

سنتز نانوذرات تنگستات روی و ساخت سوسوزن جهت آشکارسازی پرتوهای گاما

آرزو عبدالرحمانی^۱، رسول صراف مأموری^{۲*}، خیراله محمدی^۳، محسن روشن^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد (نانومواد)، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- دانشیار، مهندسی مواد (سرامیک)، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- استادیار، فیزیک، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران

۴- کارشناس ارشد، مهندسی هسته‌ای (پرتوپزشکی)، دانشگاه مالک اشتر، تهران، ایران

*rsarrafm@modares.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۱۷)

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات تنگستات روی ($ZnWO_4$) از طریق روش هم‌رسوبی و با استفاده از $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ و $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به عنوان مواد اولیه سنتز شد. برای بهینه‌سازی شرایط جهت دستیابی به نانوذراتی با کوچک‌ترین اندازه نانومتری، روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD) با استفاده از سه متغیر دما، نسبت واکنش دهنده‌ها و pH در پنج سطح مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده به کمک روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی (TGA-DSC) و آنالیز فوتولومینسانس (PL) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که شرایط بهینه جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی با اندازه تقریبی $37/6 \pm 3/9$ nm به شکل تقریباً کروی به ترتیب دمای $83^\circ C$ ، نسبت $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ به $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ برابر $1/1$ و $pH = 6$ است. نانوذرات تنگستات روی به دست آمده، با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیک تحت فشار پرس 500 MPa به شکل قرص‌هایی با قطر 11 mm و ضخامت $1/5$ mm پرس شدند، سپس عملیات تف‌جوشی قرص‌های خام پرس شده به مدت دو ساعت در دمای $950^\circ C$ تحت اتمسفر هوا انجام شد. جهت بررسی خواص سوسوزنی قرص‌ها از طیف‌سنجی پرتو گاما استفاده شد. نتایج نشان داد که قرص‌های ساخته شده تنها به پرتوهای گامای ساطع شده از منبع ^{137}Cs و منبع ^{241}Am حساسیت شمارشی نشان داده و قادر به آشکارسازی انرژی پرتوهای گامای ساطع شده از این دو منبع نشدند.

واژه‌های کلیدی:

روش هم‌رسوبی، طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)، طیف‌سنجی پرتو گاما، ^{137}Cs ، ^{241}Am .

۱- مقدمه

تنگستات‌های فلزی را با فرمول کلی AWO_4 ($A=Mg, Zn, \dots$) اندازه کاتیون فلزی دو ظرفیتی (A^{++}) می‌توانند دارای ساختار شیلایت یا ولفرامیت باشند. در این میان تنگستات روی ($Mn, Sr, Ba, Ca, Pb, Fe, Co, Ni$) نشان می‌دهند و با توجه به

شده از آن دارای بازده بالا و اندازه کوچک باشند. در گزارشی، بلور تنگستات روی را با روش چکرالسکی ساخته و بازده نوری این بلورها را به عنوان سوسوزن مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲۶]. در گزارش دیگری، تک بلور تنگستات روی با ۰/۵ درصد مولی Ca به عنوان آلاینده را با روش چکرالسکی ساخته و خواص سوسوزنی بلورهای خالص و آلاینده شده با Ca را با یکدیگر مقایسه کرده‌اند [۲۷].

