سنتز نانوذرات تنگستات روی و ساخت سوسوزن جهت آشکارسازی پرتوهای گاما

آرزو عبدالرحمانی ^۱، رسول صراف مأموری ^۲، خیراله محمدی ^۳، محسن روشن ^۴ ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد (نانومواد)، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران ۲- دانشیار، مهندسی مواد (سرامیک)، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران ۳- استادیار، فیزیک، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران ۴- کارشناس ارشد، مهندسی هستهای (پر توپزشکی)، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران ۴- کارشناس ارشد، مهندسی هستهای (پر توپزشکی)، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران ۴- کارشناس ارشد، مهندسی هستهای (پر توپزشکی)، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران ۴- کارشناس ارشد، مهندسی هستهای (پر توپزشکی)، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران ۲- دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۱۷)

چکیدہ

در این پژوهش، نانوذرات تنگستات روی (ZnWO4) از طریق روش همرسوبی و با استفاده از WO4.2H₂O و Na₂WO4.2H₂O و CCN(NO3) به عنوان مواد اولیه سنتز شد. برای بهینهسازی شرایط جهت دستیابی به نانوذراتی با کوچک ترین اندازه نانومتری، روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD) با استفاده از سه متغیر دما، نسبت واکنش دهندهها و PH در پنج سطح مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده به کمک روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی (TGA-DSC) و آنالیز فوتولومینسانس (Pl) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که شرایط بهینه جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی با اندازه تقریبی nm مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که شرایط بهینه جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی با اندازه تقریبی nm مرکت به کمک روش به کمک رو به ترتیب دمای C° ۳۸ نسبت O^{*} ۳۸ نسبت میدان (PT-SEC)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی (TGA-DSC) و آنالیز فوتولومینسانس (Pl) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که شرایط بهینه جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی با اندازه تقریبی nm به ترتیب دمای C[°] ۳۸ نسبت O^{*} ۳۸ نمان داد که شرایط بهینه جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی با اندازه تقریبی nm ز دستگاه پرس هیدرولیک تحت فشار پرس Na2WO4.2H[°] و ND[°] ۲۰۹ تحت اتمسفر هوا انجام شد. جهت بررسی خواص سوسرزنی قرصها از تف جوشی قرصهای خام پرس شده به مدت دو ساعت در دمای C[°] ۹۵۰ تحت اتمسفر هوا انجام شد. جهت بررسی خواص سوسرزنی قرصها از طیف سنجی پرتو گاما استفاده شد. نتایج نشان داد که قرصهای ساخه شده تنها به پرتوهای گامای ساطع شده از منبع Cs¹³ و منبع Cs¹⁴ میان شمارشی نشان داده و قادر به آشکارسازی انرژی پرتوهای گامای ساطع شده از این دو منبع نشدند.

> **واژههای کلیدی:** روش همرسوبی، طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)، طیفسنجی پرتو گاما، Cs¹³⁷، Am²⁴¹.

۱ – مقدمه

تنگستاتهای فلزی را با فرمول کلی AWO₄ (A=Mg, Zn,) AWO (Mn, Sr, Ba, Ca, Pb, Fe, Co, Ni نشان میدهند و با توجه به شیلا

اندازه کاتیون فلزی دو ظرفیتی (++A) می توانند دارای ساختار شیلایت یا ولفرامیت باشند. در این میان تنگستات روی

(۲۹۷۵۹) دارای ساختار ولفرامیت است [۱]. در سالهای اخیر تنگستاتهای فلزی به علت کاربرد در سوسوزنها^۱ [۲–۳]، فیبرهای نوری [۴–۵]، حسگرها [۶–۹]، فوتو کاتالیستها [۱۰] و دیالکتریکها [۱۱] مورد توجه زیادی قرار گرفتهاند. تاکنون روشهای مختلفی از جمله روش نمک مذاب [۱۲]، کمپلکس پلیمریزه [۱۳]، مکانیکی- شیمیایی [۱۴]، احتراقی [۱۵]، پلیمریزه [۱۳]، مکانیکی- شیمیایی [۱۴]، احتراقی [۱۵]، سل-ژل [۸]، الکتروسنتز [۱۹] و روش همرسوبی [۲۰] جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی به کار گرفته شده است. دراین تحقیق به دلیل گران بودن و زمان بر بودن روشهای ذکر شده، روش همرسوبی به دلیل سادگی، ارزان و سریع بودن جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی انتخاب و به کمک طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD) سعی بر بهینه سازی متغیرهای انجام واکنش شده است.

