

بررسی رفتار ترمولومینسانس α - Al_2O_3 سنتز شده با روش سنتز احتراقی محلول در اثر ورود ناخالصی‌های لیتیم و مس

خیرالله محمدی*، سید علی حسینی زاده

دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

دکتر خیراله محمدی، نویسنده

مستول مقاله، استادیار دانشگاه

صنعتی مالک اشتر تهران

چکیده: هدف از این پژوهش تولید نانو پودرهای α - Al_2O_3 با روش سنتز احتراقی محلول می‌باشد. دلیل انتخاب این روش سرعت، مقرون به صرفه بودن و همچنین تولید مستقیم α - Al_2O_3 بدون نیاز به یک مرحله آنیل اضافی می‌باشد. α - Al_2O_3 ذاتاً یک ماده ترمولومینسانس است و ما به دنبال بهبود خواص ترمولومینسانسی آن برای استفاده به عنوان یک دوزیمتر هستیم. در این مقاله به منظور بهبود خواص ترمولومینسانس α - Al_2O_3 از ناخالصی‌های مس و لیتیم استفاده شد که بهترین نتیجه متعلق به داپ مشترک مس و لیتیم بود. پس از انجام آنالیز اشعه ایکس مشخص شد که ساختار کریستالی ماده سنتز شده با ساختار کریستالی α - Al_2O_3 کاملاً تطابق دارد، همچنین پس از انجام آنالیزهای TL بر روی نمونه‌های آنیل شده و آنیل نشده مشخص شد که پس از آنیل پیک برخی از منحنی‌ها ناپدید می‌شود. نمونه α - Al_2O_3 :Cu0.5% هم قبل از آنیل و پس از آنیل دارای پیک بود و نمونه α - Al_2O_3 :Li1%,Cu0.5% پس از آنیل دارای شدیدترین پیک بود. برای سنتز نمونه‌های α - Al_2O_3 با روش سنتز احتراقی محلول از مواد اولیه آلومینیوم نیترات ۹ آبه $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و اوره $(\text{H}_4\text{N}_2\text{CO})$ استفاده شد و برای تهیه نمونه‌های داپ شده علاوه بر مواد ذکر شده از LiNO_3 و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ نیز استفاده شد.

کلمات کلیدی: رفتار ترمولومینسانس، سنتز احتراقی محلول (SCS)، اکسید آلومینیوم داپ شده با لیتیم و مس، دوزیمتر فردی

۱- مقدمه

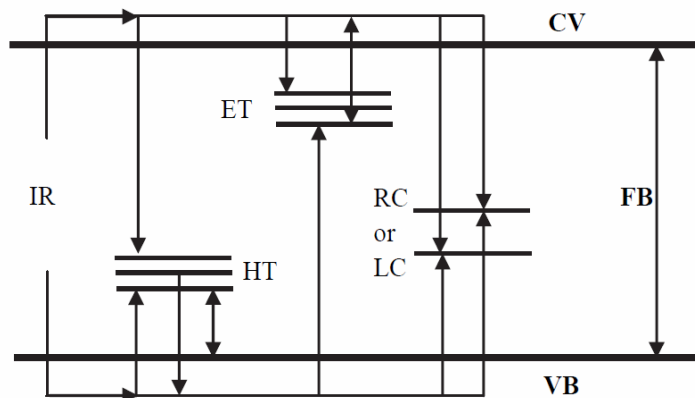
ترمولومینسانس در سه حوزه اصلی مورد استفاده قرار می‌گیرد که عبارتند از: تاریخ زمین‌شناسی، قدمت باستان‌شناسی و دوزیمتری تابش، که مورد آخر از همه مهم‌تر بوده و ترمولومینسانس در این حوزه کاربردهای گسترده‌ای پیدا می‌کند. در واقع کاربردی که ترمولومینسانس در این حوزه دارد، برای تعیین مقدار پرتویی است که یک شخص در محیط کار یا به دلیل معالجات پزشکی (در معالجات سرطان) در معرض آن قرار گرفته است. در دوزیمتری فردی کارمند توسط یک دستگاه شامل مواد ترمولومینسانس تجهیز شده که دوزیمتر نامیده می‌شود، این دوزیمتر مقدار تابشی که شخص در معرض آن قرار گرفته است را در خود ثبت می‌کند که باید به صورت دوره‌ای اندازه‌گیری شود. در صورتی که مقدار پرتو از حد مجاز تجاوز کند، حضور بیشتر فرد در آن محیط خطرناک بوده و باید برای مدتی از آن محیط دور گردد. محیط‌های کاری که تحت این پرتوهای خطرناک هستند و باید از دوزیمتر استفاده کنند عبارتند از ایستگاه‌های هسته‌ای و بخش‌های پرتودرمانی بیمارستان‌ها. علاوه بر این نظارت بر مقدار تابشی که یک بیمار در معرض آن قرار دارد نیز حائز اهمیت می‌باشد. برای این هدف دوزیمترهایی که در درون بدن قرار داده می‌شوند توسعه یافتند که با موفقیت کار نظارت بر معالجه را انجام می‌دهند [1].

یکی از اولین ماده‌های مورد مطالعه برای استفاده به عنوان دوزیمتر آلومینیوم اکسید (Al_2O_3) بوده است. اگرچه مطالعه در مورد این مواد برای مدت زمان طولانی فراموش شده بود که به خاطر حساسیت کم آن‌ها در مقایسه با TLD-100 (LiF:Mg,Ti) بوده است اما اخیراً مطالعه بر روی این مواد افزایش پیدا کرده که به خاطر پیشرفت کریستال‌های Al_2O_3 :C می‌باشد [2].

۱-۱- ترمولومینسانس

مکانیزم لومینسانس در نیمه رساناها دارای حداقل دو مرحله می‌باشد: (۱) پرتوهای یونیزان (IR) اولیه که ناشی از هر دو عیب تله الکترونی^۱ (ET) و تله حفره‌ای^۲ (HT) هستند و، (۲) الکترون‌ها و حفره‌های آزادی که در نوار رسانش^۳ و نوار ظرفیت^۴ ایجاد می‌شوند. ترمولومینسانس عبارت است از تابش تحریک شده حرارتی نور در پی جذب قبلی انرژی از تابش‌های یونیزان که از یک عایق یا یک نیمه رسانا به دست می‌آید [3].

