

## مطالعه خواص ترمولومینسانس منیزیم سولفات آلاییده با مس در پرتو دهی گاما و محاسبه پارامترهای سینتیک آن با استفاده از روش برازش منحنی

فاطمه الماسی فرد<sup>۱\*</sup>، مصطفی زاهدی فرا<sup>۱</sup>، احسان صادقی<sup>۱</sup> و مریم کاشفی بیرون<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

<sup>۲</sup>پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.

\*اصفهان، کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده فیزیک، کدپستی: ۸۷۳۱۷-۵۳۱۵۳

پست الکترونیکی: fatemealmasifard@yahoo.com

### چکیده

فسفر منیزیم سولفات آلاییده با ناخالصی مس به روش حالت جامد ساخته شد. بیشترین حساسیت ترمولومینسانس در ۰/۱ مول درصد ناخالصی مس در این نمونه مشاهده شد. خواص ترمولومینسانس این نمونه در پرتو دهی گاما مورد بررسی قرار گرفت. محدوده پاسخ خطی دز ترمولومینسانس برای  $MgSO_4:Cu$  در محدوده ۱ Gy تا  $500 Gy$  تعیین شد. همچنین تکرارپذیری مطلوبی برای این نمونه پس از ۱۰ بار پرتو دهی گاما مشاهده شد. پارامترهای گیراندازی برای فسفر منیزیم سولفات آلاییده با مس با استفاده از روش برازش منحنی، به دست آمد. این پارامترها شامل مرتبه سینتیک و انرژی فعال سازی بودند.

**کلیدواژگان:** منیزیم سولفات آلاییده با مس، ترمولومینسانس، پاسخ خطی دز، پارامترهای سینتیک، برازش منحنی.

### ۱. مقدمه

ترمولومینسانس معمول و همچنین تلاش برای تهیه دزیمتری با خواص استفاده مجدد در پرتو دهی مانند کاهش اثرات آسیب دائمی و حساسیت به دمای گرمادهی بیشترین کوششها در زمینه تولید مواد با خواص ترمولومینسانس جدید می باشد [۲]. فسفرهای منیزیم سولفات آلاییده با ناخالصیهای مختلف دزیمترهای ترمولومینسانس مناسب به شمار می آیند. از جمله این ناخالصیها می توان  $Cu, Mn, Eu, Tm, Dy$  و... را نام برد [۳-۹]. در بیشتر تحقیقاتی که صورت گرفته  $Cu$  به عنوان ناخالصی دوم و یا سوم مورد استفاده قرار گرفته و تنها در دو

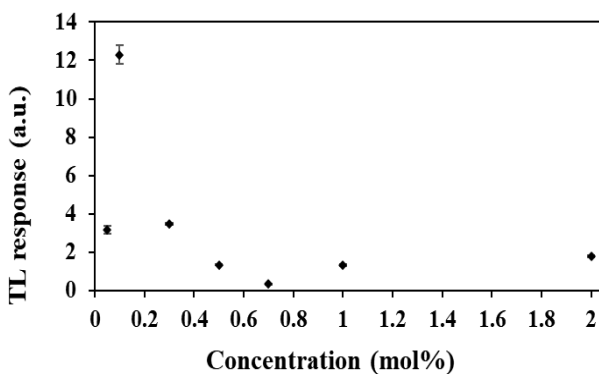
ترمولومینسانس یکی از جنبه های پدیده لومینسانس است که به دنبال گرم کردن یک ماده پرتو دهی شده تا دمای معینی اتفاق می افتد. پرتوهای یونیزان در علوم، صنعت و پزشکی کاربردهای فراوان و گوناگونی دارند. با توجه به اهمیت این پرتوها و در نتیجه دزیمتری و حفاظت در برابر آنها، ترمولومینسانس یکی از مؤثرترین روش های عملی برای کاربردهای دزیمتری می باشد [۱]. سولفات ها گزینه های جذابی برای اندازه گیری کمی دز پرتوها در دزیمتری ترمولومینسانس هستند. به دلیل قیمت بالای تهیه اکثر دزیمترهای

آمونیم سولفات و مس نترات (ناخالصی) در یک هاون به خوبی با هم مخلوط شده و مواد همراه یکدیگر ساییده شدند تا پودر یک دست و همگن به دست آید. سپس مخلوط حاصل در کوره در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۵۰ دقیقه قرار داده شد. پس از آن پودر به دست آمده باز هم به آرامی ساییده شد تا پودر یکدستی به دست آید. این پودر همان  $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$  است. رژیم گرمایی بهینه به کار رفته برای فسفر  $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$  دمای  $700^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۶۰ دقیقه می باشد.

