

## تعیین پارامترهای سینتیک ترمولومینسانس میکروساختارهای منیزیم سولفات آلاییده با مس با استفاده از روش‌های مختلف در پرتودهی گاما

فاطمه الماسی فرد<sup>۱\*</sup>، مصطفی زاهدی فرد<sup>۲</sup> و احسان صادقی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران.

<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

<sup>۳</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

\*آذربایجان شرقی، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده فیزیک، کدپستی: ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱.

پست الکترونیکی: f.almasifard@tabrizu.ac.ir

### چکیده

ابتدا منیزیم سولفات آلاییده با ناخالصی مس به روش حالت جامد ساخته شد و تحت تابش دهی گاما قرار گرفت. پارامترهای سینتیک برای فسفر منیزیم سولفات آلاییده با مس با استفاده از روش‌های مختلف به دست آمدند. این پارامترها عبارتند از: مرتبه سینتیک، انرژی فعال سازی و فاکتور فرکانس. روش‌های مورد استفاده در این تحقیق شامل روش برازش منحنی، افت هم دما، تندی‌های متغیر گرمادهی و صعود اولیه است. برای به دست آوردن مرتبه سینتیک از روش برازش منحنی و افت هم دما استفاده شد. در روش برازش منحنی ورودی‌های برنامه کامپیوتری شدت بیشینه، دمای بیشینه و همچنین تعداد قله‌هاست. دو مورد اول از شکل قله و مورد سوم با استفاده از روش دمای توقف به دست آمد. همچنین انرژی فعال سازی با سه روش برازش منحنی، تندی‌های متغیر گرمایی و صعود اولیه به دست آمد. فاکتور فرکانس با استفاده از روش برازش منحنی به دست آمد.

**کلیدواژگان:** دزیمتری ترمولومینسانس، پارامترهای سینتیک، منیزیم سولفات آلاییده با مس، برازش منحنی، روش دمای توقف، افت هم دما، تندی‌های متغیر گرمادهی، صعود اولیه.

### ۱. مقدمه

هنگامی که حامل‌های بار آزاد می‌شوند، فسفرهای ترمولومینسانس عموماً منحنی‌های درخششی با یک یا چند قله نشان می‌دهند. منحنی درخشش مشخصه سطوح مختلف گیراندازی است که در گاف انرژی ماده قرار گرفته‌اند. گیراندازها با پارامترهای فیزیکی عمق گیراندازی (E) و فاکتور فرکانس (s) مشخص می‌شوند [۳]. برای بسیاری از کاربردهای TL آگاهی کافی از این پارامترهای سینتیک ضروری است. برای به دست

یک ماده ترمولومینسانس (TL) ماده‌ای است که انرژی جذب شده در زمان تابش پرتوهای یونیزان را در خود ذخیره می‌کند و هنگامی که ماده گرم می‌شود، انرژی ذخیره شده به صورت نور مرئی آزاد می‌شود. باید به این نکته توجه کرد که پدیده ترمولومینسانس بر انگیزندگی گرمایی بعد از پرتودهی ماده TL است [۱]. پس از رها شدن انرژی، خروجی نور گسیلی بر حسب دما را منحنی درخشش ترمولومینسانس می‌نامند [۲].

در این تحقیق منیزیم سولفات با ناخالصی مس ( $MgSO_4 \cdot Cu$ ) به روش حالت جامد ساخته شد و با استفاده از روش‌های برازش منحنی، افت هم دما، تندی‌های متعدد دمایی و صعود اولیه پارامترهای سینتیک این ماده به دست آمد.

## ۲. نتایج

روش ساخت و بررسی خواص ترمولومینسانس نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$  به صورت کامل در مقاله پیشین توضیح داده شد [۱۲].

### ۲.۱. روش برازش منحنی

یکی از روش‌ها برای تعیین پارامترهای سینتیک روش برازش منحنی است. در این تحقیق از مدل مرتبه عام برای جداسازی قله‌ها استفاده شد. معادله حاکم بر سینتیک مرتبه عام به صورت زیر است:

