

مطالعه‌ی ویژگی‌های ترمولومینسانس و فوتولومینسانس نانوذرات آلفا آلومینا آلائیده شده با دیسپرسیوم تحت تابش گاما

مینا باقری^۱، احسان صادقی^۲، و مصطفی زاهدی^۳

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

پست الکترونیکی: sdgh@kashanu.ac.ir

چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی خواص دزیمتری فسفر ساخته شده آلومینا با ناخالصی دیسپرسیوم به عنوان یک ماده ترمولومینسانس با حساسیت بالا و امکان دارا بودن پتانسیل لازم برای دزیمتری در دزهای بالا بود. ساخت نمونه‌ها به روش سل-ژل انجام گرفت و بیشترین حساسیت ترمولومینسانس برای نمونه با مقدار نیم مول درصد دیسپرسیوم تحت پرتو دهی با پرتو گاما چشمه ^{60}Co ، بدست آمد. خصوصیات ساختاری و شکل‌شناسی ذرات به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عناصر موجود در نمونه آلفا آلومینا به وسیله پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) تجزیه و تحلیل شد. پارامترهای سینتیک منحنی درخشش ترمولومینسانس نمونه ساخته شده توسط روش برازش کامپیوتری محاسبه شدند. دو قله همپوش در دماهای ۳۹۴ و ۴۴۹ کلوین در منحنی درخشش ترمولومینسانس این نانو ذرات مشاهده شد. بررسی‌های تکمیلی بر روی منحنی درخشش ترمولومینسانس، محوشدگی و ناحیه خطی پاسخ دز، پتانسیل بالای این نانوفسفر را به عنوان یک دزیمتر ترمولومینسانس با حساسیت بالا و پاسخ خطی مناسب برای کاربردهای دزیمتری، به ویژه در دزهای بالا، نشان می‌دهد. واژه‌های کلیدی: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، TL، پارامترهای سینتیک، دیسپرسیوم، منحنی درخشش ترمولومینسانس.

۱. مقدمه

بیماری‌های حاد ناشی از اشعه و خطرات دراز مدت آن، اندازه‌گیری صحیح مقدار دز جذب شده ناشی از این پرتوها دارای اهمیت است. از طرفی امروزه دزیمتری به روش ترمولومینسانس، به دلیل پوشش هم‌زمان محیط و افراد، همچنین دقت بالا و راحتی انجام آن نسبت به سایر روش‌های انجام دزیمتری در اکثر کشورهای پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴-۱]. فرآیندهایی که منجر به گسیل ترمولومینسانس از یک نمونه می‌گردند، مربوط به گذار حامل‌های بار (الکترون-ها و حفره‌ها) بین گیراندازهای موجود در باند ممنوعه ماده جامد مورد آزمایش هستند. بنابراین می‌توان فرآیند ترمولومینسانس را ناشی از گذار الکترون به باند هدایت و سپس

پرتوهای یون‌ساز در زمینه‌های مختلف در مراکز پزشکی، مراکز هسته‌ای و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی کاربرد دارند. هم اکنون منابع گوناگون پرتوهای یونساز، نظیر چشمه‌های رادیواکتیو، دستگاه‌های مولد پرتو ایکس و شتابدهنده‌های ذرات به طور گسترده‌ای در حوزه‌های یاد شده به کار می‌روند و یکی از چالش‌های مهم پیدا کردن روشی برای تخمین صحیح مقدار دز جذب شده ناشی از این پرتوها می‌باشد تا ایمنی کار با پرتوها مورد بررسی و انجام قرار گیرد. بسته به نوع اشعه، آثار زیستی به جا گذاشته انرژی متفاوت می‌باشد. لذا با توجه به

باز ترکیب آن با حفره در مراکز باز ترکیب دانست [۴]. مراکز گیراندازی در بلور عمدتاً در اثر تهی جاها مانند مراکز F و v، در اثر ناخالصی‌های وارد شده در شبکه بلوری و یا ترکیب پیچیده‌ای از تهی جاها و ناخالصی‌ها (مراکز Z) ایجاد می‌شوند. هر یک از مراکز گیراندازی مذکور می‌توانند معرف قله خاصی در منحنی تابش باشند [۵]. دزیمترها انواع مختلفی دارند و با توجه به کاربرد خاص هر کدام از آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶-۸]. در مورد آلومینا با ناخالصی Dy نقاط قوت و ضعف‌هایی وجود دارد که سعی شده است به دقت مورد بررسی قرار گیرند و حدود کاربرد آن‌ها با توجه به این نقاط مثبت و منفی تعیین شود. مطالعه خصوصیات دزیمتری پس از ساخت بسیار حائز اهمیت است، چرا که با مطالعه دقیق دزیمتر می‌توان عمر مفید، محدوده کاربرد آن و شرایط تولید انبوه و بهینه دزیمتر در طرح‌های بعدی را تعیین نمود. از طرفی مطالعه‌های اخیر نشان می‌دهند که برای دزیمتری پرتوهای یونیزه می‌توان از نانو مواد نیز استفاده کرد [۹-۱۱]. مواد در ابعاد نانو رفتار و ویژگی‌های متمایزی در مقایسه با حالت توده‌ای از خود بروز می‌دهند [۱۲]. در نانو ساختارها به دلیل کوچک بودن فضا تابع موج الکترون و حفره به‌طور موثری با یکدیگر هم‌پوشانی دارند که باعث افزایش احتمال باز ترکیب می‌شود و از طرفی با کوچک شدن اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد که منجر به افزایش حالت‌های سطحی می‌شود. هنگامی که تمرکز حالت‌های سطحی افزایش پیدا می‌کند ممکن است الکترون‌ها و حفره‌های بیشتری در نمونه تولید شود. بنابراین باز ترکیب‌های فوتون‌ها و شدت ترمولومینسانس افزایش پیدا می‌کند [۱۳-۱۴]. این دو اثر در ذراتی با اندازه کوچک‌تر بهتر دیده می‌شوند و ممکن است باعث افزایش کارایی ترمولومینسانس نانو ذرات نسبت به ساختار توده‌ای شوند [۱۵]. در این تحقیق نانو ذرات آلفا آلومینای آلاییده با دیسپرسیوم به روش سل-ژل ساخته شد. پارامترهای سینتیک منحنی درخشش ترمولومینسانس نمونه ساخته شده به روش‌های مختلف محاسبه شد و همچنین دیگر خصوصیات ترمولومینسانس آن نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲. فرآیند آزمایشی