### ۳. نتایج

#### ۱.۳. بررسی خواص ترمولومینسانس

برای بررسی خواص ترمولومینسانس اولین گام تعیین درصد ناخالصی بهینه است. برای این کار مقادیر مختلف ناخالصی مس در ماده میزبان منیزیم سولفات وارد شد و حساسیت ترمولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. برای نمونه  $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$  میزان بهینه ناخالصی در ۰/۱ مول درصد تعیین شد. شکل ۱ این واقعیت را نشان می دهد.



شکل (۱): منحنی پاسخ ترمولومینسانس  $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$  به ازای

درصدهای مختلف از ناخالصی.

با دقت در نمودار شکل ۱ مشخص است میزان حساسیت ترمولومینسانس از ۰/۷ به یک مول درصد افزایش بسیار کمی در مقایسه با حساسیت ثبت شده در ۰/۱ مول درصد ناخالصی دارد و بنابراین این افزایش کم در حساسیت مشکلی را در

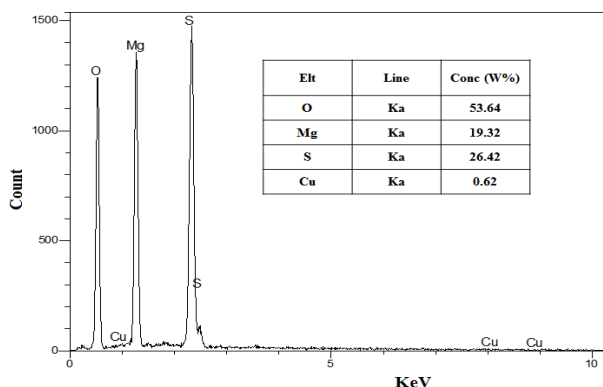
مورد این ماده به عنوان تک ناخالصی در ماده میزبان  $\text{MgSO}_4$  قرار گرفته است.

زاهدی فرد و همکارانش از برازش منحنی ترمولومینسانس نانو ساختارهای منیزیم سولفات آلیایده با مس ۵ قله در دماهای ۱۱، ۳۴، ۸۳، ۲۴ و ۵۷ K به دست آوردند. همچنین پاسخ دز خطی در محدوده ۱ تا بیش از  $10^4$  Gy برای این نمونه گزارش شده است [۹].

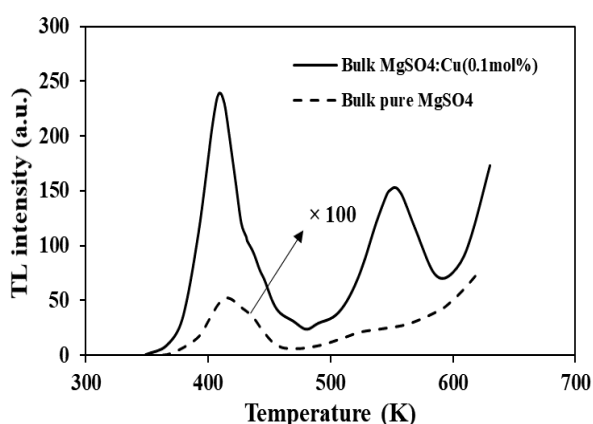
در منیزیم سولفات ساخته شده به روش تبلور مجدد، منحنی درخشش  $\text{MgSO}_4:\text{Cu}$  در پرتودهی تابش ایکس دارای یک قله در دمای  $176^{\circ}\text{C}$  می باشد. همچنین تکرارپذیری این نمونه پس از ۵ بار پرتودهی مورد بررسی قرار گرفته و دارای نتیجه مشابه بار اول است. در آن تحقیق پارامترهای سینتیک با استفاده از روش شکل قله و افت هم دما به دست آمده اند [۸]. خواص دزیمتری هر فسفر ترمولومینسانس اساساً به پارامترهای گیراندازی آن بستگی دارد، این پارامترها در واقع مراکز نقص را که مسئول گسیل ترمولومینسانس هستند توصیف می کنند. با تجزیه و تحلیل منحنی درخشش ترمولومینسانس می توان پارامترهای گیراندازی مربوط به گیراندازها مانند عمق گیرانداز (E)، فاکتور فرکانس (s) و مرتبه سینتیک (b) را به دست آورد. روش های تجربی متعددی مانند صعود اولیه (IR)، افت هم دما، آهنگ های دمایی مختلف (VH) و برازش منحنی (CGCD) برای به دست آوردن این پارامترها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. در مقاله حاضر فسفر منیزیم سولفات آلیایده با ناخالصی مس به روش حالت جامد ساخته شده و خصوصیات ترمولومینسانس آن مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۲. روش کار