فرآیند ترمولومینسانس را می‌توان بر اساس مدل ساختاری باندهای نیمه‌رسانا متوجه شد. در یک نیمه‌رسانا دو باند انرژی مهم وجود دارد: (۱) یک نوار ظرفیت^۵ (VB) تقریباً پر و (۲) یک نوار رسانش^۶ (CB) تقریباً خالی. این دو باند انرژی توسط یک باند شکاف^۷ ممنوعه (FB) از یکدیگر جدا شده‌اند، که بدین معنا می‌باشد که بین این دو باند هیچ سطح انرژی الکترونی وجود ندارد. انتقال الکترون‌ها در بین نوار ظرفیت و نوار رسانش مجاز است به طوری که در نوار رسانش، الکترون آزاد و در نوار ظرفیت حفره‌های آزاد ایجاد می‌کند. اختلاف انرژی بین دو باند توسط انرژی باند شکاف مشخص می‌شود (شکل ۱) [3].



شکل ۱- مکانیزم فرآیند ترمولومینسانس در یک نیمه‌رسانا [3].

در اثر تابش یونیزان، الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانش منتقل می‌شوند که منجر به تولید مقدار قابل توجهی الکترون آزاد (در باند رسانش) و حفره‌های آزاد (در باند ظرفیت) می‌شود، در این حالت جفت‌های الکترون-حفره ایجاد می‌شوند. برای آنکه بلور از لحاظ الکترونی خنثی باقی بماند، به ازای هر الکترون که در داخل تله‌های الکترونی به دام می‌افتد یک حفره ایجاد می‌شود که این حفره‌ها نیز ممکن است در داخل یک تله حفره‌ای گرفتار شوند. در طول پرتوافکنی، الکترون‌ها و حفره‌های آزاد می‌توانند در درون بلور حرکت کنند تا زمانی که توسط ناخالصی‌ها، مراکز لومینسانسی و سایر عیوب موجود در کریستال به دام بیفتند. سپس الکترون‌ها و حفره‌ها دوباره به طور پیوسته در تله‌های الکترونی و حفره‌ای توزیع می‌شوند. بعد از پرتوافکنی، الکترون‌ها و حفره‌های به دام افتاده می‌توانند آزاد شوند که این کار با حرارت دادن بلور تا دماهای متوسط انجام می‌شود (مقداری بهینه از انرژی گرمایی)، که مصادف است با عبور کردن از یک سد انرژی پتانسیلی خاص، و این زمانی است که ترکیب مجدد یک الکترون با یک تله حفره‌ای در یک مرکز بازترکیبی نوری انجام می‌پذیرد [3].

۱-۲- سنتز احتراقی

با توجه به افزایش قابل توجه تقاضا برای سرامیک‌های آلومینایی و به خصوص $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و همچنین ناتوانی روش سنتی بایر برای تولید پودرهای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با مساحت سطح بالا، چندین روش شیمیایی پیشنهاد شد: رسوبدهی^۴ [4]، تجزیه حرارتی تزریقی^۵ [5]،

¹ electron traps
² hole traps
³ conduction band
⁴ valence band
⁵ valence band
⁶ conduction band
⁷ band gap
⁸ precipitation

سل ژل^۲ [6]، پیش ماده آلی^۳ [7]، پچینی^۴ [8] و غیره. با این وجود، این روش‌ها نیازمند تکنیک‌های سخت و پیچیده بوده و همچنین روش‌های زمان‌بری می‌باشند، که در نتیجه مانعی برای تکرارپذیری، قیمت تمام شده پایین و قابلیت اطمینان بالا برای پودرهای نهایی خواهند بود. به علاوه در این روش‌ها، پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بعد از آنیل پیش‌ماده‌های مختلف در دمایی بالاتر از 1100°C به دست خواهد آمد [9].

راه حل تعدادی از مشکلات ذکر شده در بالا روش سنتز احتراقی محلول^۵ (SCS) می‌باشد، که در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [9].

سنتز احتراقی شامل یک واکنش گرمایا مابین یک اکسید کننده مثل نیترات فلزات، آمونیوم نیترات و آمونیوم پر کلرات، و یک سوخت آلی مثل اوره^۶ ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)، کربوهیدرازید^۷ ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) یا گلیسین^۸ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) می‌باشد [10].

واکنش احتراق در درون یک کوره مافل^۹ یا بر روی یک صفحه داغ و در دمای 500°C یا کمتر اتفاق می‌افتد، یعنی در دمایی بسیار پایین‌تر از دمای استحاله فازی ماده هدف. در واکنش‌های معمول، یک محلول اولیه از آب، نیترات فلزات و سوخت، تجزیه شده و سپس دی‌هیدراته می‌شود و در نهایت مشتعل خواهد شد. محصول حاصله یک پودر فوم شکل حجیم است که تمام حجم ظرف واکنش را اشغال می‌کند. انرژی شیمیایی آزاد شده از واکنش گرمایا بین نیترات فلزات و سوخت می‌تواند به سرعت سیستم را بدون هیچ منبع گرمایی خارجی به دماهای بالا (بیش از 1600°C) برساند. پودرهای حاصل از سنتز احتراقی نسبت به روش‌های حالت جامد سنتی معمولاً هموزن‌تر، با ناخالصی کمتر و مساحت سطح بیشتری می‌باشند [10].

مکانیزم واکنش احتراق نسبتاً پیچیده است. پارامترهایی که بر روی واکنش تاثیرگذار هستند عبارتند از: نوع سوخت، نسبت سوخت به اکسیدکننده، استفاده از اکسیدکننده اضافی، درجه حرارت احتراق و مقدار آب مخلوط اولیه. به طور کلی، یک سوخت مناسب نباید خیلی شدید عمل کرده و گازهای سمی تولید کند. زمانیکه واکنش به طور کامل اتفاق می‌افتد، تنها گازهایی که تولید می‌شوند عبارتند از: H_2O ، CO_2 ، N_2 که از آن یک روش سازگار با محیط زیست می‌سازد [10].

