

ساخت دزیمر گر ماتاب LiF:Mg,Cu,P و بررسی تأثیر ناخالصی مس

بر خصوصیات گرماتابی آن

احسان صادقی^{۱*}، مصطفی زاهدی فرا^۱ و محسن محرابی^۱

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

* اصفهان، کاشان، بلوار قطب راوندی، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، کد پستی: ۸۷۳۱۷-۵۱۱۶۷

پست الکترونیکی: sdgh@kashanu.ac.ir

چکیده

نمونه پودر دزیمر لیتیم فلوراید آلیپده با ناخالصی‌های منیزیم، مس و فسفر با اندازه ۵۰-۲۰۰ میکرومتر به روش ذوب ساخته شد. برای رسیدن به شرایط ایدئال کل مراحل ساخت در اتمسفر نیتروژن انجام و از بوتۀ پلاتینی استفاده شد. تأثیر ناخالصی مس بر نمودار گرماتابی و هر یک از قله‌های آن بررسی شد و بهترین میزان در ۰/۰۵ مول درصد از ناخالصی مس به دست آمد. دزیمر ساخته شده با نمونه تجاری (GR-200) LiF:Mg,Cu,P مقایسه شد که حساسیت و نمودار گرماتابی تقریباً یکسانی برای نمونه‌های ساخته شده و تجاری مشاهده شد. **کلیدواژگان:** گرماتابی، دزیمری، لیتیم فلوراید، روش ذوب، ناخالصی مس.

۱. مقدمه

برخی از دزیمرهای گرماتاب (TLD) دارای عدد اتمی مؤثر (Z_{eff}) مساوی یا نزدیک به بافت بدن انسان، یعنی ۷/۴ هستند. این ویژگی منحصربه‌فرد، باعث می‌شود تا پاسخ دزیمر نسبت به پرتوهای فوتونی (ایکس و گاما) به انرژی پرتو بستگی نداشته باشد. بدین لحاظ، چنین دزیمرهایی کاملاً ایدئال برای اندازه‌گیری پرتوگیری پرتوکاران یا بیماران در فرایندهای پرتو درمانی می‌باشند و امروزه بیشترین کاربرد را در دزیمری فردی پیدا کرده‌اند. لیتیم فلوراید (LiF) یکی از معروف‌ترین مواد در دزیمری به روش گرماتابی است. از مزایای این دزیمر، نزدیکی عدد اتمی مؤثر آن با بافت‌های بدن است که در نتیجه آن، در گستره بزرگی از انرژی، دز آن مشابه دز بافت است. کریستال LiF از دیرباز مورد توجه

پژوهشگران بسیاری، در مطالعه ویژگی‌های گرماتابی آن قرار گرفته است. این کریستال اغلب با ناخالصی‌هایی همچون Mg و Ti (LiF:Mg,Ti) مورد استفاده قرار می‌گرفت تا اینکه برای اولین بار، ناکاجیما^۱ در سال ۱۹۷۸ گزارشی از ساخت یک دزیمر جدید از LiF با ناخالصی‌های Mg ، Cu و P به چاپ رساند [۱]. از آن پس، گرایش به استفاده از این سه ناخالصی در استفاده از کریستال لیتیم فلوراید فزونی گرفت (زیرا حساسیت به دست‌آمده برای آن، ۳۰ برابر LiF:Mg,Ti) گزارش شده بود) و پژوهشگران تلاش برای بهینه‌کردن پاسخ TL این دزیمر جدید کردند. باس^۲ و همکارانش نقش ناخالصی مس را در پاسخ گرماتابی LiF:Mg,Cu,P بررسی کردند [۲]. در مطالعه‌ای دیگر، اثر هر سه ناخالصی منیزیم،

1. Nakajima
2. Bos

شده است [۹-۱۲]. از جمله خصوصیات TL دزیتر LiF:Cu تحت تابش بتا مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. شایان ذکر است که کریستال LiF حتی به صورت خالص هم توسط ریبیو^۷ و همکارانش برای مطالعات گرماتابی مورد استفاده قرار گرفته است. آن‌ها عقیده داشته‌اند که این ماده بدون ناخالصی هم دارای قابلیت استفاده در کاربردهای دزیتری است؛ اگرچه حساسیت آن پایین است [۱۴]. در این پژوهش، تأثیر ناخالصی مس بر ویژگی‌های گرماتابی لیتیم فلوراید با ناخالصی‌های Mg ، Cu و P بررسی شد و دزیتر LiF:Mg,Cu,P با حساسیت گرماتابی بالا (حدود ۳۰ برابر دزیتر LiF:Mg,Ti) ساخته شد.

