ساخت و بررسی خواص ترمولومینسانس و دزیمتری $CaSO_4:(Dy,Tm)$

ملاباشی ، لیلا[1]؛ زاهدی فر، مصطفی[2]؛ هارونی آرانی، سمیه[3]

[1و2و3]گروه فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه کاشان ، کیلومتر شش بلوار قطب راوندی، کاشان

چکیده

دو فسفر $CaSO_4:Dy$ و $CaSO_4:Tm$ به دلیل حساسیت بالا، پایداری شیمیایی، فیزیکی و حرارتی خوب و روش تهیه‌ی آسان در دزیمتری تابش کاربرد وسیعی دارند. پژوهش‌ها برای بهبود خصوصیات کریستال همچنان ادامه دارد. در این پژوهش فسفر سولفات کلسیم با دو ناخالصی همزمان دیسپرسیوم (Dy) و تالیوم (Tm) ساخته شده و خواص ترمولومینسانس و دزیمتری آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

PREPARTION AND INVESTIGATION OF THERMOLUMINESCENCE AND DOSIMETRIC PROPERTIES OF $CaSO_4$: (Dy, Tm)

Mollabashi, Leila[1]; Zahedifar, Mostafa[2]; Harooni Arani, Somayeh[3];

[1, 2, 3] Physics department, University of Kashan, Kashan,

Abstract

$CaSO_4$: Dy; Tm phosphors due to its high sensitivity, good chemical, thermal and physical stability and ease of preparation widely used for ionizing radiation dosimetry. Researches are still being continued to improve properties of the crystal. In this work $CaSO_4$ with Dy, Tm co-dopant was synthesized and it's dosimetric properties was investigated.

مقدمه

گسیل نور (لومینسانس) از برخی مواد پدیده‌ی جالب و پیچیده ای است. ترمولومینسانس(TL) یکی از انواع لومینسانس است و به معنای گسیل نور به وسیله تحریک حرارتی است که به دنبال جذب انرژی از پرتودهی اولیه است. این پدیده در بلورهای عایق یا نیمه‌رسانا مشاهده می‌شود[1]. یکی از مهمترین کاربردهای ترمولومینسانس دزیمتری تابش است زیرا دز جذب شده در یک دمای ثابت در بسیاری از موارد، با شدت ترمولوینسانس متناسب است [2].

در اواخر دهه 1960 سولفات کلسیم با ناخالصی منگنز ($CaSO_4:Mn$) به دلیل حساسیت بالای TL آن مورد توجه قرار گرفت. البته دمای پایین پیک منحنی ترمولومینسانس آن (حدود 110 °C) که منجر به محو شدگی زیاد آن در دمای اتاق می شود کاربرد آن را در دزیمتری تابش محدود کرد. از این رو جستجو برای ناخالصی های دیگری که پیک TL پایدارتری را تولید کنند صورت گرفت. در سال 1971 یاماشیتا[1] روش ساخت کریستال-های سولفات کلسیم با ناخالصی های دیسپرسیوم و تالیوم ($CaSO_4:Dy$, $CaSO_4:Tm$) را گزارش کرد. این دو کریستال علاوه بر حساسیت بالا دمای پیک مناسبی نیز دارند (حدود 220°C) [3]. پس از آن نامبی[2] و همکارانش در سال 1974 سولفات کلسیم را با ناخالصی سایر خاک های کمیاب ساختند[4]. دو فسفر $CaSO_4:Dy$, $CaSO_4:Tm$ به دلیل حساسیت بالا و روش تهیه‌ی آسان و مقاومت شیمیایی، فیزیکی و حرارتی خوب خود کاربرد وسیعی در دزیمتری تابش پیدا کردند. پژوهش‌ها همچنان برای دستیابی به کریستالی با خواص بهتر ادامه دارد.

[1] Yamashita
[2] Nambi

در این پژوهش سولفات کلسیم با دو ناخالصی دیسپرسیوم و تالیوم ساخته شده و خصوصیات ترمولومینسایس و دزیمتری آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

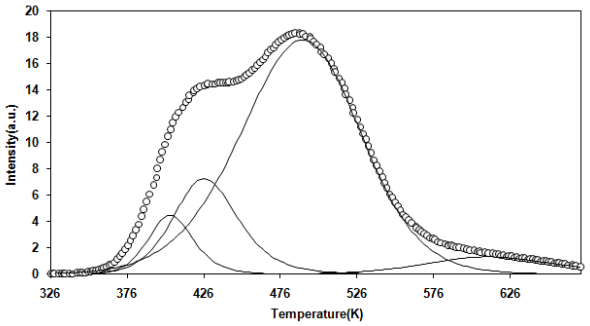
روش تجربی

برای ساخت کریستال‌های مورد نظر از سولفات کلسیم متبلور $CaSO_4{:}2H_2$، اکسید دیسپرسیوم Dy_2O_3 ، اکسید تالیوم Tm_2O_3 و H_2SO_4، اسید سولفوریک شرکت (Merc) استفاده شده است. این کریستال‌ها با استفاده از روش یاماشیتا ساخته شده‌اند[3]. سولفات کلسیم و اکسید ناخالصی‌های ذکر شده هر کدام به میزان مناسب به اسید سولفوریک ٪98 در حال تبخیر(در دمای حدود 100°C) اضافه می شود. پس از تبخیر کامل اسید پودر حاصل جدا شده و چند مرتبه با آب DI شستشو داده می شود. سپس در دمای حدود 90°C خشک می شود. کریستال به دست آمده در 800°C وبه مدت یک ساعت حرارت دهی می شود تا ترازهایی که ممکن است در حین ساخت پر شده باشند تخلیه شوند.

