

بررسی اثرات ساختاری و دزیمتری افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره به CaF_2 در دزیمترهای TL

فاطمه نقدی^۱، حسین توکلی انبران^{۱*}، سمیه جهانفر^۲

^{۱*} دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران.

چکیده

ترمومینسانس روشی کارآمد در دزیمتری پرتوهای یون‌ساز است و موادی مانند CaF_2 به دلیل حساسیت بالا کاربرد گسترده‌ای دارند. با این حال، یکنواختی پاسخ TL در CaF_2 چالش برانگیز است. نانولوله‌های کربنی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد، به عنوان افزودنی‌هایی برای بهبود حساسیت دزیمتری مطرح شده‌اند. این پژوهش به بررسی تأثیر افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره بر پاسخ TL در CaF_2 می‌پردازد. هدف، ارزیابی امکان به کارگیری CNT به عنوان عامل تغییردهنده رفتار TL و تحلیل اثرات آن‌ها بر ساختار و عملکرد CaF_2 است. نانوکامپوزیت‌های $\text{CaF}_2/\text{MWCNT}$ با درصدهای وزنی مختلف (۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۵ درصد) به روش شیمیایی سنتز شدند. مشخصه‌یابی ساختاری و ریختاری نمونه‌ها با XRD و FESEM انجام گرفت. برای ارزیابی دزیمتری، قرص‌های TLD تهیه و پس از تابش با کبالت-۶۰، پاسخ TL آن‌ها اندازه‌گیری و ضریب تصحیح جزء محاسبه شد. بر اساس تعریف ECC، هرچه مقدار آن به یک نزدیک‌تر باشد، مناسب‌تر است. نتایج XRD نشان داد ساختار بلوری CaF_2 با افزودن MWCNT تغییری نکرد، ولی اندازه بلورها کاهش یافت. تصاویر FESEM، پراکندگی مناسب MWCNT و ذرات CaF_2 را نشان داد. در بررسی دزیمتری، شاخص $\Delta\text{ECC}/\text{ECC}_{\text{ave}}$ به منظور سنجش یکنواختی پاسخ بررسی شد. با توجه به مقدار کم $\Delta\text{ECC}/\text{ECC}_{\text{ave}}$ (۰/۶۲۶۶) در نمونه دارای ۵٪ MWCNT، این نمونه به عنوان ترکیب بهینه معرفی شد. نتایج نشان داد افزودن MWCNT می‌تواند پایداری و یکنواختی عملکرد دزیمترهای CaF_2 را بهبود بخشد.

واژه‌های کلیدی: ترمومینسانس، کلسیم فلوراید، نانولوله کربنی، دزیمتری، پرتوگاما.

ایمیل نویسنده مسئول: tavakoli.anbaran@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۲۴ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۲/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۲۱

۱- مقدمه

ترمولومینسانس (TL) یکی از روش‌های شناخته‌شده و مؤثر در دزیمتری پرتوهای یون‌ساز است [۱]. موادی مانند CaF_2 ، LiF و MgB_4O_7 هنگام قرار گرفتن در معرض این پرتوها، انرژی تابشی را در ساختار خود ذخیره می‌کنند و سپس با گرم شدن، این انرژی به صورت نور گسیل می‌شود [۲-۴]. این ویژگی، پایه عملکرد دزیمترهای ترمولومینسانس (TLD) را تشکیل می‌دهد که در زمینه‌هایی مانند فیزیک پزشکی، فیزیک هسته‌ای و ایمنی در برابر پرتوها کاربرد گسترده‌ای دارند [۵].

با توجه به اهمیت روزافزون ارزیابی دقیق دز پرتویی در کاربردهای علمی، صنعتی و بهداشتی، توسعه مواد پیشرفته دزیمتری امری ضروری است. از این‌رو، نیاز به دزیمترهایی با حساسیت بالا، پایداری مناسب و قابلیت تکرارپذیری مطلوب همواره احساس می‌شود [۱، ۶].

در این میان، کلسیم فلوراید (CaF_2) به دلیل برخورداری از حساسیت بالا نسبت به پرتوهای یون‌ساز، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یکی از مواد اصلی در دزیمترهای ترمولومینسانس مورد استفاده قرار گرفته است [۳، ۷، ۸]. با این‌حال، دستیابی به نمونه‌ای CaF_2 با خواص ترمولومینسانس یکنواخت و قابل تکرار، همچنان یکی از چالش‌های مهم در فرآیند سنتز و تولید این ماده به شمار می‌رود. عوامل متعددی مانند خلوص ماده اولیه، ساختار بلوری، نوع ناخالصی‌ها و شرایط فرآیند تولید می‌توانند بر عملکرد نهایی آن تأثیر بگذارند و موجب نوساناتی در پاسخ TLD شوند. از این‌رو، بهبود روش‌های تولید و اصلاح ساختار این ماده، از محورهای اصلی تحقیقات اخیر در حوزه دزیمتری است.

نانولوله‌های کربنی (CNT_s) به‌عنوان نانوساختارهایی با ویژگی‌های الکترونی و سطحی منحصر به فرد، در سال‌های اخیر توجه زیادی در علوم نانو و مواد به خود جلب کرده‌اند [۹، ۱۰]. ویژگی‌هایی نظیر توانایی در تغییر رفتار الکترونی و افزایش سطح برهم‌کنش با تابش، باعث شده است که از آن‌ها به‌عنوان افزودنی‌های بالقوه در سیستم‌های حساس به تابش استفاده شود. موجیکا^۱ و همکاران گزارش دادند که افزودن نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT_s) به کامپوزیت‌های پلیمری حاوی

کمپلکس‌های نوری می‌تواند منجر به افزایش لومینسانس پس از تابش گاما شود، که این امر نشان‌دهنده پتانسیل CNT_s برای افزایش حساسیت دزیمتری است [۱۱]. علاوه بر این، مورالس^۲ و همکاران ترمولومینسانس را در نانولوله‌های کربنی تک دیواره سنتز شده با روش قوس الکتریکی هیدروژن مشاهده کردند، که نشان داد خود CNT_s می‌توانند به عنوان مواد TL عمل کنند [۱۲]. همچنین، آلانازی^۳ و همکاران به خواص دزیمتری CNT_s در کاربردهای فیزیک پزشکی اشاره کرده‌اند [۱۳]. در نهایت، سوهان و همکاران نیز به پتانسیل CNT_s به عنوان یک ماده جدید TL با بررسی پاسخ TL آن‌ها در مقایسه با مواد رایج دزیمتری پرداختند [۱۴]. این یافته‌ها، اگرچه متنوع هستند، به طور کلی نشان می‌دهند که نانولوله‌های کربنی می‌توانند در توسعه دزیمترهای ترمولومینسانس جدید و بهبود عملکرد آن‌ها نقش داشته باشند.