۲. مراحل آزمایش

همه پرتودهی‌ها با استفاده از یک چشمه ^{60}Co انجام شد. برای قرائت نمونه‌های پرتودهی‌شده از دستگاه TLD مدل ۴۵۰۰ هارشا استفاده شد. نمونه‌ها با آهنگ گرمادهی 1C/s از دمای 50°C تا 300°C برای ثبت کامل نمودار گرماتابی این دزیتر، قرائت شدند. گرمادهی نمونه‌ها توسط یک کوره با دقت ± 1 درجه سانتی‌گراد انجام شد و نمونه‌ها بلافاصله بعد از گرمادهی تا دمای اتاق سرد شدند (با آهنگ 75°C/min). از نمونه‌های با جرم یکسان در انجام کل مراحل آزمایش استفاده شد. این کار با استفاده از یک ترازو با دقت 10^{-5}g انجام شد. در گام اول، ساخت این دزیتر، به طراحی وسایل دقیق و کاربردی برای استفاده در مراحل مختلف ساخت پرداخته شد. از مهم‌ترین این موارد، استفاده از جریان گاز نیتروژن یا آرگون نه تنها در مرحله ذوب بلکه در حین سرد شدن است. برای در اختیار داشتن اتمسفر نیتروژن در دو مرحله ذوب و سردسازی بدون قطع شار، یک راه حل می‌تواند استفاده از یک راکتور متحرک با قابلیت داخل و خارج شدن به کوره در دمای بالا و

مس و فسفر روی پاسخ LiF:Mg,Cu,P بررسی شده است [۳]. طبق نتایج گزارش شده در این کار، ناخالصی‌های Mg و P هم بر شدت و هم بر پهنای قله اصلی 220°C و قله با دمای بیشتر 250°C تأثیرگذار هستند. پیت^۳ و باس اثر آهنگ سردسازی پس از گرمادهی را روی حساسیت و تکرارپذیری پاسخ گرماتابی LiF:Mg,Cu,P را مطالعه کرده‌اند و دریافتند که آهنگ سردسازی، تأثیر فراوانی بر نسبت شدت قله‌های نمودار گرماتابی و تکرارپذیری پاسخ این دزیتر دارد [۴]. هرویتز^۴ و هرویتز^۵ نیز مطالعه‌ای جامع روی اثر ناخالصی‌های Cu و P در ساخت LiF:Mg,Cu,P به روش ذوب انجام داده‌اند [۵]. در تلاشی برای ساخت LiF:Mg,Cu,P و مطالعه ساختار کریستالی آن، این ماده در دمای 900°C به مدت ۱ ساعت ذوب شده و سپس در $0/5$ ساعت تا دمای اتاق سرد شده است [۶]. در این کار، به‌طور مشخص، الزام وجود شار نیتروژن در دو مرحله ذوب و سردسازی تأکید شده است. بیلسکی^۶ و همکارانش در مطالعه‌ای بر روی LiF:Mg,Cu,P به بررسی تأثیر هر یک از ناخالصی‌ها بر روی هر یک از قله‌های منحنی TL این دزیتر پرداخته‌اند [۷]. این پژوهشگران در ادامه مطالعه خود، روی ویژگی‌های گرماتابی این کریستال، در سال ۱۹۹۷ گزارشی به چاپ رساندند که مطالعات قبلی‌شان را تکمیل می‌کرد [۸]. آن‌ها در این مطالعه، علاوه بر مرور کار قبلی خود، اثر رژیم‌های حرارتی بر چگونگی نمودار TL را نیز بررسی و بر اهمیت ناخالصی Mg در تولید نمودار گرماتابی تأکید کردند؛ البته پژوهش‌های انجام‌شده محدود به استفاده هم‌زمان از هر سه ناخالصی منیزیم، مس و فسفر نیستند و در مطالعات فراوانی، ترکیب دیگری از این ناخالصی‌ها یا ناخالصی‌های دیگر به‌کار گرفته