پرتودهی دزهای پایین (از مرتبه میلی گری) با چشمه گامای ^{137}Cs دانشگاه کاشان و پرتودهی دزهای بالا (از مرتبه گری) با چشمه گامای ^{60}Co مرکز تحقیقات هسته ای و کشاورزی کرج انجام شده است. نمونه ها پس از پرتودهی با دستگاه TLD-reader مدل4500 Harshaw آزمایشگاه فیزیک هسته ای دانشگاه کاشان در بازه دمایی (50 -400°C) و با آهنگ گرمایی 2°C/S خوانده شده‌اند.

دستاوردها

منحنی تابش ترمولومینسانس حاصل از $CaSO_4{:}Dy,Tm$ که $1Gy$ پرتودهی شده است، در شکل1 نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، این منحنی شامل چهار پیک در دماهای 130°C، 153°C، 216°C و 336°C است. پیک سوم، پیک اصلی دزیمتری است و شدت بیشتری نسبت به سایر پیک ها دارد. برای انجام برازش از یک برنامه ی کامپیوتری براساس الگوریتم لونبرگ–مارگارت که در آزمایشگاه ترمولومینسانس گروه فیزیک دانشگاه کاشان تهیه شده، استفاده شده است[5].



شکل1: منحنی تابش ترمولومینسانس $CaSO_4{:}Dy,Tm$ که 1Gy پرتودهی شده است. دایره های توخالی مربوط به منحنی تجربی و خط ممتد مربوط به مدل مرتبه ی عام است که پارامترهای آن از برازش به دست آمده است.

همچنین برای انجام برازش از مدل مرتبه‌ی عام ترمولومینسانس استفاده شده است که توسط می[3] و پارتریج[4] در سال 1964 ارائه شده و به صورت زیر می باشد[6]:

$$I(T) = -\beta\frac{dn}{dT} = \frac{s}{n_o^{\,b-1}} n^b \exp(-\frac{E}{kT}) \qquad (1)$$

که در آن I شدت ترمولومینسانس، $T(K)$ دما، $\beta(K/s)$ آهنگ گرمادهی برای خواندن نمونه، $n(cm^{-3})$ تمرکز الکترون هایی که در مرکزگیراندازی در دمای T قرار دارند، $s(s^{-1})$ فاکتور فرکانس، $E(eV)$ انرژی فعال سازی، $k(eV/K)$ ثابت بولتزمن، $n_o(cm^{-3})$ تمرکز اولیه ی الکترون ها در مرکزگیراندازی و b پارامتر مرتبه‌ی سینتیک است که می تواند مقداری بین یک تا دو را اختیار کند.

از حل معادله ی (1) رابطه ی شدت ترمولومینسانس به دست می آید که کیتیز[5] در سال 1998 آن را به صورت رابطه‌ای که صرفاً تابعی از I_m (شدت در نقطه ی ماکزیمم پیک) و T_m (دما

3 May
4 Partridge
5 Kitis

در نقطه ی ماکزیمم پیک) باشد ارائه داد [7]. که رابطه‌ی آن به صورت زیر می باشد:

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

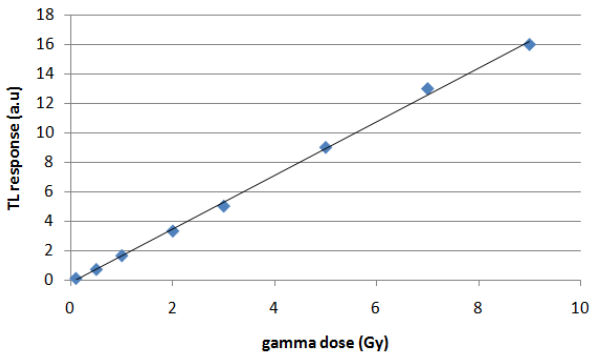
$$\left[(b-1)(1-\Delta)\frac{T^2}{T_m{}^2}\exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)+1+(b-1)\Delta_m\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2)$$

نتایج حاصل از برازش که شامل پارامترهای سینتیک به دست آمده برای چهار پیک براساس رابطه ی (2) است، در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1: پارامترهای سینتیک چهار پیک از منحنی تابش ترمولومینساس $CaSO_4$: Dy,Tm نشان داده شده است.