با این حال، تاکنون مطالعات کمی به بررسی اثر افزودن CNT_s به مواد ترمولومینسانس CaF_2 اختصاص یافته است. از این‌رو، در این پژوهش تلاش شده است با افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT_s) به (CaF_2)، تأثیر این نانوساختارها بر پاسخ ترمولومینسانس CaF_2 مورد ارزیابی قرار گیرد. هدف از این مطالعه، بررسی امکان‌پذیری به‌کارگیری CNT_s به‌عنوان عامل تغییردهنده رفتار TL و تحلیل دقیق اثرات ساختاری و عملکردی آن بر سیستم میزبان است. بنابراین، در این پژوهش نانوکامپوزیت‌هایی با وارد کردن نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT_s) به CaF_2 خالص با استفاده از روش شیمیایی تهیه شد. نانوکامپوزیت‌ها در درصدهای وزنی مختلف (۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۵) سنتز شدند و خواص ساختاری، ریختاری و دزیمتری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد و مشخصه یابی

مواد استفاده شده در این مطالعه شامل نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT_s) با خلوص ۹۵٪، اسید نیتریک (HNO_3) با خلوص ۷۰٪، اسید سولفوریک (H_2SO_4) با خلوص ۹۷٪، آب

² Morales

³ Alanazi

¹ Mojica

۳-۲ تهیه نانوکامپوزیت

برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، مقدار معینی از CaF_2 و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در حلال متانول مخلوط شدند تا درصد وزنی مورد نظر (۳/۰، ۵/۰، ۱ و ۵ درصد وزنی) به دست آید. این مخلوط در ۳۰ mL متانول حل شد و در حمام التراسونیک به مدت ۱ ساعت قرار گرفت تا از پخش یکنواخت نانولوله‌ها در محلول اطمینان حاصل شود. سپس، محلول حاصل در آون در دمای 120°C به مدت ۴ ساعت و سپس در دمای 350°C به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد تا حلال به طور کامل تبخیر شده و یک نانوکامپوزیت جامد به دست آید. پودر نانوکامپوزیت حاصل با استفاده از پرس هیدرولیک تحت فشار ۲ bar به قرص‌های TLD با قطر ۱۰ mm و ضخامت تقریبی ۲ mm تبدیل شد. در نهایت، برای افزایش استحکام مکانیکی، قرص‌ها در دمای 350°C به مدت ۳ ساعت حرارت داده شدند. برای تهیه قرص‌ها از ۰/۳ g پودر نانوکامپوزیت استفاده شد. با توجه به اینکه خطای ترازو ۰/۰۰۱ است می‌توان خطای اندازه‌گیری جرم را مطابق معادله ۱ محاسبه کرد.

$$\sigma_m = \frac{0.0001}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

که در آن N تعداد قرص‌ها می‌باشد. مطابق معادله ۱ مقدار خطای اندازه‌گیری 3×10^{-4} به دست آمد.

۳- نتایج

۳-۱ نتایج XRD

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه تهیه‌شده CaF_2 در شکل ۲ ارائه شده است. قله‌های پراش مشاهده‌شده در الگو، ماهیت بلوری ماده را تأیید می‌کنند. تمام قله‌های پراش را می‌توان به ساختار مکعبی با گروه فضایی Fm-3m (شماره گروه فضایی ۲۲۵) نسبت داد که با شماره کارت مرجع ICSD: 00-035-0816 مطابقت دارد [۱۶، ۱۷]. پارامترهای شبکه‌ای a، b و c برابر با $463.0 \text{ \AA}$ تعیین شدند که با مقادیر گزارش‌شده مطابقت خوبی دارد. حجم سلول واحد 106.43×163.04 پیکومتر مکعب محاسبه شد. قله‌های پراش در زوایای 2θ حدود 28.3° ، 47.3° ، 56.1°

دیونیزه و متانول، همگی خریداری شده از مرک، بودند. همچنین، CaF_2 با خلوص ۹۹٪ از سیگما-آلدريج تهیه شد. تمامی مراحل شامل عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{CaF}_2/\text{MWCNT}$ ، فرآیند حرارت‌دهی، و تهیه قرص‌های TLD در آزمایشگاه پژوهشی دانشگاه شده است. مشخصه‌یابی مواد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. آنالیز FESEM با استفاده از دستگاه Zeiss در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد، که قابلیت آنالیز طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکندگی انرژی (EDX) را نیز دارد. اندازه‌گیری‌های XRD با استفاده از دستگاه Bruker AXS در دانشگاه سمنان انجام شد و در محدوده زاویه بالا از 10° تا 120° درجه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای قرائت دز جذب شده در نانو کامپوزیت‌ها از دستگاه قرائتگر TLD مدل ۷۱۰۳ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد (شکل ۱).

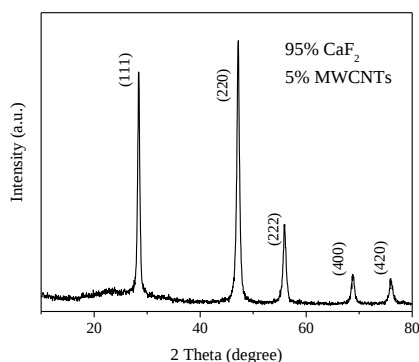


شکل ۱: دستگاه قرائتگر TLD مدل ۷۱۰۳.