برای ساخت نمونه منیزیم سولفات آلیایده با مس از روش حالت جامد استفاده شد. در این روش که مواد اولیه آن همگی با خلوص ۹۹/۹۹٪ و از شرکت مرک تهیه شد، منیزیم نترات،



شکل (۳): آنالیز EDS مربوط به نمونه ( ۱مول درصد ناخالصی مس)

MgSO<sub>4</sub>:Cu

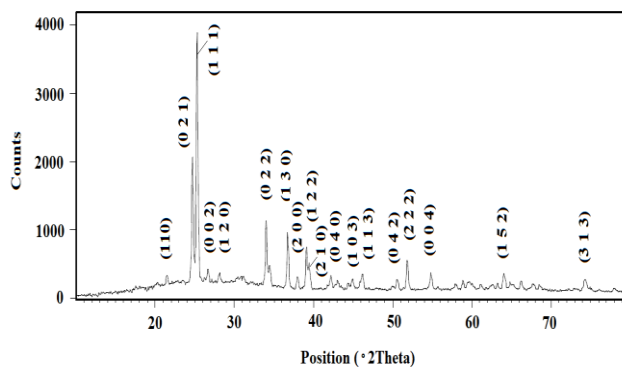
شکل (۴): مقایسه‌ی منحنی‌های تابش ترمولومینسانس منیزیم سولفات

خالص با (۱/۱مول درصد ناخالصی مس) MgSO<sub>4</sub>:Cu

در انجام این مقایسه مقادیر جرم هر دو نمونه به یک میزان بود تا از اثرات جرم صرف نظر شود. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد افزایش ناخالصی مس اثر بسزایی در افزایش حساسیت ترمولومینسانس نمونه خالص داشته است و تا بیش از ۱۰۰ برابر شدت ترمولومینسانس نمونه را افزایش داده است. یکی دیگر از خصوصیات مهم مواد ترمولومینسانس، وسعت ناحیه خطی پاسخ دز است. برای مشخص شدن ناحیه خطی پاسخ ترمولومینسانس نسبت به دزهای متفاوت گاما، نمونه ساخته شده در مقادیر مختلف با پرتو گاما تابش داده شد و پاسخ آن بر حسب دز در شکل ۵ رسم شد. همان‌گونه که در این شکل مشخص است پاسخ ترمولومینسانس نمونه از ۱ تا ۵۰۰ Gy رفتار خطی دارد.

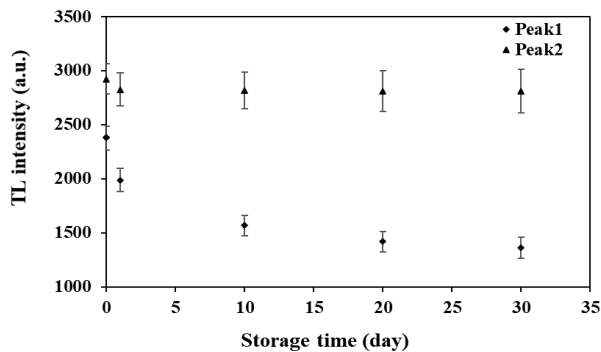
تشخیص درصد بهینه و ادامه کار ایجاد نمی‌کند. در واقع با توجه به اختلاف حساسیت مشاهده شده در درصدهای بالاتر از ۰/۱ مول درصد پدیده فرونشانی غلظت "Concentration quenching" رخ داده است [۱۱].