بلور آلفا آلومینا با ناخالصی دیسپرسیوم با روش سل-ژل ساخته

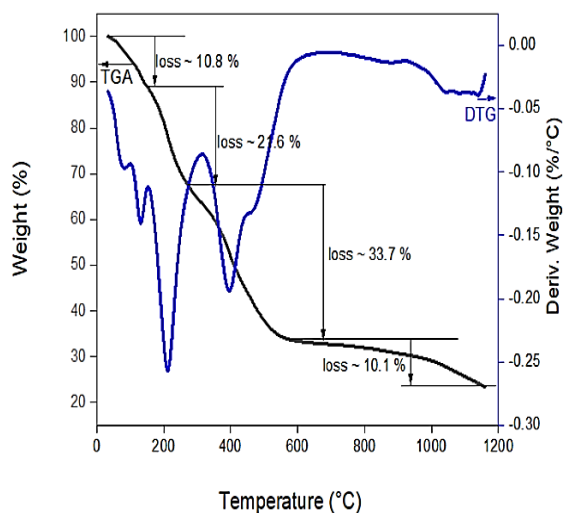
شد. مواد اولیه استفاده شده عبارت است از آلومینیوم نیترات $Al(NO_3)_3$ ، دیسپرسیوم نیترات $Dy(NO_3)_3$ و اسید اولوئیک $(C_{18}H_{34}O_2)$ ، که همگی از شرکت مرک آلمان با خلوص بالا تهیه شدند. برای ساخت، ابتدا ۰/۲ گرم آلومینیوم نیترات با ۱۰ cc آب به مدت نیم ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد و سپس درصدهای مختلفی از ناخالصی‌های دیسپرسیوم نیترات به محلول اضافه شد و در ادامه اسید الوئیک اضافه شد. سپس این محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۸۰ °C قرار گرفت تا آب آن کاملاً تبخیر شده و ژل سیاه رنگی تشکیل گردد. پس از آن ژل را در بوتله ریخته و برای تهیه ماده نهایی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه با نرخ گرمایش معین تا دمای ۶۵۰ °C حرارت داده و سپس به مدت ۳ ساعت تا رسیدن به دماهای ۱۱۰۰ °C کلسینه شد. در نهایت رسوب شفاف و سفید رنگی به دست آمد که همان نانو ذرات آلفا آلومینا با ناخالصی دیسپرسیوم می‌باشد.

به منظور بررسی ساختار و اطمینان از تشکیل نانو ذرات آلفا آلومینا از یک دستگاه پراکندگی پرتو ایکس (XRD) مدل Rigaku Dmax c diffractometer استفاده شد. برای مشاهده شکل و اندازه ذرات، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips xl-30ESE به کار گرفته شد. فوتولومینسانس ذرات تولید شده به وسیله دستگاه طیف سنج PL مدل PerkinElmer ls55 و قوس زنون ثبت شد. در این پژوهش برای قرائت نمونه‌های پرتودهی شده از دستگاه TLD reader مدل ۴۵۰۰ Harshaw استفاده شد و تمامی نمونه‌ها در شرایط یکسان با چشمه ^{60}Co مورد پرتودهی قرار گرفته و با آهنگ دمایی $\frac{2}{s}^{\circ}C$ از دمای ۵۰ تا دمای ۲۵۰ °C یک روز پس از پرتودهی قرائت شدند.

۳. بحث و نتایج

۳.۱. آنالیز XRD و SEM

به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه $\alpha-Al_2O_3:Dy$ ساخته شده در دمای ۱۱۰۰ °C از آن آنالیز XRD به عمل آمد. نتیجه آنالیز در شکل (۱) قابل مشاهده می‌باشد.



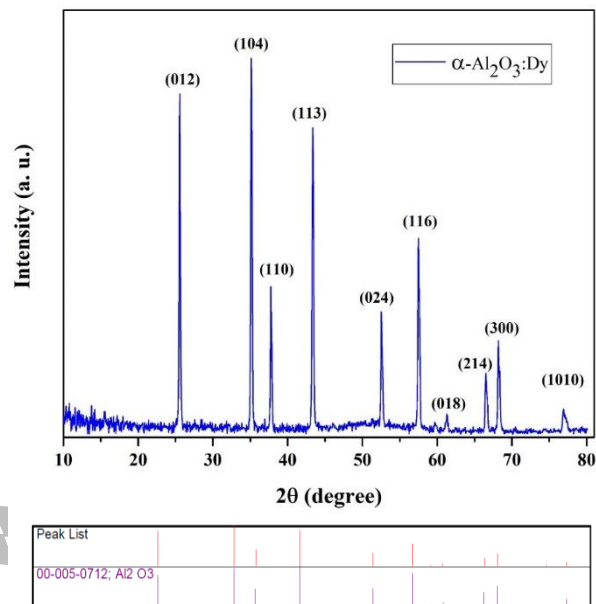
شکل ۲. منحنی TGA برای نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

فازهای اصلی آلفا-آلومینا در بازه دمایی 540°C – 1070°C تشکیل می‌شود. علت اصلی کاهش وزن ۱۰/۱ درصدی نمونه انتقال فاز آلومینا از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در بازه دمایی 930°C – 880°C است. در نهایت ساختار بسیار پایدار و بلوری $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای 1060°C تشکیل می‌شود.

از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی ریخت‌شناسی سطوح نمونه، اندازه و شکل بلورهای ساخته شده و نحوه‌ی کنار هم قرار گرفتن آن‌ها استفاده می‌شود. شکل (۳) تصویر (SEM) مربوط به نانوذره آلفا آلومینا در دمای 1100°C را نشان می‌دهد.

ساختار نمونه به صورت ذرات کروی با ابعاد نانومتری مشاهده می‌شود. توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت بوده و سطح ذرات حاوی تخلخل‌هایی است. حضور ذرات یا پوشش‌هایی با شکل نامنظم در برخی نواحی، نشان‌دهنده وجود فاز دیسپرسیوم در نمونه است. این ساختار می‌تواند به دلیل روش ساخت و شرایط حرارتی اعمال شده به نمونه باشد. تخلخل موجود در سطح ذرات می‌تواند سطح ویژه نمونه را افزایش داده و بر خواص کاتالیستی، جذب‌کنندگی یا سایر خواص کاربردی نمونه تأثیرگذار باشد.