۲-۲ عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی

برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی در ابتدا، ۰/۱g از MWCNT_s در محلول حاوی ۷۵ mL اسید سولفوریک و ۲۵ mL اسید نیتریک حل شد. سپس محلول به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای 40°C در حمام التراسونیک قرار گرفت. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، محلول حاصل به صورت قطره‌ای به ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه سرد اضافه شد. سپس توسط کاغذ صافی با اندازه منافذ ۰/۰۵ mm تحت خلاء صاف شد. MWCNT_s صاف شده با آب دیونیزه شسته شدند تا زمانی که pH خنثی به دست آمد. نمونه در آون خلاء در دمای 240°C به مدت ۲ ساعت خشک شد [۱۵].

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNTs}$ (با ۵ درصد وزنی MWCNTs) را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نمونه نانوکامپوزیت عمدتاً از فاز CaF_2 تشکیل شده است، که بیانگر آن است که ساختار بلوری کلسیم فلوراید با افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره دستخوش تغییرات ناچیزی می‌شود. مقایسه نتایج XRD نشان می‌دهد که پس از تشکیل نانوکامپوزیت، هیچ جابه‌جایی در قله‌ها مشاهده نمی‌شود، که پایداری ساختاری فاز CaF_2 را تأیید می‌کند. اگرچه قله‌های مشخصی برای MWCNTs قابل مشاهده نیست، ولی در بازه زاویه‌ای 2θ بین ۲۰ تا ۳۰ درجه، نوعی اعوجاج یا پهن‌شدگی دیده می‌شود که می‌توان به قله مربوط به کربن ($2\theta = 26^\circ$) نسبت داد. عدم مشاهده قله‌های MWCNTs را می‌توان به دو عامل اصلی نسبت داد: اولین عامل غلظت پایین MWCNTs (۵ درصد وزنی) است که منجر به پراکندگی ضعیف و دشواری در تفکیک قله‌ها از نویز زمینه می‌شود و دومین عامل را می‌توان به هم‌پوشانی قله (۰۰۲) مربوط به MWCNTs با قله (۱۱۱) مربوط به CaF_2 نسبت داد. اندازه متوسط بلورک‌های CaF_2 با استفاده از معادله ۱ حدود ۱۵ به دست آمده است. این موضوع نشان می‌دهد که اندازه متوسط بلورک‌های CaF_2 پس از تشکیل نانوکامپوزیت کاهش یافته است.

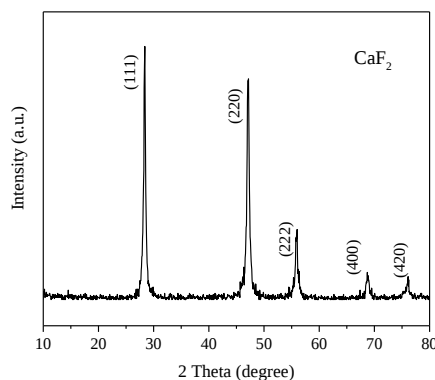


شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNTs}$ (با ۵ درصد وزنی MWCNTs).

$69/1^\circ$ و $76/8^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۲۲)، (۴۰۰) و (۴۲۰) فاز مکعبی CaF_2 هستند. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) با استفاده از معادله شرر (معادله ۲) 22 nm به دست آمد [۱۸].

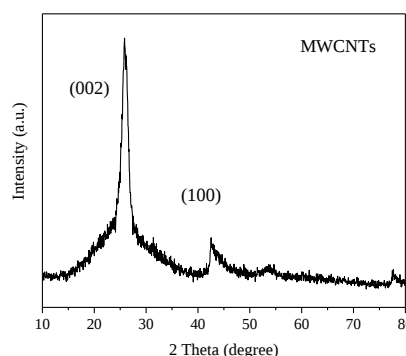
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن K ضریب شکل است (برای بلورک‌های کروی برابر با ۰/۹ در نظر گرفته شده است)، λ طول موج پرتو ایکس است ($\lambda = 1/54.6 \text{ \AA}$)، β پهنای کامل در نیمه ارتفاع بیشینه (FWHM)، و θ زاویه براگ است. قله‌های نسبتاً تیز پراش، نشان‌دهنده‌ی درجه بالای بلورینگی در نمونه CaF_2 تهیه شده است.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس CaF_2 .

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳ یک قله غالب در حدود $2\theta = 26^\circ$ مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه (۰۰۲) و قله $2\theta = 43^\circ$ مربوط به صفحه (۱۰۰) است که با کارت استاندارد شماره ICSD: 01-0646 مطابقت دارد [۱۹، ۲۰].



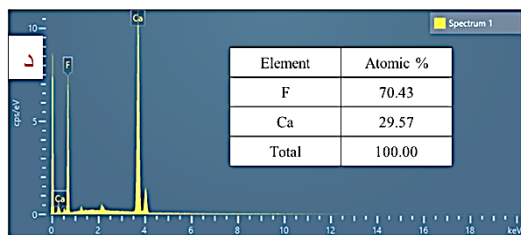
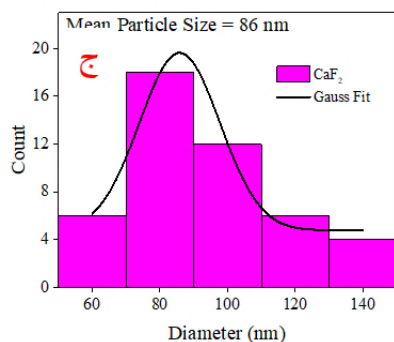
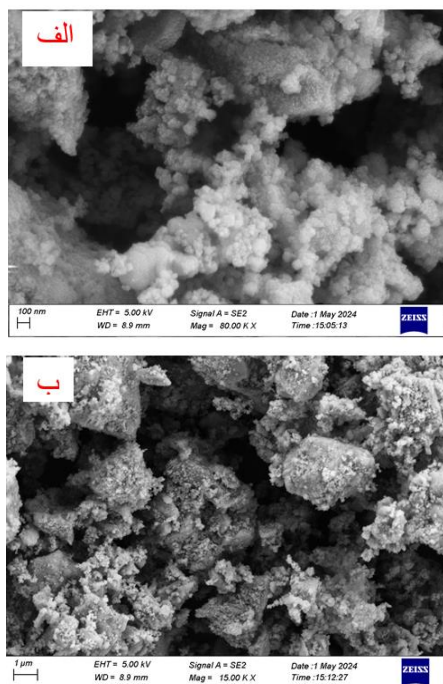
شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله‌های کربنی چنددیواره.