برای اطمینان یافتن از تشکیل ساختار منیزیم سولفات، آنالیز XRD از نمونه به عمل آمد که طیف آن در شکل ۲ قابل مشاهده است. با توجه به نتیجه به دست آمده، نمونه ساخته شده با کارت شماره ۱۳۶۴-۷۴ که همان الگوی مربوط به منیزیم سولفات است مطابقت دارد و مویذ تشکیل منیزیم سولفات است.

شکل (۲): طیف XRD مربوط به نمونه MgSO<sub>4</sub>:Cu

معمولاً نمونه‌های بدون ناخالصی حساسیت ترمولومینسانس مناسبی از خود نشان نمی‌دهند [۸]. جهت اطمینان از حضور ناخالصی در نمونه ساخته شده نهایی از نمونه آنالیز EDS به عمل آمد که نتایج آن در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. با توجه به این شکل نمونه از عناصر O, Mg, S و مقدار بسیار کمی Cu تشکیل شده است که به این ترتیب از عدم وجود عنصر اضافه و همچنین وجود ناخالصی مس در نمونه نهایی اطمینان حاصل شد. همچنین برای بررسی تأثیر ناخالصی افزوده شده در پاسخ ترمولومینسانس نمونه ساخته شده، پاسخ ترمولومینسانس نمونه با درصد بهینه ناخالصی مس با نمونه خالص مقایسه شد که نتیجه آن در شکل ۴ آورده شده است.

شکل مشاهده می شود میزان کاهش قله اصلی دوم (۵۵۲ K) بعد از یک ماه میزان ناچیزی است بنابراین این قله را می توان در مطالعات دزیمتری به کار گرفت.



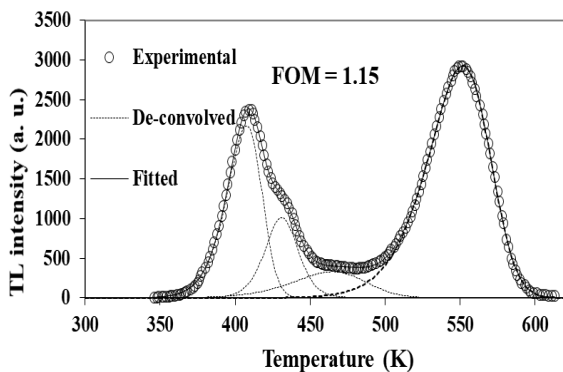
شکل (۷): محوشدگی قله های اصلی در (۱/۱) مول درصد ناخالصی  $MgSO_4:Cu$  (مس)

### ۲.۳. تعیین پارامترهای سینتیک

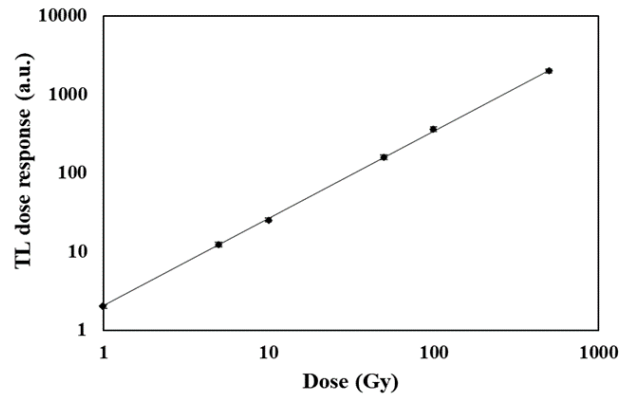
در این بخش به تعیین پارامترهای سینتیک با روش برازش منحنی پرداخته شده است. برای برازش منحنی ترمولومینسانس از یک نرم افزار که در دانشگاه کاشان تهیه شده است و مبتنی بر معادله سینتیک مرتبه عام است، استفاده شد. این معادله به صورت رابطه ۱ می باشد [۱۲]:

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

در این معادله  $I_m$  شدت بیشینه،  $T_m$  دمای بیشینه،  $b$  پارامتر سینتیک،  $E$  انرژی فعال سازی،  $T$  دما برحسب کلوین و  $k$  ثابت بولتزمن می باشد.