در چند سال اخیر، محققان از تکنولوژی پودر جهت ساخت سوسوزن‌ها استفاده کرده‌اند. وانگ و همکاران [۲۸] نانوپودر $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ ($x=2-0$) را به روش احتراقی سنتز کرده و پس از پرس نانوپودرها و عملیات پیش تفجوشی در $1000^\circ C$ به مدت سه ساعت تحت اتمسفر هوا و سپس عملیات تفجوشی در دمای $1830^\circ C$ به مدت شش ساعت در کوره خلأ و سپس عملیات پخت در $1500^\circ C$ به مدت پنج ساعت در اتمسفر هوا سرامیک‌های شفاف $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ که انتخاب مناسبی برای استفاده به عنوان سوسوزن است را به دست آورده‌اند. همچنین شی و همکاران [۲۹] پودر $Eu^{3+}:Lu_2O_3$ را به روش هم‌رسوبی سنتز کرده و سپس سرامیک شفاف $Eu^{3+}:Lu_2O_3$ را از طریق تفجوشی قرص‌های پرس شده تحت اتمسفر گاز H_2 به مدت شش ساعت در $1850^\circ C$ ساخته‌اند و خواص سوسوزنی آن‌ها را بررسی کرده‌اند. گیوزیک و همکاران [۳۰] پودر Lu_2O_3 را سنتز کرده و سپس سرامیک شفاف Lu_2O_3 را از طریق عملیات تفجوشی قوس پلاسما^۲ تهیه کرده‌اند و با نمونه تک بلور شفاف Lu_2O_3 ساخته شده با روش رشد بلور مقایسه کرده‌اند. آن‌ها نتیجه گرفته‌اند که به دلیل معایب روش رشد بلور مانند هزینه بالا، زمان رشد طولانی بلور، استحکام مکانیکی پایین برای استفاده در صنعت و احتمال بالای جدایش آلاینده‌های اضافه شده، بهتر است که از روش آسان تکنولوژی پودر جهت ساخت سوسوزن‌ها استفاده شود. یاناگیدا و همکاران [۳۱] سرامیک شفاف Pr:LuAG را با روش سنتز پودر و سپس پرس و تفجوشی در کوره خلأ در دمای $1700^\circ C$ به مدت ۲۰ ساعت، ساخته و بازده نوری آن را با تک بلور Pr:LuAG ساخته شده با

$ZnWO_4$) دارای ساختار ولفرامیت است [۱]. در سال‌های اخیر تنگستات‌های فلزی به‌علت کاربرد در سوسوزن‌ها [۲-۳]، فیبرهای نوری [۴-۵]، حسگرها [۶-۹]، فوتوکاتالیست‌ها [۱۰] و دی‌الکترونیک‌ها [۱۱] مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. تاکنون روش‌های مختلفی از جمله روش نمک مذاب [۱۲]، کمپلکس پلیمریزه [۱۳]، مکانیکی-شیمیایی [۱۴]، احتراقی [۱۵]، هیدروترمال [۱۶]، میکروویو [۱۷]، سل-ژل [۱۸]، الکتروسنتز [۱۹] و روش هم‌رسوبی [۲۰] جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی به کار گرفته شده است. در این تحقیق به دلیل گران بودن و زمان‌بر بودن روش‌های ذکر شده، روش هم‌رسوبی به دلیل سادگی، ارزان و سریع بودن جهت سنتز نانوذرات تنگستات روی انتخاب و به کمک طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD) سعی بر بهینه‌سازی متغیرهای انجام واکنش شده است.

تنگستات روی متعلق به سیستم مونوکلینیک بوده و نقطه ذوب و چگالی آن به ترتیب $1200^\circ C$ و $7/78 \text{ g/cm}^3$ است [۲۱-۲۲]. این ماده یک نیمه‌رسانا با انرژی ممنوعه $3/8 \text{ eV}$ بوده و به همین علت یک ماده انتخابی جهت تولید سوسوزن‌ها محسوب می‌شود [۲۳-۲۴].

سوسوزن، یک قطعه نیمه‌رسانا است که در اثر برخورد پرتوهای یونیزان، خواص لومینسانس نشان می‌دهد. انرژی پرتوهای یونیزان (پرتو x ، γ و ...) در اثر برخورد به سوسوزن، جذب شده و تبدیل به فوتون‌هایی در ناحیه مرئی و یا نزدیک ناحیه مرئی می‌شود که برخلاف پرتوهای یونیزان، برای آشکارسازهای متداول مانند فوتومولتی‌پلایر قابل شناسایی است [۲۵].

