

بررسی منحنی‌های تابش ترمولومینسانس کوارتز با استفاده از مدل مرتبه‌ی آمیخته در حالت با توزیع نمایی از انرژی‌های گیراندازی

هارونی آرانی^۱، سمیه^۱؛ زاهدی فر، مصطفی^۲

^{۱,۲} دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، بلوار قطب راوندی، کاشان

چکیده

مدل مرتبه‌ی آمیخته‌ی ترمولومینسانس (TL) با در نظر گرفتن یک توزیع نمایی از انرژی‌های گیراندازی معرفی شده و برای بررسی TL کوارتز که از مناطق مرکزی ایران به دست آمده مورد استفاده قرار گرفته است. این مدل با منحنی تابش TL کوارتز انطباق نسبتاً خوبی داشته و پارامترهای سینتیک آن با استفاده از فرآیند برازش تعیین شده است.

Thermoluminescence glow curves analysis of quartz using mixed order model for exponential distribution of activation energies

Harooni Arani, Somayeh¹; Zahedifar, Mostafa²

^{1,2} Department of Physics, University of Kashan, Kashan

Abstract

Thermoluminescence (TL) mixed order model is presented assuming an exponential distribution of activation energies and its application for describing TL of quartz from central zone of Iran is investigated. The presented model was fairly coincided to the TL glow curve of quartz and its kinetic parameters were also identified during the fitting process.

مقدمه

این رو تعیین پارامترهای سینتیک کوارتز دارای اهمیت است. تعیین پارامترهای سینتیک با استفاده از انطباق منحنی‌های تابش TL تجربی و تئوری انجام می‌شود. برای توصیف منحنی‌های تابش TL تجربی مدل‌های مختلفی ارائه شده است [۱-۶]. یکی از این مدل‌ها، مدل مرتبه‌ی آمیخته است که توسط چن و همکارانش در سال ۱۹۸۱ مطرح شده است [۶]. ویژگی این مدل در مقایسه با سایر مدل‌ها این است که یک مدل فیزیکی است و با توجه به معادلات دیفرانسیلی که توصیف کننده‌ی پدیده‌ی TL هستند به دست می‌آید و در عین حال نسبت به بعضی از مدل‌ها که برای حالت‌های خاصی به کار می‌روند [۱-۲]، کلی‌تر است. در این مدل پارامتر مرتبه‌ی سینتیک به صورت $\alpha = n_0 / (n_0 + c)$ در نظر گرفته می‌شود که در آن n_0 تمرکز الکترون‌ها در مرکز گیراندازی

پدیده‌ی ترمولومینسانس (TL) شامل سه مرحله‌ی پرتودهی، توقف و گرمادهی می‌باشد. در مرحله‌ی اول نمونه‌ی مورد نظر تحت تابش پرتوهای یونساز قرار می‌گیرد و بعد از گذشت یک مدت زمان (که این مدت زمان بستگی به ماده‌ی مورد نظر و شرایط دیگر دارد) نهایتاً گرمادهی می‌شود و به این ترتیب منحنی تابش TL به دست می‌آید. پدیده‌ی TL کاربردهای زیادی دارد. از جمله کاربردهای این پدیده در دزیمتری و همچنین عمرسنجی نمونه‌های باستانی است. در این کار از منحنی‌های تابش TL کوارتز استفاده شده است. کوارتز ماده‌ای است که به وفور در همه جا یافت می‌شود و به همین دلیل برای عمرسنجی نمونه‌های باستانی از کوارتز به عنوان ماده‌ی دزیمتر اصلی استفاده می‌شود. از

مرکزگیراندازی در دمای T ، $s' = s/(N+c)$ ، $s(s^{-1})$ فاکتور فرکانس، $N(cm^{-3})$ چگالی حالت‌های در دسترس برای مرکزگیراندازی، $c(cm^{-3})$ تمرکز اولیه الکترون‌ها در مرکز عمیق جداشده گرمایی، $E(eV)$ انرژی فعال سازی و $k(eVK^{-1})$ ثابت بولتزمن است. با حل معادله (۱) رابطه‌ی شدت TL براساس مدل مرتبه‌ی آمیخته به صورت زیر به دست می‌آید:

$$I(T) = \frac{c^2 s' \alpha \exp(-\frac{E}{kT}) \exp(\frac{cs'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{kT'}) dT')}{\left(\exp(\frac{cs'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{kT'}) dT') - \alpha \right)^2} \quad (2)$$