مهمترین مزیت‌های این فرآیند عبارتند از: انرژی مورد نیاز کم (آنیل اضافی نیاز نیست)، صرفه‌جویی در زمان (تمام فرآیند تنها در چند دقیقه انجام می‌شود) و دوست‌دار محیط زیست بودن (محصولات واکنش احتراق عبارتند از: H_2O ، CO_2 ، N_2). بسیاری از محققان تشکیل پودرهای $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تک فاز را با استفاده از اوره، کربوهیدرازید^{۱۰} و هیدرازین^{۱۱} به عنوان سوخت و بدون هیچ عملیات گرمایی بعدی گزارش کرده‌اند. در زمان مشابه، محققان دیگری گزارش کردند که گلیسین، یا سیتریک اسید باعث ایجاد پودر آمورف می‌شوند که بعد از آنیل در بالاتر از 1100°C به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل می‌گردد، که در این حالت تشکیل $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بعد از تشکیل فاز میانی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ اتفاق می‌افتد [9].

با توجه به مکانیزم‌های ذکر شده برای ترمولومینسانس، یکی از راه‌های افزایش خواص ترمولومینسانسی ایجاد عیوب ساختاری در $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد که این کار با استفاده از ناخالصی‌های مختلفی به عنوان دوپنت انجام می‌شود. در این مقاله برای بهبود خواص ترمولومینسانسی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از ناخالصی لیتیم و مس استفاده شد. ما برای تولید $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ خالص و همچنین واردسازی ناخالصی‌ها به داخل ساختار کریستالی آن از روش SCS استفاده کردیم که یک روش ارزان و مقرون به صرفه می‌باشد.

۲- مراحل آزمایشگاهی

نمونه‌های $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ داپ نشده و داپ شده با روش سنتز احتراقی محلول به شکل زیر سنتز شدند: برای تهیه نمونه‌های داپ نشده، مقادیر استوکیومتری از آلومینیوم نیترات ۹ آب^۹ ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و اوره ($\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$) که به

¹ spray pyrolysis

² sol-gel

³ organic precursors

⁴ Pechini

⁵ solution combustion synthesis

⁶ urea

⁷ carbonylhydrazide

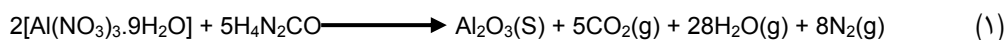
⁸ glycine

⁹ muffle furnace

¹⁰ carbonylhydrazide

¹¹ hydrazine

عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد (بر اساس واکنش ۱) در ۵۰ mL آب دو بار یونیزه شده حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی یک هیتر مگنت‌دار با دمای ۵۰°C و سرعت ۳۶۰ rpm قرار داده شد. پس از ۳۰ دقیقه، دما به ۲۰۰°C افزایش پیدا کرد و به محلول اجازه داده شد تا آب خود را از دست بدهد.



سپس آنچه که باقی ماند در درون بوتله آلومینایی ریخته و به درون کوره منتقل شد. دمای کوره بر روی ۵۰۰°C تنظیم شد و به نمونه اجازه داده شد تا به همراه کوره گرم شود. محلول آب خود را از دست داد، کف کرد و سپس پف کرد، تا زمانی که در نزدیکی دمای ۴۰۰°C یک واکنش سریع با تولید مقدار زیادی گاز و شعله قابل رویت رخ داد که در واقع همان واکنش احتراق بود. واکنش به یکباره فروکش کرد و آنچه که باقی ماند پودر سفید رنگی در درون بوتله بود که به آن اجازه داده شد در درون کوره تا دمای اتاق سرد شود. سپس این پودر جمع‌آوری شد و در درون هاون کوبیده شد و برای آنیل در درون بوتله آلومینایی قرار داده شد. فرآیند آنیل نیز در درون کوره تیوبی و با اتمسفر هوا انجام شد. بدین منظور پودر از دمای اتاق تا ۱۰۰۰°C و با نرخ ۷°C/min حرارت داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰۰°C نگه داشته شد، سپس در داخل کوره تا دمای اتاق سرد شد. سپس پودر از داخل بوتله خارج شده و دوباره در داخل هاون کوبیده شد.

برای تهیه نمونه های Al_2O_3 داپ شده، فرآیندی مشابه آنچه که در بالا توضیح داده شد مورد استفاده قرار گرفت، با این تفاوت که مقادیر مورد نیاز از دوپنت نیز به محلول اولیه اضافه شد (در داخل آب حل شد). در این مقاله برای داپ کردن لیتیم و مس به داخل ساختار آلومینا، LiNO_3 و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ مورد استفاده قرار گرفت. درصد وزنی ناخالصی‌هایی که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از ۰/۵، ۱ و ۳ درصد لیتیم و ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد مس که به آلومینا اضافه شدند. برای داپ مشترک نیز از ترکیب ۱ درصد لیتیم و ۰/۵ درصد مس به عنوان دوپنت استفاده شد.

آنالیز تفرق اشعه X (XRD) پودرها با استفاده از یک دستگاه مدل PHILIPS PW1730 مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی پودرها نیز با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN بررسی شد. نمونه‌ها به میزان ۱ Gy تحت تابش گاما با چشمه ^{60}Co قرار گرفتند. برای قرائت نمونه‌های پرتودهی شده از قرائت‌گر Home Made TL Reader استفاده شد. نمونه‌ها با آهنگ گرمایی ۱۰°C/min از دمای ۵۰°C تا ۳۰۰°C قرائت شدند.