تنگستات روی متعلق به سیستم مونو کلینیک بوده و نقطه ذوب و چگالی آن بهترتیب C° ۱۲۰۰ و ۷/۷۸ g/cm³ است [۲۱–۲۲]. این ماده یک نیمهرسانا با انرژی ممنوعه ۳/۸ بوده و به همین علت یک ماده انتخابی جهت تولید سوسوزنها محسوب می شود [۲۴–۲۳].

سوسوزن، یک قطعه نیمهرسانا است که در اثر برخورد پرتوهای یونیزان، خواص لومینسانس نشان میدهد. انرژی پرتوهای یونیزان (پرتو x، γ و ...) در اثر برخورد به سوسوزن، جذب شده و تبدیل به فوتونهایی در ناحیه مرئی و یا نزدیک ناحیه مرئی میشود که برخلاف پرتوهای یونیزان، برای آشکارسازهای متداول مانند فوتومولتیپلایر قابل شناسایی است [۲۵].

از سوسوزن های معروف می توان به BaF2 ، NaI ،Bi4Ge3O12 و PbWO4 اشاره کرد. در بین این سوسوزن ها، NaI دارای بالاترین بازده لومینسانس بوده، اما به شدت جاذب رطوبت است. گزارش های اخیر نشان داده است که سوسوزن تنگستات روی را می توان در اتمسفر هوا بدون هیچ گونه جذب رطوبت و پایداری شیمیایی بالا نگهداری کرد. همچنین این ماده دارای چگالی بالا و بازده نوری زیاد بوده که باعث می شود سوسوزن های ساخته

شده از آن دارای بازده بالا و اندازه کوچک باشند. در گزارشی، بلور تنگستات روی را با روش چکرالسکی ساخته و بازده نوری این بلورها را بهعنوان سوسوزن مورد مطالعه قرار دادهاند [۲۶]. در گزارش دیگری، تک بلور تنگستات روی با ۰/۰ درصد مولی Ca به عنوان آلاینده را با روش چکرالسکی ساخته و خواص سوسوزنی بلورهای خالص و آلاییده شده با Ca را با یکدیگر مقایسه کردهاند [۲۷].

در چند سال اخیر، محققان از تکنولوژی پودر جهت ساخت سوسوزنها استفاده کرده اند. وانگ و همکاران [۲۸] نانویودر (x=۲-۰) La_{2_x}Gd_xZr₂O₇ (x=۲-۰) را به روش احتراقی سنتز کرده و پس از پرس نانوپودرها و عملیات پیش تفجوشی در C° ۱۰۰۰ به مدت سه ساعت تحت اتمسفر هوا و سپس عملیات تفجوشی در دمای C° ۱۸۳۰ به مدت شش ساعت در کوره خلأ و سپس عملیات پخت در [°]C ۱۵۰۰ به مدت پنج ساعت در اتمسفر هوا سرامیکهای شفاف La_{2_x}Gd_xZr₂O₇ که انتخاب مناسبی برای استفاده به عنوان سوسوزن است را بهدست آوردهاند. همچنین شی و همکاران [۲۹] پودر Eu³⁺:Lu₂O₃ را به روش همرسوبی سنتز کرده و سپس سرامیک شفاف Eu³⁺:Lu₂O₃ را از طریق تفجوشی قرصهای پرس شده تحت اتمسفر گاز H₂ به مدت شش ساعت در C° ۱۸۵۰ ساختهاند و خواص سوسوزنی آنها را بررسی کردهاند. گیوزیک و همکاران [۳۰] پودر Lu₂O₃ را سنتز کرده و سپس سرامیک شفاف Lu₂O₃ را از طریق عملیات تفجوشي قوس پلاسما ً تهيه كردهاند و با نمونه تك بلور شفاف Lu₂O₃ ساخته شده با روش رشد بلور مقایسه کردهاند. آنها نتیجه گرفتهاند که به دلیل معایب روش رشد بلور مانند هزينه بالا، زمان رشد طولاني بلور، استحكام مكانيكي پايين براي استفاده در صنعت و احتمال بالای جدایش آلایندههای اضافه شده، بهتر است که از روش آسان تکنولوژی پودر جهت ساخت سوسوزنها استفاده شود. یاناگیدا و همکاران [۳۱] سرامیک شفاف Pr:LuAG را با روش سنتز پودر و سپس پرس و تفجوشی در کوره خلأ در دمای C° ۱۷۰۰ به مدت ۲۰ ساعت، ساخته و بازده نوری آن را با تک بلور Pr:LuAG ساخته شده با

روش رشد بلور چکرالسکی مقایسه کرده و به این نتیجه رسیدهاند که بازده نوری سرامیک ساخته شده ۲۰٪ بیشتر از تک بلور است. گلشنی و همکاران [۳۲] نیز شیشه سرامیک شفاف LAS را در حضور آلاینده Nd₂O₃ ساختند و میزان شفافیت آن را مورد بررسی قرار دادند.