3. PETERS
4. A. Horowitz
5. Y.S. Horowitz
6. Bilski

7. Ribeiro

شست‌وشوی مواد آسیاب‌شده چند مرتبه با اسید HCl رقیق‌شده 1 N و سپس چند مرتبه با آب یونزدایی‌شده، انجام شد. در نهایت، نمونه‌های شسته‌شده در کوره، در دمای 90°C به مدت ۲ ساعت خشک شد و پس از آن، به صورت پودر سفید رنگ جمع‌آوری شد. پس از آن، دزیمترهای ساخته‌شده بسته به نوع استفاده، یا به همان شکل پودر یا به صورت قرص در آزمایش‌های بعدی به کار گرفته شدند. برای قرص کردن نمونه‌های پودر، از یک دستگاه پرس ۱۵ تنی استفاده شد.

۳. نتایج

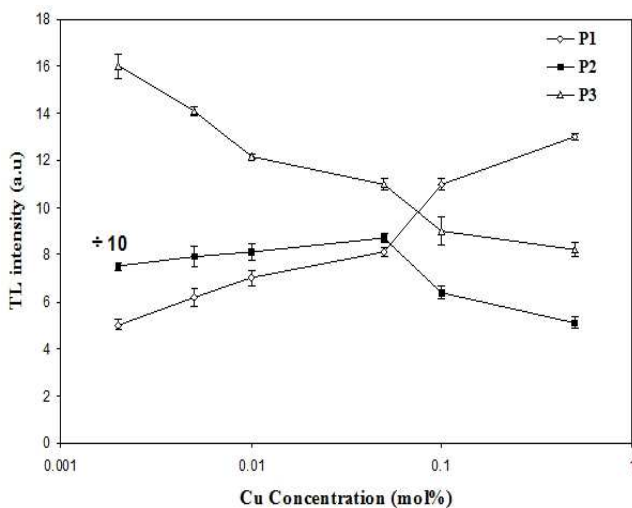
برای بررسی ویژگی‌های TL بر روی دزیمتر ساخته‌شده، ابتدا دزیمتر تولیدشده در یکی از کارهای قبلی با ناخالصی‌های معین مورد استفاده قرار گرفت. بدین ترتیب، LiF با $0/2$ مول درصد Mg ، $0/00196$ مول درصد Cu و $1/92$ مول درصد P ساخته شد [۳] و برای انجام آزمایش‌های ابتدایی به کار گرفته شد. رژیم گرمایی استفاده‌شده برای دزیمتر LiF:Mg,Cu,P بسیار ساده است: گرمادهی در دمای 240°C به مدت ۱۰ دقیقه. مطالعات فراوانی در تعیین رژیم گرمایی مناسب برای این دزیمتر انجام شده است. نکته مشترک تمام این مطالعات، عدم استفاده از دمای بالای 240°C در رژیم گرمایی این بلور است، چنان‌که هرگز در اعمال گرمادهی 300°C ، کاهش ۵۰ درصدی پاسخ TL این کریستال را گزارش کرده است [۵]. باید توجه داشت که این کاهش حساسیت به صورت دائمی اتفاق می‌افتد؛ البته استفاده از دمای 270°C به مدت ۲۰ دقیقه، برای کاهش شدت قله دما بالای این دزیمتر نسبت به قله اصلی (هر چند شدت قله اصلی کمی کاهش می‌یابد) و در نتیجه، تکرارپذیری بیشتر پاسخ TL دزیمتر LiF:Mg,Cu,P پیشنهاد و تأکید شده است. این دما باید فقط یک بار اعمال شود و در ادامه نباید دمای بالاتر از 240°C استفاده شود؛ زیرا کاهش حساسیت به دنبال دارد [۷]. با به‌کارگیری رژیم‌های