۳- نتایج و بحث

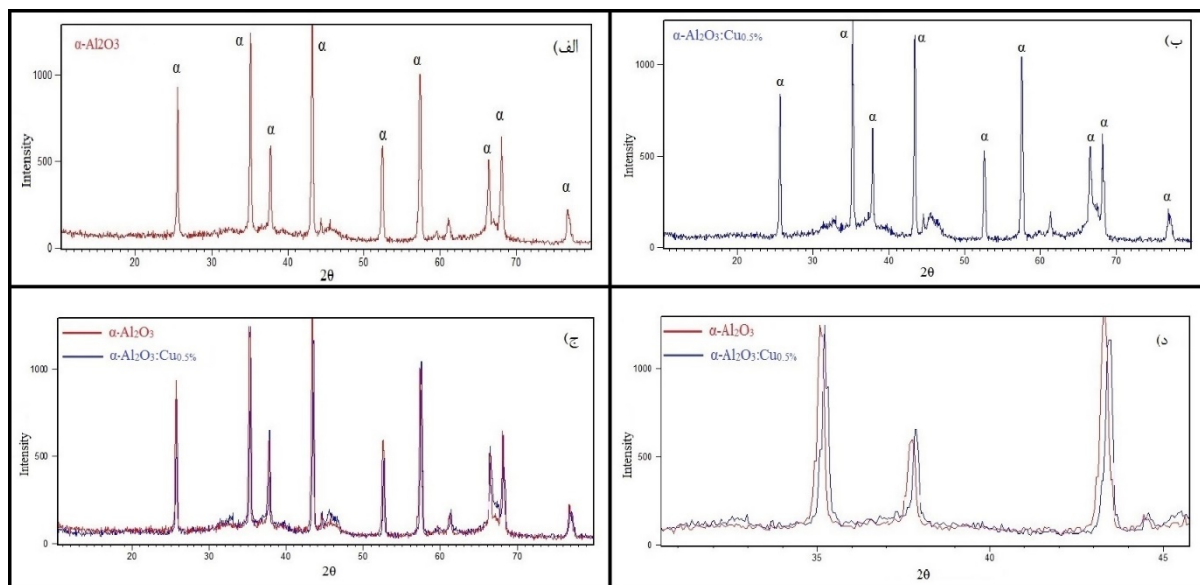
اثر دوپنت بر روی پدیده لومینسانس سرامیک‌ها را می‌توان از طریق تئوری پیوند حالت جامد توضیح داد. این تعریف شامل یک ماده جامد عایق با شکاف ممنوعه می‌باشد، که دارای یک حالت نیمه پایدار بوده و زمانی که برانگیخته می‌شود الکترون‌ها در آن به دام می‌افتند. اگر انرژی از دست رفته به هنگام خروج الکترون‌ها از تله‌ها در محدوده مناسبی از انرژی و طول موج باشد، لومینسانس حاصل خواهد شد. چندین نوع تله وجود دارد که می‌تواند لومینسانس تولید کند. اگر لومینسانس توسط عیوب ساختاری که از مشخصات شبکه مادر می‌باشد تولید شود لومینسانس ذاتی نامیده می‌شود [11,12,13]. لومینسانس غیرذاتی نوع دیگری از لومینسانس است که در اثر ناخالصی‌های موجود در ساختار ایجاد می‌شود. ناخالصی‌هایی که می‌توانند لومینسانس تولید کنند و معمولاً به عنوان دوپنت مورد استفاده قرار می‌گیرند عمدتاً شامل عناصر واسطه، خاک‌های نادر^۱ و آکتینیدها هستند که دلیل آن نیز ایجاد الکترون ظرفیت در اوربیتال d یا f می‌باشد. این ناخالصی‌ها اصلی‌ترین منشاء لومینسانس در سرامیک‌ها می‌باشند [14,15,16]، که به صورت جانشین‌سازی در داخل ساختار شبکه مادر قرار می‌گیرند. به طور کلی، شدت و طول موج لومینسانس به آرایش الکترونی یون‌های فعال‌ساز و طبیعت شبکه مادر که یون‌های فعال‌ساز را در بر می‌گیرد بستگی دارد. این دوپنت‌های موجود در مواد لومینسانس باعث افزایش بازده لومینسانسی می‌شود که به خاطر بهبود تلفیق یون‌های فعال‌ساز یا بهبود انرژی فرآیند ارسال می‌باشد [17]. اگر از جنبه دیگری به این مسئله نگاه کنیم، اضافه کردن دوپنت به ساختار شبکه مادر منجر به اعوجاجاتی در درون شبکه می‌شود که این اعوجاجات باعث ایجاد مراکز دامی جدیدی شده و در نتیجه زمانیکه ماده

^۱ شامل ۱۵ عنصر گروه لانتانیدها به اضافه اسکاندیوم و ایتربیوم - rare earth elements

تحت تابش قرار می‌گیرد توانایی به دام‌اندازی الکترون‌ها و حفره‌ها در آن بهبود می‌یابد و زمانی که قرائت انجام می‌شود پیک‌های شدیدتری را در منحنی تابش خود نشان می‌دهد [18].

در نتیجه ما در این پژوهش برای بهبود خواص ترمولومینسانسی آلومینا از مس که یک عنصر واسطه می‌باشد استفاده کردیم. پژوهشگران برای بهبود خواص ترمولومینسانس مواد دیگری مانند MgO، از داپ مشترک^۱ لیتیم با عناصر دیگر استفاده کرده‌اند، که در مقایسه با داپ تکی، خواص بسیار بهتری حاصل شده است، در نتیجه ما نیز در این پژوهش از لیتیم به عنوان یک دوپنت مشترک استفاده کردیم [18,19,20].

شکل ۲ نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) مربوط به نمونه‌های $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ خالص و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ قبل از فرآیند آنیل را ارائه می‌کند. در واقع یکی از ویژگی‌های روش SCS تولید مستقیم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد، این در حالی است که محصول در روش‌های دیگر یا به صورت آمورف است یا $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ که طی یک مرحله آنیل باید به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل شود. این مسئله اهمیت روش SCS را نشان می‌دهد که در واقع می‌تواند با یک مرحله کمتر محصول مورد نظر را تولید کند و در نتیجه روش ارزان‌تری خواهد بود. شکل ۲-الف مربوط به نمونه Al_2O_3 خالص می‌باشد که هیچ گونه ناخالصی به آن اضافه نشده است، مشاهده می‌شود که این نمودار به طور کامل با نمودار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ مطابقت دارد.



شکل ۲- آنالیز تفرق اشعه ایکس. الف) آنالیز مربوط به نمونه آلومینا خالص، ب) آنالیز مربوط به نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ ، ج) مقایسه نمودارهای الف و ب و د) قسمتی از نمودار ج با بزرگنمایی بیشتر برای مشاهده موقعیت پیک‌ها نسبت به هم.

