آنالیزهای طیف‌سنجی جذبی (با دستگاه اسپکترو فوتولومینسانس مدل Cary 17) و ترمولومینسانس (با دستگاه TLD reader) با آهنگ گرمادهی 3°C/s گرفته شد.

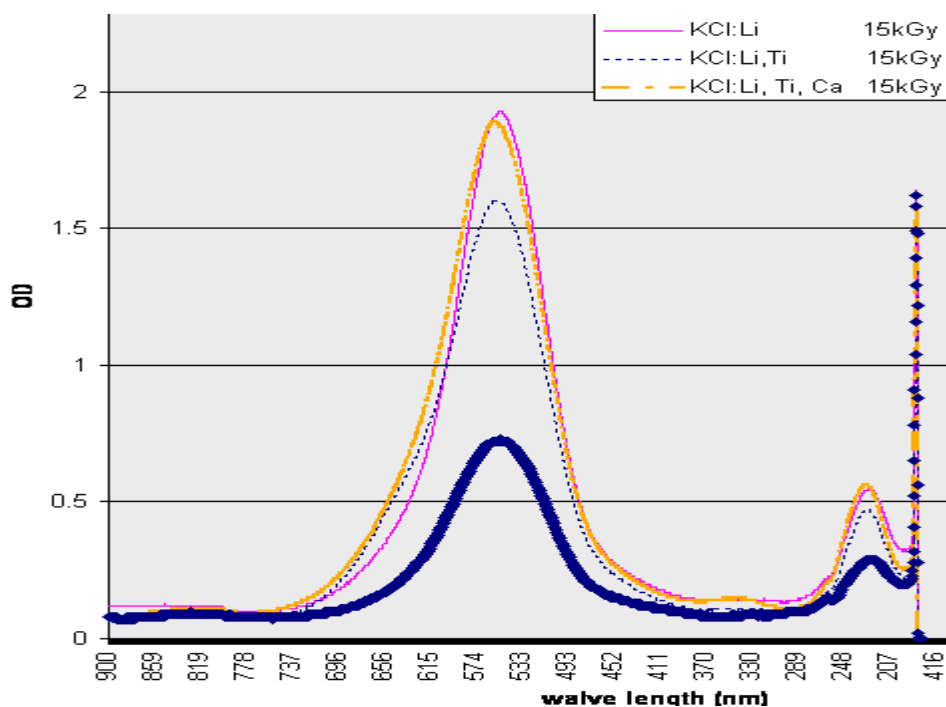