بدون نیاز به قطع شار باشد. جنس همه قطعات این راکتور از کوارتز است تا هم تحمل دمای بالای 1000°C را داشته باشد و هم مقاومت لازم برای تحمل تنش حرارتی در حین خارج کردن آن از کوره 1000°C به محیط بیرون را داشته باشد. یک کوره عمودی که درب آن از بالا باز و بسته می‌شود، با گستره دمایی $1100-0^\circ\text{C}$ با خطای $\pm 1^\circ\text{C}$ طراحی و ساخته شد. از دیگر موارد برجسته در پژوهش‌های انجام‌شده در ساخت دزیمتر LiF:Mg,Cu,P ، نوع بوتله به‌کاررفته برای ذوب مواد است. در این پژوهش، از بوتله پلاتینی استفاده شد. مواد اولیه به‌کاررفته همگی از تولیدات شرکت مرک^۸ هستند و خلوص بالایی دارند. این مواد بدین شرح‌اند: نمونه پودر لیتیم فلوراید، $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ، CuCl_2 و MgCl_2 . ساخت دزیمتر LiF:Mg,Cu,P به روش ذوب به صورت زیر انجام گرفت.

ابتدا مقداری از LiF را به همراه مقادیر مورد نیاز از CuCl_2 ، MgCl_2 و $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ به بوتله پلاتینی اضافه و آن‌ها را تا رسیدن به یک ترکیب همگن مخلوط کردیم. سپس مخلوط به دست‌آمده در دمای 1050°C و زمان ۳۰ دقیقه در کوره ذوب شدند. در انجام مراحل ذوب و سردسازی، شار نیتروژن اعمال شد. رنگ مواد پس از مرحله ذوب و سردسازی در اکثر کارهای قبلی، سفید یا آبی کم رنگ بوده است؛ اما در این کار، رنگ مواد سفید بود. سردسازی نمونه‌های ذوب‌شده با آهنگ‌های متناسب با میزان به‌کاررفته ناخالصی Cu به انجام رسید (برای مقدار کمتر از $0/005$ مول درصد Cu ، آهنگ سردسازی بسیار سریع و بوتله بلافاصله بعد از مرحله ذوب در محیط قرار داده شد و برای مقدار بیشتر از $0/02$ مول درصد Cu ، سردسازی به صورت آرام انجام شد و ابتدا تا دمای 600°C در کوره و سپس در محیط قرار گرفت).

مواد ذوب‌شده توسط یک آسیاب تا اندازه حدود $5\text{ }\mu\text{m}$ - 200 خرد شده و سپس چندین بار شست‌وشو داده شدند.

از ناخالصی‌ها بر حساسیت و منحنی TL این دزیتر است. این موضوع نشان‌دهنده اهمیت چنین مطالعاتی در تعیین مقدار بهینه از ناخالصی‌ها برای بهبود پاسخ TL است. در این پژوهش، تأثیر مقدار ناخالصی Cu بر پاسخ TL دزیتر ساخته‌شده بررسی شد. بدین منظور، دزیتر لیتیم فلوراید با مقدار ثابت دو ناخالصی منیزیم و فسفر و مقادیر متفاوت ناخالصی مس ساخته شد و با ثبت منحنی گرماتابی هر یک از آنها، اثر تغییر ناخالصی مس بر منحنی TL دزیتر مشخص شد.

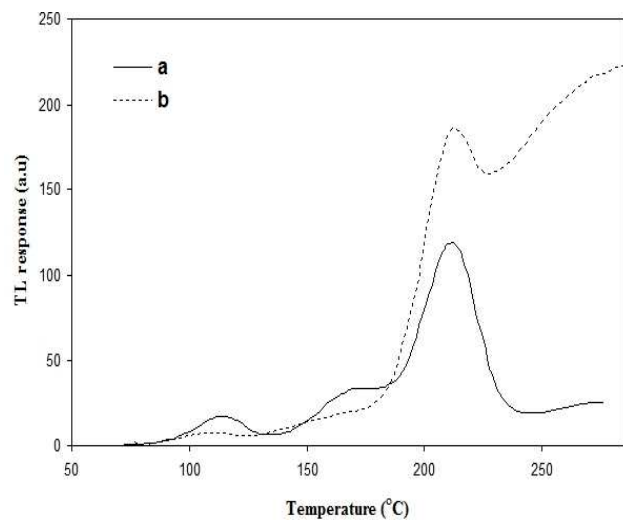


شکل (۲): نمودار تغییرات شدت قله‌های 110°C (P1)، 216°C (P2) و قله دمایی بالا (P3) با تغییر مقدار ناخالصی Cu. منحنی مربوط به قله 216°C برای مقایسه بهتر در $0/1$ ضرب شده است. مقدار دو ناخالصی Mg و P به ترتیب $0/2$ و $2/5$ مول درصد است.