از سوسوزن‌های معروف می‌توان به BaF_2 ، NaI ، $Bi_4Ge_3O_{12}$ و $PbWO_4$ اشاره کرد. در بین این سوسوزن‌ها، NaI دارای بالاترین بازده لومینسانس بوده، اما به شدت جاذب رطوبت است. گزارش‌های اخیر نشان داده است که سوسوزن تنگستات روی را می‌توان در اتمسفر هوا بدون هیچ‌گونه جذب رطوبت و پایداری شیمیایی بالا نگهداری کرد. همچنین این ماده دارای چگالی بالا و بازده نوری زیاد بوده که باعث می‌شود سوسوزن‌های ساخته

تنگستات روی به دست آید. برای دستیابی به شرایط بهینه جهت سنتز نانوذراتی با کوچکترین اندازه نانومتری از روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD) استفاده شد. طراحی با استفاده از سه متغیر دما، نسبت $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و pH در پنج سطح طراحی شد. کمینه و بیشینه دما به ترتیب برابر 25°C و 85°C ، کمینه و بیشینه نسبت واکنش دهنده‌ها به ترتیب برابر $0/5$ و $1/5$ و در نهایت مقدار pH ۵ تا ۱۳ در نظر گرفته شد که طراحی آزمایش در جدول ۱ آورده شده است.

در مرحله دوم جهت ساخت سوسوزن، نانوذرات بهینه سنتز شده به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۱ mm و ضخامت ۱/۵ nm تحت فشار پرس ۵۰۰ MPa، پرس شدند. در شکل ۱، تصویر قرص‌های پرس شده در میان بستری از نانوپودرهای تنگستات روی، جهت کاهش تبخیر عنصر Zn (به دلیل پایین بودن فشار بخار این عنصر که 907°C است)، آورده شده است. قرص‌های آماده شده به مدت دو ساعت در اتمسفر هوا در دمای 950°C تحت عملیات تف جوشی بدون فشار قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها مورد ارزیابی چگالی به روش ارشمیدس قرار گرفتند.

روش رشد بلور چکرالسکی مقایسه کرده و به این نتیجه رسیده‌اند که بازده نوری سرامیک ساخته شده ۲۰٪ بیشتر از تک بلور است. گلشنی و همکاران [۳۲] نیز شیشه سرامیک شفاف LAS را در حضور آلاینده Nd_2O_3 ساختند و میزان شفافیت آن را مورد بررسی قرار دادند.

همان‌گونه که از بررسی مقالات ذکر شده بر می‌آید، عمده پژوهش‌ها حول محور مقایسه دو روش تکنولوژی پودر و چکرالسکی است. به همین منظور در پژوهش حاضر نیز از تکنولوژی پودر جهت ساخت سوسوزن تنگستات روی استفاده شده تا برای اولین بار این شیوه برای این ترکیب مورد بررسی و پژوهش قرار گیرد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

فعالیت‌های آزمایشگاهی انجام شده شامل دو مرحله سنتز نانوذرات تنگستات روی از طریق روش هم‌رسوبی و ساخت قرص سوسوزن تنگستات روی است. در اولین مرحله، مقدار مناسبی از نمک‌های $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بر اساس نسبت‌های ذکر شده در جدول ۱، به صورت جداگانه در بشر ریخته و سپس ۵۰ ml آب مقطر به هر بشر اضافه شد. محلول داخل بشرها توسط هم‌زن مغناطیسی به شدت هم زده شد تا محلول همگنی به دست آید، سپس محلول $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به صورت قطره قطره بر روی محلول $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ که داخل حمام آب گرم در دماهای بین 25°C و 85°C تنظیم شده بود و به صورت منظم و با سرعت ثابت ۱۶۰ rpm هم زده می‌شد، در مدت دو ساعت ریخته شد. پس از کامل شدن واکنش، رسوب سفید رنگی حاصل شد که ذرات با استفاده از سانتریفیوژ 4000rpm از محلول جدا شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا یون‌های مزاحم از جمله یون‌های سدیم و نیترات حذف شوند. سپس در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت عملیات خشک کردن انجام شد، تا آب فیزیکی موجود در نمونه‌ها تبخیر گردد و بعد از این مرحله به مدت دو ساعت در دمای 520°C با توجه به آنالیز TGA-DSC، عملیات کلسیناسیون انجام شد تا نانوذرات