طبق نتیجه XRD وجود ناخالصی قابل بررسی نبود، چرا که میزان ناخالصی به کار گرفته شده بسیار کم است. برای اطمینان از وجود ناخالصی در نمونه ساخته شده آنالیز EDS از نمونه به عمل آمد که نتیجه آن در شکل (۴) قابل مشاهده است.



شکل ۱. آنالیز XRD مربوط به نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ در دمای 1100°C .

با توجه به این شکل قله‌هایی در زوایای (2θ) : $25/58^\circ$ ، $35/13^\circ$ ، $37/78^\circ$ ، $52/55^\circ$ ، $61/34^\circ$ ، $61/34^\circ$ ، $66/54^\circ$ ، $68/19^\circ$ و $76/88^\circ$ که به ترتیب متناسب با شماره صفحات (۰۱۲)، (۰۱۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۰۱۸)، (۲۱۴)، (۳۰۰) و (۱۰۱۰) می‌باشند قابل مشاهده است و بلندترین قله در 2θ برابر $35/13^\circ$ می‌باشد. این صفحات با نمونه مرجع آلومینا با شماره کارت استاندارد [۰۰۵-۰۷۱۲-۰۰۵] مطابقت کامل داشته که نشان دهنده ساختار آلفا آلومینا با ساختار رمبوهدرال با گروه فضایی R-3C می‌باشد. این به این معنی است که نمونه تهیه شده تک‌فاز شده و دمای کلسینه آن 1100°C است که در مقایسه با نمونه تهیه شده با روش حالت جامد کمتر است [۱۶–۱۸]. دلیل کاهش دمای کلسینه در روش سل-ژل می‌تواند سطح ویژه بالای ژل‌های خشک شده باشد که واکنش‌پذیری بالایی را سبب می‌شوند و موجب کاهش دمای کلسینه به درجه حرارت‌های پایین‌تر می‌گردند. درحالی‌که نتایج XRD در شکل (۱) ساختار بلوری نمونه را نشان می‌دهد، نتایج TGA در شکل (۲)، که از مطالعه‌ای که توسط ترینداد و همکاران [۱۹] گرفته شده است، اطلاعات بیشتری درباره تغییرات وزنی و پایداری حرارتی نمونه‌ها در دماهای مختلف ارائه می‌دهد. این اطلاعات به درک بهتر رفتار ترمودینامیکی مواد کمک می‌کند و امکان شناسایی فرآیندهای تجزیه یا تغییرات فازی را فراهم می‌آورد.

با توجه به این شکل جود عناصر Dy، Al، و O کاملاً مشهود است و پخش شدگی بسیار یکنواخت و همگن این عناصر در تصویر کاملاً مشخص است. در جدول ۱ درصد عناصر در داخل شکل قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حضور عناصر آلومینیوم (Al)، اکسیژن (O) و دیسپرسیوم (Dy) با ساختار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ سازگار است. نسبت مولی این عناصر می‌تواند نشان دهنده استوکیومتری بهینه حاصل شده در طول ساخت باشد که در جدول (۱) نشان داده شده است. این می‌تواند تایید کننده روش ساخت به کار رفته در دستیابی به ترکیب مورد نظر باشد.

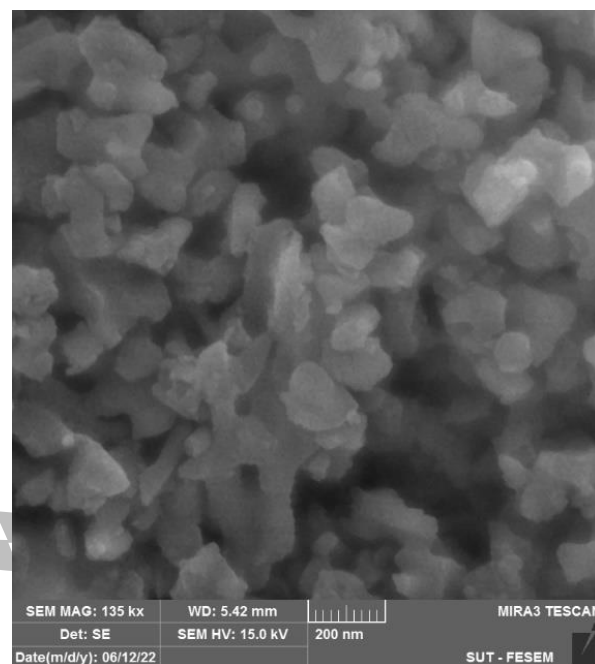
۲.۳. ویژگی فوتولومینسانس نانوذرات آلومینا

آلفا آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) به دلیل ساختار بلوری پایدار، مقاومت حرارتی بالا و خواص اپتیکی مناسب، به عنوان بستری مناسب برای دوپ کردن با یون‌های فلزات خاکی کمیاب مانند دیسپرسیوم (Dy^{3+}) شناخته می‌شود. افزودن دیسپرسیوم باعث القای ویژگی‌های لومینسانسی به این ماده می‌شود که برای کاربردهای اپتوالکترونیکی، لیزرهای حالت جامد و سنسورهای نوری اهمیت دارد.

طیف فوتولومینسانس نشری نمونه‌های آلفا آلومینا آلائیده با Dy^{3+} معمولاً در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود و ناشی از گذارهای الکترونی درون زیرلایه $4f^9$ به $4f^8 5d^1$ است و گذارهای نشری آن از زیرلایه‌های $f-f$ داخلی ناشی می‌شود. دمای آنیلینگ و شرایط حرارتی تأثیر مستقیمی بر بلورینگی و کاهش مراکز نقص در ساختار آلومینا دارند که خود موجب بهبود شدت و وضوح طیف PL می‌شود.

برای مشاهده پاسخ فوتولومینسانس در ابتدا نمونه توسط یک منبع خارجی مانند لیزر یا لامپ تحریک شده و سپس توسط یک دستگاه PL طیف فوتولومینسانس آن ثبت می‌شود. ایجاد پدیده-ی فوتولومینسانس نتیجه‌ی بازترکیب الکترون‌ها در نوار هدایت و حفره‌ها در نوار ظرفیت است [۲۱ و ۲۰]. نتایج مربوط به بررسی رفتار فوتولومینسانس آلومینا با ناخالصی دیسپرسیوم در شکل (۵) آورده شده است.