همان گونه که از بررسی مقالات ذکر شده بر می آید، عمده پژوهش ها حول محور مقایسه دو روش تکنولوژی پودر و چکرالسکی است. به همین منظور در پژوهش حاضر نیز از تکنولوژی پودر جهت ساخت سوسوزن تنگستات روی استفاده شده تا برای اولین بار این شیوه برای این ترکیب مورد بررسی و پژوهش قرار گیرد.

۲- مواد و روش انجام تحقيق

فعالیتهای آزمایشگاهی انجام شده شامل دو مرحله سنتز نانوذرات تنگستات روی از طریق روش همرسوبی و ساخت قرص سوسوزن تنگستات روی است. در اولین مرحله، مقدار مناسبی از نمکهای Zn(NO₃)₂.6H₂O و Na₂WO₄.2H₂O بر اساس نسبتهای ذکر شده در جدول ۱، به صورت جداگانه در بشر ریخته و سپس ۵۰ ml آب مقطر به هر بشر اضافه شد. محلول داخل بشرها توسط همزن مغناطیسی به شدت هم زده شد تا محلول همگنی به دست آید، سپس محلول Na₂WO₄.2H₂O به صورت قطره قطره بر روی محلول Zn(NO₃)₂.6H₂O که داخل حمام آب گرم در دماهای بین C° ۲۵ و C° ۸۵ تنظیم شده بود و به صورت منظم و با سرعت ثابت ۱۶۰ rpm هم زده می شد، در مدت دو ساعت ریخته شد. پس از کامل شدن واکنش، رسوب سفید رنگی حاصل شد که ذرات با استفاده از سانتریفیوژ ۴۰۰۰rpm از محلول جدا شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا يون هاى مزاحم از جمله يون هاى سديم و نيترات حذف شوند. سپس در دمای ۸۰ به مدت ۱۲ ساعت عملیات خشک کردن انجام شد، تا آب فیزیکی موجود در نمونه ها تبخیر گردد و بعد از این مرحله به مدت دو ساعت در دمای C° ۵۲۰ با توجه به آناليز TGA-DSC، عمليات كلسيناسيون انجام شد تا نانوذرات

تنگستات روی بهدست آید. برای دستیابی به شرایط بهینه جهت سنتز نانوذراتی با کوچکترین اندازه نانومتری از روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD) استفاده شد. طراحی با استفاده از سه متغیر دما، نسبت Na₂WO₄.2H₂O به استفاده از سه متغیر دما، نسبت Na₂WO₄.2H₂O به یشینه دما به ترتیب برابر C° ۲۵ و C° ۸۵، کمینه و بیشینه نسبت واکنش دهنده ها به ترتیب برابر ۵° و ۵/۱ و در نهایت مقدار HP ۵ تا ۱۳ درنظر گرفته شد که طراحی آزمایش در جدول ۱ آورده شده است.

در مرحله دوم جهت ساخت سوسوزن، نانوذرات بهینه سنتز شده به صورت قرصهایی با قطر ۱۱ mm و ضخامت ۱۸ ما تحت فشار پرس MPa ۵۰۰، پرس شدند. در شکل ۱، تصویر قرصهای پرس شده در میان بستری از نانوپودرهای تنگستات روی، جهت کاهش تبخیر عنصر Zn (به دلیل پایین بودن فشار روی، جهت کاهش تبخیر عنصر Zn (به دلیل پایین بودن فشار بخار این عنصر که C[°] ۹۰۷ است)، آورده شده است. قرصهای آماده شده به مدت دو ساعت در اتمسفر هوا در دمای C[°] ۹۵۰ تحت عملیات تفجوشی بدون فشار^۳ قرار گرفتند. سپس نمونهها مورد ارزیابی چگالی به روش ارشمیدس قرار گرفتند.