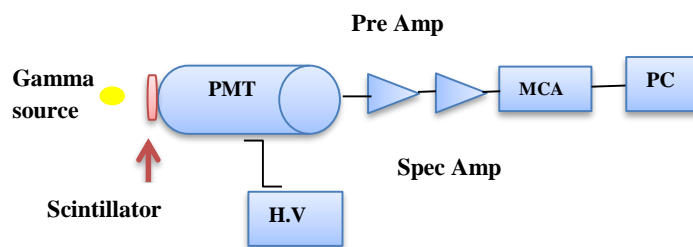
جدول (۱): طراحی آزمایش به روش ترکیب مرکزی (CCD)

شماره نمونه	دمای	pH	نسبت $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
۱	۵۵	۹	۱/۵
۲	۷۳	۱۱	۱/۳
۳	۷۳	۷	۰/۷
۴	۷۳	۷	۱/۳
۵	۵۵	۹	۰/۵
۶	۳۷	۷	۰/۷
۷	۵۵	۵	۱/۰
۸	۵۵	۹	۱/۰
۹	۲۵	۹	۱/۰
۱۰	۸۵	۹	۱/۰
۱۱	۵۵	۱۳	۱/۰
۱۲	۳۷	۷	۱/۳
۱۳	۳۷	۱۱	۰/۷
۱۴	۷۳	۱۱	۰/۷
۱۵	۳۷	۱۱	۱/۳
۱۶	۵۵	۹	۱/۰
۱۷	۵۵	۹	۱/۰
۱۸	۵۵	۹	۱/۰
۱۹	۵۵	۹	۱/۰
۲۰	۵۵	۹	۱/۰

جهت بررسی خواص سوسوزنی قرص‌ها، از طیف سنجی پرتو گاما و دو منبع Am^{241} و Cs^{137} استفاده شد. لوله فوتومولتی پلایر استفاده شده جهت انجام این آنالیز XP2020 و مقسم ولتاژ آن از نوع 2025Za بود و میزان ولتاژ ۷-۱۸۷۰- تنظیم شده بود. بهره تقویت کننده فوتومولتی پلایر جهت تقویت نور مرئی تولید شده توسط قرص‌ها نیز روی ۱۲۵ تنظیم شد. زمان طیف‌سنجی برابر ۵ s، ۱۰۰۰، اکتیویته منبع Cs^{137} ، ۲۹/۹ kBq و اکتیویته منبع Am^{241} ، ۴۵/۲ kBq بوده است. برای انجام طیف‌سنجی گاما بر روی قرص‌های ساخته شده از چیدمان شکل ۲ استفاده گردید.



شکل (۱): تصویر قرص‌های پرس شده با قطر ۱۱ mm و ضخامت ۱/۵ nm در بستری از نانوپودرهای تنگستات روی



شکل (۲): چیدمان طیف‌سنجی پرتو گاما روی قرص‌های تنگستات روی

فوتولومینسانس نمونه‌های سنتز شده از آنالیز فوتولومینسانس با طول موج تهییج ۲۸۰ nm استفاده شد. این آنالیز با استفاده از طیف‌سنج Perkin Elmer که از لامپ زنون به عنوان منبع استفاده شده بود، انجام شد.

۳- نتایج و بحث

پس از انجام ۲۰ آزمایش طراحی شده، متوسط اندازه ذرات تمام نمونه‌ها توسط نرم افزار Axiovision Rel. 4.9.1، اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول ۲ آورده شده است.