که در آن $\alpha = n_0/(n_0+c)$ و $n_0(cm^{-3})$ تمرکز اولیه الکترون‌ها در مرکزگیراندازی است [۶ و ۵]. با در نظر گرفتن یک توزیع پوسته و نمایی برای مرکزگیراندازی رابطه‌ی شدت TL به صورت زیر خواهد بود [۹ و ۱۰]:

$$I(T) = \int_{E_0}^{\infty} \frac{1}{\sigma} \exp(-\frac{E-E_0}{\sigma}) \frac{c^2 s' \alpha \exp(-\frac{E}{kT}) \exp(\frac{cs'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{kT'}) dT')}{\left(\exp(\frac{cs'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{kT'}) dT') - \alpha \right)^2} dE \quad (3)$$

که در آن $E_0(eV)$ حداقل انرژی توزیع و $\sigma(eV)$ معیاری از پهنای توزیع انرژی است.

روش کار

نمونه‌ی کوارتز مورد استفاده از منطقه‌ی جندق واقع در شمال شرقی استان اصفهان به دست آمده است. نمونه‌ی مورد نظر ابتدا خرد و بعد توسط آسیاب به صورت پودر در آمد که اندازه‌ی دانه‌های آن در حد میکرون می‌باشد. مهم‌ترین هدف از این کار همگن شدن نمونه است. با توجه به اینکه نمونه دارای رسوب کلسیت بود با محلول HCL نیز شستشو داده شد. بعد از خشک شدن، نمونه به میزان $0.013Gy$ با چشمه ^{137}Cs واقع در اتاق کالیبراسیون دانشگاه کاشان مورد پرتودهی قرار گرفت. حدود ۲۰ دقیقه بعد از پرتودهی نمونه قرائت شد. منحنی به دست آمده در شکل ۱ با (a) نشان شده است. همان طور که دیده می‌شود این منحنی دارای یک قله‌ی کوچک در دمای $270^\circ C$ ، یک قله‌ی اصلی

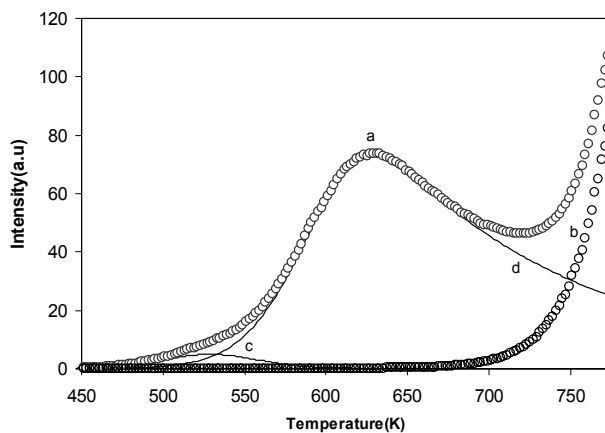
و C مربوط به تمرکز الکترون‌ها در مرکز عمیق جداشده گرمایی است. پارامتر α می‌تواند بین دو مقدار حدی صفر و یک یا برابر با آنها باشد. α ی برابر با صفر به معنای غالب بودن فرآیند بازترکیب است که به دنبال آن منحنی نامتقارنی به دست می‌آید. در نقطه‌ی مقابل آن وقتی α برابر با یک باشد یعنی بازگیراندازی الکترون‌ها توسط مرکزگیراندازی زیاد و در این صورت منحنی متقارنی خواهیم داشت. یکی دیگر از مدل‌های توصیف کننده‌ی پدیده‌ی TL مدل مرتبه‌ی عام است. این مدل بر خلاف مدل مرتبه‌ی آمیخته یک مدل تجربی است. در این مدل پارامتر مرتبه‌ی سینتیک b است و می‌تواند مقداری بین یک (منحنی نامتقارن) و دو (منحنی نامتقارن) یا برابر با آنها را داشته باشد. در بررسی‌های انجام شده دیده می‌شود که هر جا با افزایش b روبرو باشیم، α نیز روند افزایشی خواهد داشت [۸]. در این کار از رابطه‌ی شدت TL براساس مدل مرتبه‌ی آمیخته استفاده شده است. از طرف دیگر مدل‌های مختلف با در نظر گرفتن یک مرکزگیراندازی فعال با یک انرژی منفرد پایه‌ریزی شده است. اما بررسی منحنی‌های تابش TL کوارتز نشان می‌دهد که باید یک توزیع پیوسته و نمایی برای مرکزگیراندازی در نظر گرفته شود تا بتوان به بهترین انطباق بین داده‌های تجربی و تئوری رسید. بررسیها نشان می‌دهد که با افزایش T_{stop} پارامتر b روند افزایشی دارد [۹]. رابطه‌ی شدت TL براساس مدل مرتبه‌ی آمیخته با در نظر گرفتن توزیع پیوسته و یکنواخت از مرکزگیراندازی به دست آمده و نتایج آن در مجله‌ی پژوهش فیزیک به چاپ رسیده است [۱۰].