شماره نمونه	دمآ	pH	نسبت Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	
		1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
			~. Zn(NO₂)₂ 6H₂O	
١	۵۵	٩	<u>کار(۱۸۵3)2.01120</u>	
۲	٧٣	11	١/٣	
٣	٧٣	٧	• /٧	
۴	٧٣	٧	١/٣	
۵	۵۵	٩	• /۵	
6	٣٧	٧	• /V	
٧	۵۵	۵	۱/۰	
٨	۵۵	٩	۱/۰	
٩	۲۵	٩	۱/۰	
۱۰	٨٥	٩	۱/۰	
١١	۵۵	۱۳	۱/۰	
١٢	٣٧	٧	١/٣	
١٣	٣٧	11	• /V	
۱۴	٧٣	11	• /V	
۱۵	٣٧	11	١/٣	
18	۵۵	٩	۱/۰	
١٧	۵۵	٩	۱/۰	
۱۸	۵۵	٩	۱/۰	
۱٩	۵۵	٩	۱/۰	
۲۰	۵۵	٩	۱/۰	

جدول (۱): طراحي آزمايش به روش تركيب مركزي (CCD)

جهت بررسی خواص سوسوزنی قرصها، از طیف سنجی پرتو گاما و دو منبع 2⁴¹ Am²⁴¹ و 2s¹³⁷ استفاده شد. لوله فوتومولتی پلایر استفاده شده جهت انجام این آنالیز 22020 و مقسم ولتاژ آن از نوع 2025Za بود و میزان ولتاژ ۷ ۱۸۷۰ – تنظیم شده بود. بهره تقویت کننده فوتومولتی پلایر جهت تقویت نور مرئی تولید شده توسط قرصها نیز روی ۱۲۵ تنظیم شد. زمان طیفسنجی برابر ۶ داسرا، اکتیویته منبع 2s¹³⁷ kBq ۹/۹۶ و اکتیویته منبع 4m²⁴¹ برای انجام طیفسنجی گاما بر روی قرصهای ساخته شده از چیدمان شکل ۲ استفاده گردید.



شکل (۱): تصویر قرصهای پرس شده با قطر ۱۱ mm و ضخانت ۱۸۵ در بستری از نانوپودرهای تنگستات روی



شکل (۲): چیدمان طیفسنجی پرتو گاما روی قرصهای تنگستات روی

فوتولومینسانس نمونههای سنتز شده از آنالیز فوتولومینساس با طول موج تهییج ۲۸۰ nm استفاده شد. این آنالیز با استفاده از طیفسنج Perkin Elmer که از لامپ زنون به عنوان منبع استفاده شده بود، انجام شد.

۳- نتايج و بحث

پس از انجام ۲۰ آزمایش طراحی شده، متوسط اندازه ذرات تمام نمونهها توسط نرم افزار Axiovision Rel. 4.9.1، اندازه گیری شد که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. جهت تعیین شرایط بهینه سنتز نانوذرات از آنالیز ANOVA نرمافزار Design expert استفاده شد. ساختار بلوری و فازهای تشکیل شده در نمونههای سنتز شده، با استفاده از آنالیز XRD با گام شمارش ¹⁻s^{\°} ۲۰/۰ و در محدوده ۲G، [°] (۰۱–۷۰) و پرتو O با طول موج [°]A ۸/۰ بررسی شد. برای تعیین دمای تبلور TGA-DSC با نرخ ۲۰۰۱ و در محدوده دمایی C[°] (–۱۰۰۰ TGA-DSC با نرخ ۲۰۰۱ و در محدوده دمایی C[°] (–۱۰۰۰ میکروسکوپ FE-SEM بررسی شد. برای بررسی طیف

شماره آزمایش	١	۲	٣	۴
متوسط اندازه ذرات (nm)	V/745+77/F	۵/۳۱ <u>±</u> ۱/۱	٣/٢٢ <u>+</u> ۶/۰	٣/٢٠±٢/٧
شماره آزمایش	۵	Ŷ	٧	٨
متوسط اندازه ذرات (nm)	۸/۳۲ <u>+</u> ۶/۶	V/40±1/1	٨/٣١±۴/٨	٩/٣۴±٢/٠
شماره آزمایش	٩	۱.	11	١٢
متوسط اندازه ذرات (nm)	٧/٣١ <u>±</u> ٢/٨	۱۰/۲۷ <u>+</u> ۲/۶	\$/9A±V/A	٣/٢ <u>٥±</u> ۶/۴
شماره آزمایش	١٣	14	10	18
متوسط اندازه ذرات (nm)	V/9۵±۵/۹	1/94×1/1	0/47Y746/V	٩/٣ <u>۴±</u> ٢/١
شماره آزمایش	١٧	١٨	19	۲.
متوسط اندازه ذرات (nm)	٣/٢٩ <u>+</u> ۶/۵	۴/۳۲ <u>+</u> ۷/۰	0/4475 <u>+</u> 6/1	٢/٢٨±۴/١

جدول (۲): نتایج طراحی آزمایش به روش ترکیب مرکزی (CCD)

و بزرگکترین اندازه ذره مربوط به آزمایش شماره ۱۱با شرایط pH= ۱۳، نسبت Na₂WO₄.2H₂O به PH=۱۳ برابر ۱/۱ ودمای °C ۵۵ است.