جهت تعیین شرایط بهینه سنتز نانوذرات از آنالیز ANOVA نرم‌افزار Design expert استفاده شد. ساختار بلوری و فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده، با استفاده از آنالیز XRD با گام شمارش $0.02^\circ/s^{-1}$ و در محدوده 2θ ، $(10-70)^\circ$ و پرتو Co با طول موج 1.78 \AA بررسی شد. برای تعیین دمای تبلور تنگستات روی از رسوبات به دست آمده پس از سنتز، از آنالیز TGA-DSC با نرخ $10^\circ/\text{min}$ و در محدوده دمایی $(-1000-1000)^\circ\text{C}$ استفاده شد و شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM بررسی شد. برای بررسی طیف

جدول (۲): نتایج طراحی آزمایش به روش ترکیب مرکزی (CCD)

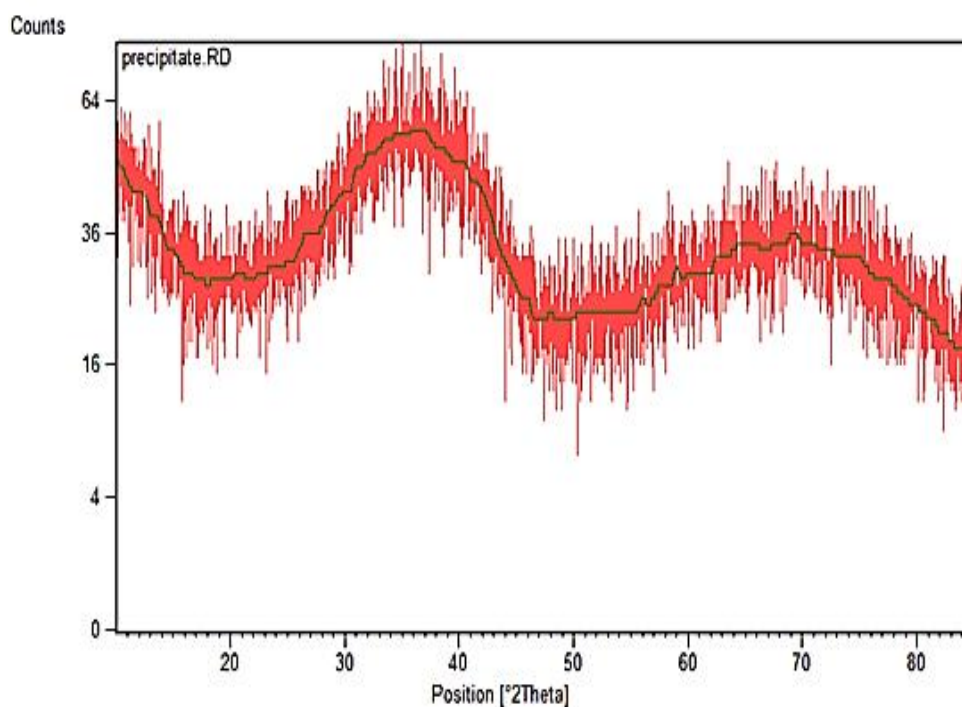
شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴
متوسط اندازه ذرات (nm)	$7/34 \pm 3/4$	$5/31 \pm 1/1$	$3/22 \pm 6/0$	$3/20 \pm 2/7$
شماره آزمایش	۵	۶	۷	۸
متوسط اندازه ذرات (nm)	$8/32 \pm 6/6$	$7/45 \pm 8/2$	$8/31 \pm 4/8$	$9/34 \pm 2/0$
شماره آزمایش	۹	۱۰	۱۱	۱۲
متوسط اندازه ذرات (nm)	$7/31 \pm 2/8$	$10/27 \pm 2/6$	$4/68 \pm 7/8$	$3/25 \pm 6/4$
شماره آزمایش	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶
متوسط اندازه ذرات (nm)	$7/65 \pm 5/9$	$8/64 \pm 7/1$	$5/38 \pm 4/7$	$9/34 \pm 2/1$
شماره آزمایش	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰
متوسط اندازه ذرات (nm)	$3/29 \pm 6/5$	$4/32 \pm 7/0$	$5/34 \pm 6/2$	$2/28 \pm 4/1$

و بزرگ‌ترین اندازه ذره مربوط به آزمایش شماره ۱۱ با شرایط $\text{pH} = 13$ ، نسبت $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ برابر $1/0$ و دمای 55°C است.