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

که در آن  $I_m$  و  $T_m$  به ترتیب شدت و دمای بیشینه هر قله هستند. همچنین برای تعیین سازگاری و انطباق بین منحنی تجربی و تئوری از پارامتر FOM استفاده می‌شود، که رابطه آن به صورت زیر است:

$$FOM = \sum_{j=1}^n \frac{|Y_j - Y(X_j)|}{A} \quad (2)$$

که در آن  $Y_j$  مربوط به مقادیر اصلی یا داده‌های تجربی است و  $Y(X_j)$  بهترین مقداری است که از طریق این انطباق به دست می‌آید. FOM میزان خطا را در انطباق بین منحنی تئوری و تجربی نشان می‌دهد. هرچه این مقدار کمتر باشد تطابق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد. اگر مقدار FOM کمتر از ۲/۵ به دست آید منحنی تجربی و تئوری تقریباً بر هم منطبقند و پارامترهای به دست آمده دقیق هستند [۱۳]. شدت بیشینه و دمای بیشینه را از شکل قله می‌توان به دست آورد ولی برای

آوردن این پارامترها لازم است منحنی درخشش با یکی از مدل‌های پدیده ترمولومینسانس که بهترین توصیف را از شدت ترمولومینسانس برحسب این پارامترها دارد تطبیق داده شود. شناخته شده‌ترین مدل‌های ترمولومینسانس عبارتند از: مدل مرتبه اول (راندال و ویلکینز، ۱۹۴۵) [۴]، مدل مرتبه دوم (گارلیک و گیسون، ۱۹۴۸) [۵] و مدل مرتبه عام (GO) (می و پارتیج، ۱۹۶۴) [۶]. روش‌های مختلفی برای تعیین پارامترهای سینتیک وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان افت هم دما، تندی‌های متغیر گرمادهی، صعود اولیه و برازش منحنی را نام برد [۷]. این پارامترها رفتار سینتیکی هر قله را مشخص می‌کنند، برای مثال خطی یا غیرخطی بودن پاسخ TL نسبت به دز دریافتی، وابسته بودن مقدار دز دریافتی به آهنگ دریافت دز و مرتبه سینتیک هر قله را با به دست آوردن این پارامترها می‌توان پیش بینی کرد. همچنین از این کمیت‌ها می‌توان در هنگام مطالعه پایداری قله‌های مختلف در دماهای معین استفاده کرد [۸].

سولفات‌ها یکی از انواع موادی هستند که همواره مورد توجه محققان فعال در حیطه ترمولومینسانس بوده‌اند. علت این امر را می‌توان در حساسیت بالا، ویژگی‌های مناسب جهت دزیمتری ترمولومینسانس و همچنین آسان بودن ساخت دانست. یکی از انواع سولفات‌ها، منیزیم سولفات است که تا کنون با روش‌های مختلف ساخت و انواع مختلف ناخالصی خواص ترمولومینسانس آن مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۱]. در منیزیم سولفات‌های مورد بررسی مشخص شده که مجموعه گسترده‌ای از نواقص تشکیل شدند، که شامل نقص‌های ذاتی و ناخالصی‌هایی است که به شبکه میزبان وارد شده‌اند. این مجموعه را می‌توان عامل اصلی در فرآیند چند مرحله‌ای ترمولومینسانس دانست و در واقع چنین نقص‌هایی در یک فسفر مسئول ایجاد گیراندازهای الکترون و حفره در گاف انرژی هستند [۱۱].

جدول (۱): مقادیر پارامترهای گیراندازی به دست آمده به روش برازش

منحنی مربوط به نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$ .

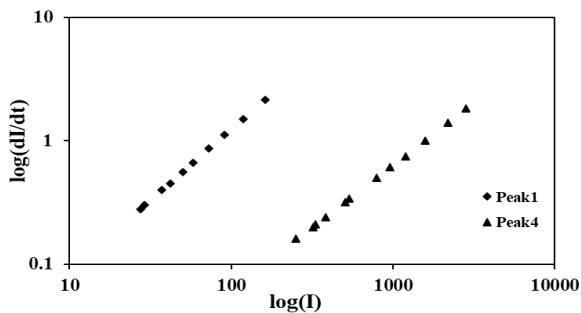
شده	دمای بیشینه	انرژی فعال سازی	مرتبه سینتیک	قله
۲۱۷۲	۴۰۷	۱/۳۳	۱/۱۹	۱
۱۰۱۵	۴۳۱	۱/۹۷	۱/۷۴	۲
۳۳۰	۴۶۵	۰/۸۲	۱/۲۰	۳
۲۹۲۷	۵۵۲	۱/۳۴	۱/۱۴	۴

### ۲.۲. روش افت هم دما

روش دیگر برای تعیین مرتبه سینتیک استفاده از شیب منحنی افت هم دماست. معادله حاکم بر این روش به صورت زیر است [۷]:

$$\log\left(\frac{dI}{dt}\right) = \log\left(\frac{d}{\frac{1}{b}-1}\right) + \left(\gamma - \frac{1}{b}\right) \log(I) \quad (3)$$

بنابراین رابطه اگر منحنی تغییرات  $dI/dt$  را نسبت به  $I$  روی محورهای لگاریتمی رسم کنیم، خط راستی با شیب  $(\gamma - 1/b)$  به دست می آید که با استفاده از آن می توان مرتبه سینتیک را تعیین کرد. شکل ۴ منحنی افت هم دما را برای نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$  نشان می دهد.