مدل مرتبه‌ی آمیخته

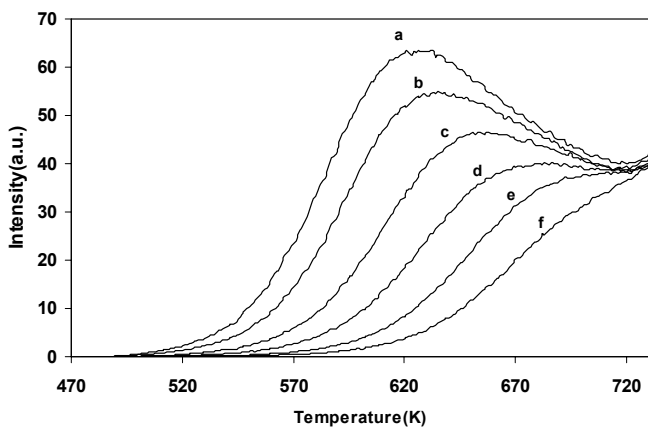
در سال ۱۹۸۱ چن و همکارانش با در نظر گرفتن یک مرکزگیراندازی، یک مرکزبازترکیب و یک مرکز عمیق جداشده گرمایی مدلی تحت عنوان مدل مرتبه‌ی آمیخته را مطرح کردند. معادله دیفرانسیل مربوط به این مدل به صورت زیر است:

$$I(T) = -\beta \frac{dn}{dT} = s'n(n+c) \exp(-\frac{E}{kT}) \quad (1)$$

که در آن I شدت ترمولومینسانس، T دما برحسب کلونین، β آهنگ گرمادهی نمونه، $n(cm^{-3})$ تمرکز الکترون‌ها در



شکل ۱: برازش منحنی تجربی کوارتز با مدل مرتبه آمیخته در حالت با توزیع انرژی پیوسته و نمایی از مرکزگیراندازی. دوائر تو خالی داده‌های تجربی و خط ممتد مربوط به نتیجه برازش است. مقدار FOM در این حالت برابر با ۰/۳۵۱ است.



شکل ۲: قله‌ی دوم نمونه‌ی کوارتز به ازای T_{stop} های ۳۶۰، ۳۴۰، ۳۲۰، ۳۰۰، ۲۸۰ و ۲۶۰ درجه‌ی سیلیسیوس به ترتیب با (a)، (b)، (c)، (d)، (e)، و (f) نشان داده شده است. دیده می‌شود که با افزایش T_{stop} دمای ماکزیمم به طور پیوسته افزایش می‌یابد.

معیار برازش FOM است که با رابطه‌ی زیر داده میشود:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100 \quad (4)$$

y_i شدت در کانال i ام مربوط به منحنی مورد نظر و f_i بهترین مقداری است که از طریق برازش به دست می‌آید و سیگما روی کل کانالها جمع می‌زند. هرچه FOM کوچکتر باشد انطباق بیشتری بین دو منحنی وجود دارد. مقادیر FOM کمتر از ۲/۵ درصد به معنای انطباق خوب است [۱۲]. نتایج به دست آمده برای

در دمای حدود $360^\circ C$ و یک قله‌ی عمیق است. برای به دست آوردن قله‌ی عمیق از روش حذف گرمایی استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا نمونه‌ی پرتودهی شده را تا دمای $500^\circ C$ به مدت ۱۰ دقیقه، به منظور حذف قله‌ی اول و دوم، داخل کوره قرار می‌دهیم و بعد آن را قرائت می‌کنیم. آهنگ گرمادهی برای قرائت نمونه $\beta = 2^\circ C s^{-1}$ در نظر گرفته شد. قله‌ی عمیق به دست آمده در شکل ۱ با (b) نشان داده شده است. بنابراین برای به دست آوردن پارامترهای سینتیک قله‌ی اول و دوم کافی است قله‌ی عمیق را از منحنی اصلی که در شکل ۱ با (a) نشان شده است، کم کنیم. در این صورت مجموعه‌ی منحنی‌های b، c و d برابر با منحنی اصلی a خواهند بود.