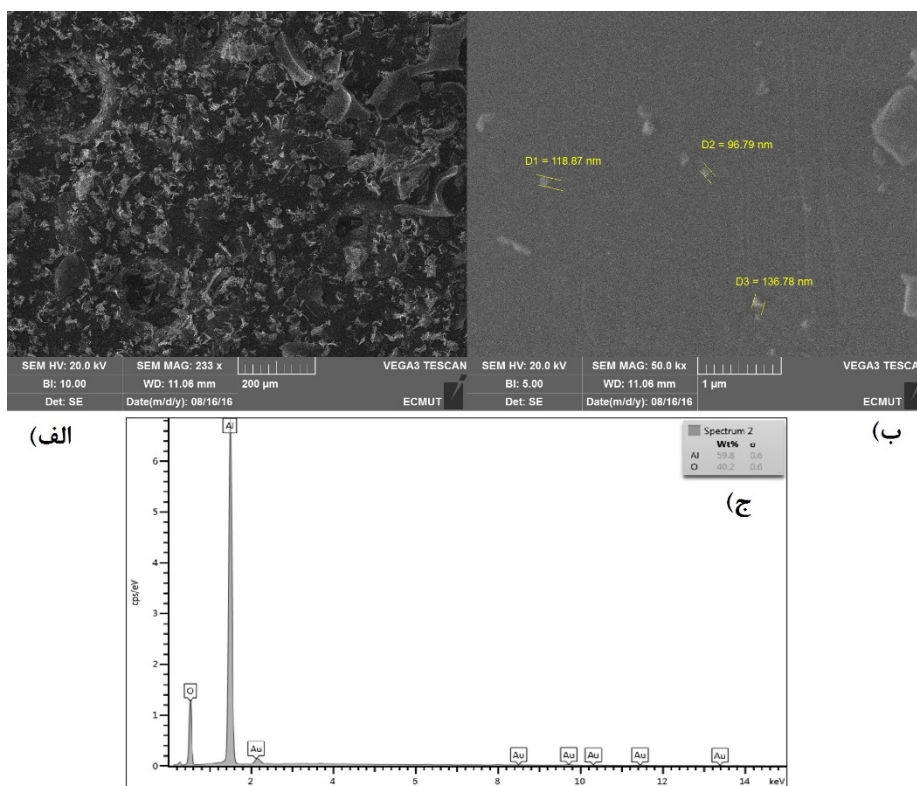
شکل ۲-ب نیز مربوط به نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ می‌باشد، همانطور که در شکل مشاهده می‌شود این نمودار نیز با نمودار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ مطابقت دارد. در شکل ۱-ج نیز مشاهده می‌شود که نمودار پراش اشعه X نمونه‌های $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ با تفاوت‌های کمی بر روی یکدیگر قرار گرفته و با هم تطابق دارند. اما با کمی دقت در زاویه پیک‌ها می‌توان دریافت که پیک‌های مربوط به نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ کمی به سمت راست شیفت پیدا کرده‌اند. شکل ۲-د، قسمتی از نمودار شکل ۲-ج را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. در این شکل موقعیت پیک‌ها نسبت به هم به وضوح مشخص شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمودار آبی رنگ که مربوط به نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ می‌باشد حدود 0.14° درجه به سمت راست شیفت پیدا کرده، که این مسئله ناشی از اختلاف شعاع اتمی Cu^{2+} و Al^{3+} می‌باشد. در واقع این جابجایی در پیک‌ها به دلیل ایجاد مقداری تنش پسماند در نمونه داپ شده است، که دلیل آن نیز جایگزینی یون Cu^{2+} با شعاع یونی 0.73\AA به جای Al^{3+} با شعاع یونی 0.53\AA می‌باشد. در واقع نشستن یک یون با شعاع بزرگ‌تر به جای یک یون با شعاع کوچک‌تر باعث ایجاد مقداری اعوجاج و در نتیجه تنش پسماند در نمونه شده است. بنابراین با توجه به این مستندات می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از این روش یون‌های مس با موفقیت به داخل ساختار کریستالی آلومینا

^۱ co-dope

وارد شده و به اصطلاح داپ شده‌اند که در ادامه مشاهده خواهد شد که این فرآیند داپینگ منجر به افزایش خاصیت ترمولومینسانس آلومینا خواهد شد. در مورد نمونه‌های داپ شده با لیتیم نیز می‌توان همین اتفاقات را مشاهده کرد. با توجه به نمودار XRD و رابطه شرر می‌توان اندازه کریستالیت‌ها را اندازه‌گیری کرد. این رابطه به صورت زیر است:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