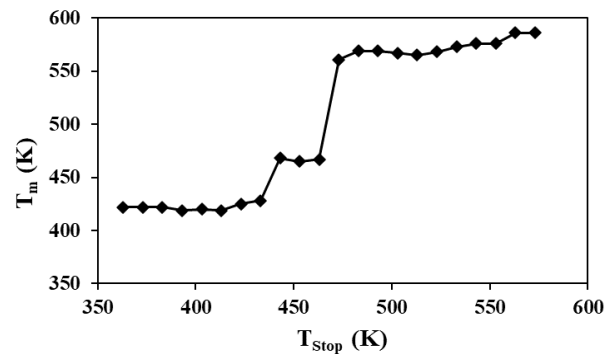


شکل (۳): نمودار  $\log(dI/dt)$  بر حسب  $\log(I)$  برای دو قله ۱ و ۴ نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$ .

### ۲.۳. روش تندیه های متغیر گرمادهی

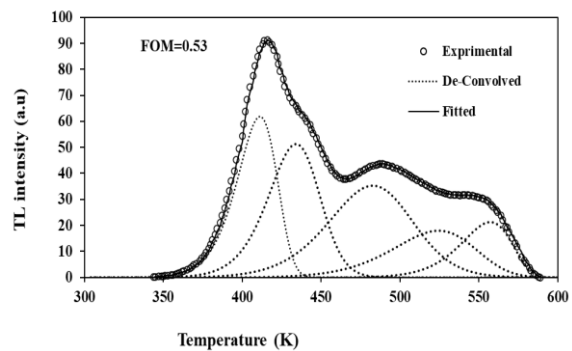
این روش در واقع براساس تغییر دمایی یک قله است که در اثر افزایش آهنگ گرمایی به سمت دماهای بالاتر جابه جا می شود. در این روش از چند تندیه دمایی برای قرائت نمونه های پرتودهی شده استفاده می شود. تندیه های دمایی ۱، ۲، ۳، ۴ و  $5^\circ C/s$  در این تحقیق استفاده شد. معادله حاکم بر سینتیک مرتبه عام در این روش به صورت زیر است [۷]:

به دست آوردن تعداد قله ها می توان از روش تجربی دمایی توقف استفاده کرد [۷]. روش کار به این صورت است که نمونه ابتدا پرتودهی شد و سپس با اعمال دمایی توقف ( $T_{stop}$ ) از ۹۰ تا  $350^\circ C$  دمایی بیشینه ( $T_m$ ) به دست آمد. نمودار تغییرات دمایی بیشینه قله  $T_m$ ، با افزایش دمایی توقف ( $T_{stop}$ ) در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل (۱): نمودار دمایی توقف مربوط به نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$ .

حال پس از تعیین تعداد قله ها منحنی ترمولومینسانس منیزیم سولفات با ناخالصی مس به صورت زیر برازش شد.

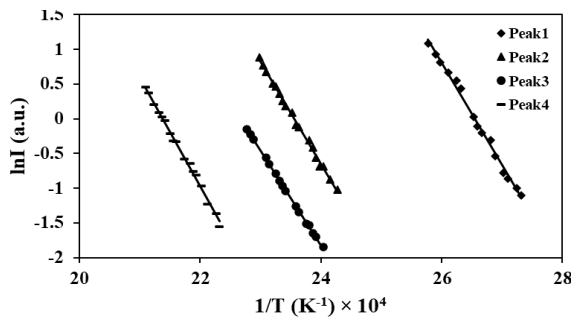


شکل (۲): منحنی ترمولومینسانس برازش شده مربوط به نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$ .

همان طور که در شکل ۲، مشاهده می شود نمونه مورد بررسی دارای چهار قله در دماهای ۴۰۷، ۴۳۱، ۴۶۵ و  $552 K$  است. انرژی فعال سازی و مرتبه سینتیک برای نمونه منیزیم سولفات با ناخالصی مس با استفاده از روش برازش منحنی محاسبه شد. نتیجه حاصل در جدول ۱ آمده است.