با توجه به پهن بودن قله‌ی دوم، نمی‌توان آن را با یک مدل تک ترازوی و یا حتی مدل با توزیع پیوسته و یکنواخت برازش کرد و به نظر می‌رسد که توزیع پیوسته و نمایی برای آن مناسب باشد. اما برای تعیین نوع توزیع انرژی مربوط به مرکزگیراندازی باید قله‌ی دوم به ازای مقادیر مختلف T_{stop} مورد بررسی قرار گیرد. به همین علت از همان نمونه‌ای که بعد از شستشو با HCL خشک شده است استفاده شده و به میزان $0.098 mGy$ در معرض پرتودهی با ^{137}Cs قرار گرفت. بعد از حدود ۲۰ دقیقه بعد از پرتودهی، نمونه‌ها به میزان یکسان داخل ظرف مخصوص قرار داده شده و به منظور اعمال T_{stop} مورد بررسی قرار گرفتند. T_{stop} های اعمال شده عبارتند از: ۳۰۰، ۳۲۰، ۳۴۰، ۳۶۰، ۳۸۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سیلیسیوس. منحنی‌های به دست آمده ناشی از اعمال مقادیر مختلف T_{stop} در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان طور که دیده می‌شود با افزایش T_{stop} ضمن اینکه شدت قله کاهش می‌یابد، T_m نیز به طور پیوسته افزایش می‌یابد و این نشان می‌دهد که مرکزگیراندازی مرتبط با این قله دارای توزیع پیوسته انرژی گیراندازی است و با توجه به کشیده بودن دم انتهایی قله، توزیع پیوسته و نمایی (رابطه‌ی (۳)) مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام برازش از یک برنامه‌ی کامپیوتری براساس الگوریتم لونبرگ-مارگارت که در آزمایشگاه ترمولومینسانس دانشگاه کاشان تهیه شده، استفاده شده است [۱۱].

تابش TL مربوط به نمونه‌های کوارتز می‌توان گفت: علی‌رغم اینکه براساس کارهای انجام شده توسط دیگران انتظار می‌رود روند افزایشی b همواره با روند افزایشی α همراه باشد، اما با بررسی مقادیر مختلف T_{stop} دیده می‌شود که این حالت همواره و تحت هر شرایطی برقرار نیست. چون ما با دو مدل مختلف رویرو هستیم که هر چند شباهت‌های زیادی بینشان وجود دارد و در حالت‌های حدی نیز به یک نتیجه منجر می‌شوند، ولی در حالت‌های میانی لزوماً مثل هم عمل نمی‌کنند و مفهوم α و b کاملاً یکسان نیست.

مرجع‌ها

- [۱] J. T. Randall and M. H. F. Wilkins; "Phosphorescence and electron traps: I. The study of trap distribution"; *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **184**, (1945), 366-389.
- [۲] G. F. J. Garlick and A. F. Gibson; "The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors"; *Proc. Phys. Soc.*, **60**, (1948), 574-589.
- [۳] C. E. May and J. A. Partridge; "Thermoluminescence kinetics of alpha irradiated alkali halides"; *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964), 1401-1415.
- [۴] M. S. Rasheedy; "On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak"; *J. Phys: Condens. Matter.*, **5**, (1993), 633-636.
- [۵] R. Chen and S.W.S. Mckeever; "Theory of thermoluminescence and related phenomena"; *World scientific, Singapore*, (1997).
- [۶] R. Chen, N. Kristianpoller, Z. Davidson and R. Visocekas; "Mixed first and second order kinetics in thermally stimulated processes"; *Journal of luminescence*, **23**, (1981), 293-303.
- [۷] A Halperin and A. A. Braner; "Evaluation of thermal activation energies from glow curves"; *Phys. Rev.*, **117**, (1960), 408-415.
- [۸] C. M. Sunta, W. E. F. Ayta, J. F. D. Chubaci and B. Watanabe; "General order and mixed order fits of thermoluminescence glow curves-a comparison"; *Radiat. Meas.*, **35**, (2002), 47-57.
- [۹] M. Zahedifar, S. Harooni and E. Sadeghi; "Thermoluminescence kinetic analysis of quartz using an improved general order model for exponential distribution of activation energies"; *Nucl. Instr. Meth. A*, **654**, (2011), 569-574.
- [۱۰] زاهدی فر، مصطفی و هارونی، سمیه؛ «یک مدل جدید ترمولومینسانس با توزیع پیوسته انرژی مراکز گیراندازی»؛ مجله پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شماره ۱، ۱۳۹۰، صفحه ۳۹-۴۶.
- [۱۱] کاویانی نیا، محمد جواد؛ «یک برنامه کامپیوتری برای برازش منحنی‌های تابش و کاربرد آن در تحلیل سینتیکی پدیده ترمولومینسانس»؛ دانشگاه کاشان، پایان نامه (۱۳۸۴).
- [۱۲] H. G. Balian and N. W. Eddy; "Figure of Merit(FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness of fit of gamma ray spectra peaks"; *Nucl. Instrum. Meth.*, **145**, (1977), 389-395.

