



بررسی خصوصیات دزیمتری نانوذرات $CaF_2:Cu$ در پرتودهی گاما و اشعه‌ی فرابنفش

احسان صادقی^۱ - مصطفی زاهدی فر^۲

^۱ دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان

^۲ دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده

خصوصیات دزیمتری نانوذرات $CaF_2:Cu$ در پرتودهی گاما و اشعه‌ی فرابنفش بررسی شد. برای ساخت نانوذرات از روش هیدروترمال استفاده شد. اندازه‌ی ذرات با توجه به نتایج بدست آمده از پراکندگی پرتو ایکس در حدود ۴۵ نانومتر است که با نتایج حاصل از آنالیز SEM در توافق است. تعداد قله‌ها در منحنی تابش ترمولومینسانس و پارامترهای سینتیک مربوط به هر قله به وسیله‌ی برنامه‌ی کامپیوتری مبتنی بر سینتیک مرتبه‌ی عام تعیین شدند. مقدار بهینه‌ی ناخالصی Cu برای بیشینه پاسخ ترمولومینسانس، ۱ مول درصد بدست آمد.

کلمات کلیدی: دزیمتری ترمولومینسانس، گاما، اشعه فرابنفش، نانوذرات، $CaF_2:Cu$

مقدمه

امروزه پرتوهای یون ساز 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 آنها می‌باشد. یکی از معروفترین روش‌ها در تعیین دقیق مقدار دز جذب شده روش ترمولومینسانس (thermoluminescence) است. از جمله مهم‌ترین کاربردهای مواد ترمولومینسانس استفاده در هدف‌های دزیمتری (dosimetry) و عمرسنجی (dating) می‌باشد. کلسیم فلوراید یکی از مواد ترمولومینسانس می‌باشد که با ناخالصی‌های دیسپروسیم، منگنز و تولیم به شکل گسترده‌ای دز دزیمتری انواع پرتوها استفاده می‌شود [۱-۳]. همچنین مطالعات ترمولومینسانس گسترده‌ای با استفاده از نمونه‌ی توده‌ای این ماده با ناخالصی Cu انجام گرفته است. حساسیت $CaF_2:Cu$ به پرتوهای گاما ۱۶۰ برابر بیشتر از نمونه‌ی معروف TLD-100 گزارش شده است [۴]. این ماده همچنین در مطالعه‌ی ترمولومینسانس اشعه فرابنفش به کار گرفته شده است [۵]. در سالهای اخیر استفاده از نانومواد در شاخه‌های مختلف علمی و صنعتی رشد بسیار زیادی یافته است. با کاهش سایز ذرات نسبت سطح به حجم این مواد افزایش می‌یابد که این امر باعث ایجاد تفاوت در خصوصیات مختلفی مانند خواص اپتیکی نانو مواد نسبت به حالت توده‌ای آنها



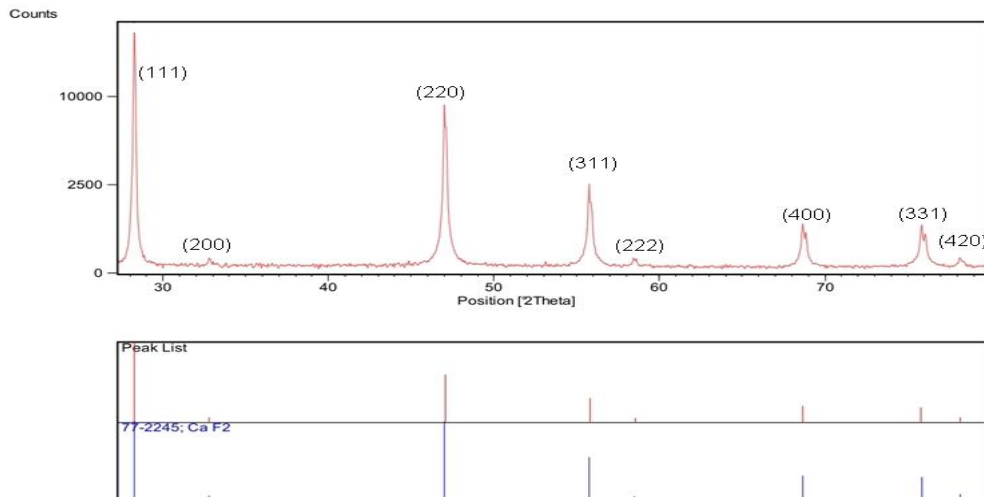
می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی نمونه‌های نانو مواد ترمولومینسانس نشان می‌دهند که خواص دزیمتری و پارامترهای سینتیک این مواد تا حد زیادی با حالت توده‌ای آنها متفاوت است [۷و۶]. همچنین اخیراً نانوذرات CaF_2 با ناخالصی‌های Mn ، Tm و Dy سنتز شده است که نتایج بدست آمده خواص دزیمتری متفاوتی نسبت به حالت توده‌ای این ماده را نشان می‌دهند [۷-۹]. در این تحقیق نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ برای اولین بار ساخته شده و خصوصیات دزیمتری آن در پرتودهی گاما و اشعه‌ی فرابنفش مطالعه شد.