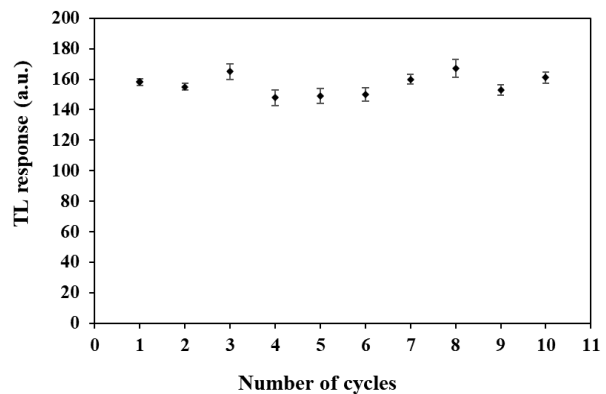


شکل (۸): منحنی ترمولومینسانس برازش شده ی (۱/۱) مول درصد ناخالصی  $MgSO_4:Cu$  (مس)



شکل (۵): منحنی پاسخ دز ترمولومینسانس (۱/۱) مول درصد ناخالصی  $MgSO_4:Cu$  (مس)

قابلیت استفاده مجدد از دزیمتر یکی از خصوصیات مهم در ساخت آن می باشد. به این معنی که در اثر اعمال گرما (در حین گرمادهی و قرائت) و پرتودهی پاسخ نمونه دچار تفاوت زیاد نشود. نمودار تکرارپذیری پاسخ نمونه  $MgSO_4:Cu$  در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ نمونه ساخته شده پس از ۱۰ بار گرمادهی، پرتودهی و قرائت، پاسخ ترمولومینسانسی مشابه با دفعات قبلی دارد. که چنین خاصیتی یکی از مشخصات یک دزیمتر ترمولومینسانس می باشد.



شکل (۶): نمودار تکرارپذیری (۱/۱) مول درصد ناخالصی  $MgSO_4:Cu$  (مس)

شکل ۷ محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس (قله های اصلی) منیزیم سولفات آلائیده با مس را در مدت یک ماه نشان می دهد. میزان کاهش قله های هم پوش اول و قله دوم پس از یک ماه به ترتیب حدوداً ۴۳٪ و ۴٪ می باشد. همان طور که در

انرژی فعال‌سازی آن کمتر از قله قبل باشد، که این می‌تواند به دلیل مقدار بسیار پایین تر فاکتور فرکانس مربوط به قله با دمای بالاتر باشد.

#### ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش نمونه منیزیم سولفات با درصد بهینه ۰/۱ مول درصد ناخالصی مس به روش حالت جامد ساخته شد. خصوصیات ترمولومینسانس نمونه ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ ترمولومینسانس این نمونه در بازه مطالعه شده (از دز ۱ تا ۵۰۰ Gy) خطی بود. طبق نتایج به دست آمده از نمودار محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس  $MgSO_4:Cu$  پایداری قله دوم مناسب بوده (مقدار محوشدگی پس از یک ماه از زمان پرتودهی در حدود ۰/۴٪ است) و این قله را برای اهداف دزیمتری مناسب نشان می‌دهد. طبق مطالعه انجام شده در تعیین قله‌ها و پارامترهای گیراندازی مربوط به آن‌ها به روش برازش منحنی، منحنی تابش ترمولومینسانس این نمونه دارای چهار قله در دماهای ۴۰۷، ۴۳۱، ۴۶۵ و ۵۵۲ K می‌باشد. تکرارپذیری استفاده از دزیمتر ساخته شده نیز از دیگر مواردی است که این دزیمتر را برای به کارگیری در اهداف دزیمتری مناسب نشان می‌دهد.