که  $A$  یک مقدار ثابت است. بنابراین رسم منحنی  $\ln(I)$  بر حسب  $1/T$  خط راستی با شیب  $-E/k$  خواهد داد که می توان انرژی فعال سازی را به دست آورد. اما اگر از نقاطی دورتر از نقاط ابتدایی قله استفاده کنیم محاسبات با خطا همراه خواهد بود. خطای ایجاد شده در روش صعود اولیه را می توان تعیین و تصحیح کرد [۷]. شکل ۵ نمودار  $\ln(I)$  بر حسب  $1/T$  برای نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$  نشان می دهد.

شکل (۵): منحنی  $\ln(I)$  بر حسب  $1/T$  برای نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$



جدول (۲): پارامترهای سینتیک به دست آمده برای نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$

با استفاده از روش های افت هم دما، تندی های متعدد دمایی و صعود اولیه.

قله	b برازش منحنی	b افت هم دما	$E_{CGCD}(eV)$ برازش منحنی	$E_{VH}(eV)$ تندی های متغیر گرمادهی
۱	۱/۱۹	۱/۱۷	۱/۳۳	۱/۴۱
۲	۱/۷۴	-----	۱/۹۷	-----
۳	۱/۲۰	-----	۰/۸۲	-----
۴	۱/۱۴	۱/۰۰	۱/۳۴	۱/۱۵

قله	$E_{IR}(eV)$ صعود اولیه	$s(s^{-1})$ فاکتور فرکانس
۱	۱/۱۸	$۵/۴۳ \times 10^{15}$
۲	۱/۲۲	$۲/۵۹ \times 10^{22}$
۳	-----	$۶/۶۵ \times 10^7$
۴	۱/۲۸	$۱/۷۳ \times 10^{11}$

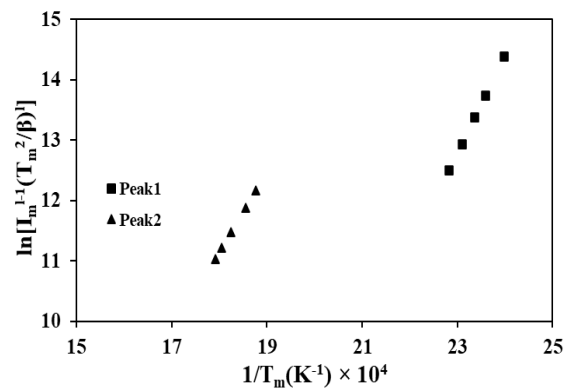
جدول ۲، مقادیر به دست آمده برای پارامترهای سینتیک نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$  را با استفاده از روش های مختلف نمایش می دهد. در قسمت هایی از جدول که عددی ثبت نشده به دلیل هم پوشانی قله ها امکان استفاده از روش مورد نظر وجود نداشته

$$I_m^{b-1} \left(\frac{T_m}{\beta}\right)^b = (sn.)^{-1} \left(\frac{n.E}{bk}\right)^b \exp\left\{\frac{E}{kT_m}\right\} \quad (۴)$$

حال با توجه به این معادله، رسم منحنی  $\ln[I_m^{b-1} (T_m/\beta)^b]$  نسبت به  $1/T_m$  خط راستی با شیب  $E/k$  خواهد بود. همچنین برای به دست آوردن فاکتور فرکانس می توان در مدل مرتبه عام می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2 [1 + (b-1)\Delta_m]} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right), \Delta_m = \frac{\gamma kT_m}{E} \quad (۵)$$

که در این معادله ها  $\beta$  آهنگ گرمایی استفاده شده،  $E$  انرژی فعال سازی،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T_m$  دمای بیشینه و  $b$  مرتبه سینتیک است. شکل ۴، نمودار  $\ln[I_m^{b-1} (T_m/\beta)^b]$  بر حسب  $1/T_m$  را برای نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$  نشان می دهد.