روش کار

برای سنتز نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ ابتدا CaCl_2 را در مخلوطی از آب و اتانول حل کردیم (محلول ۱). سپس NH_4F را در بشر دیگری ریخته و به آن مقداری از آب یون زدایی و اتانول اضافه کردیم (محلول ۲). پس از آن به عنوان فعالساز سطحی مقداری بریج ۳۵ را در آب DI اضافه کرده و بر روی همزن قرار دادیم. وقتی بریج کاملاً حل شد آن را قطره قطره به محلول ۱ در حالی که بر روی همزن برقی قرار دارد اضافه کردیم. در این لحظه مقادیر مختلفی از CuCl_2 را به آن افزوده و در آخر محلول ۲ را نیز به محلول حاوی کلسیم به صورت قطره قطره اضافه کرده و چند دقیقه بر روی همزن برقی قرار دادیم. محلول بدست آمده را داخل اتوکلاو قرار داده و آن را به مدت ۱۲ ساعت در کوره با دمای 180°C قرار دادیم. پس از سرد شدن اتوکلاو تا دمای اتاق، محلول را از اتوکلاو بیرون آورده و با سانتریفیوژ کردن، رسوب که حاوی نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ است را از حلال جدا کرده و چند مرتبه با آب DI شسته و سانتریفیوژ کردیم. پس از آن رسوب بدست آمده را به مدت ۲ ساعت در دمای 90°C در کوره خشک می‌کنیم. پس از آن رسوب خشک شده را به مدت ۱ ساعت در دمای 150°C در کوره قرار دادیم تا بریج باقی مانده تبخیر شود. ماده حاصل نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ است.

ساختار نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه پراکندگی اشعه ایکس (XRD) مدل Rigaku DmaxcIII diffractometer تعیین شد. عکس‌های SEM با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL-30 ESEM تهیه شد. پرتودهی گاما با استفاده از یک چشمه ^{60}Co و پرتودهی UV با یک لامپ UVC (با طول موج ۲۹۰-۳۲۰ nm) با آهنگ دز حدود 50 mGy/s انجام شد. برای قرائت نمونه‌های پرتودهی شده از یک دستگاه Harshaw TLD reader مدل ۴۵۰۰ استفاده شد. نمونه‌ها با آهنگ گرمادهی 1°C/s از دمای 50°C تا 300°C قرائت شدند.

طیف XRD نانو ذرات ساخته شده در شکل (۱) مشاهده می‌شود. این طیف مربوط به نانوذرات CaF_2 می‌باشد که به خوبی با طیف مرجع به شماره کارت ۰۶۰۵۵۹ مطابقت دارد که نشان دهنده‌ی ساخته شدن بلور CaF_2 با ساختار مکعبی می‌باشد.

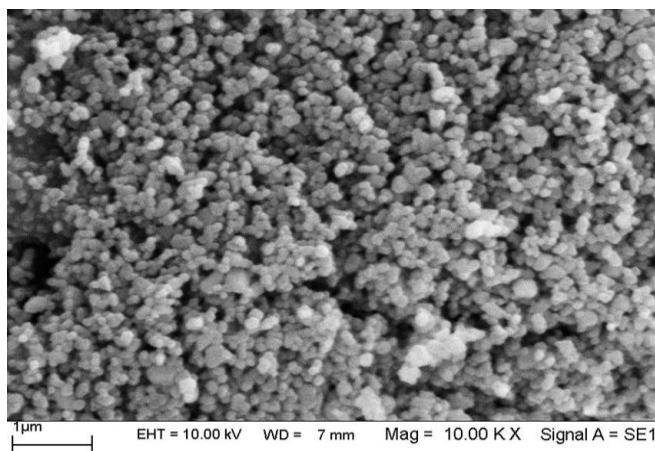


شکل (۱): نمودار XRD نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$.