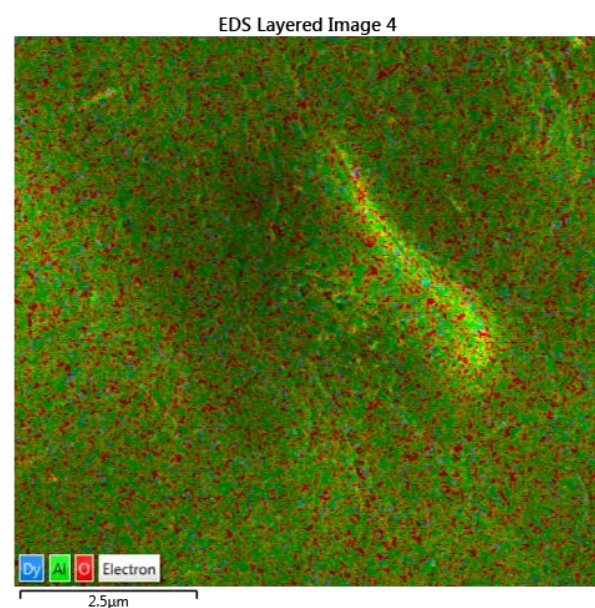
طول موج برانگیختگی 300 nm بوده که در این تحریک طیف گسیلی پهنی در طول موج 410 nm مشاهده می‌شود.



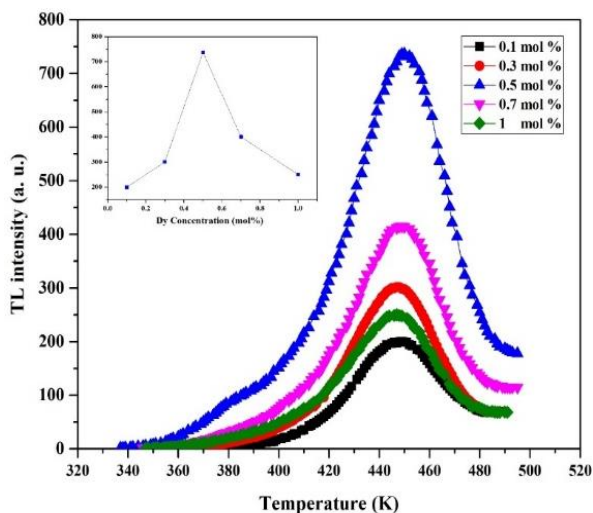
شکل ۳. تصویر SEM مربوط به نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ با بزرگ‌نمایی 200 nm .

جدول ۱. نسبت مولی عناصر در آنالیز EDS برای نمونه $\alpha\text{-Dy}$.

Al_2O_3				
EtI	Line	A%	W%	Error
O	K Series	۳۹/۵۷	۵۵/۳۷	۰/۴۹
Al	K Series	۵۲/۴۶	۴۳/۵۳	۰/۵۶
Dy	L Series	۷/۹۷	۱/۱۰	۰/۸۱
Total		۱۰۰	۱۰۰	

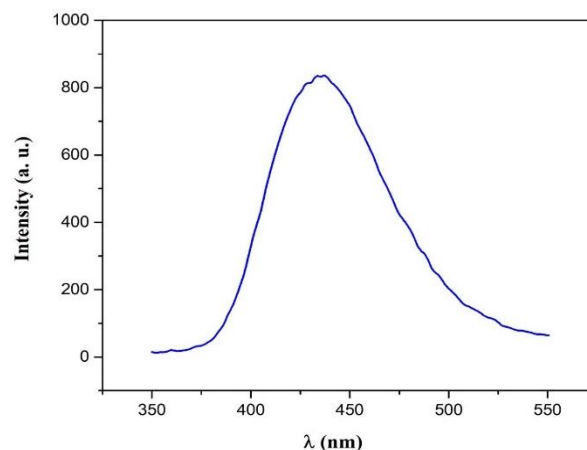


شکل ۴. طیف EDS نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ ساخته شده در دمای 1100°C .



شکل ۶. منحنی درخشش نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}$ در غلظت های مختلف ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ مول درصد از دیسپرسیوم.

این فرآیند معمولاً برای افزایش حساسیت یک دزیمر یک یا چند ناخالصی به آن اضافه می گردد. لذا تعیین غلظت بهینه ناخالصی ها برای رسیدن به بالاترین حساسیت دزیمر ضرورت پیدا می کند. شکل (۶) نشان می دهد که چگونه در بلور $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}$ شدت ترمولومینسانس ناگهان به ازای غلظت خاصی از ناخالصی Dy افت قابل توجهی می کند. با افزایش غلظت این آلایند از ۰/۱ مول درصد تا ۰/۵ مول درصد، پاسخ منحنی بیش از چهار برابر شده و پس از آن، افزودن مقدار بیشتر این ناخالصی سبب می گردد پاسخ TL افت نماید تا جایی که در غلظت ۱ مول درصد کاهش زیادی را نشان می دهد. در غلظت های پایین، بازده لومینسانس با افزایش ناخالصی افزایش می یابد؛ اما با افزایش بیش از حد غلظت یا گستردگی نقص های بلوری، علاوه بر تشکیل ترازهای جایگزیده، تغییر در پهنای ناحیه ممنوعه رخ می دهد که منجر به کاهش گیراندازی و افت بازده ترمولومینسانس می شود [۲۲]. نمونه ها تحت پرتوهای گاما با استفاده از چشمه ^{60}Co به میزان ۵۰۰ Gy پرتو دهی شده و سپس با استفاده از دستگاه TLDreader قرائت شده و پاسخ ترمولومینسانس آن ها ثبت شد. بدین ترتیب بیش ترین پاسخ ترمولومینسانس در ۰/۵ مول درصد از ناخالصی دیسپرسیوم به دست آمد. این میزان ناخالصی به عنوان مقدار بهینه ناخالصی دیسپرسیوم در ادامه مراحل کار به کار گرفته شد.



شکل ۵. منحنی PL نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}$ با طول تحریک ۳۰۰ nm.