کریستال LiF:Mg,Cu,P با مقدار ثابت دو ناخالصی Mg و P به ترتیب در $0/2$ و $2/5$ مول درصد و مقادیر $0/002$ ، $0/005$ ، $0/01$ ، $0/05$ ، $0/1$ و $0/5$ مول درصد از ناخالصی Cu ساخته شد. منحنی تغییرات شدت قله‌های 110°C (P1)، 216°C (P2) و قله دمایی بالا (P3) در شکل (۲) دیده می‌شود.

با توجه به این شکل، ناخالصی مس نقش چندانی در حساسیت کلی دزیتر ساخته شده ندارد؛ ولی به طور مشخص، با افزایش مقدار Cu، قله 110°C با افزایش شدت و قله دمایی

گرمایی اشاره شده در این پژوهش، استفاده از دمایی 270°C به مدت ۲۰ دقیقه، برای نمونه‌های قرص شده جهت کاهش قله دمایی بالا لازم دیده شد؛ ولی برای نمونه‌های پودر، نیاز به اعمال این دما نیست و همان گرمادهی در 240°C به مدت ۱۰ دقیقه کافی است؛ زیرا قله دمایی بالا شدت کمی در این نمونه‌ها دارد.



شکل (۱): نمودار TL دزیتر ساخته‌شده LiF:Mg,Cu,P در

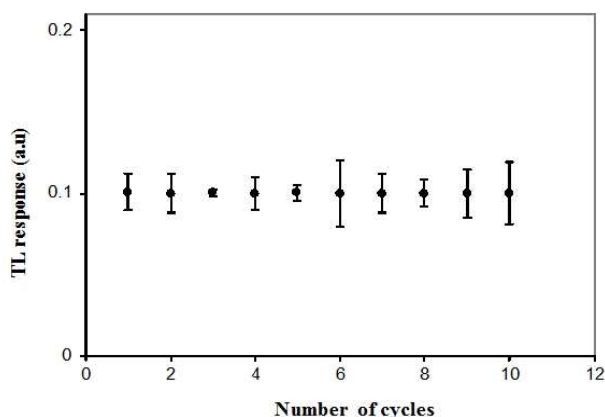
پرتودهی $0/1$ Gy تابش گاما با استفاده از چشمه ^{137}Cs (a)

گرمادهی در 270°C به مدت ۲۰ دقیقه به همراه 240°C به مدت ۱۰ دقیقه. (b) گرمادهی در 240°C به مدت ۱۰ دقیقه

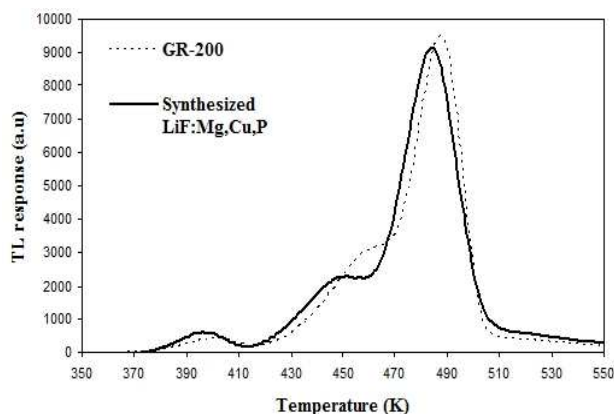
شکل (۱) نمودار TL دزیتر ساخته‌شده LiF:Mg,Cu,P

را نشان می‌دهد که مربوط به نمونه‌های قرص با گرمادهی در 240°C به مدت ۱۰ دقیقه و 270°C به مدت ۲۰ دقیقه به همراه 240°C به مدت ۱۰ دقیقه است. این شکل کاهش شدت قله دمایی بالا با به کارگیری دمایی 270°C را نشان می‌دهد؛ البته همان‌طور که مشاهده می‌شود، حساسیت دزیتر در اعمال این دما کاهش یافته است.