جدول (۱): پارامترهای گیراندازی به دست آمده (۰/۱ مول درصد ناخالصی مس)  $MgSO_4:Cu$  با استفاده از برازش منحنی.

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

شکل (۸) مربوط به فسفر منیزیم سولفات با ناخالصی مس است. این شکل نشان می‌دهد، منحنی ترمولومینسانس این ماده از چهار قله همپوش در دماهای ۴۰۷، ۴۳۱، ۴۶۵ و ۵۵۲ K تشکیل شده است. پارامترهای گیراندازی به دست آمده برای منحنی ترمولومینسانس  $MgSO_4:Cu$  با استفاده از روش برازش منحنی در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول در ستون مربوط به انرژی فعال‌سازی مشاهده می‌شود که در مورد قله سوم با وجود افزایش دما انرژی فعال‌سازی کاهش پیدا کرده است. علت این امر را می‌توان این‌گونه بیان کرد که دمای قله متأثر از نیمه عمر مربوط به تراز آن می‌باشد. این کمیت اگرچه به عمق تراز از نوار هدایت بستگی دارد (انرژی فعال‌سازی) به کمیت دیگری به نام فاکتور فرکانس وابسته است. به این شکل که یک قله در دمای بالاتر واقع شود و

#### ۵. مراجع

- [1] E. Aboezez, M.A. Sharaf, G.M. Hassan and A. El-Khodary. Nano-barium-strontium sulfate as a new thermoluminescence dosimeter. (2015).
- [2] Y.S. Vidya and B.N. Lakshminarasappa. Preparation, Characterization, and Luminescence Properties of Orthorhombic Sodium Sulphate. Physics Research International. (2013).
- [3] M. Zahedifar, F. Almasifard, E. Sadeghi, S. Harooni and 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.
- [4] C.X. Zhang, L. Chen, Q. Tang, D.L. Luo and Z.R. Qiu. Emission spectra of  $MgSO_4:Dy$ ,  $MgSO_4:Tm$  and  $MgSO_4:Dy,Mn$  phosphors. Radiat. Meas. 32 (2000) 123–128.
- [5] C.X. Zhang, Q. Tang, D.L. Luo and Z.R. Qiu. Investigation of the TL mechanism and defect structure in  $MgSO_4$  doped with Eu and Mn, P impurities. Radiat. Meas. 35 (2002) 161–166.
- [6] C.X. Zhang, P.L. Leung, Q. Tang, D.L. Luo and M.J. Stokes. Spectral comparison of  $MgSO_4$  doped with Dy, Mn, P, and Cu. J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 1533–1539.
- [7] D.L. Luo, K.N. Yu, C.X. Zhang and G.Z. Li. Thermoluminescence characteristics and dose responses in  $MgSO_4:Dy$ , P and  $MgSO_4:Dy, P, Cu$  phosphors. J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 3068–3074.

- [8] J. Manam and S. Das. Influence of Cu and Mn impurities on thermally stimulated luminescence studies of  $MgSO_4$  compound. *Solid State Sciences* 12 (2010) 1435–1444.
- [9] M. Zahedifar, F. Almasifard, E. Sadeghi, M. Kashefi Biroon and A. Ramazani-Moghaddam-Arani. Thermoluminescence kinetic analysis and dosimetry features of  $MgSO_4:Dy$  and  $MgSO_4:Cu$  nano-rods. *Radiat. Phys. and Chem.* 125 (2016) 127–133.
- [10] V.C. Kongre, S.C. Gedam and S.J. Dhoble. Photoluminescence and thermoluminescence characteristics of  $BaCa(SO_4)_2:Ce$  mixed alkaline earth sulfate. *J. of Lumine.* 135 (2013) 55–59.
- [11] S. Jayasudha, K. Madhukumar, C.M.K. Nair, Resmi G. Nair, S. Rajesh, T.S. Elias, V.M. Anandakumar and N. Gopakumar. TL dosimetric characterization of gamma irradiated  $SrSO_4:Eu$  phosphors. *Journal of Luminescence*, (2016).
- [12] G.G. Kitis, R.J.M. Gomez and 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.