همچنین از روی طیف XRD با استفاده از فرمول شرر می توان اندازه تقریبی نانوکریستال ها را بدست آورد، که در این تحقیق اندازه ذرات ۴۵ نانومتر تخمین زده شد. تصویر SEM نمونه های ساخته شده در شکل (۲) دیده می شود. با توجه به این شکل سایز ذرات با نتایج بدست آمده از نمودار XRD در توافق است و نانوذرات از همگنی مناسبی برخوردار هستند. برای تعیین پارامترهای سینتیک نانوذرات، از مدل سینتیک مرتبه ی عام استفاده شد. برازش منحنی های درخشش بوسیله ی برنامه کامپیوتری انجام شد که مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart می باشد. این برنامه مبتنی بر تکرار است و از پارامترهای هندسی قله ی تجربی از قبیل I_m و T_m استفاده می کند و با انطباق دادن با نتایج تئوری قله ی تجربی را برازش می کند. معادله ی استفاده شده برای تعیین پارامترهای سینتیک که تابعی از شدت بیشینه و دمای بیشینه است بصورت زیر می باشد [۱۰]:

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

که در آن b (پارامتر سینتیک) بین ۱ و ۲ است، E انرژی فعالسازی، T دما بر حسب کلوین، T_m دمای بیشینه و k ثابت بولتزمن می باشد.

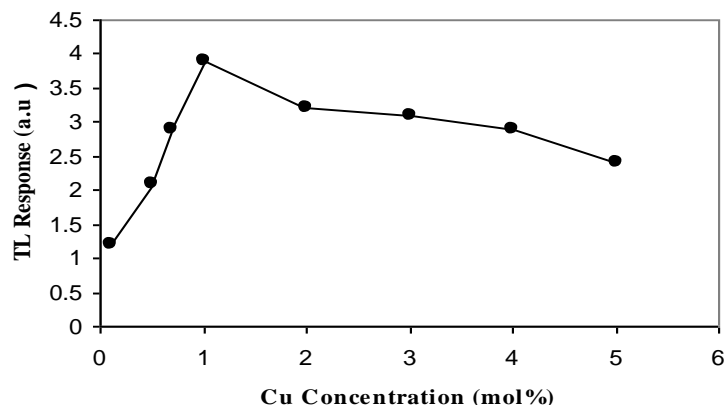


شکل (۲): عکس SEM نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$.

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

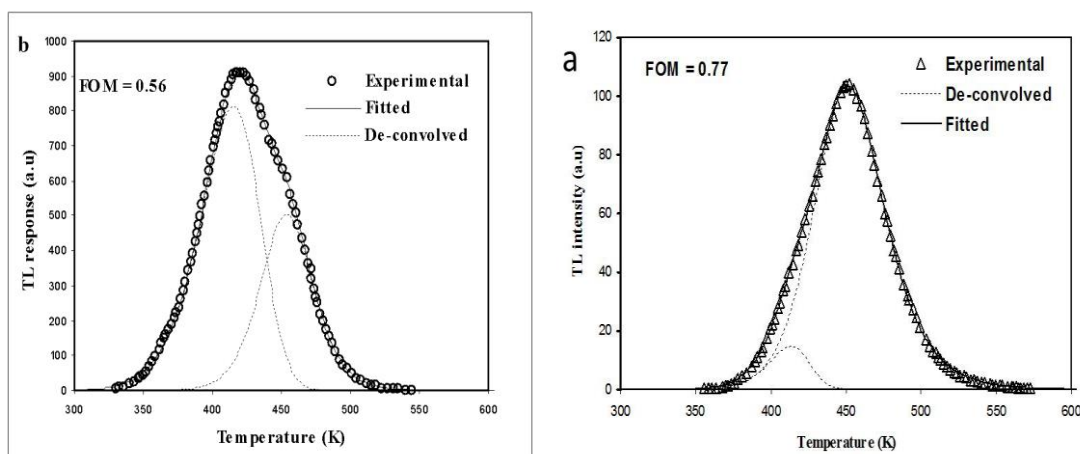
$$\text{FOM} = \sum_{j_r} \frac{100[y_i - y(x_i)]}{A} \quad (2)$$

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 [۱۱]. FOM میزان خطا را در انطباق منحنی تئوری و تجربی نشان می دهد. هر چه این مقدار کوچکتر باشد انطباق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد. اگر مقدار FOM کمتر از ۲/۵ درصد باشد انطباق خوبی وجود دارد و مقادیر به دست آمده برای پارامترهای گیراندازی دقیق هستند. فرایند گرمادهی هر بار قبل از پرتودهی دردمای 400°C به مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. مقدار ناخالصی بکار رفته در مواد ترمولومینسانس تاثیر فراوانی بر خصوصیات دزیمتری و حساسیت این نمونه‌ها دارد. بنابراین تاثیر مقدار ناخالصی Cu بر حساسیت نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ بررسی شد. بدین منظور مقادیر مختلفی از CuCl_2 را در مرحله سنتز بکار بردیم. شکل (۳) اثر میزان ناخالصی Cu را بر میزان حساسیت نانو ذرات ساخته شده به پرتوهای گاما نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مقدار ۱ مول درصد از ناخالصی Cu بهترین میزان ناخالصی برای افزایش حساسیت در نمونه‌های سنتز شده می‌باشد.