KCl: Li, Ti, Ca

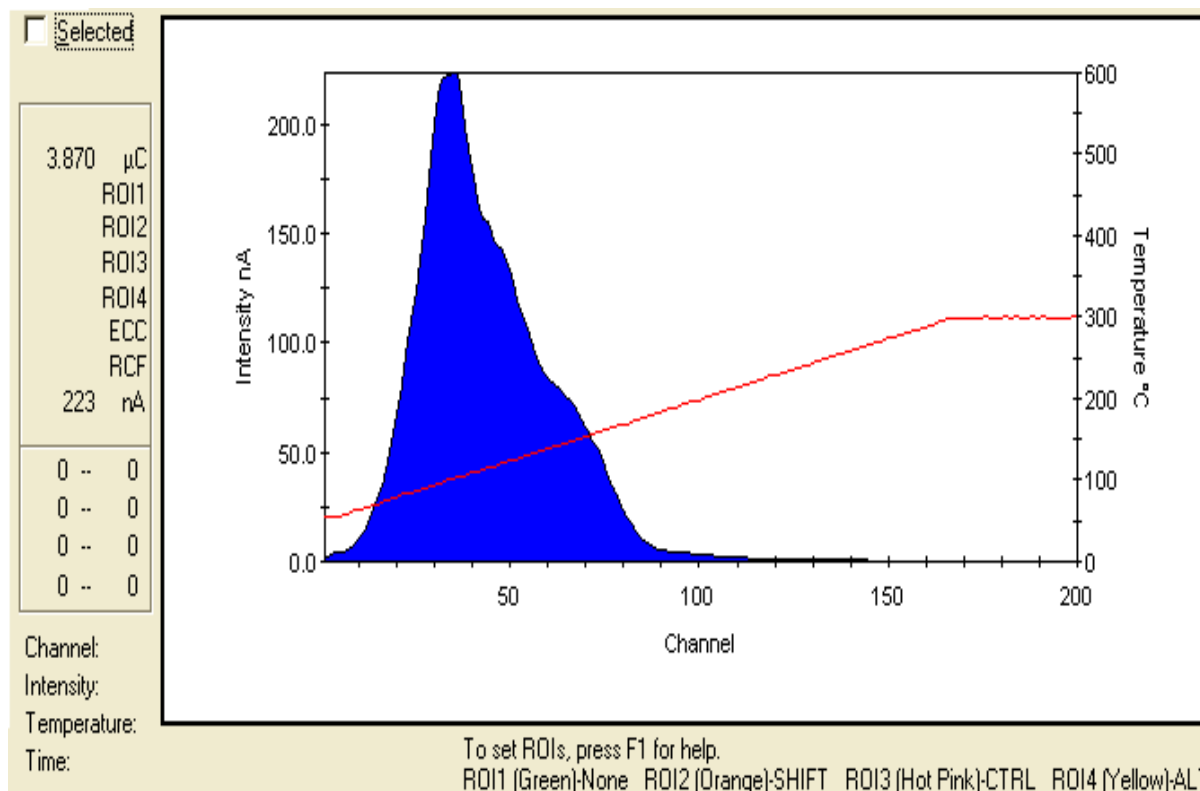
KCl: Li, Ti

KCl: Li

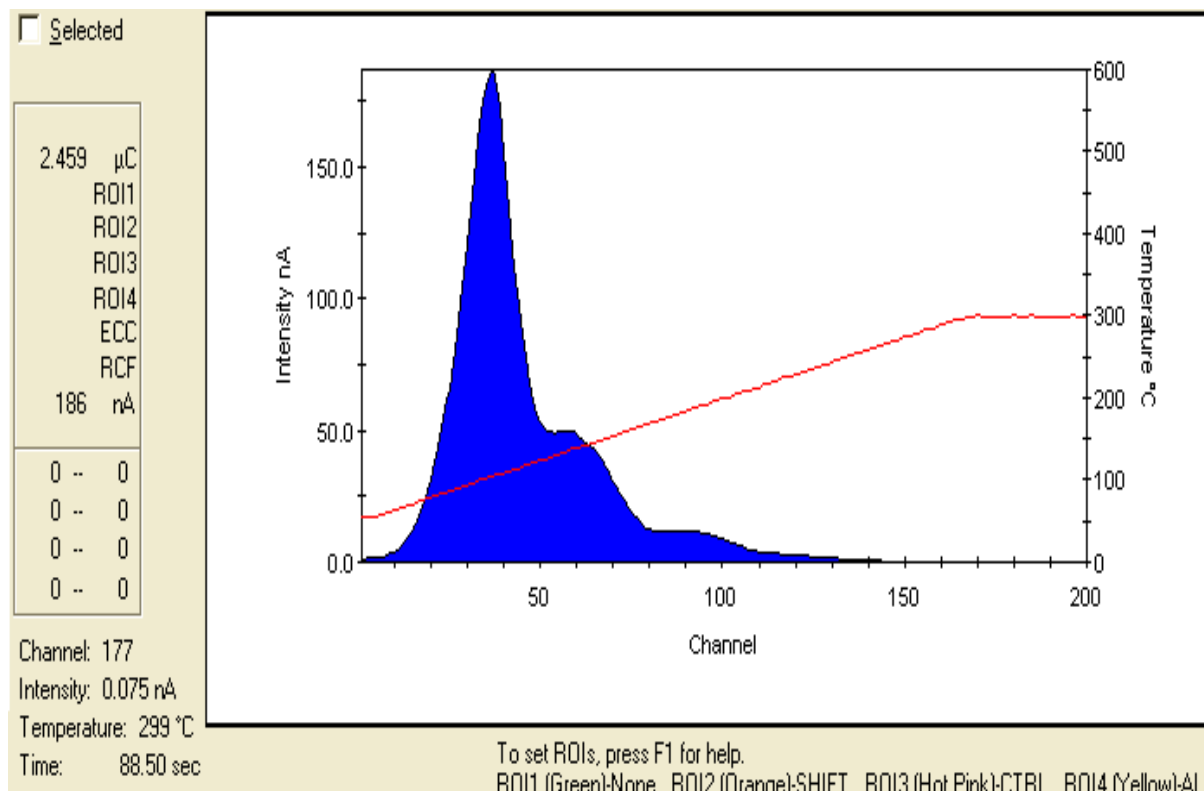
شکل (۱): تصاویر بلورهای رشد داده شده.