۳-۲ نتایج FESEM و EDX

شکل ۵ تصاویر FESEM و نتایج EDX برای نمونه CaF_2 را نشان می‌دهد. در شکل ۵ الف، تصویر FESEM با بزرگنمایی $\times 80$ ، مورفولوژی ذرات CaF_2 را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ذرات دارای اندازه‌ای نسبتاً یکنواخت هستند و ساختاری تجمع‌یافته از خود نشان می‌دهند. این نوع تجمع، پدیده‌ای رایج در نانوذرات است که به دلیل انرژی سطحی بالا و برهم‌کنش‌های قوی بین‌ذره‌ای رخ می‌دهد. در شکل ۵ ب، تصویر دیگری از FESEM با بزرگنمایی پایین‌تر ($\times 15$) ارائه شده است که نمای کلی‌تری از نمونه را نمایش می‌دهد. این تصویر نیز تجمع ذرات را به خوبی تأیید می‌کند و ساختار کلی و بافت ماده را نشان می‌دهد [۲۱، ۲۲].

در شکل ۵ ج، هیستوگرام توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار imagej محاسبه شده است. بر اساس این نمودار، اندازه متوسط ذرات حدود 86 nm است. توزیع نسبتاً باریک ذرات در این هیستوگرام، نشان‌دهنده یکنواختی قابل قبول در اندازه نانوذرات است.

شکل ۵ د، نتایج آنالیز EDX نمونه CaF_2 را نشان می‌دهد. طیف به وضوح حضور کلسیم (Ca) و فلوئور (F) را تأیید می‌کند که بیانگر تشکیل CaF_2 است. نسبت اتمی F به Ca حدود $2/38$ به دست آمده که نزدیک به نسبت استوکیومتری مورد نظر برای ساختار CaF_2 است.



شکل ۵: تصاویر FESEM و نتایج EDX برای نمونه CaF_2 .

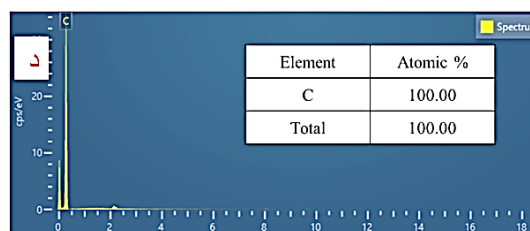
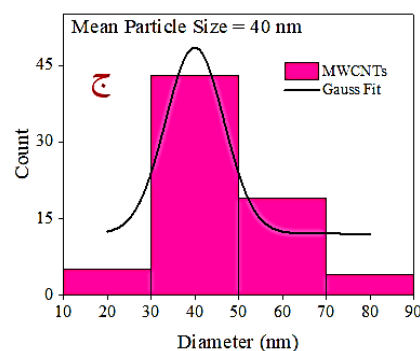
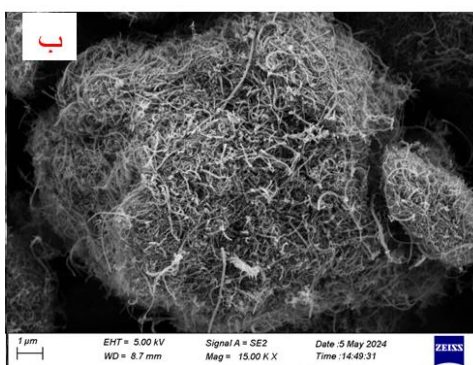
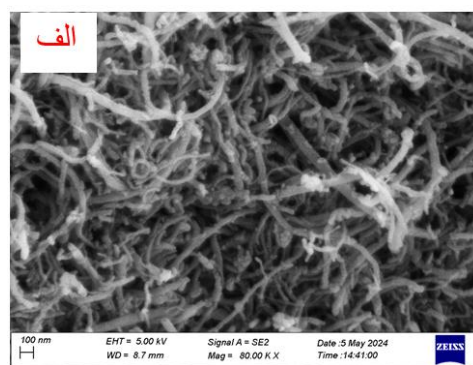
شکل ۶ تصاویر FESEM و نتایج EDX مربوط به نانولوله‌های کربنی چنددیواره سنتز شده را نشان می‌دهد. تصویر FESEM با بزرگنمایی بالا نانولوله‌هایی درهم‌تنیده و با جهت‌گیری تصادفی را نشان می‌دهد که دارای ساختار لوله‌ای هستند و با کارهای دیگران در تطابق است [۲۳، ۲۴]. تصویر FESEM با بزرگنمایی پایین‌تر تشکیل دسته‌ها یا تجمع‌هایی از نانولوله‌ها را نشان

تصاویر FESEM در شکل‌های ۷ الف و ب مورفولوژی نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNT}$ را نشان می‌دهند. پراکندگی مناسب نانوذرات CaF_2 در کنار نانولوله‌های کربنی در هم تنیده (MWCNTs)، بیانگر یکپارچگی مؤثر بین دو جزء کامپوزیت است.