شکل (۴): رسم منحنی تندی های متعدد دمایی برای دو قله نمونه  $MgSO_4 \cdot Cu$

### ۲.۴. روش صعود اولیه

صعود اولیه ساده ترین روش تجربی برای به دست آوردن عمق گیراندازها بدون در نظر گرفتن مرتبه سینتیک است که برای اولین بار توسط گارلیک و گیسون پیشنهاد داده شد [۱۴]. در قسمت ابتدایی قله ( $T \ll T_m$ ) آهنگ تغییر تعداد حامل های گیراندازی شده ناچیز است و بنابراین شدت  $TL(I)$  با  $\exp(-E/kT)$  متناسب است. با فرض ثابت بودن فاکتور فرکانس و عدم وجود هم پوشانی بین قله ها می توان گفت:

$$I(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (۶)$$

برازش منحنی، افت هم دما، تندی‌های متغیر گرمادهی و صعود اولیه. ابتدا تعداد قله‌ها با استفاده از روش دمای توقف به دست آمد، سپس مرتبه سینتیک با دو روش برازش منحنی و افت هم دما محاسبه شد. برای محاسبه انرژی فعال سازی از روش‌های برازش منحنی، تندی‌های متغیر گرمادهی و صعود اولیه بهره گرفته شد. فاکتور فرکانس هر قله با روش تندی‌های متغیر گرمادهی محاسبه شد.

است. علت اختلاف بین بعضی از موارد را می‌توان به خطای اندازه‌گیری توسط آزمایش‌گر، وسایل اندازه‌گیری و همچنین اختلاف زمانی بین پرتودهی و قرائت در روش‌های مختلف نسبت داد.

### ۳. نتیجه گیری

در این مقاله پارامترهای سینتیک مربوط به نمونه  $MgSO_4:Cu$  در دزیمتری ترمولومینسانس با استفاده از روش‌های مختلف به دست آمد. روش‌های استفاده شده در این تحقیق عبارتند از:

### ۴. مراجع

1. A. J. J. Bos. Theory of thermoluminescence. *Radiat. Meas.* 41 (2007) 45-56.
2. R. Chen, S. McKeever. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena.* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1997.
3. L. Strauss, M. Hajek. Review of methods for determining glow peak kinetics parameters of thermoluminescence dosimeters. *AIAU* 27605, 2007.
4. J. T. Randall, M. H. F. Wilkins. Phosphorescence and electron traps I, The study of trap distribution. *Proc. R. Soc. A* 184 (1945) 366-389.
5. G. F. J. Garlick, A. F. Gibson. The electron trap mechanism of luminescence in sulfide and silicate phosphors. *Proc. Phys. Soc.* 60 (1948) 574-590.
6. C. E. May, J. A. Partridge. Thermoluminescence kinetics of alfa-irradiated alkali halides. *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1401-1409.
7. M. Zahedifar, F. Almasifard, E. Sadeghi, S. Harooni, M. Kashefi Biroon. Thermoluminescence dosimetry properties and kinetic analysis of  $MgSO_4:Dy$  microcrystalline prepared by solid state method. *Radiat. Meas.* 103 (2017) 26-32.
8. M. Zahedifar. *Investigation of Thermoluminescence Dosimeters Kinetic Parameters.* MS Thesis, Tehran University, 1991.
9. D. L. Luo, Q. Tang, C. X. Zhang. Defect complexes in  $RE^{3+}$ -doped magnesium sulphate phosphors. *Radiat. Protect. Dosimetry* 119 (1-4) (2006) 57-61.
10. C. X. Zhang, L. Chen, Q. Tang, D. Luo, Z. Qiu. Emission spectra of  $MgSO_4:Dy$ ,  $MgSO_4:Tm$  and  $MgSO_4:Dy,Mn$  phosphors. *Radiat. Meas.* 32 (2000) 123-128.
11. R. S. Kher, A. K. Apadhyay, 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. *Radiat. Meas.* 46 (2011) 1372-1375.
12. F. Almasifard, M. zahedifar, E. Sadeghi, M. Kashefi Biroon. Investigation of Thermoluminescence characteristics of Magnesium sulfate doped with Copper in gamma irradiation and calculation of its kinetic parameters with deconvolution method. *Radiat. Safety Measurement* 8 (3) (2020) 47-52.
13. H. G. Balian, N. W. Eddy. Figure of merit FOM, and improved criterion over the normalized chisquard test for assessing goodness-of-fit of gamma ray spectra peaks. *Nucl. Instrum. Methods* 145 (1977) 389-395.
14. N. S. Rawat, M. S. Kulkarni, D. R. Mishra, B. C. Bhatt, C. M. Sunta, S. K. Gupta, D. N. Sharma. Use of initial rise method to analyze a general-order kinetic thermoluminescence glow curve. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 267 (2009) 3475-3479.