طول موج تحریک ۳۰۰ nm باعث می شود مراکز مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F)، با انرژی تحریک اولیه به باند هدایت نزدیک شوند و طیف نشری حاصل از آن ها به دست آید. این پیک مربوط به انتقالات الکترونی یون های دیسپرسیوم (Dy^{3+}) در ساختار بلوری $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می باشد که پس از جذب انرژی در ناحیه UV، نور با طول موج آبی از خود منتشر می کند. شدت بالای فوتولومینسانس، جایگیری مؤثر یون Dy در ماتریس آلومینا را نشان می دهد و می تواند نشان دهنده کارایی بالای این نانوساختارها در کاربردهای اپتوالکترونیکی و حسگری باشد. همچنین طیف نشری در محدوده ی طول موج آبی رنگ می تواند وابسته به دمای کلسینه و شرایط محیطی باشد. بنابراین برای مشاهده اثر انتقال آبی در نانو ساختارها باید گاف انرژی افزایش یابد که با کاهش اندازه از میکرو به نانومتر همین اتفاق می افتد.

۳.۳. ویژگی های ترمولومینسانس نانوذرات آلومینا

جهت کاربرد مواد ترمولومینسانس در دزیمری، پیش از استفاده، آماده سازی آن ها امری ضروری است. این آماده سازی با هدف حذف کامل اطلاعات ناشی از تابش های قبلی و بازگرداندن بلور به وضعیت اولیه ای که در آن تمامی مراکز ترمولومینسانس خالی از الکترون های به دام افتاده باشند، انجام می شود [۲۱]. به عبارت دیگر، لازم است ساختار مراکز ترمولومینسانس به وضعیتی پایدار باز گردد. به منظور دست یابی به این هدف، اعمال یک رژیم گرمایی مشخص بر نمونه های ترمولومینسانس الزامی است.

دز نمونه‌های ساخته شده گستره‌ی وسیع‌تری را نسبت به نمونه تجاری TLD-100 در برمی‌گیرند

۴.۳. محاسبه پارامترهای سینتیک

۴.۳.۱. روش تندی‌های متعدد

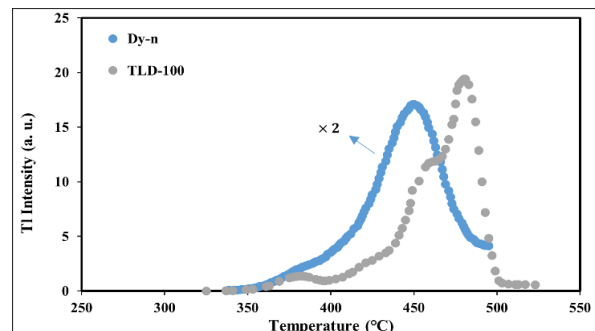
یکی از روش‌های معمول برای محاسبه پارامتر انرژی فعال‌سازی (E) در مواد ترمولومینسانس، تحلیل تغییرات شکل منحنی ترمولومینسانس بر اساس روش تندی‌های متعدد دمای است. در این روش، نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ با سرعت‌های گرمادهی مختلف (۱، ۲، ۳، ۵ و $\frac{6}{5}^\circ\text{C/s}$) توسط دستگاه TLReader قرائت و منحنی‌های ترمولومینسانس مربوط به آن‌ها رسم شد. با افزایش سرعت گرمادهی، مکان قله اصلی منحنی به سمت دماهای بالاتر جابه‌جا شد، که نشان‌دهنده افزایش انرژی مورد نیاز برای آزادسازی الکترون‌های به دام افتاده در تله‌ها است. با استفاده از رابطه (۱) و رسم منحنی $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ بر حسب $\left(\frac{1}{T_m}\right)$ خط راستی با شیب $\left(\frac{E}{k}\right)$ به دست می‌آید که می‌توان مقدار انرژی فعال‌سازی E را با استفاده از آن به دست آورد [۲۳]. این نمودار در شکل (۸) در دز 500Gy برای نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ رسم شد و انرژی فعال‌سازی برای قله اصلی $1/07\text{ eV}$ به دست آمد.

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E}{kS}\right) + \ln\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (1)$$

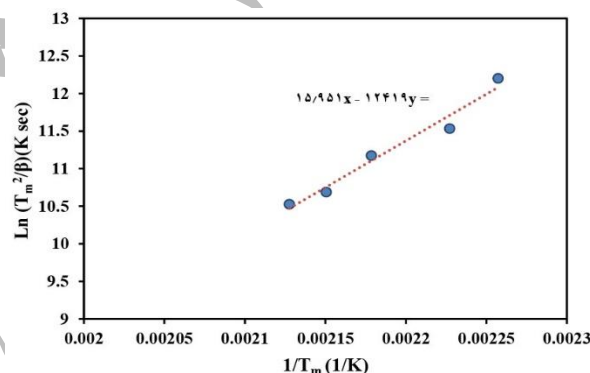
پس از تعیین انرژی فعال‌سازی، از محل تقاطع این منحنی با محور عمود فاکتور فرکانس برای قله اصلی نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ محاسبه می‌گردد که نتایج آن در جدول (۲) گزارش شده است.

۴.۳.۲. برازش منحنی

از روش‌هایی که می‌توان در تعیین تعداد قله‌ها و نیز پارامترهای سینتیک منحنی درخشش استفاده کرد روش برازش کامپیوتری بر اساس مدل‌های سینتیکی می‌باشد. روش برازش منحنی به کمک برنامه کامپیوتری مبتنی بر سینتیک مرتبه عام بررسی می‌کند که کدام یک از معادلات تئوری به ازای کدام دسته از پارامترها بهتر می‌تواند با قله تجربی تطابق پیدا کنند [۲۴]. در این مدل پارامتری تحت عنوان مرتبه سینتیک (b) وجود دارد که به ازای سینتیک مرتبه اول برابر با ۱ و به ازای سینتیک مرتبه دوم برابر با ۲ می‌باشد.



شکل ۷. منحنی‌های درخشش ترمولومینسانس نمونه $\alpha\text{-Dy}$ و LiF:Mg,Ti (TLD-100) تحت تابش گاما به میزان ۵ گری.