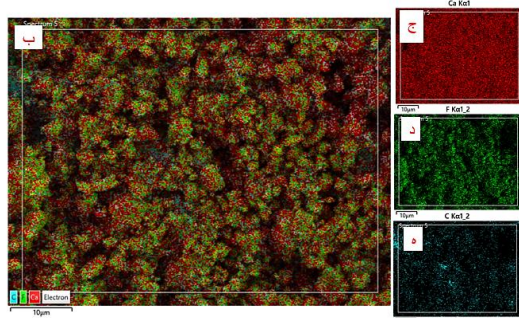
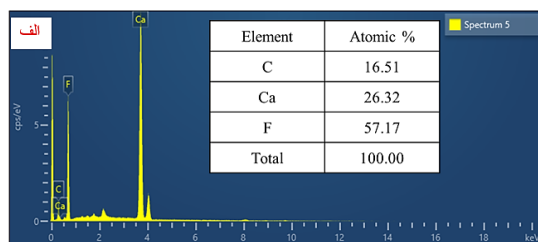
هیستوگرام‌های اندازه ذرات نیز ویژگی‌های ساختاری نمونه را تأیید می‌کنند؛ به طوری که میانگین اندازه ذرات CaF_2 حدود ۴۱ و میانگین قطر نانولوله‌های کربنی، ۳۸ nm به دست آمده است. برازش تابع گاوسی نشان‌دهنده توزیع اندازه‌ی باریک و یکنواختی اجزای نانوکامپوزیت است. کاهش جزئی در اندازه میانگین MWCNTs ممکن است ناشی از اثرات برهم‌کنش یا محصور شدن توسط نانوذرات CaF_2 در طی فرآیند تشکیل نانوکامپوزیت باشد. نتایج FESEM به وضوح موفقیت‌آمیز بودن سنتز نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNT}$ با یکپارچگی مناسب اجزا و حفظ ویژگی‌های نانومقیاس را نشان می‌دهد.

آنالیز EDX مربوط به نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNT}$ حاوی ۵ درصد وزنی MWCNT (شکل ۸)، حضور عناصر کلسیم، فلوئور و کربن را تأیید می‌کند. درصدهای اتمی به ترتیب ۱۶٫۵۱٪ برای کربن، ۲۶٫۳۲٪ برای کلسیم و ۵۷٫۱۷٪ برای فلوئور گزارش شده که نشان می‌دهد MWCNTs به خوبی در ماتریس CaF_2 وارد شده‌اند.

می‌دهد که ناشی از نیروهای واندروالس است. میانگین اندازه قطر نانولوله‌ها توسط هیستوگرام اندازه ذرات (شکل ۶ ج) در حدود ۴۰ nm محاسبه شد. همچنین نتایج EDX خلوص بالای نانولوله‌ها را تأیید می‌کند.



شکل ۶: تصاویر FESEM و نتایج EDX برای نمونه MWCNTs.



شکل ۸: الف) طیف EDX نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNTs}$ حاوی ۵ درصد وزنی MWCNTs ، ب تا ه) نقشه‌های توزیع عنصری.

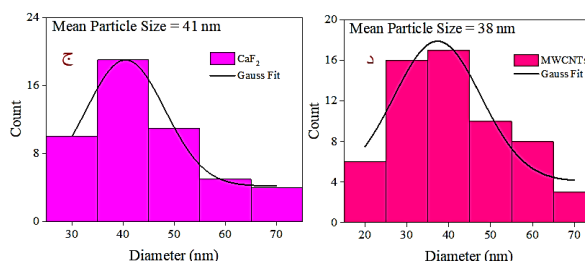
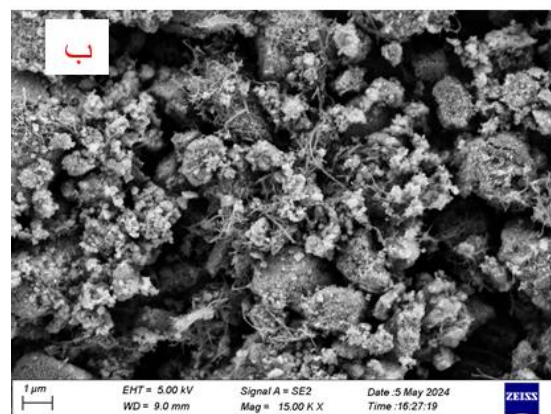
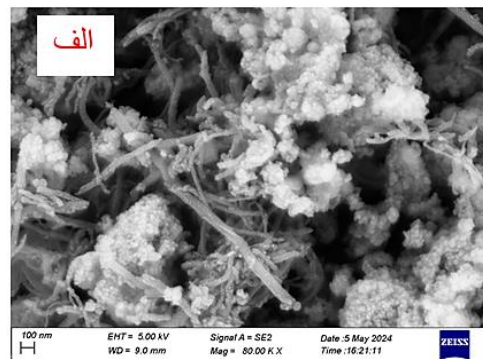
۳-۳ نتایج دزیمتری

همان‌طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، از هر نمونه‌ی نانوکامپوزیت سنتز شده تعداد ۹ عدد قرص TLD تهیه شد تا امکان سنجش پاسخ دزیمتری آن‌ها فراهم گردد. برای سادگی در ارجاع، نمونه‌ها با درصد وزنی مختلف نانولوله‌های کربنی شامل ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۵ درصد، به‌ترتیب با کدهای B1 تا B4 نام‌گذاری شدند.



شکل ۹: قرص‌های TLD نمونه‌های B1 تا B4.

پیش از قرارگیری در معرض تابش، تمامی قرص‌های TLD تحت یک فرآیند حرارتی مشخص قرار گرفتند تا آثار هرگونه پرتودهی قبلی به‌طور کامل حذف شود. این فرآیند شامل گرمادهی در دمای 400°C به مدت ۴ ساعت، و سپس گرمادهی در دمای 100°C به مدت ۱ ساعت بود. پس از پاک‌سازی حرارتی، نمونه‌ها تحت تابش چشمه کبالت-۶۰ قرار گرفتند و دوز تابشی معادل ۱ Gy (گری) دریافت کردند. سپس، ۲۴ ساعت پس از پرتودهی،



شکل ۷: تصاویر FESEM و نتایج EDX برای نانوکامپوزیت $\text{CaF}_2/\text{MWCNT}$.