همانگونه که جدول ۲ نشان می دهد، کوچک ترین اندازه ذره مربوط به آزمایش شماره ۴ با شرایط ۷ =pH، نسبت Na₂WO₄.2H₂O بو دمای[°] ۷۳ رابر ۱/۳ و دمای[°]

۸١

با استفاده از آنالیز ANOVA، شرایط بهینه جهت سنتز نانوذراتی با کوچکترین اندازه نانومتری، ۶ =pH نسبت Na₂WO₄.2H₂O به Zn(NO₃)₂.6H₂O برابر ۱/۱ و دمای C[°] ۸۳ به دست آمد. جهت بررسی دقیق نتایج آزمایشگاهی انجام شده در شرایط بهینه، ابتدا از نمونه بهینه قبل از عملیات کلسیناسیون آنالیز XRD گرفته شد.

شکل ۳ نشاندهنده الگوی XRD نمونه سنتز شده قبل از عملیات کلسیناسیون است. همانطور که ملاحظه می شود، نمونه سنتز شده کاملا بی شکل بوده و هیچ پیکی ندارد.



شکل (۳): الگوی XRD نمونه سنتز شده با روش هم رسوبی قبل از عملیات کلسیناسیون

نتیجه آنالیز TGA-DSC در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ در قسمت آنالیز TGA، ابتدا کاهش وزن تقریباً یکنواختی در محدوده دمایی C° (۲۰۰–۴۰۰) مشاهده میشود، که میتوان به از دست دادن آب فیزیکی و ساختاری نمونه نسبت داد. بعد از C° ۴۰۰ تقریبا کاهش وزنی مشاهده نمیشود. در قسمت آنالیز DSC، دو پیگ گرمازا به ترتیب در C° ۴۱۰/۰۹ و C° ۷۸/۸۸۵ مشاهده میشود. پیکی که در بی شکل نسبت داد [۳۳–۳۴]. پیک موجود در C° ۵۸۶/۸۷ را میتوان به تبلور تنگستات روی نسبت داد.



شكل (۴): (الف): آناليز TGA و (ب): آناليز DSC از نانوذرات تنگستات روى سنتز شده

از عملیات کلسیناسیون تطابق مناسبی با الگوی پراش کارت استاندارد JCPDS با ساختار ولفرامیت مونوکلینیک خالص دارد.

شکل ۵ الگوی XRD نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش همرسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون را نشان میدهد. طبق این شکل، الگوی XRD نمونه بهینه نانوذرات سنتز شده بعد



شکل (۵): مقایسه الگوی XRD نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش همرسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون و کارت استاندارد تنگستات روی

همچنین تصویر FE-SEM نمونه بهینه سنتز شده بعد از کلسیناسیون در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که ملاحظه میشود، نانوذرات به صورت تقریبا کروی هستند و توزیع اندازه ذرات بهصورت تقریبا نرمال بوده و متوسط اندازه ذرات محاسبه

nm ،Axiovision Rel. 4.9.1 شده با استفاده از نرمافزار ۳۷/۹±۳۷ بهدست آمد.



شکل (۶): (الف): تصویر SEM نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش همرسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون و(ب): نمودار توزیع اندازه نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش همرسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون

٨۵



شکل (۷): طیف نشری نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش همرسوبی

افزایش شکاف انرژی^۵ در نمونههای نانویی به علت پدیده تأثیر اندازه کوانتومی نسبت دادهاند. با کاهش اندازه ذرات، میزان شکاف انرژی افزایش مییابد و این امر باعث می شود که فرآیند تهییج و نشر نسبت به نمونههای میکرونی در طول موجهای کمتر و یا به عبارتی در انرژیهای بیشتر صورت گیرد.