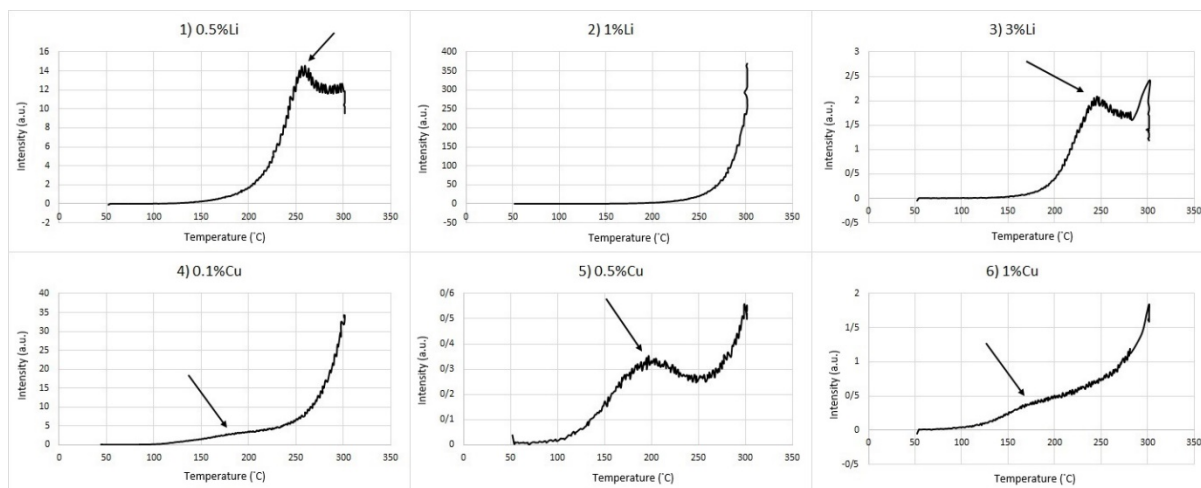
که t اندازه کریستالیت، k عدد ثابت و برابر 0.9 ، λ طول موج اشعه X (برای $\text{Cu-K}\alpha$ برابر 1.54\AA است)، θ زاویه پراش و B عرض شدیدترین پیک در نصف ارتفاع (FWHM) می‌باشد. با جایگذاری اعداد در فرمول فوق $t = 73/92\text{nm}$ به دست خواهد آمد. یکی دیگر از ویژگی‌های روش SCS تولید پودرهای نانو ذره می‌باشد. علت تولید ذرات نانو در روش SCS را می‌توان به این صورت توجیه کرد که تولید محصولات گازی مساحت سطح پودرها را با تولید نواحی متخلخل میکرو و نانو افزایش می‌دهد. تفاوت در اندازه ذرات با استفاده از سوخت‌های مختلف در طول احتراق، به تعداد مول‌های گازی آزاد شده وابسته می‌باشد. پس هنگامی که از یک سوخت مناسب برای ایجاد یک واکنش احتراق شدید و موثر استفاده می‌شود، گازهای بیشتری آزاد شده، آگلومراسیون متلاشی می‌شود و گرمای بیشتری توسط سیستم حمل می‌گردد و در نتیجه از رشد ذرات ممانعت به عمل خواهد آمد، بنابراین ذرات به صورت نانو ذره تولید خواهند شد [10]. شکل ۳ تصویر SEM پودر آلومینای خالص را نشان می‌دهد. شکل ۳- الف با بزرگنمایی کمتر و شکل ۳- ب با بزرگنمایی بیشتر اندازه پودرهای آلومینای خالص را نشان می‌دهد. شکل ۳- ج نیز نمودار EDS مربوط به این نمونه را نشان می‌دهد که مشاهده می‌شود کاملاً با ترکیب Al_2O_3 مطابقت دارد.



شکل ۳- الف) تصویر SEM نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با بزرگنمایی $200\text{ }\mu\text{m}$ ، ب) تصویر SEM نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ با بزرگنمایی $1\text{ }\mu\text{m}$ و ج) نمودار EDS نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

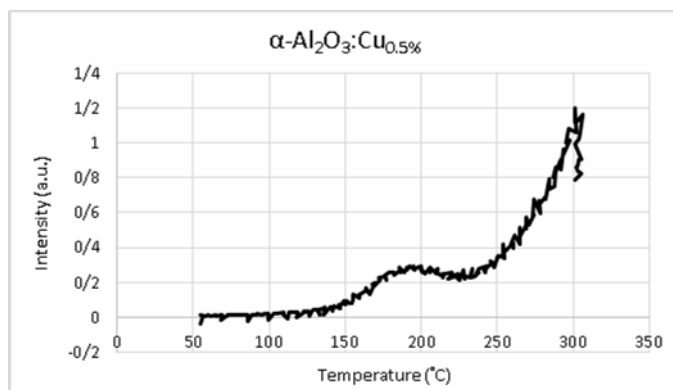
رابطه ۱ واکنش استوکیومتری میان آلومینیوم نیترات ۹ آب و اووره را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود محصول این واکنش آلومینا جامد و محصولات گازی شامل کربن دی اکسید، بخار آب و نیتروژن است. اگر واکنش به طور کامل و موثر انجام شود یعنی در اثر کمبود سوخت یا عوامل دیگر به صورت ناقص انجام نگیرد، این مول‌های گازی می‌توانند باعث نانوذره شدن محصول شوند. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، یکی از راه‌های افزایش خواص ترمولومینسانسی ایجاد عیوب ساختاری در زمینه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد

که این کار با استفاده از ناخالصی‌های مختلفی به عنوان دوپنت انجام می‌گیرد. ابتدا منحنی TL نمونه‌های آنیل نشده مورد بررسی قرار گرفتند. در منحنی نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ خالص که هیچ دوپنتی به آن اضافه نشده هیچ گونه پیکی مشاهده نشد. نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه‌هایی که حاوی ناخالصی‌های مس و لیتیم هستند در شکل ۴ ارائه شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نمونه ۱ دارای یک پیک در حدود دمای 260°C می‌باشد، نمونه ۲ هیچ پیکی از خود نشان نداده، نمونه ۳ یک پیک در حدود دمای 245°C دارد، نمونه ۴ دارای یک پیک ضعیف در حدود دمای 190°C است، نمونه ۵ دارای یک پیک در حدود دمای 197°C می‌باشد و نهایتاً نمونه ۶ نیز دارای یک پیک ضعیف در حدود دمای 180°C می‌باشد.



شکل ۴- منحنی تابش ترمولومینسانس (TL) مربوط به نمونه‌های (۱) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Li}0.5\%$ (۲) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Li}1\%$ (۳) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Li}3\%$ (۴) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cu}0.1\%$ (۵) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cu}0.5\%$ (۶) و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cu}1\%$ قبل از آنیل.

در میان پیک‌هایی که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پیک مربوط به نمونه ۵ بهترین شرایط را دارد، زیرا اولاً یک پیک کاملاً مشخص است و ثانیاً در دمای مطلوبی ظاهر شده است. از ویژگی‌های یک دوزیمتر مطلوب این است که منحنی تابش آن دارای یک تک پیک در حدود دمای 200°C ($180-250^\circ\text{C}$) باشد [1]. با در نظر گرفتن این اصل، پیش از آنیل، نمونه‌های داپ شده با لیتیم دوزیمترهای مناسبی نمی‌باشند زیرا نمونه ۲ که اصلاً پیکی از خود نشان نداده و پیک نمونه‌های ۱ و ۳ نیز در دماهای بالایی ظاهر شده است. در مورد نمونه‌های داپ شده با مس ظهور پیک مناسب است، اما مشکلی که وجود دارد این است که پیک‌های ظاهر شده در نمونه‌های ۴ و ۶ بسیار ضعیف هستند، اما مشاهده می‌شود که نمونه ۵ دارای پیک مناسبی می‌باشد. سپس نمونه‌های داپ شده‌ای که به مدت ۲ ساعت در دمای 1000°C آنیل شده بودند تحت آنالیز ترمولومینسانس (TL) قرار گرفتند. طبق نتایج به دست آمده مشخص شد که از میان ۶ نمونه ارائه شده در شکل ۴، تنها نمونه ۵ یعنی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cu}0.5\%$ همچنان پس از آنیل نیز دارای پیک می‌باشد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود در منحنی تابش این نمونه یک پیک در حدود دمای 190°C وجود دارد.