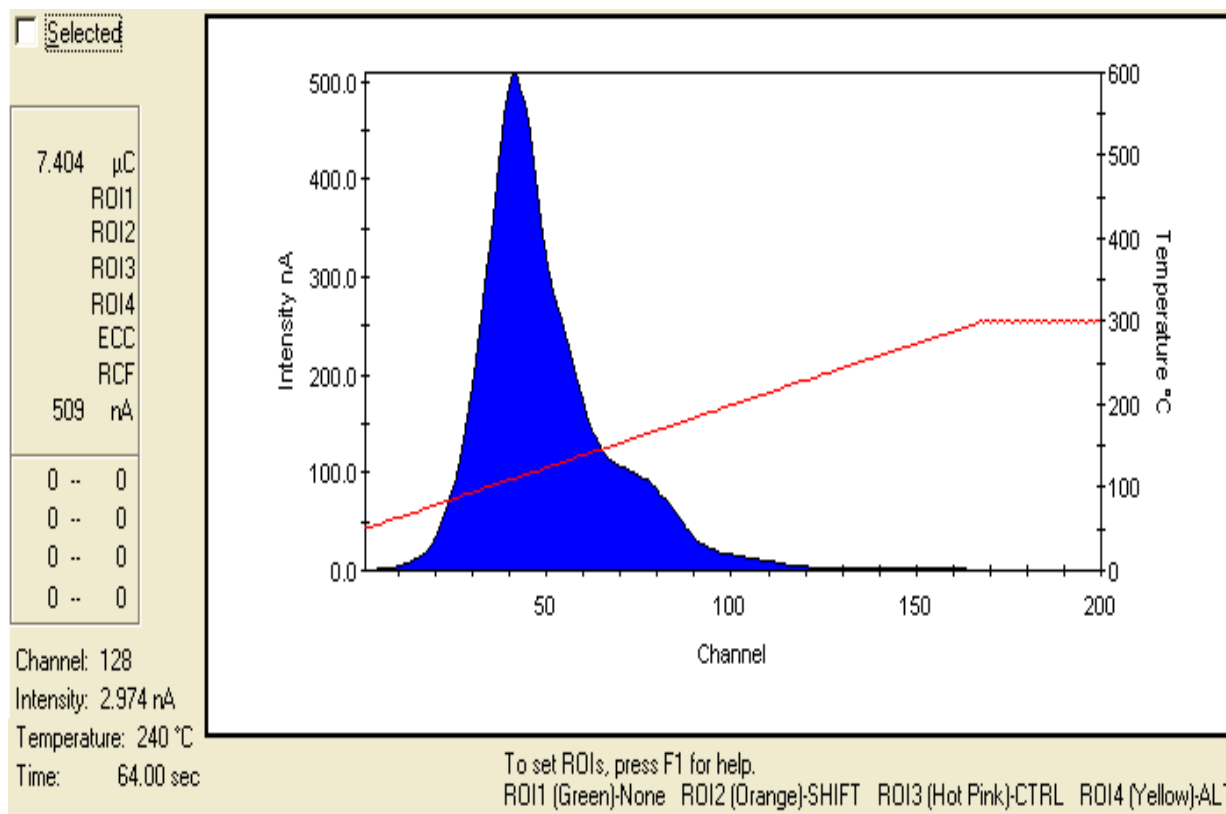
شکل (۲): مقایسه‌ی منحنی‌های جذب بلورهای آلاینده رشد داده شده با بلور KCl خالص (منحنی سورمه‌ای رنگ با نقاط درشت). در این شکل محور عمودی شدت نور نسبت به نور زمینه منبع نور و محور افقی طول موج با مقیاس نانومتر است.



شکل (۳): منحنی درخشندگی KCl: Li



شکل (۴): منحنی درخشندگی KCl: Li, Ti



شکل (۵): منحنی درخشندگی KCl: Li, Ti, Ca.

۳. نتیجه گیری

ظهور قله کوچکی در دمای تقریبی بالاتر از قله باند F به وجود مراکز دام الکترونی Li مربوط است. حضور Ti در محیط KCl: Li, Ti تفاوت این بلور با بلور قبلی را رقم می زند و خود را با جابه جایی قله ی درخشندگی به سمت دمای بالاتر مشخص می سازد (شکل ۴). در نهایت تأثیر ناخالصی دو ظرفیتی Ca^{2+} با تشکیل مراکز دام الکترونی $(Z_1: F + V_C)$ در شکل ۵ ملاحظه می گردد.

۴. نتایج

نتایج حاصل از این تحقیق یعنی تأثیر ناخالصی های افزوده شده به شبکه کلریدپتاسیم را می توان به شکل زیر دسته بندی نمود:
۱- حضور ناخالصی Li، تنها باند جذبی کوچکی را در طیف جذبی ایجاد می کند که نتیجه ی آن به دام اندازی لحظه ای الکترون می باشد. به عبارت دیگر در اثر باز ترکیب بین نشین های