پارامترهای سینتیک قله‌ی اول و دوم و همچنین قله‌های به دست آمده از اعمال مقادیر مختلف T_{stop} ، با توجه به مدل مرتبه‌ی آمیخته در حالت با توزیع انرژی پیوسته و نمایی در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: پارامترهای سینتیک قله‌های اول و دوم نمونه‌ی کوارتز با در نظر گرفتن مدل مرتبه‌ی آمیخته.

قله	α	N	n_0	$s(s^{-1})$	$\sigma(eV)$	$E_0(eV)$
اول	۰/۶۳۴	$۴/۶۲ \times ۱۰^6$	۱۸۵/۵	$۱/۴۳۹ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۰۴۲۲	۱/۱۱۹۶
دوم	۰/۵۶۹	$۲/۱۱ \times ۱۰^8$	۶۷۸۳	$۸/۹۰۰ \times ۱۰^{۱۳}$	۰/۲۷۳۷	۱/۲۶۶۹

جدول ۲: پارامترهای سینتیک قله‌ی دوم نمونه‌ی کوارتز به ازای مقادیر مختلف T_{stop} با در نظر گرفتن مدل مرتبه‌ی آمیخته.

T_{stop}	α	N	n_0	$s(s^{-1})$	$\sigma(eV)$	$E_0(eV)$
۳۰۰	۰/۵۵۶۷	$۲/۱۱۴ \times ۱۰^8$	$۶۴۴۱/۷۲$	$۱/۱۵ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۲۹۱۴	۱/۲۷۳
۳۲۰	۰/۵۳۷۷	$۲/۱۱۴ \times ۱۰^8$	$۵۹۶۶/۱۵$	$۱/۱۹ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۳۱۴۳	۱/۲۹۳
۳۴۰	۰/۴۹۹۷	$۲/۱۱۴ \times ۱۰^8$	$۵۱۲۳/۳۹$	$۱/۲۰ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۳۵۳۶	۱/۳۲۹
۳۶۰	۰/۴۹۶۹	$۲/۱۱۴ \times ۱۰^8$	$۵۰۶۶/۳۲$	$۱/۳۷ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۴۵۶۵	۱/۳۷۲
۳۸۰	۰/۴۸۸۶	$۲/۱۱۴ \times ۱۰^8$	$۴۹۰۰/۸۵$	$۱/۴۰ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۵۱۱۰	۱/۴۱۸
۴۰۰	۰/۴۷۹۲	$۲/۱۱۴ \times ۱۰^8$	$۴۷۱۹/۸۱$	$۱/۴۲ \times ۱۰^{۱۴}$	۰/۵۸۷۵	۱/۴۶۱

نتیجه گیری

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش T_{stop} ، پارامتر b باید روند افزایشی داشته باشد [۱۰] و با توجه به متناسب بودن پارامتر α و b [۸]، انتظار می‌رود که α نیز با افزایش T_{stop} افزایش یابد. در صورتی که طبق جدول ۲ دیده می‌شود که با افزایش T_{stop} ، α کاهش می‌یابد. در واقع طبق مدل مرتبه‌ی آمیخته، c به عنوان یک پارامتر ثابت در روابط تئوری مورد بررسی قرار می‌گیرد. چون بر اساس این مدل فرض می‌شود که موقع پرتودهی نمونه تراز عمیق پر می‌شود و بنابراین موقع قرائت نمونه (خالی شدن تراز فعال)، به دلیل پر بودن تراز عمیق، الکترونی توسط تراز عمیق بازگیراندازی نمی‌شود و در این صورت c ثابت باقی می‌ماند. با توجه به رابطه‌ی بین α ، n_0 و c ، وقتی c ثابت باشد، با کاهش n_0 (افزایش T_{stop}) طبیعی است که α روند کاهشی داشته باشد. که این خلاف انتظار بر اساس رابطه‌ی تناظر بین α و b است. بنابراین با بررسی منحنی‌های