پس از اطمینان از مشخصات نانو ذرات سنتز شده در شرایط بهینه، چگالی قرص های ساخته شده اندازه گیری شد و به طور متوسط V/۲ gr/cm³ (٪ ۸۷/۴ مقدار تئوری محاسبه شده) بهدست آمد. در نهایت نتایج اندازه گیریهای خواص سوسوزنی با استفاده از طیفسنجی پر تو گاما و دو منبع cs¹³⁷ و Am²⁴¹ در زیر آورده شده است. با توجه به تأثیر پر تو گاما روی فو تومولتی پلایر، ابتدا طیفسنجی پر تو گاما روی فو تومولتی پلایر بدون حضور قرصها انجام شد. سپس طیفسنجی با حضور قرص های تنگستات روی در مقابل فو تومولتی پلایر انجام شد. در شکل ۸ نتایج طیفسنجی پر تو گاما با استفاده از منبع cs¹³⁷

نتايج آناليز فوتولومينسانس در شكل ۷ آورده شده است. همان گونه که در شکل۷ ملاحظه می شود، با قرار دادن طول موج تهییج روی ۲۸۰ nm، طیف نشری نمونهها تقریباً در محدوده nm (۳۵۰-۴۵۰) ظاهر شد، که ماکزیمم نشرنمونهها در ۴۵۷ nm قرار داشت. علت به وجود آمدن این باند نشری را وانگ و همکاران [۳۵] به وجود مرکز تابناک^{۴ –}WO₆ در ساختار تنگستات روی و انتقالات گذار الکترونی در این كميلكس و همچنين باز تركيب جفتهاي الكترون- حفره نسبت دادهاند. در گزارش وانگ و همکاران، طیف نشری نانومیلههای تنگستات روی با طول nm (۲۰۰–۳۰۰) و قطر nm (۸۰–۶۰) سنتز شده با روش همرسوبی و با طول موج تهییج nm ۲۸۰، در محدوده نشری nm (۲۵۰–۷۰۰) واقع شده است، که تقريباً با طيف نشری نانوذرات تنگستات روی سنتز شده در این تحقیق مطابقت دارد. در همین گزارش، آنالیز فوتولومینسانس را روی نمونههای میکرونی تنگستات روی نیز انجام دادهاند و طیف نشری این نمونهها در محدوده nm (۳۷۵–۶۵۰) واقع شده است. آنها ملاحظه نمودهاند که طیف فوتولومینسانس در نمونه نانویی نسبت به نمونه میکرونی تنگستات روی به سمت طول موجهای کمتر شیفت پیدا کرده است و علت این پدیده را به



شکل (۸): مقایسه طیف پرتوهای گاما ساطع شده از منبع Cs¹³⁷، قرصهای تنگستات روی و فوتومولتیپلایر

مرئی تولید شده در قرصهای تنگستات روی به عنوان سوسوزن و انرژی بالای پرتوهای گامای ساطع شده از این منبع که دارای انرژی ۶۶۱/۶ keV هستند، نسبت داد. طیفسنجی را بار دیگر با استفاده از منبع ۶۹۱/۹ که انرژی پرتوهای گامای ساطع شده از این منبع keV ماست، تکرار نموده که نتایج این طیفسنجی در شکل ۹ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۸ ملاحظه می شود، با مقایسه دو طیف مربوط به قرص تنگستات روی و فوتومولتی پلایر، می توان گفت که قرصها به حضور منبع Cs¹³⁷ حساسیت شمارشی نشان دادهاند، زیرا در طیف مربوط به قرصها نسبت به طیف مربوط به فوتومولتی پلایر افزایش ارتفاع پالس چشم گیری ملاحظه می شود، اما قادر به آشکارسازی فوتوپیک مشخصه انرژی پر توهای گامای ساطع شده از این منبع نشدهاند. علت این پدیده را می توان به شفاف نبودن قرصها در مقابل نشر فوتونهای



شکل (۹): مقایسه طیف پرتوهای گامای ساطع شده از منبع Am²⁴¹، قرصهای تنگستات روی و فوتومولتی پلایر

۸٧

- [2] I. Foldvary & A. Peter, "Improvement of the Quality of ZnWO₄ Single Crystals for Scintillation Applications", Journal of Crystal Growth, Vol. 79, pp. 714-719, 1986.
- [3] H. Kraus, F. A. Danevich & S. Henry, "ZnWO₄ Scintillators for Cryogenic Dark Matter Experiments", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. 600A, pp. 594–598, 2009.
- [4] J. Arin, P. Dumrongrojthanath & O. Yayapao, "Synthesis, Characterization and Optical Activityof La-doped ZnWO₄ nanorods by Hydrothermal method", Superlattices and Microstructures, Vol. 67, pp. 197–206, 2014.
- [5] F. Yanga, Ch. Tua & J. Lia, "Growth and Optical Property of ZnWO₄: Er³⁺ crystal", Journal of Luminescence, Vol. 126, pp. 623–628, 2014.
- [6] F. Yang, D. K. Taggart & R. M. Penner, "Fast Sensitive Hydrogen Gas Detection Using Single Palladium Nanowires that Resist Fracture", Nanolett, Vol. 9, pp. 21-82, 2009.
- [7] L. You, Y. Cao, Y. F. Sun, P. Sun, T. Zhang, Y. Du & G. Y. Lu, "Humidity Sensing Properties of Nanocrystalline ZnWO₄ with Porous Structure", Sensors and Actuators, Vol. 161B, pp. 799-804, 2012.
- [8] Z. Tang, X. L. J. Yung, J. Yu, J. Wang & Z. Tang, "Mixed Potential Hydrogen Sensor Using ZnWO₄ Sensing Electrode", Sensors and Actuators B, pp. 520-525, 2014.