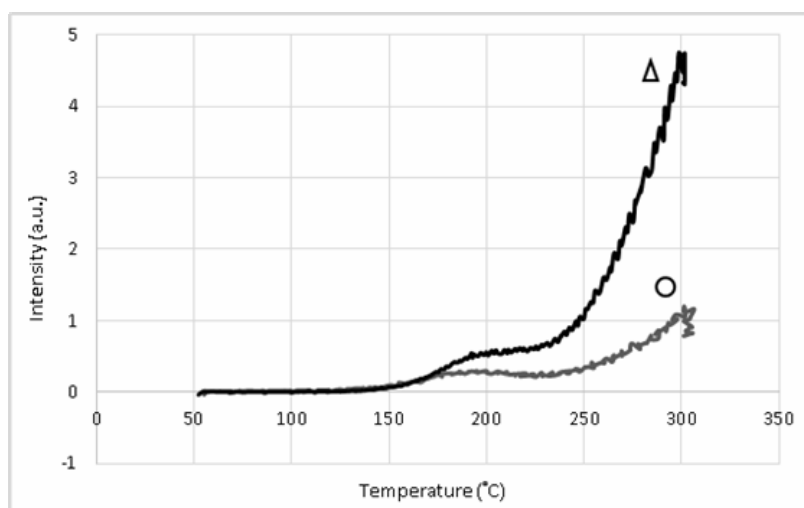


شکل ۵- منحنی تابش ترمولومینسانس (TL) مربوط به نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cu}0.5\%$ که به مدت ۲ ساعت در دمای 1000°C آنیل شده است.

یکی از ویژگی‌های اصلی یک دوزیمتر، آنیل‌پذیر بودن آن می‌باشد. یعنی نباید پس از آنیل خواص خود را از دست بدهد. زیرا گاهی اوقات نیاز است که بازخوانی‌های پی‌درپی انجام گیرد. در این حالت باید قبل از تکرار فرآیند، اطلاعات پیش تابش به طور کامل پاک شوند. به طور کلی این کار با یک فرآیند گرم کردن تحت عنوان "آنیل کردن" انجام می‌گیرد[1]. از این حیث مس یک دوپنت مناسب برای آلومینا می‌باشد زیرا زمانیکه ۰/۵ درصد مس در داخل آلومینا داپ می‌شود، هم قبل از آنیل و هم پس از آنیل منحنی تابش آن دارای یک پیک در دمای مناسب می‌باشد.

با مقایسه نمونه‌های آنیل نشده و آنیل شده مشاهده می‌شود که پیک نمونه‌های ۱ و ۳ که دمای ظهور آن‌ها بالا بود و پیک نمونه‌های ۴ و ۶ که در دمای مطلوبی ظاهر شده بودند اما پیک‌های ضعیفی بودند پس از آنیل محو شده‌اند. در واقع از یک جهت می‌توان گفت که هر چهار پیک قبل از آنیل در شرایط ناپایداری قرار داشتند و پس از آنیل حذف شده‌اند. دلیل این اتفاق کاملاً مشخص نیست ولی احتمالاً می‌تواند به دلیل خروج دوپنت از داخل زمینه آلومینا در اثر فرآیند آنیل باشد. همانطور که ژون^۱ و همکارانش در مورد خروج کربن و کروم از زمینه Al_2O_3 مطالعه می‌کردند و متوجه شدند که C و C_2 می‌توانند پس از آنیل از درون ساختار Al_2O_3 خارج شوند، که مکانیزم آن نیز واکنش با اکسیژن و فرآیند اکسیداسیون می‌باشد[21]. احتمالاً در اینجا نیز چنین اتفاقی رخ داده است. در نمونه‌هایی که مقدار دوپنت، نوع دوپنت و یا ترکیبی از آن دو مناسب نباشد ساختار ناپایدار و مستعد واکنش خواهد بود، و از آنجایی که فرآیند آنیل نیز در اتمسفر هوا انجام گرفته شرایط برای فرآیند اکسیداسیون فراهم بوده است. اما نمونه ۵ تنها نمونه‌ای است که قبل و بعد از آنیل دارای پیک‌های واضحی بوده و همچنین در دمای مناسبی که حدود $200^\circ C$ است ظاهر شده است. از آنجایی که نمونه‌های آنیل نشده تحت دوز بالاتری قرار گرفته بودند، با مقایسه شدت پیک این نمونه در قبل و بعد از آنیل که در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است و نسبت شدت دوزهایی که تحت آن قرار گرفته بودند، می‌توان نتیجه گرفت که این نمونه پس از آنیل پیک شدیدتری را از خود نشان داده و در نتیجه فرآیند آنیل تأثیر مثبتی بر روی آن داشته است.

در نهایت برای بررسی تأثیر داپ مشترک بر روی خواص ترمولومینسانس آلومینا نمونه‌ای با ۱ درصد وزنی لیتیم و ۰/۵ درصد وزنی مس سنتز شد. این نمونه قبل از آنیل هیچ پیکی از خود نشان نداد، اما پس از آنیل یک پیک در محدوده دمایی $200^\circ C$ در منحنی تابش آن ظاهر شد. دلیل این اتفاق را می‌توان اینگونه توجیه کرد که یکی از اثرات فرآیند آنیل پایدار کردن تله‌های الکترونی و حفره‌ای می‌باشد. احتمالاً این تله‌ها قبل از آنیل پایدار نبودند و در نتیجه پیکی در منحنی تابش مشاهده نشده است، اما پس از آنیل یک پیک در یک دمای مناسب در منحنی تابش پدیدار شده است.