شکل (۳): تغییر حساسیت نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ با تغییر مقدار ناخالصی Cu .

شکل (۴) پیک‌های مربوط به نانو بلورهای $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ پرتو دهی شده با پرتو گاما با استفاده از چشمه ^{60}Co به مقدار ۵ Gy و لامپ UVC را که با برنامه کامپیوتری برازش شده‌اند را نشان می‌دهد.



شکل (۴): منحنی درخشش نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ (a) ۵ Gy پرتو دهی گاما. (b) ۲ دقیقه تابش UVC.

با توجه به این شکل منحنی درخشش نانوذرات ساخته شده از ۲ قله در دماهای ۴۱۳ K و ۴۵۱ K برای پرتو گاما و ۲ قله در دماهای ۴۱۵ K و ۴۵۳ K برای اشعه‌ی فرابنفش تشکیل شده است. مقادیر FOM بدست آمده (۰/۷۷ و ۰/۵۶) نشان می‌دهند که برازش با دقت بسیار بالایی انجام شده است. جدول ۱ نتایج بدست آمده پارامترهای سینتیک که از برازش این منحنی بدست آمده‌اند را نشان می‌دهد.

بحث و نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ با هدف استفاده در دزیمتری به روش ترمولومینسانس ساخته شدند. در بررسی‌های به عمل آمده مشخص شد نمونه‌های با ۱ مول درصد ناخالصی Cu بهترین پاسخ را به پرتوهای گاما و اشعه‌ی فرابنفش دارند. منحنی درخشش نانوذرات ساخته شده شامل ۲ قله در دماهای ۴۱۳ K و ۴۵۱ K

برای تابش گاما و ۲ قله در دماهای ۴۱۵ K و ۴۵۳ K برای اشعه‌ی فرابنفش است. نسبت شدت قله‌ها در پرتوهای گاما و اشعه فرابنفش متفاوت می‌باشند. نتایج نشان دادند نانوذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$ برای دزیمتری تابش گاما و اشعه‌ی فرابنفش به روش ترمولومینسانس قابل استفاده می‌باشند.

جدول ۱: پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش نانو ذرات $\text{CaF}_2:\text{Cu}$.

نوع پرتو	قله	شدت (a.u)	دمای بیشینه (K)	انرژی فعالساز (eV)	b
گاما	۱	۱۵	۴۱۳	۱/۱۷	۱/۲۱
	۲	۱۰۳	۴۵۱	۱/۰۴	۱/۹۸
UV	۱	۸۱۲	۴۱۵	۰/۷۰	۱/۱۳
	۲	۵۰۴	۴۵۳	۱/۲۱	۱/۸۱

سپاسگذاری

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

مراجع

- 1- T. K. Wang, P.C hsu and P. S. Weng. Application of TLD-200 dosimeters to the discrimination of α , β and γ radiation. *Radiat. Prot. Dosim.* Vol 16 No. 3pp. (1986) 225-230.
- 2- M. Danilkin, A. Lust, M. Kerikmae, V. Seeman, H. Mandar, M. Must. $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties. *Radiat. Meas* 41 (2006) 677–681.
- 3- M. Hajek, T. Berger, R. Bergmann, Vana, Y. Uchihori, N. Yasuda, H. Kitamura. LET dependence of thermoluminescent efficiency and peak height ratio of $\text{CaF}_2:\text{Tm}$. *Radiation Measurements.* 43, (2008) 1135-1139.
- 4- K. Prokert and M. Sommer. A new hypersensitive thermoluminophor based on CaF_2 . *Radiat. Prot. Dosim.* Vol. 78, No. 4, pp. (1998) 249–256.
- 5- D. A. Sono and S. W. S. McKeever. Phototransferred thermoluminescence for use in UVB dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* Vol. 100, Nos 1–4, pp. (2002) 309–312.
- 6- N. Salah. Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review. *Radiation Physics and Chemistry.* 80 (2011) 1-10.
- 7- M. Zahedifar, E. Sadeghi, Z. Mohebbi. Synthesis and thermoluminescence characteristics of Mn doped CaF_2 nanoparticles. *Nucl. Instr. Meth B* 274 (2012a) 162–166.
- 8- Zahedifar, M., Sadeghi, E., 2012b. Synthesis and dosimetric properties of the novel thermoluminescent $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry.* 81, 1856–1861.
- 9- Zahedifar, M., Sadeghi, E., Harooni, S., 2012c. Thermoluminescence characteristics of the novel $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ nanoparticles prepared by using the hydrothermal method. *Nucl. Instr. Meth B.* 291, 65–72.
- 10- 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.
- 11- H. G. Balian, N. W. Eddy. Figure of merit (FOM), an improved criterion over the normalized chisquared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectra peaks. *Nucl. Instr. Meth.* 145 (1977) 389-393.