اندازه گیری طیف جذبی نمونه ی KCl: Li گویای این است که علاوه بر باندهای جذب F و V_k که ویژه ی شبکه KCl هستند [۴]، باند کوچکی در ناحیه فرابنفش دیده می شود که علت ظهور آن ناخالصی Li تشخیص داده شد. در نمونه KCl: Li, Ti، تقارن نیمه گوسین باند F به سمت طول موج های بلندتر تغییر می کند. علاوه بر این که جابه جایی باند F به سمت طول موج های بلندتر محسوس می باشد. در نمونه KCl: Li, Ti, Ca، تأثیر کاتیون Ca^{2+} به همراه عامل عدم توزیع یکنواخت ناخالصی در مناطق مختلف بلور به شکل جابه جایی در باند V_k و عدم تقارن در دنباله باند F دیده می شود (شکل ۲). بنابراین در بررسی بیشتر نیاز به اندازه گیری طیف جذبی پس از رژیم گرمادهی و فرونشانی ضرورت پیدا می کند. در منحنی درخشندگی KCl: Li (شکل ۳)، از آن جا که تنها تغییر در ساختار بلور افزودن Li به عنوان آلاینده است،

باند F ایجاد می‌شود. هم‌چنین در منحنی درخشندگی نیز حضور Ca^{2+} با ظهور قله TL در دمای تقریبی $130^{\circ}C$ مربوط به مرکز ($Z_1: F + V_C$) مشخص می‌شود که علاوه بر قله مرکز $F: 190^{\circ}C$ نمایان می‌شود که با نتیجه‌ی سایرین توافقی دارد [۴].

۴- نقش ناخالصی تک‌ظرفیتی Li^+ به‌عنوان مرکز دام الکترونی، Ti در افزایش عمق دام و Ca با تشکیل دی‌پل ($Ca^{2+} - V_C$) و Ca^{2+} با دام‌اندازی الکترون‌های مرکز F مطرح می‌شود. به‌گونه‌ای که با افزودن ناخالصی دوظرفیتی به بلور $KCl: Li, Ti$ غلظت تهی‌جای آنیون کاهش می‌یابد. بدین ترتیب محیط بلوری با دام‌های مختلف الکترونی بین‌نشین و جانشین در شبکه یونی ایجاد می‌شود و نقش آن‌ها را در امکان ایجاد یک محیط پایدار به‌منظور دزیمتری فراهم می‌سازد.

۵. تشکر و قدردانی

از همه عزیزانی که در انجام این تحقیق ما را یاری رساندند، خصوصاً آقایان حیدر فری‌پور و سجاد شاه‌ملکی و سرکار خانم زهرا درریز صمیمانه تشکر می‌کنیم.

متحرک Li با مراکز F، قله‌ی درخشندگی در دمای پایین (در حدود 103 الی 110 درجه سانتی‌گراد) ظاهر می‌شود. بنابراین ناخالصی Li با تغییر بار موقتی و با ایجاد تراز جدید انرژی، نقش یک دام مؤثر الکترونی را دارد.

۲- با افزودن ناخالصی TiO_2 و جایگزینی عنصر سنگین Ti در محل‌های مختلف شبکه، عدم تقارن در ناحیه‌ی طول‌موج‌های بلندتر ملاحظه می‌شود که با باند جذبی F در این ناحیه هم‌پوشانی دارد. هم‌چنین جابه‌جایی باند F به سمت طول‌موج‌های بلندتر نشان از قرارگیری عنصر Ti به‌صورت کمپلکس در شبکه بلوری می‌باشد. در منحنی درخشندگی نیز اثر این عنصر را می‌توان در مجاورت Li به‌صورت تشکیل کمپلکس مناسبی برای دام‌اندازی الکترون دانست که با جابه‌جایی قله‌ی TL به سمت دماهای بالاتر باعث تثبیت اثر دام‌اندازی می‌شود.

۳- در اثر تابش گاما بر تک‌بلور دارای ناخالصی Ca^{2+} ، علی‌رغم حضور Ca^{2+} با غلظت کم (در حدود 0.02 mol\%) به‌دلیل وجود مرکز توده‌ای در شبکه که خود به‌علت عدم رعایت فرونشانی پس از رژیم گرمادهی و نیز عدم توزیع یکنواخت ناخالصی در بلور نسبت داده می‌شود، پهن‌شدگی در

۶. مراجع

- [1] J. Comins and B. Carragher. Model of First-Stage Fcenter Production in Alkali Halides Containing Divalent Cation Impurities, *Physical Review B*, 24 (1981) 283.
- [2] H. Paus and K. Strohm. ESR on the Triplet State of Fz Centres in Potassium Chloride Crystals Doped with Strontium, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13 (1980) 57.
- [3] F.E. Rosenberger. *Fundamentals of Crystal Growth I: Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*, Vol. 5. Springer Science & Business Media. (2012).
- [4] J.K. Eby, K.J. Teegarden and D.B. Dutton. Ultraviolet Absorption of Alkali Halides, *Physical Review* 116(5) (1959) 1099.
- [5] S. Moharil. On the Role of Z-Centers in Stabilizing the Coloration of the Microcrystalline Powders, *Crystal Lattice Defects*, 8 (1980) 197-199.