شکل ۶- منحنی تابش ترمولومینسانس (TL) مربوط به نمونه‌های $\alpha-Al_2O_3:Li1\%,Cu0.5\%$ و $\alpha-Al_2O_3:Cu0.5\%$ پس از آنیل

¹ Jun

۳- نتیجه گیری

به طور کلی روش SCS یک روش بسیار جذاب برای تولید پودرهای نانو ذره می باشد و دلیل این جذابیت نیز هزینه کم، انرژی مورد نیاز کم (آنیل اضافی نیاز نیست)، صرفه جویی در زمان (تمام فرآیند تنها در چند دقیقه انجام می شود) و دوستدار محیط زیست بودن (محصولات واکنش احتراق عبارتند از: H_2O و CO_2 ، N_2) می باشد. طبق نتایج به دست آمده، می توان با روش SCS نانو پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تولید کرد که ذاتا یک ماده ترمولومینسانس محسوب می شود. در این مقاله برای بهبود خواص ترمولومینسانس $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از ناخالصی های مس و لیتیم استفاده شد که به صورت تکی و مشترک به داخل ساختار آلومینا داپ شدند. بر اساس آنالیزهای ترمولومینسانس مشخص شد که پس از آنیل، فقط نمونه های $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Li}_1\%,\text{Cu}_{0.5\%}$ دارای پیک بودند که دمای ظهور این پیک ها نیز دماهای مطلوبی بود و شدت پیک در نمونه $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Li}_1\%,\text{Cu}_{0.5\%}$ نسبت به نمونه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cu}_{0.5\%}$ بالاتر بود.

مراجع

- [1] E. Pekpak, A. Yilmaz and G. Özbayoglu (2010). An Overview on Preparation and TL Characterization of Lithium Borates for Dosimetric Use, *The Open Mineral Processing Journal*, 14-24.
- [2] J. Azorín, A. Esparza, C. Falcony, T. Rivera, M. Garcí_a_ and E. Martí'nez (2002). PREPARATION AND THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF ALUMINIUM OXIDE DOPED WITH EUROPIUM, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 100, Nos 1-4, pp. 277-279.
- [3] McKeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*. (Cambridge University Press, Cambridge)
- [4] J. Temuujin, Ts Jadambaa, K. J. D. Mackenzie, P. Angerer, F. Porte, F. Riley (2002). Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts, *Material Synthesis*, Volume 23, Issue 4, pp 301-304
- [5] Scot T. Martin, Jiangping Yu, Jeong-Ho Han, Melanie Verdier, Jia Li, Peter R. Buseck (2000), AN AEROSOL CHEMICAL REACTOR FOR COATING METAL OXIDE PARTICLES WITH $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ —PART 2: MANIPULATION OF THE METAL OXIDE CORE, *Journal of Aerosol Science*, Volume 31, Issue 11, November 2000, Pages 1283-1298
- [6] T. Hernandez, M.C. Bautista (2005), The role of the synthesis route to obtain densified TiO_2 -doped alumina ceramics, Volume 25, Issue 5, February 2005, Pages 663-672
- [7] A Janbey, Ranjan K Pati, Saad Tahir, Panchanan Pramanik (2001), A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder, Volume 21, Issue 12, October 2001, Pages 2285-2289
- [8] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, Tanu Mimani (2002), Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 6, Issue 6, December 2002, Pages 507-512
- [9] Robert Ianos, Ioan Laza u Cornelia Pa curariu (2009). The influence of combustion synthesis conditions on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder preparation, *J Mater Sci*, 1016-1023.
- [10] J. McKittricka, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze (1999). The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis, *Displays*, 169-172.
- [11] Asiltürk, M.; Burunkaya, E.; Sayilkan, F.; Kiraz, N.; Arpaç E. (2011). Structural and optical properties of thin films prepared from surface modified ZrO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol.357, No. 1, pp. 206-210.
- [12] Bourgoin, J. & Lannon, M. (1983). *Points Defects in Semiconductors Experimental Aspects*. Springer, Berlin, Heidelberg, NewYork
- [13] Li, C.; Chen, Y.W.; Yen, T.M. (1995) The effects of preparation method on the characteristics of alumina-zirconia powders. *Sol-Gel Science Technology*. Vol. 4, pp.205-10.
- [14] Bao, A.; Tao, C.; Yang, H. (2207). Synthesis and luminescent properties of nanoparticles $\text{GdCaAl}_3\text{O}_7:\text{RE}^{3+}$ (RE=Eu, Tb) via the sol-gel method. *Journal of Luminescence*. Vol.126, No. 2, pp. 859-865.
- [15] Ekambaram, S. (2005). Effect of host-structure on the charge of europium ion. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 390, No. 1-2, P. L1-L3.
- [16] Jung, K.Y.; Woo, H.; Chan, Y.; Bin, S. & Suk, Y. (2005). Luminescent Properties of $(\text{Ba,Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn,Eu}$ Green Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis under VUV Excitation. *Chemistry of Materials*. Vol. 17, No.10, pp. 2729-2734.
- [17] Ming, Y. & Tang, Y. (2011). Effect of Dy Ions on Optical Properties of $\text{Sr}_{0.985}\text{-X Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_2+0.015\text{Dy}_3+\text{x}$ Phosphors. *Materials Science Forum*. Vol. 663-665, pp. 84-87.
- [18] V.R. Orante-Barron, L.C. Oliveira, J.B. Kelly, E.D. Milliken, G. Denis, L.G. Jacobsohn, J. Puckette, E.G. Yuhikara (2011). Luminescence properties of MgO produced by solution combustion synthesis and doped

- with lanthanides and Li, Journal of Luminescence, 1058–1065.
- [19] L.C. Oliveira, E.D. Milliken, E.G. Yukihara (2013). Development and characterization of MgO:Nd,Li synthesized by solution combustion synthesis for 2D optically stimulated luminescence dosimetry, Journal of Luminescence, 211–216.
- [20] L.C. Oliveira, B.A. Doull, E.G. Yukihara (2013). Investigations of MgO:Li,Gd thermally and optically stimulated luminescence, Journal of Luminescence, 282–289.
- [21] Xu J un et al (2006). Decarbonization and Decolorization of Large Sapphire Crystals Grown by the Temperature Gradient Technique, CHIN ES E J OU RNAL OF S EMI CONDUCTORS, Vol . 27 No. 2