نگاشت عنصری نیز توزیع عناصر Ca، F و C را نشان می‌دهد. کلسیم و فلئوئور به‌طور یکنواخت در سطح نمونه توزیع شده‌اند. نقشه عنصر کربن (شکل ۸ ه) حضور نانولوله‌های کربنی را مشخص کرده و توزیع آن‌ها را درون ساختار نانوکامپوزیت به‌تصویر می‌کشد. هم‌پوشانی نواحی قرمز و سبز در شکل ۸ ب نشان‌دهنده نواحی حاوی CaF_2 بوده و نواحی آبی، توزیع کربن ناشی از MWCNT ها را نمایش می‌دهد. کربن نسبت به Ca و F یکنواختی کمتری را نشان می‌دهد که با توجه به ماهیت نانولوله‌های کربنی و تمایل آن‌ها به تشکیل شبکه‌ها و دسته‌های درهم‌تنیده، امری طبیعی است.

بسیار متفاوت عمل کنند. به همین دلیل، انتشار خطا داده های تجربی روی میانگین ضروری است.

در این مطالعه، مقدار σ به عنوان یک معیار تخمینی از مقدار پراکندگی مقادیر ECC نسبت به میانگین در نظر گرفته شده است. این شاخص به ما کمک می کند تا تشخیص دهیم چه ترکیبی از مواد علاوه بر داشتن میانگین مناسب نزدیک به یک، نتایج پایدار و کم انحراف نسبت به میانگین را نیز ارائه می دهد. به بیان دیگر، نمونه ای که هم میانگین ECC آن به عدد ۱ نزدیک باشد و هم مقدار σ آن پایین باشد، قابل اطمینان تر خواهد بود. با توجه به رابطه ۳ می توان میانگین ECC و σ متناظر آن را مطابق رابطه های ۴ و ۵ تعریف کرد [۲۵].

جدول ۱: نتایج ECC برای نمونه های B1 تا B4.

نام نمونه	ECC	نام نمونه	ECC
B1-1	1.44	B3-1	1.26
B1-2	1.12	B3-2	0.97
B1-3	0.82	B3-3	0.93
B1-4	1.13	B3-4	1.04
B1-5	1.03	B3-5	1.47
B1-6	0.77	B3-6	0.96
B1-7	1.17	B3-7	0.71
B1-8	0.85	B3-8	1.07
B1-9	0.99	B3-9	0.93
نام نمونه	ECC	نام نمونه	ECC
B2-1	0.67	B4-1	1.16
B2-2	0.50	B4-2	0.73
B2-3	0.89	B4-3	1.38
B2-4	2.81	B4-4	1.28
B2-5	0.90	B4-5	1.01
B2-6	1.71	B4-6	0.92
B2-7	1.76	B4-7	0.87
B2-8	1.31	B4-8	0.97
B2-9	-	B4-9	-

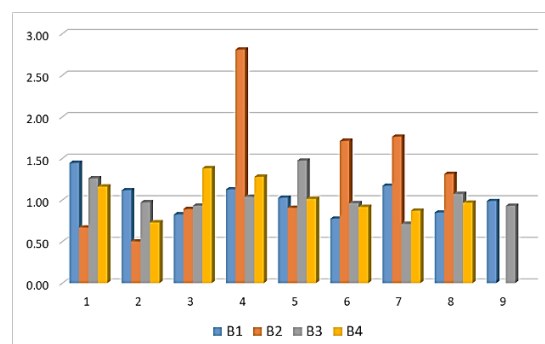
نمونه ها با دمای اولیه 50°C و آهنگ گرمادهی 15°C/s تا دمای 300°C خوانش شدند.

پس از خوانش قرص های TLD توسط دستگاه، ضریب تصحیح جزء (ECC^4) مربوط به هر نمونه با استفاده از رابطه ی ۳ به دست آمد [۲۵].

$$ECC = \frac{\overline{N_m}}{N_{mi}} \quad (3)$$

که در آن N_{mi} پاسخ TLD شماره i بر واحد جرم و $\overline{N_m}$ مقدار میانگین خوانش ها است. جدول ۱ نتایج ECC به دست آمده برای نمونه های B1 تا B4 را نشان می دهد. مقدار میانگین ECC برای نمونه های B1، B2، B3 و B4 به ترتیب برابر با $1/0.35$ ، $1/3.19$ ، $1/0.38$ و $1/0.39$ به دست آمد.

همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، سری B2 دارای بیشترین نوسان در مقادیر ECC است؛ به ویژه در نمونه شماره ۴ که مقدار ECC به حدود $2/8$ رسیده و به صورت یک مقدار انحراف زیاد حول میانگین از سایر داده ها جدا می شود. همچنین، در همین سری مقادیری بسیار پایین نیز دیده می شود که گویای عدم یکنواختی در نمونه هاست. در مقابل، سری B3 رفتاری بهتر و نزدیک به عدد ۱ دارد که نشان دهنده تصحیح مناسب تر و همگن تری در این نمونه هاست. B1 و B4 نیز روند نسبتاً یکنواختی دارند.



شکل ۱۰: نمودار میله ای ECC برای نمونه های B1 تا B4.

برای ارزیابی دقیق عملکرد نمونه ها با توجه به نتایج ECC، صرفاً بررسی مقدار میانگین ECC کافی نیست؛ چرا که ممکن است دو نمونه میانگین های مشابهی داشته باشند، اما در یکنواختی نتایج

⁴ Element Correction Coefficient

جدول ۳: دامنه تغییرات و پراکندگی مقادیر ECC در نمونه‌های B1

تا B4.

نام نمونه	ECC _{max}	ΔECC	$\frac{\Delta ECC}{ECC_{Ave}}$
	ECC _{min}		
B1	1.4442	0.6697	0.6468
	0.7745		
B2	2.808	2.309	1.750
	0.499		
B3	1.4722	0.7614	0.7335
	0.7108		
B4	1.3810	0.6513	0.6266
	0.7297		

بررسی نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد نمونه B2 دارای بیشترین دامنه تغییرات ECC است، به‌طوری که ΔECC آن برابر با ۲/۳۰۹ و نسبت $\Delta ECC/ECC_{Ave}$ برابر با ۱/۷۵۰ است که حاکی از پراکندگی بسیار زیاد و ناپایداری در نتایج است. در مقابل، نمونه‌های B1، B3 و B4 دارای دامنه تغییرات و نسبت $\Delta ECC/ECC_{Ave}$ به مراتب کمتری هستند، که بیانگر یکنواختی بالاتر آن‌هاست. نمونه B4 با ΔECC برابر با ۰/۶۵۱۳ و نسبت $\Delta ECC/ECC_{Ave}$ ۰/۶۲۶۶، کمترین میزان نوسان را در بین این سه نمونه دارد.