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، یکی از مواردی که در مطالعات قبلی بر روی کریستال LiF:Mg,Cu,P مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است، بررسی اثر مقدار هر یک



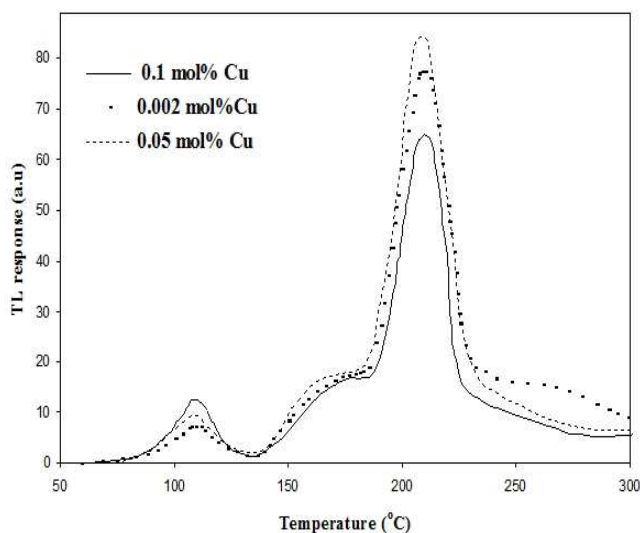
شکل (۴): نمودار تکرارپذیری در ساخت، برای دزیمتر ساخته شده LiF:Mg,Cu,P



شکل (۵): مقایسه نمودار TL نمونه ساخته شده با نمونه تجاری LiF:Mg,Cu,P (GR-200). هر دو کریستال ۵ Gy با تابش گاما پرتو دهی شده‌اند.

همان گونه که دیده می‌شود، منحنی گرماتابی لیتیم فلوراید ساخته شده چه از نظر شکل منحنی گرماتابی و چه از نظر حساسیت، بسیار شبیه به نمونه تجاری LiF:Mg,Cu,P (GR-200) است. این امر نشان‌دهنده صحت روند به‌کارگرفته شده در ساخت این دزیمتر است. همچنین شباهت منحنی گرماتابی نمونه ساخته شده با GR-200 بیانگر برخی خصوصیات یکسان برای آن‌ها مانند میزان محوشدگی یکسان در دمای اتاق است که تا حد بسیار زیادی، به دمای قله‌های منحنی گرماتابی بستگی دارد. پس قله اصلی دزیمتر LiF:Mg,Cu,P ساخته شده دارای پایداری مشابه با نمونه تجاری LiF:Mg,Cu,P است.

بالا با کاهش شدت مواجه می‌شوند. این تغییرات می‌تواند نقش مثبت ناخالصی Cu در کاهش شدت قله دما بالا را نمایان کند. شکل (۳) چند منحنی انتخاب شده از مقادیر مختلف ناخالصی مس را برای مشاهده اثر تغییر این ناخالصی، بر شکل منحنی گرماتابی LiF:Mg,Cu,P نشان می‌دهد.



شکل (۳): نمودار گرماتابی LiF:Mg,Cu,P با ۳ مقدار متفاوت از ناخالصی مس و مقادیر ثابت Mg و P (به ترتیب در ۰/۲ و ۲/۵ مول درصد). گرمادهی در ۲۴۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه و پرتو دهی با Gy ۰/۱ تابش گاما انجام شد.

برای آزمون تکرارپذیری ساخت LiF:Mg,Cu,P این دزیمتر ۱۰ بار با شرایط بهینه به دست آمده ساخته شد و در شرایط مشابه، پاسخ گرماتابی آن ثبت شد. با توجه به شکل (۴)، نتایج، پاسخ یکسانی را برای هر ۱۰ مرتبه ساخت نشان داد. در پایان، مقایسه‌ای بین منحنی گرماتابی دزیمتر ساخته شده در این پژوهش، با نمونه تجاری LiF:Mg,Cu,P (GR-200) انجام گرفت. در شکل (۵) منحنی TL مربوط به این دو کریستال را در پرتو دهی ۵ Gy تابش گاما نشان داده شده است.

۴. نتیجه گیری

چندانی در حساسیت کلی دزیمر ساخته شده ندارد؛ ولی به طور مشخص، با افزایش مقدار Cu، قله C ۱۱۰ با افزایش شدت و قله دمای بالا با کاهش شدت مواجه می شوند. این تغییرات می تواند نقش مثبت ناخالصی Cu در کاهش شدت قله دما بالا را نمایان کند. مشابه نمونه تجاری LiF:Mg,Cu,P، کریستال ساخته شده نیز برای استفاده در دزیمری فردی و محیطی و سطح دز بسیار پایین، بسیار مناسب است.