همان‌گونه که جدول ۲ نشان می‌دهد، کوچک‌ترین اندازه ذره مربوط به آزمایش شماره ۴ با شرایط $\text{pH} = 7$ ، نسبت $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ برابر $1/3$ و دمای 73°C

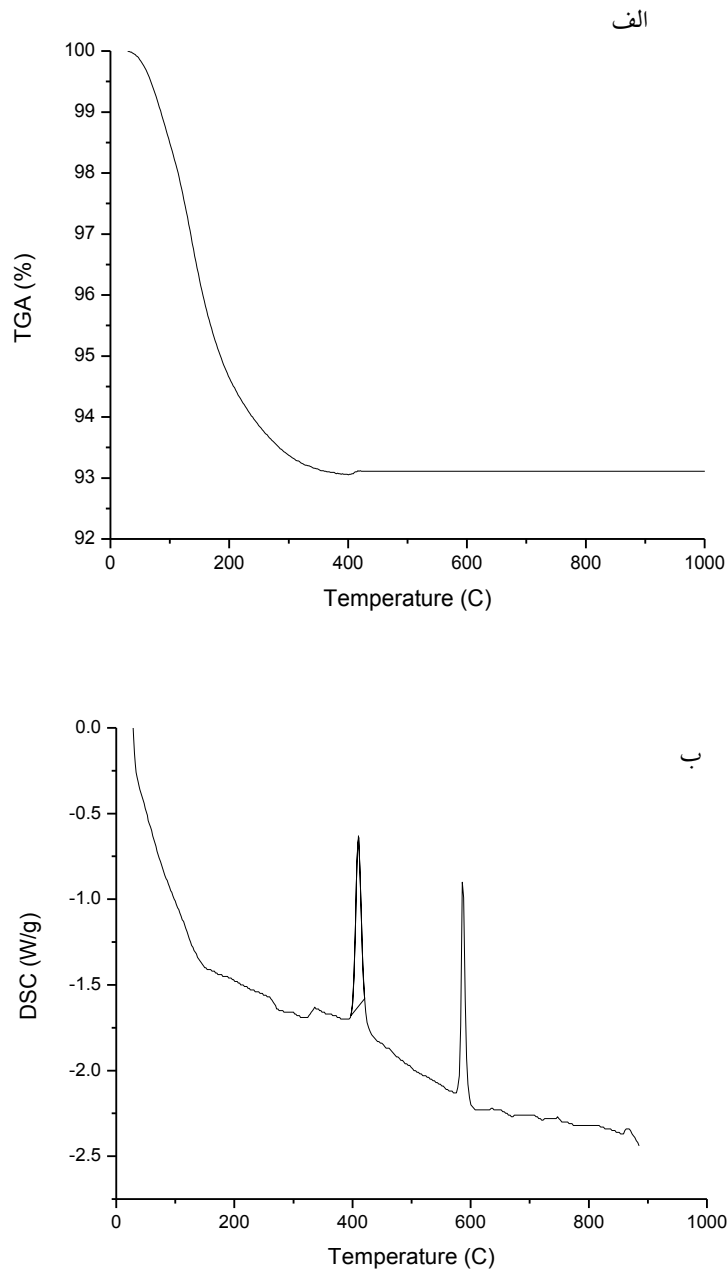
شکل ۳ نشان‌دهنده الگوی XRD نمونه سنتز شده قبل از عملیات کلسیناسیون است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه سنتز شده کاملاً بی‌شکل بوده و هیچ پیکی ندارد.