شکل ۸. نمودار $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ بر حسب $\left(\frac{1}{T_m}\right)$ برای قله اصلی در دز 500Gy برای نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$

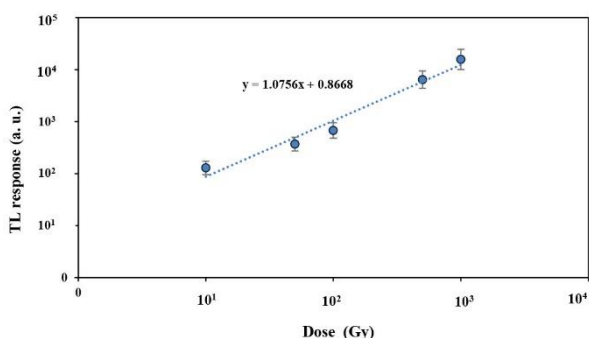
جدول ۲. پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ با روش تندی‌های متعدد.

	b	E(eV)	s(1/s)
تندی‌های متعدد	—	۱/۰۷	$1/12 \times 10^{12}$

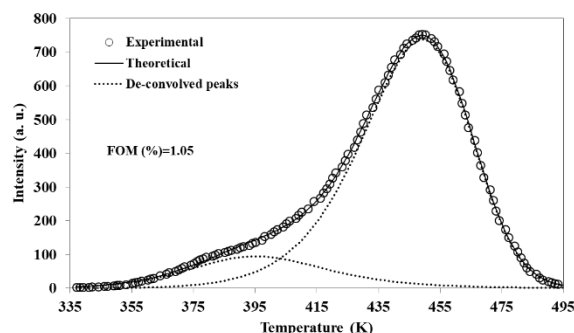
۴.۳.۱. تعیین غلظت بهینه ناخالصی‌ها

۴.۳.۲. مقایسه با نمونه تجاری

در شکل (۷) مقایسه‌ای بین حساسیت‌های ترمولومینسانس دزیتر تجاری LiF:Mg,Ti (TLD-100) و نانوذرات $\alpha\text{-Dy}$ و Al_2O_3 ساخته شده تحت تابش دز ۵ Gy پرتو گاما مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۷) نشان داده شده است، نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ ، ۲ برابر حساسیت کمتری نسبت به TLD-100 نشان دادند. با این حال، شکل ساده منحنی درخشش ترمولومینسانس (تک قله) و همچنین دمای مناسب وقوع این قله می‌تواند مزیت پاسخ نمونه ساخته شده نسبت به دزیتر تجاری TLD-100 باشد. علاوه بر این ناحیه خطی پاسخ



شکل ۱۰. پاسخ منحنی نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ بر حسب دزهای مختلف.



شکل ۹. منحنی ترمولومینسانس برازش شده‌ی نانوذرات $\alpha\text{-Dy}$ با مقدار دز 500 Gy چشمه ^{60}Co .

که در آن، b (مرتبه سینتیک) بین ۱ و ۲ است. E انرژی فعال سازی، T دما بر حسب کلونین، T_m دمای بیشینه و K ثابت بولتزمن است. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه **Error! Reference source not found.** به صورت زیر استفاده شد:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100 \quad (3)$$

جدول (۳) نتایج پارامترهای سینتیک به دست آمده از برازش منحنی درخشش نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ را نشان می‌دهد.

جدول ۳. پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش نانوذرات

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$

peak	b	E (eV)	T_m (K)	I_m (a. u.)
۱	۲/۰	۰/۸۵	۳۹۴	۹۴/۵
۲	۱/۱	۱/۰۴	۴۴۹	۷۳۷/۳

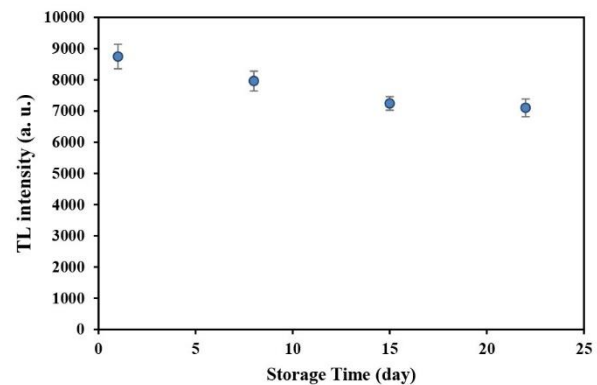
۳.۴. ناحیه خطی پاسخ دز ترمولومینسانس

به دلیل پیشرفت و توسعه تکنولوژی‌های تابش برای توسعه و طراحی آشکارسازهای دز بالای ترمولومینسانس، تست کردن مقاومت تابش مواد مختلف، تجهیزات و توسعه تکنولوژی‌های تابش نیاز به انجام مطالعات گسترده می‌باشد. لذا بررسی محدودی خطی بودن پاسخ یک دزیتر ترمولومینسانس خصوصاً با کاربرد دزیتری دزهای بالا ضرورت می‌یابد [۲۷]. منظور از پاسخ خطی این است که با افزایش میزان انرژی جذب شده توسط نمونه، پاسخ ترمولومینسانس آن به صورت خطی افزایش یابد. به منظور ارزیابی ناحیه خطی پاسخ دز نمونه ساخته شده، این نمونه در شرایط یکسان (از قبیل جرم و شرایط قرائت جهت قابل مقایسه بودن نمونه‌ها) با دزهای مختلف از 10 Gy تا 1000 Gy با استفاده از

مدل‌های سینتیک مرتبه اول و دوم کاملاً مبنای فیزیکی دارند و از مجموعه معادلات دیفرانسیل توصیف کننده‌ی پدیده‌ی ترمولومینسانس به ازای حالت‌های حدی مشخص نتیجه می‌شوند. اما از آنجایی که منحنی‌های تابش ترمولومینسانس لزوماً منطبق با سینتیک مرتبه اول یا دوم نیستند، مدلی تحت عنوان مدل سینتیک مرتبه عام پیشنهاد شده که در آن می‌توان حالت‌های میانی بین سینتیک مرتبه اول و دوم را مورد بررسی و برازش قرار داد. اساس روش برازش منحنی به این ترتیب است که یک سری مقادیر اولیه برای پارامترهای سینتیک همراه با داده‌های تجربی به برنامه داده می‌شود. سپس برنامه این پارامترها را تغییر داده و به سمتی می‌برد که بتواند قله‌ای را تولید کند که بهترین انطباق را با قله تجربی داشته باشد. در این روش اساساً از سه دما T_1 ، T_2 و T_m استفاده می‌شود، که در آن T_m دمای شدت بیشینه قله ترمولومینسانس T_1 و T_2 به ترتیب دماهایی در نصف مقدار شدت بیشینه قله ترمولومینسانس (نصف عرض قله) در سمت افزایش و در سمت کاهش منحنی هستند. برازش منحنی با استفاده از تغییر متوالی پارامترها ادامه می‌یابد تا زمانی که بهترین انطباق به دست آید.