در این پژوهش، راکتور کوارتز و کوره عمودی طراحی و ساخته شد. نتایج، کارآمدی ابزارهای طراحی شده را به خوبی تأیید کرد. دزیمر ساخته شده با نمونه تجاری LiF:Mg,Cu,P (GR-200) مقایسه شد. منحنی گرماتابی کریستال ساخته شده تا حد زیادی، مشابه با نمونه تجاری بود و از حساسیت تقریباً برابری با نمونه تجاری برخوردار بود. ناخالصی مس نقش

۵. مراجع

- [1] Nakajima, T. Murayama, T. Koyano, A. Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its applications. *Nucl. Instrum. Methods*. 1978, 157, 155-162.
- [2] Bos. A.J.J, Meijvogel. K, Haas., J.T.M, Bilski. P, Olko. P. Thermoluminescence Properties of LiF(Mg,Cu,P) with Different Cu Concentrations. *Radiat. Prot. Dosim.* 1996, 65, 199-202.
- [3] Shoushan. W. The Dependence of Thermoluminescence Response and Glow Curve Structure of LiF(Mg,CU,P) TL Materials on Mg,Cu,P Dopants Concentration. *Radiat. Prot. Dosim.* 1988, 25, 133-136.
- [4] Piters. T.M, Bos. A.J.J. Influence of the Cooling Rate on Repeatability of LiF:Mg,Cu,P Thermoluminescent Chips. *Radiat. Prot. Dosim.* 1990, 33, 91-94.
- [5] Horowitz. A, Horowitz. Y.S. Optimisation of LiF:Cu,Mg,P for Radiation Protection Dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* 1990, 33, 267-270.
- [6] Sun. F, Jiao. L, Wu. J, Yang. Z, Yang. S, Dai. G. X Ray Diffraction and ESR Studies on LiF:Mg,Cu,P Phosphor. *Radiat. Prot. Dosim.* 1994, 51, 182-189.
- [7] Bilski. P, Budzanowski. M, Olko. P. A Systematic Evaluation of The Dependence of Glow Curve Structure on the Concentration of Dopants in LiF:Mg,Cu,P. *Radiat. Prot. Dosim.* 1996, 65, 195-198.
- [8] Bilski. P, Budzanowski. M, Olko. P. Dependence of LiF:Mg,Cu,P (MCP-N) Glow-Curve Structure on Dopant Composition and Thermal Treatment. *Radiat. Prot. Dosim.* 1997, 69, 187-198.
- [9] Lee. J.I, Lee, Kim. D.J.L, Chang. S.Y. Thermoluminescence emission spectra for the LiF:Mg,Cu,Na,Si thermoluminescent materials with various concentrations of the dopants (3-D measurement). *Radiat. Prot. Dosim.* 2006, 119, 293-299.
- [10] Lee. J.I, Kim. J.L, Pradhan. A.S, Kim. B.H, Chung. K.S, Choe. H.S. Role of dopants in LiF TLD materials. *Radiat. Meas.* 2008, 43, 303-308.
- [11] Chernov. V, mironenko. S, rogalev. B, Bos. A.J.J, Haas. J.T.M.D. Delgado. A. Optical and thermoluminescence properties of LiF:Cu, LiF:Mg,Cu and LiF:Mg,Cu,P single crystals. *Radiat. Meas.* 1998, 29, 365-372.
- [12] Bhatt. B.C, Shinde. S.S, Bhatt. R.C. Comparative Dosimetric Studies of Three LiF TL Phosphors. *Radiat. Prot. Dosim.* 1989, 27, 21-27.
- [13] Furetta. C, Mendozzi. V, Sanipoli. C, Scacco. A, Leroy. C, Marullo. F, Roy. P. Thermoluminescence of LiF:Cu²⁺ in radiation dosimetry. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1995, 28, 1488-1498.
- [14] Ribeiro. D.R.S, Souza. D.N, Maia. A.F, Baldochi. S.L, Caldas, L.V.E. Applicability of pure LiF in dosimetry. *Radiat. Meas.* 2008, 43, 1132 – 1134.