با استفاده از آنالیز ANOVA، شرایط بهینه جهت سنتز نانوذراتی با کوچکترین اندازه نانومتری، $\text{pH}=6$ ، نسبت $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ برابر ۱/۱ و دمای 83°C به دست آمد. جهت بررسی دقیق نتایج آزمایشگاهی انجام شده در شرایط بهینه، ابتدا از نمونه بهینه قبل از عملیات کلسیناسیون آنالیز XRD گرفته شد.



شکل (۳): الگوی XRD نمونه سنتز شده با روش هم رسوبی قبل از عملیات کلسیناسیون

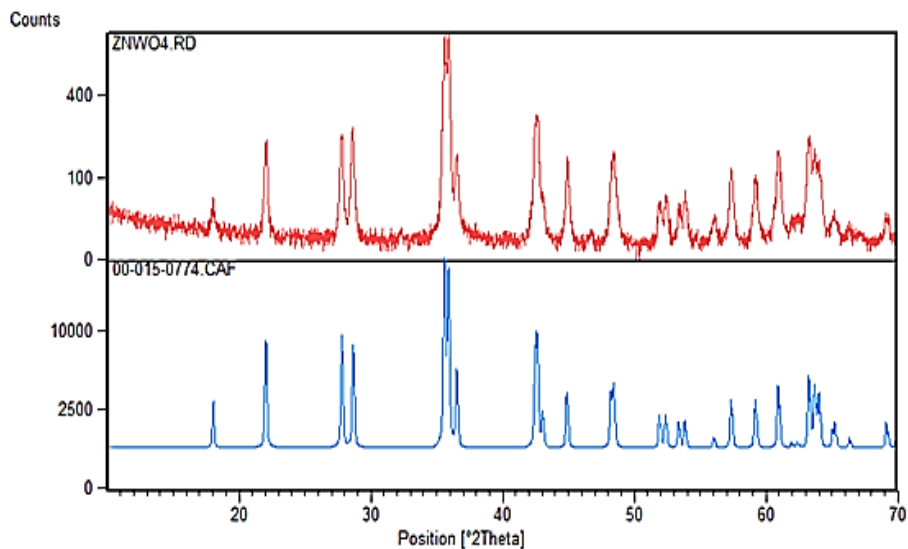
نتیجه آنالیز TGA-DSC در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ در قسمت آنالیز TGA، ابتدا کاهش وزن تقریباً یکنواختی در محدوده دمایی $100-400^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود، که می‌توان به از دست دادن آب فیزیکی و ساختاری نمونه نسبت داد. بعد از 400°C تقریباً کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود. در قسمت آنالیز DSC، دو پیگ گرمای به ترتیب در $410/09^\circ\text{C}$ و $586/87^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود. پیکی که در $410/09^\circ\text{C}$ وجود دارد را می‌توان به تبلور ZnO و WO_3 از مواد بی‌شکل نسبت داد [۳۳-۳۴]. پیک موجود در $586/87^\circ\text{C}$ را می‌توان به تبلور تنگستات روی نسبت داد.



شکل (۴): (الف): آنالیز TGA و (ب): آنالیز DSC از نانوذرات تنگستات روی سنتز شده

از عملیات کلسیناسیون تطابق مناسبی با الگوی پراش کارت استاندارد JCPDS با ساختار ولفرامیت مونوکلینیک خالص دارد.