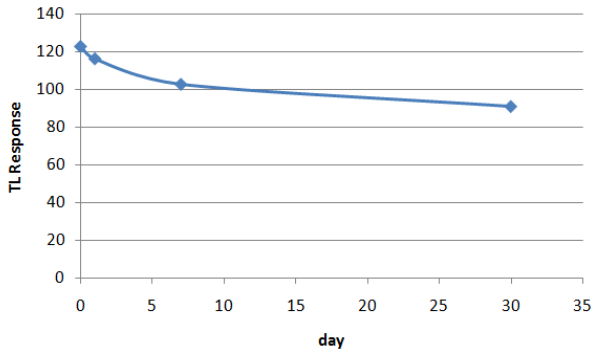
پیک	B	I_m	T_m(K)	E(eV)
اول	2	4/475	403/971	1/376
دوم	2	7/250	426/003	1/051
سوم	1/357	17/784	489/278	0/583
چهارم	2	1/325	609/960	1/036

همچنین منحنی پاسخ – دز در شکل 2 نشان داده شده است. هشت نمونه ی یکسان با دزهای متفاوتی پرتودهی و قرائت شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود رفتار این کریستال تا حدود 10 گری خطی است.



شکل 2: منحنی پاسخ – دز $CaSO_4$:Dy,Tm را نشان می دهد.

منحنی محوشدگی در شکل 3 نشان داده شده است. که برای آن چهار نمونه با شرایط یکسان پرتودهی شده و در چهار نوبت شامل همان روز، یک روز بعد، یک هفته و یک ماه پس از پرتودهی خوانده شده است.



شکل 3: منحنی محو شدگی $CaSO_4$:Dy,Tm را نشان می دهد.

نتیجه گیری

مدل نامبی برای توصیف ترمولومینسانس در $CaSO_4$ گیراندازهای حفره را مربوط به رادیکال های سولفات در شبکه $CaSO_4$ می داند و ناخالصی RE^{3+} (Dy,Tm) را گیرانداز الکترون فرض می کند. در حین حرارت دادن پس از پرتودهی، حفره ها از گیراندازها رها شده و با الکترون های به دام افتاده در محل های RE^{2+} ترکیب می شوند که به تولید یون های بر انگیخته RE^{3+} منجر می شود.

$RE^{3+} \rightarrow$ پرتودهی $\rightarrow RE^{2+}$

$RE^{2+} \rightarrow$ حرارت دهی $\rightarrow RE^{3+}$

مقایسه شکل پیک فسفر $CaSO_4$: Dy, Tm با کریستال $CaSO_4$:Dy و CaSO4:Tm [3] نشان می دهد که تفاوت آشکاری میان پیک های سه کریستال فوق وجود ندارد و وارد کردن دو ناخالصی همزمان به شبکه کریستالی موجب ایجاد پیک جدید نمی‌شود. این به آن معناست که مراکز گیراندازی جدیدی که مسئول اندرکنش میان ناخالصی‌های Dyو Tm باشند ایجاد نمی شوند. و حضور دو ناخالصی در آن واحد تنها حساسیت پیک ها را افزایش می دهد. و فقط نقش فعال ساز (activator) را ایفا می کنند که به نحوی باعث افزایش بازترکیب تابش زا و در نتیجه

افزایش شدت پیک های TL می شوند. نتیجه گیری دقیق تر در این مورد نیاز به ترتیب دادن آزمایش های مستقل دیگری دارد. منحنی پاسخ، دز دریافتی از $CaSO_4$: Dy, Tm تا دز 10گری خطی است که مشابه $CaSO_4$:Dy است[8]. حساسیت کریستال ساخته شده به ازای ناخالصی های Dy,Tm معادل 0/1 درصد مولی که شراط بهینه ساخت است حدود 1/4 برابر بیشتر از کریستال $CaSO_4$:Dy است. نهایتاً وارد کردن دو ناخالصی در شبکه کریستال با توجه به افزایش حساسیت، خصوصیات کریستال را بهبود بخشیده است.

مرجع‌ها

[1] A.J.J.Bos; Theroy of thermoluminescence; *Radiat Meas,* **41**, (2007), 45-56.

[2] S.W.S.Mackeever; *Thermoluminescence of solids.* Cambridge University Press, Cambridge, (1985).

[3] T.Yamashita, N.Nada, H.Onishi, S.Kitamura, Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry; *Health phys.*, **21**, (1971), 295-300.

[4] Ksv.Nambi., Vn.Bapat., Ak.Gaguly; Thermoluminescence of $CaSO_4$ doped with rare *earths"J.Phys.C: Solid state phys.*7,4403-4415(1974).

[5] کاویانی، محمد جواد.، یک برنامه کامپیوتری برای برازش منحنی های تابش و کاربرد آن در تحلیل سینتیکی پدیده ترمولومینسانس، پایان نامه، بهمن 84.

[6] C.E.May and J.A.Partridge; Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides*; J. Chem. Phys.*, **40**, (1964), 1401-1415.

[7] G. Kitis, J.M.Gomez-Ros, J.W.N.Tuyn; Thermoluminescence glow curve deconvolution function for first, second and general orders of kinetics, *J. phys. D. Appl. phys.,* **31**, (1998), 2636-2641.

[8] R. chen, S.W.S McKeever, *Theory of Thermoluminescence and related phenomena*, World Scientific, Singapore, (1997).