۴. نتیجه گیری

از آنجایی که خواص نقاط کوانتومی با تغییر اندازه ذراتشان تفاوت زیادی می‌کنند، از این رو روش‌های زیادی برای ساخت این ذرات در ابعاد گوناگون ابداع شده است. در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌هایی حاوی نانوذرات CaF_2 به همراه نانولوله‌های کربنی چنددیواره با درصدهای وزنی مختلف ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۵ سنتز شدند. از هر نمونه‌ی نانوکامپوزیت سنتز شده تعداد ۹ عدد قرص TLD تهیه شد تا امکان سنجش پاسخ دزیمتری آن‌ها فراهم گردد.

$$\overline{ECC} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ECC_i \quad (۴)$$

$$\sigma_{\overline{ECC}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_{ECC_i})^2} \quad (۵)$$

جدول ۲ مقادیر $\overline{ECC}$ و $\sigma_{\overline{ECC}}$ را برای هر چهار نمونه B1 تا B4 از روی مقادیر تجربی خوانش قرائت گر TLD نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، نمونه B1 دارای کمترین مقدار خطا و نمونه B2 دارای بیشترین مقدار میانگین ECC است.

جدول ۲: میانگین ECC و σ برای نمونه‌های B1 تا B4.

نام نمونه	$\overline{ECC}$	$\sigma_{\overline{ECC}}$
B1	1.0354	0.0002
B2	1.319	0.001
B3	1.038	0.001
B4	1.0395	0.002

پارامترهای ECC_{min} و ECC_{max} نشان‌دهنده مقادیر ECC بیشینه و کمینه در هر نمونه هستند که بازه پراکندگی نتایج را مشخص می‌کنند. اختلاف بین این دو مقدار (ΔECC) میزان نوسان داده‌ها را نشان می‌دهد و نسبت این اختلاف به میانگین ECC ($\Delta ECC/ECC_{Ave}$) شاخصی مهم برای سنجش یکنواختی و پایداری عملکرد نمونه‌ها است که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

dose (ESD) in diagnostic radiology," Radiation Measurements, vol. 183, p. 107419, 2025.

[4] D. Toktamış, S. Iflazoglu, H. Toktamış, and A. Yılmaz, "Effect of Ag Doping on Thermoluminescence Properties and Radiation Dosimetry Performance of MgB₄O₇," Effect of Ag Doping on Thermoluminescence Properties and Radiation Dosimetry Performance of MgB₄O₇.

[5] F. Romano, C. Bailat, P. G. Jorge, M. L. F. Lerch, and A. Darafsheh, "Ultra-high dose rate dosimetry: challenges and opportunities for FLASH radiation therapy," Medical physics, vol. 49, no. 7, pp. 4912-4932, 2022.

[6] E. Aboelezz and B. W. Pogue, "Review of nanomaterial advances for ionizing radiation dosimetry," Applied Physics Reviews, vol. 10, no. 2, 2023.

[7] V. K. Asfora et al., "Evaluation of TL and OSL responses of CaF₂: Tm for electron beam processing dosimetry," Radiation Measurements, vol. 140, p. 106512, 2021.

[8] T. Kato, G. Okada, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, "Effect of Al-doping on dosimetric properties of CaF₂," Optik, vol. 296, p. 171545, 2024.

[9] N. Nurazzi et al., "Mechanical performance and applications of cnts reinforced polymer composites—A review," Nanomaterials, vol. 11, no. 9, p. 2186, 2021.

[10] M. J. O'connell, Carbon nanotubes: properties and applications. CRC press, 2018.

[11] L. Mojica-Sánchez, E. Vaz, R. Oliveira, and P. Santa-Cruz, "Luminescence enhancement by gamma irradiation of nanocomposites for UV dosimetry devices," Radiation measurements, vol. 71, pp. 201-204, 2014.

[12] A. Ortiz-Morales, J. Ortiz-López, B. Leal-Acevedo, and R. Gómez-Aguilar, "Thermoluminescence of single wall carbon nanotubes synthesized by hydrogen-arc-discharge method," Applied Radiation and Isotopes, vol. 145, pp. 32-38, 2019.

[13] A. Alanazi et al., "Carbon nanotubes buckypaper radiation studies for medical physics applications," Applied Radiation and Isotopes, vol. 117, pp. 106-110, 2016.

[14] N. Sohan, M. Dewan, A. Rahman, M. Al-Mamun, and M. Hosan, "Thermo-luminescence Response of Carbon Nanotubes and Some Other Familiar TL Materials Using Medical LINAC," Journal of Scientific Research, vol. 12, no. 4, pp. 455-462, 2020.

[15] A. Osorio, I. Silveira, V. Bueno, and C. Bergmann, "H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media," Applied Surface Science, vol. 255, no. 5, pp. 2485-2489, 2008.