در این کار با استفاده از مدل سینتیک مرتبه عام منحنی TL مربوط به نمونه‌های ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$) برازش شد. برای این منظور، با استفاده از رابطه **Error! Reference source not found.** که تابعی از شدت و دمای بیشینه یک کد در محیط C^{++} نوشته شده و برازش انجام شد [۲۶-۲۵].

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



شکل ۱۱. محوشدگی نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ در زمان‌های ۱، ۸، ۱۵ و ۲۲ پس از پرتودهی با دز 500 Gy پرتو گاما و نگهداری شده در محیط تاریک.

چشمه ^{60}Co تحت پرتودهی قرار گرفت.

منحنی لگاریتمی پاسخ دز بر حسب لگاریتم دز این نمونه در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود. طبق این شکل پاسخ دز نانوذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}$ در محدوده‌ی 10 Gy تا 1000 Gy به صورت خطی می‌باشد.

بر اساس مدل برهمکنش ردپاها می‌توان وسیع بودن ناحیه خطی پاسخ دز نانو ذرات را نسبت به نمونه‌های توده‌ای توضیح داد [۲۸]. در نانوذرات به دلیل ابعاد کوچک، آهنگ تولید مراکز گیراندازی با افزایش دز به دلیل اینکه کسری از ذرات در دزهای پایین با تابش اندرکنش ندارند می‌شود، ولی در میکروذرات با افزایش دز، میزان بیشتری از ردهای داری همپوشانی را شاهد خواهیم بود و این ردهای همپوشانی شده، ترمولومینسانس بیشتری ایجاد نخواهند کرد و بنابراین پاسخ ترمولومینسانس به دز دریافتی در میکروبلورها به سرعت به مقدار اشباع خواهد رسید.

۴.۴.۳. بررسی محوشدگی

کاهش شدت TL نمونه‌های پرتودهی شده با گذشت زمان را محوشدگی می‌گوییم [۲۹]. به عبارت دیگر با گذشت زمان تعدادی از حاملان بار به دام افتاده در دمای محیط از گیراندازهای ماده پرتودهی شده آزاد می‌شوند. بدین جهت شدت ترمولومینسانس قله‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد. بنابراین لازم است که برای هر ماده ترمولومینسانس میزان محوشدگی محاسبه گردد [۳۰]. از آنجاکه محوشدگی موجب

کاهش پاسخ ترمولومینسانس ماده پرتودهی شده می‌شود، مقداری از اطلاعات مربوط به لحظه‌ی پرتودهی از بین می‌رود که این موضوع می‌تواند در مطالعات دزیمتری خطا ایجاد کند. افزایش فاکتور فرکانس و نزدیک بودن دمای قله به دمای اتاق، باعث افزایش محوشدگی و در نهایت ناپایداری قله‌های ترمولومینسانس می‌شود. بنابراین دمای قله منحنی ترمولومینسانس نقش مهمی در میزان محوشدگی دارد. بدین منظور نمونه‌ها پس از پرتودهی در شرایط یکسان با جرم یکسان (0.0005 gr) در یک محیط تاریک نگهداری شد. منحنی درخشش ترمولومینسانس نمونه‌ها در زمان‌های ۱، ۸، ۱۵ و ۲۲ روز پس از پرتودهی با دز 500 Gy پرتو گاما ثبت شد. شکل (۱۱) چگونگی تغییرات پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌های ثبت شده را در زمان‌های مختلف بعد از پرتودهی نشان می‌دهد. بنابراین نتیجه می‌شود که از این نظر، محوشدگی نمونه‌های ساخته شده شرایط قابل قبولی را دارا می‌باشند.

۴. نتیجه‌گیری

ما با استفاده از روش سل-ژل توانستیم دزیمتری با حساسیت مناسب برای دزیمتری سطح دز بالا بسازیم. آنالیز XRD ساختار آلفالومینا و آنالیز EDS صحت ساخت نانوذرات آلفالومینا با ناخالصی دیسپرسیوم را تایید می‌کنند. دزیمتر آلفالومینا آلائیده با Dy به شرایط پیچیده و گران آزمایشگاهی برای ساخت نیاز ندارد و نسبت به سایر دزیمترها با توجه به شرایط ساخت آسان‌تر، مقرون به صرفه می‌باشد. پارامترهای سینتیک با استفاده از هر دو تکنیک برازش منحنی درخشش و تندی‌های متعدد اندازه‌گیری شد. طبق نتایج به دست آمده، هر دو روش به کار برده شده در توافق با یکدیگر بودند. در مطالعه قله‌های دزیمتری ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده با استفاده از داده‌های منحنی برازش کامپیوتری، مقدار مرتبه سینتیک به دست آمده برای قله اول به اندازه‌ی قابل توجهی بزرگتر از واحد به دست آمد و رفتار قله دوم نزدیک به مرتبه اول مشاهده شد. بنابراین تقریب مرتبه اول برای قله دوم خطای قابل ملاحظه‌ای ایجاد نخواهد کرد. مقدار انرژی فعال‌سازی برای قله دوم 1.04 eV و برای قله اول 0.85 eV محاسبه شد، بنابراین

در قله‌ی دوم عمق پتانسیل گیراندازی نسبت به قله‌ی اول بیشتر می‌باشد. با افزایش میزان غلظت ناخالصی Dy، شدت ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده افزایش می‌یابد و قله اصلی بلور در دماهای بالاتری قرار می‌گیرد که این موضوع

می‌تواند موجب کاهش محوشدگی منحنی درخشش شود. گستره پاسخ دز خطی تا 1000 Gy ، این نانوذرات را نامزد بسیار مناسبی برای اهداف دزیمتری در سطح دز بالا می‌کند.