[۹] ح. ر. ابراهیمی وع. ر. امینی، " سنتز نانوذرات Mgo.5Zno.5Fe2O4 به روش هم رسوبی و بررسی خواص حسگری آن"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۴، ۱۲۹– ۱۳۸۸، زمستان ۱۳۹۵.

- [10] G. Huang, R. Shia & Y. Zhu, "Photocatalytic Activity and Photoelectric Performance Enhancement for ZnWO₄ by Fluorine Substitution", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, pp. 100–105, 2011.
- [11]R. C. Pullar & S. Frarrah, "MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics", Journal of the European Ceramic Society, pp. 1059-1063, 2007.
- [12] X. Jiang, J. Ma, J. Liu, Y. Ren, B. Lin, J. Tao & X. Zhu, "Synthesis of ZnWO4 Nanoparticles by a

همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، دو پیک مربوط به فوتومولتی پلایر و قرص تنگستات روی ملاحظه می شود. همان گونه که مشخص است، ابتدای طیف برای قرص تنگستات روی مشخص نیست، بنابراین نمی توان پیک به دست آمده را فوتوپیک نامید و در مورد آن بحث کمی انجام داد. تنها می توان گفت که نمونه ها به منبع ²⁴¹ نیز حساسیت شمارشی نشان داده اند و یک شمارنده نسبت به منبع ساطع کننده پر توهای گاما هستند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات تنگستات روی با روش همرسوبی سنتز شدند و شرایط بهینه جهت بهدست آوردن نانوذراتی با کو چکترین اندازه نانومتری، با استفاده از طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)، به ترتیب دمای C° ۸۳ نسبت $pH = \mathcal{P}/\mathcal{V}$ به $Na_2WO_4.2H_2O$ به Na₂WO₄.2H₂O بهدست آمد. دمای تیلور نمونههای سنتز شده با استفاده از آنالبز DSC تعیین شد و با توجه به نتیجه آنالیز، نمونه ها در C° ۵۲۰ به مدت دو ساعت تحت عمليات كلسيناسيون قرار گرفتند. الگوي XRD نانو ذرات سنتز شده بعد از عمليات كلسيناسيون، با الكوى کارت استاندارد JCPDS تنگستات روی با ساختار ولفرامیت مونو كلينيك خالص مطابقت داشت. تصوير FE-SEM نمونه سنتز شده يس از عمليات كلسيناسيون، نشاندهنده نانوذرات تقریبا کروی با اندازه تقریبی ۳۲/۹±۳۷/۶ بود. قرص های تنگستات روی ساخته شده، تنها به منبع Cs¹³⁷ و Am²⁴¹ حساسیت شمارشی نشان داده و قادر به آشکارسازی انرژی پرتوهای گامای خارج شده از این دو منبع نشدند.

۵- مراجع

[1] J. Bi, L. Wu, Z. Li, Z. Ding, X. Wang & X. Fu, "A Facile Microwave Solvothermal Process to Synthesize ZnWO₄ Nanoparticles", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 480, pp. 684–688, 2009.

- [23] Kalinko, A. Kuzmin & R. A. Evarestov, "Ab initio Study of the Electronic and Atomic Structure of the Wolframite-Type ZnWO₄", Solid State Communications, Vol. 149, pp. 425-428, 2009.
- [24] J. Yan & Y. Shen, "Synthesis and Photocatalytic Properties of ZnWO₄ Nanocrystals via a Fast Microwave-Assisted Method", The ScientificWorld Journal, pp. 8, 2013.
- [25] P. A. Rodnyi," Physical processes in inorganic scintillators", CRC Press LLC, Chapter1, pp. 45-47, 1997.
- [26] X. Leng, L. Dai, X. Cha, X. Yuheng & J. Xiaotian, "Growth and Scintillation of Doped ZnWO₄ Crystal", Optic, Vol. 125, pp. 1267-1270, 2014.
- [27] F. Danevich, S. Henry & H. Kraus, "Scintillation properties of pure and Ca-doped ZnWO4 crystals", phys. stat. sol, Vol. 205A, pp. 335–339, 2008.
- [28]Z. Wang, G. Zhou & X. Qin, "Transparent La_{2_x}Gd_xZr₂O₇ Ceramics Obtained by Combustion Method and Vacuum Sintering", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 585, pp. 497-502, 2014.
- [29] Y. Shi a, Q. Chen b & J. Shi, "Processing and scintillation properties of Eu3+ doped Lu₂O₃ transparent ceramics", Optical Materials, Vol. 31, pp. 729–733, 2009.
- [30] M. Guzik, J. Pejchal & A. Yoshikawa, "Structural Investigations of Lu₂O₃ as Single Crystal and Polycrystalline Transparent Ceramic", American Chemical Society, pp. 3327-3334, 2014.
- [31]T. Yanagida, Y. Fujimoto & K. Kamada, "Scintillation Properties of Transparent Ceramic Pr: LuAG for Different Pr Concentration", IEEE Transaction on Nuclear Science, pp. 2146-2151, 2012.