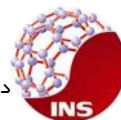
نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که ساختار بلوری مکعبی CaF₂ پس از افزودن MWCNT ها بدون تغییر باقی می ماند، اما اندازه متوسط بلورک ها کاهش یافته است. تصاویر FESEM و آنالیز EDX تأیید کردند که نانوکامپوزیت ها با پراکندگی یکنواخت نانولوله ها و ذرات CaF₂ ساخته شده اند و ترکیب عناصر به خوبی حفظ شده است. در بررسی های دزیمتری، نمونه ها پس از تابش چشمه کبالت - ۶۰ مورد ارزیابی قرار گرفتند و ضریب تصحیح جزء (ECC) برای هر نمونه محاسبه شد. برای تحلیل نتایج ECC، پارامتر نسبی $\Delta ECC/ECC_{ave}$ بررسی شد تا میزان تغییرات ECC_{max} به ECC_{min} نسبت به مقدار متوسط ECC سنجیده شود و پراکندگی نتایج بهتر ارزیابی گردد. با توجه به مقادیر به دست آمده برای این پارامتر، نمونه ی ۵ درصد وزنی نانولوله کربنی (نمونه B4) به عنوان نمونه بهینه حول مقدار میانگین ECC نزدیک به عدد یک انتخاب شد، زیرا کمترین تغییرات نسبی و پراکندگی را نشان داد. بهبود یکنواختی پاسخ TL در نانوکامپوزیت های CaF₂/MWCNT ناشی از چند عامل فیزیکی است. نانولوله های کربنی باعث پراکندگی بهتر ذرات CaF₂ و جلوگیری از تجمع ناهمگن آن ها می شوند. همچنین نقص های سطحی MWCNT ها مراکز جدیدی برای به دام اندازی و انتقال بار ایجاد می کنند و رسانایی بالای آن ها توزیع یکنواخت تر بارها را در ماتریس امکان پذیر می سازد. ترکیب این عوامل موجب کاهش نوسانات و افزایش پایداری پاسخ TL شده است، به طوری که در غلظت ۵ درصد وزنی MWCNT، یکنواختی به بهترین حالت خود رسیده است.

۵. منابع

[1] Z. Yang, H. Vrielinck, L. G. Jacobsohn, P. F. Smet, and D. Poelman, "Passive dosimeters for radiation dosimetry: materials, mechanisms, and applications," Advanced Functional Materials, vol. 34, no. 41, p. 2406186, 2024.

[2] E. Aşlar, "Investigation of thermal quenching effect for lithium fluoride (LiF) Type dosimeters," Cumhuriyet Science Journal, vol. 44, no. 2, pp. 389-395, 2023.

[3] E. Aşlar and V. E. Kafadar, "Performance of CaF₂: Mn dosimeters for determining entrance surface



- [16] M. Morita, G. Granata, and C. Tokoro, "Recovery of calcium fluoride from highly contaminated fluoric/hexafluorosilicic acid wastewater," *Materials Transactions*, vol. 59, no. 2, pp. 290-296, 2018.
- [17] M. Shakoei, M. M. Shahidi, A. Abedi, and M. Mehrabani, "Analyzing Optical Properties of Natural Fluorite Crystals: A Comprehensive Investigation," 2024.
- [18] M. Karamzadeh-Jahromi, M. Izadifard, and M. E. Ghazi, "Sr doping effects on La (1-x) Sr_xMnO₃-BaTiO₃ nanocomposites: A comprehensive analysis of structural, optical, magnetic, and dielectric properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1006, p. 176272, 2024.
- [19] A. Taherkhani et al., "Temperature-dependent hydrogen storage mechanism in palladium nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes," *international journal of hydrogen energy*, vol. 48, no. 26, pp. 9734-9747, 2023.
- [20] N. A. Ulloa-Castillo, O. Martínez-Romero, R. Hernandez-Maya, E. Segura-Cárdenas, and A. Elías-Zúñiga, "Spark plasma sintering of aluminum-based powders reinforced with carbon nanotubes: Investigation of electrical conductivity and hardness properties," *Materials*, vol. 14, no. 2, p. 373, 2021.
- [21] N. Salah, N. D. Alharbi, S. S. Habib, and S. Lochab, "Luminescence properties of CaF₂ nanostructure activated by different elements," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, no. 1, p. 136402, 2015.
- [22] W. Ye, Q. Huang, X. Liu, and G. Hu, "A facile synthesis of CaF₂: Eu²⁺ nanoparticles using citrate-stabilized Au catalysts," *Acta Materialia*, vol. 122, pp. 420-430, 2017.
- [23] M. B. Askari, Z. T. Banizi, M. Seifi, S. B. Dehaghi, and P. Veisi, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite," *Optik*, vol. 149, pp. 447-454, 2017.
- [24] T. A. Saleh, S. Agarwal, and V. K. Gupta, "Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, no. 1-2, pp. 46-53, 2011.
- [25] N. Tsoulfanidis and S. Landsberger, *Measurement and detection of radiation*. CRC press, 2021.



Structural and Dosimetric Effects of MWCNT Addition to CaF_2 -Based TLDs

Fatemeh Naghdi, Hossein Tavakoli-Anbaran^{*1}, Somayeh Jahanfar².

^{1*} Faculty of Physics and Nuclear Engineering, Shahroud University of Technology, Shahroud, Iran.

² Department of Physics, Faculty of Basics Sciences, University of Neyshabur, Neyshabur, Iran.

Abstract

Thermoluminescence is an efficient method in ionizing radiation dosimetry, and materials like CaF_2 are widely used due to their high sensitivity. However, the uniformity of TL response in CaF_2 remains challenging. Carbon nanotubes, due to their unique properties, have been proposed as additives to enhance dosimetric sensitivity. This study investigates the effect of adding multi-walled carbon nanotubes on the TL response of CaF_2 . The aim is to evaluate the potential of CNT as modifiers of TL behavior and analyze their effects on the structure and performance of CaF_2 . CaF_2 /MWCNT nanocomposites with different MWCNT weight percentages (0.3, 0.5, 1, and 5 wt%) were synthesized via a chemical method. Structural and morphological characterizations were performed using XRD and FESEM. For dosimetric evaluation, TLD pellets were prepared and irradiated using a Cobalt-60 source. Their TL response was measured and the element correction coefficient was calculated. According to its definition, the closer ECC is to unity, the better. XRD results indicated that the crystal structure of CaF_2 remained unchanged after MWCNT addition, though crystallite size decreased. FESEM images confirmed proper dispersion of MWCNTs and CaF_2 particles. To assess uniformity, the relative parameter $\Delta\text{ECC}/\text{ECC}_{\text{ave}}$ was examined. The lowest $\Delta\text{ECC}/\text{ECC}_{\text{ave}}$ (0.6266) occurred in the 5 wt% MWCNT sample (B4), identifying it as optimal due to its minimal dispersion and highest uniformity. These findings suggest that adding MWCNTs can improve the stability and uniformity of CaF_2 -based dosimeters.

Keywords: Thermoluminescence, Calcium Fluoride, Carbon Nanotube, Dosimetry, Gamma Ray.