۵. مراجع

1. Khorshidi, A. (2024). Generation of LiF (Mg, Cu, Na, Si) thermoluminescent crystal and evaluation of dose response and sensitivity. *Nuclear Engineering and Technology*, 56(7), 2790-2798.
2. Sinclair, S. A., Pech-Canul, M. I., Acosta-Enríquez, M. C., Amavizca, R. M., Crist, A. S., & Marcazzó, J. (2024). Thermoluminescent composites of sintered synthetic-topaz/in situ corundum for dosimetry by a novel reversible process. *Heliyon*, 10(3).
3. Efenji, G. I., Iskandar, S. M., Yusof, N. N., Rabba, J. A., Mustapha, O. I., Fakhirul, I. M., ... & Oke, A. O. (2024). Structural properties of thermoluminescence dosimeter materials, preparation, application, and adaptability: a systematic review. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 28(4), 1129-1150.
4. Mazzucco, A., Wolterbeek, R. J., Gulino, V., Sgroi, M. F., Ngene, P., de Jongh, P. E., & Baricco, M. (2025). Solid-state lithium-ion battery employing $\text{LiBH}_4\text{-ZrO}_2$ as a solid-state electrolyte. *RSC advances*, 15(22), 17466-17475.
5. Reddy, S. S., Nagabhushana, K. R., Tatum, S. H., & Thejavathi, N. R. (2025). Investigating the optical and thermoluminescence properties of γ -irradiated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ phosphors for dosimetric applications. *Journal of Luminescence*, 280, 121067.
6. El-Adawy, A., Khaled, N. E., El-Sersy, A. R., Hussein, A., & Donya, H. (2010). TL dosimetric properties of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses for gamma dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(6), 1132-1136.
7. Pal, M., Roy, B., & Pal, M. (2011). Structural characterization of borate glasses containing zinc and manganese oxides. *Journal of Modern Physics*, 2(9), 1062-1066.
8. Ravikumar, N., Kumar, R. A., Panigrahi, B. S., Madhusoodanan, U., Palan, C. B., & Omanwar, S. K. (2018). Spectral and thermoluminescence characteristics of high gamma dose irradiated Dy: LiKB_4O_7 single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 436, 203-210.
9. Jalali, M. R. (2018). Improvement of thermoluminescence properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using metallic dopants for dosimetry application. *Int. J. Env. Sci. Educ.*, 13, 229-236.
10. Salah, N. (2011). Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(1), 1-10.
11. Zahedifar, M., & Sadeghi, E. (2012). Synthesis and dosimetric properties of the novel thermoluminescent $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(12), 1856-1861.
12. Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials advances*, 2(6), 1821-1871.
13. An, B., Wang, W., Ji, G., Gan, S., Gao, G., Xu, J., & Li, G. (2010). Preparation of nano-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from oil shale ash. *Energy*, 35(1), 45-49.
14. Kobayashi, Y., Yasuda, Y., & Morita, T. (2021). Low-temperature synthesis of α -alumina based on sol-gel processes. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 7(3), 482-513.
15. Bagheri, M., Sadeghi, E., & Zahedifar, M. (2023). Fabrication and investigation of thermoluminescence properties of gamma irradiated Dy-doped crystalline alumina. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 537, 46-53.
16. Rogojan, R., Andronescu, E., Ghitulica, C., & Vasile, B. S. (2011). Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method. *UPB Buletin Stiintific, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73(2), 67-76.

17. Mert, H. H., & Mert, M. S. (2019). Preparation and characterization of encapsulated phase change materials in presence of gamma alumina for thermal energy storage applications. *Thermochimica Acta*, 681, 178382.
18. Annamalai, R., Upadhyaya, A., & Agrawal, D. (2013). An investigation on microwave sintering of Fe, Fe–Cu and Fe–Cu–C alloys. *Bulletin of Materials Science*, 36(3), 447-456.
19. Trindade, N. M., Magalhães, M. G., Nunes, M. D. S., Yoshimura, E. M., & Jacobsohn, L. G. (2020). Thermoluminescence of UV-irradiated α -Al₂O₃: C, Mg. *Journal of Luminescence*, 223, 117195.
20. Kalita, J. M., & Chithambo, M. L. (2018). The effect of annealing and beta irradiation on thermoluminescence spectra of α -Al₂O₃: C, Mg. *Journal of Luminescence*, 196, 195-200.
21. Khatim, O., Nguyen, T. H. N., Amamra, M., Museur, L., Khodan, A., & Kanaev, A. (2014). Synthesis and photoluminescence properties of nanostructured mullite/ α -Al₂O₃. *Acta materialia*, 71, 108-116.
22. Bahl, S., Lochab, S. P., & Kumar, P. (2016). CaSO₄: Dy, Mn: A new and highly sensitive thermoluminescence phosphor for versatile dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, 119, 136-141.
23. Habibi, E., Zahedifar, M., & Sadeghi, E. (2021). Synthesis and thermoluminescence analysis of LiBaF₃: M (M= Cu, Ce, Er) nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 237, 118173.
24. Talebi, M., Sadeghi, E., Zahedifar, M., & Harooni, S. (2022). Synthesis, structural characteristics and thermoluminescence features of KCl: Mn and KCl: Ce phosphors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 530, 29-38.
25. Portakal-Uçar, Z. G., Oglakci, M., Correcher, V., Sonsuz, M., Can, N., Halefoglu, Y. Z., & Topaksu, M. (2023). A thermoluminescence study of Tb³⁺ doped LaB₃O₆: Dosimetric characteristics and kinetic parameters. *Journal of Luminescence*, 253, 119493.
26. Matsushima, L. C., Veneziani, G. R., Sakuraba, R. K., Cruz, J. C., & Campos, L. L. (2015). TL and OSL dose response of LiF: Mg, Ti and AL₂O₃: C dosimeters using a PMMA phantom for IMRT technique quality assurance. *Applied Radiation and Isotopes*, 100, 7-10.
27. Matsushima, L. C., Veneziani, G. R., Sakuraba, R. K., Cruz, J. C., & Campos, L. L. (2015). TL and OSL dose response of LiF: Mg, Ti and AL₂O₃: C dosimeters using a PMMA phantom for IMRT technique quality assurance. *Applied Radiation and Isotopes*, 100, 7-10.
28. Ware, M. J., Godin, B., Singh, N., Majithia, R., Shamsudeen, S., Serda, R. E., ... & Summers, H. D. (2014). Analysis of the influence of cell heterogeneity on nanoparticle dose response. *ACS nano*, 8(7), 6693-6700.
29. Nikiforov, S. V., Karavannova, N. Y., & Ananchenko, D. V. (2025). Anomalous Thermoluminescent Fading in Aluminum Oxide Ceramics Irradiated with High Doses of Pulsed Electron Beam. *Radiation Physics and Chemistry*, 113172.
30. Polo, I. O., & Caldas, L. V. (2021, March). Fading estimation of SOL-GEL α -Al₂O₃ detectors. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1826, No. 1, p. 012045). IOP Publishing.