[۳۲] ع، گلشنی عجب شیر، م، رضوانی و م، ص، شاکری،" بررسی شیشه سرامیک های شفاف Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ در حضور آلاینده ارمیتان Nd₂O₃"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۴، ۲۱-، زمستان ۱۳۹۴.

[33] U. Seetawan, S. Jugsujinda & T. Seetawan, "Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk", Materials Sciences and Applications, pp. 1302-1306, 2011. Molten Salt Method", Materials Letters, Vol. 61, pp. 4595-4598, 2007.

- [13] J. Ryu, Ch. Lim & K. Auh, "Synthesis of ZnWO4 Nanocrystalline Powders by the Polymerized Complex Method", Materials Letters, Vol. 57, pp. 1550-1554, 2003.
- [14] M. Mancheva, R. Iordanova & Y. Dimitriev, "Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline ZnWO₄ at Room Temperature", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 15-20, 2011.
- [15] J. Grabis, D. Jankovica, M. Kodols & D. Rašmane, "Photocatalytic Activity of ZnWO₄ Nanoparticles Prepared by Combustion Synthesis", Latvian Journal of Chemistry, pp. 93-98, 2012.
- [16]S. Chen, J. Zhou, X. Chen, J. Li, L. Hong Li, J. Ming Hong, Z. Xue & X. Zeng You, "Fabrication of Nanocrystalline ZnWO₄ with Different Morphologies and Sizes via Hydrothermal Route", Chemical Physics Letters, Vol. 375, pp. 185-190, 2003.
- [17] K. M. Garadkar, L. A. Ghule, K. B. Sapnar &S. D. Dhole, "A Facile Synthesis of ZnWO4 Nanoparticles by Microwave Assisted Technique and its Application in Photocatalysis", Materials Research Bulletin, pp. 1105-1109, 2013.
- [18]L. Nadaraia, "Preparation of Tungstate Nanopowders by Sol-Gel Method", IEEE Transactions on Nuclear Science, pp. 1370-1376, 2010.
- [19] M. Rahimi-Nasrabadi, S. Pourmortazavi, M. Ganjali, S. Hajimirsadeghi & M. Zahedi, "Electrosynthesis and characterization of zinc tungstate nanoparticles", Journal of Molecular Structure, Vol. 1047, pp. 31-36, 2013.
- [20] Kalinko & A. Kuzmin, "Static and dynamic structure of ZnWO4 nanoparticles", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357, 2595-2599, 2011.
- [21]N. Saha, "Investigation on the Synthesis and Optical Properties of Nanostructured ZnWO4", School of Materials Science and Nanotechnology, Kolkata, pp. 35-37, 2012.
- [22] F. Cappella, R. Bernabei & P. Belli, "On the Potentiality of the ZnWO₄ Anisotropic Detectors to Measure the Directionality of Dark Matter", Eur. Phys. J. C, pp. 1-13, 2013.

٨	۵	
^	٦.	

سنتز نانوذرات تنگستات روی و ساخت سوسوزن جهت آشکارسازی پرتوهای گاما

۶- پینوشت

[1] Scintillator

- [2] Spark Plasma Sintering (SPS)
- [3] Pressureless sintering
- [4] Luminescence Center
- [5] Band gap

- [34] D. Susanti, R. Wibawa & L. Tananta, "The effect of calcination temperature on the capacitive properties of WO3-based electrochemical capacitors synthesized via a sol--gel method", Front. Mater. Sci, pp. 370–378, 2013.
- [35]L. Wang, Y. Ma & H. Jiang, "Luminescence Properties of Nano and Bulk ZnWO₄ and Their Charge Transfer Transitions", Journal of Materials Chemistry C, 4651–4658, 2014.