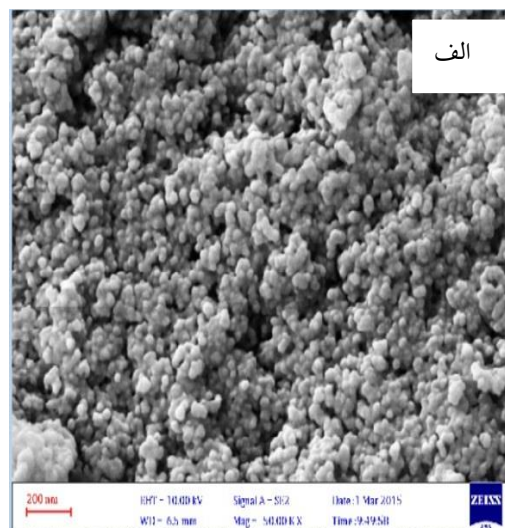
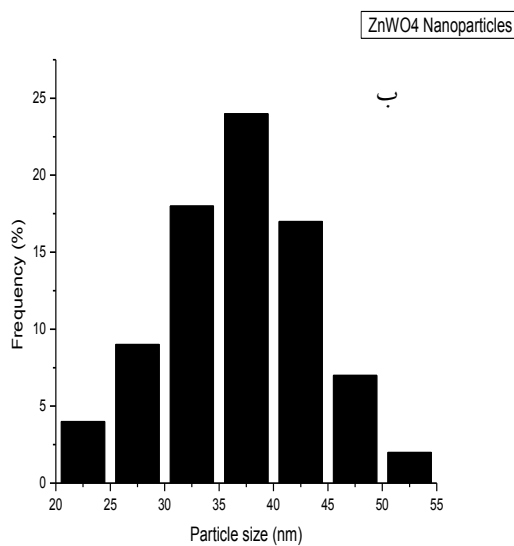
شکل ۵ الگوی XRD نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش هم‌رسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون را نشان می‌دهد. طبق این شکل، الگوی XRD نمونه بهینه نانوذرات سنتز شده بعد



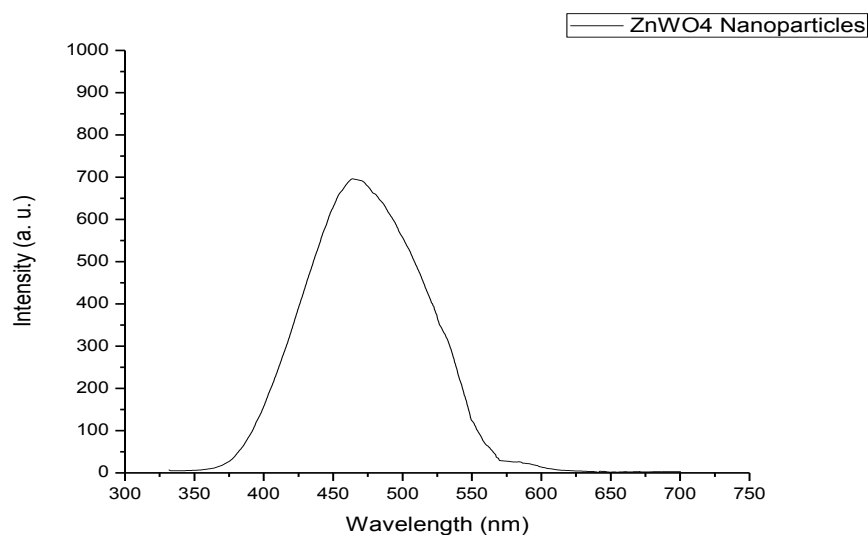
شکل (۵): مقایسه الگوی XRD نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش هم‌رسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون و کارت استاندارد JCPDS با شماره ۰۱۵-۰۷۷۴-۰ تنگستات روی

شده با استفاده از نرم‌افزار Axiovision Rel. 4.9.1، nm $37/6 \pm 3/9$ به دست آمد.

همچنین تصویر FE-SEM نمونه بهینه سنتز شده بعد از کلسیناسیون در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نانوذرات به صورت تقریباً کروی هستند و توزیع اندازه ذرات به صورت تقریباً نرمال بوده و متوسط اندازه ذرات محاسبه



شکل (۶): (الف): تصویر SEM نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش هم‌رسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون و (ب): نمودار توزیع اندازه نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش هم‌رسوبی بعد از عملیات کلسیناسیون

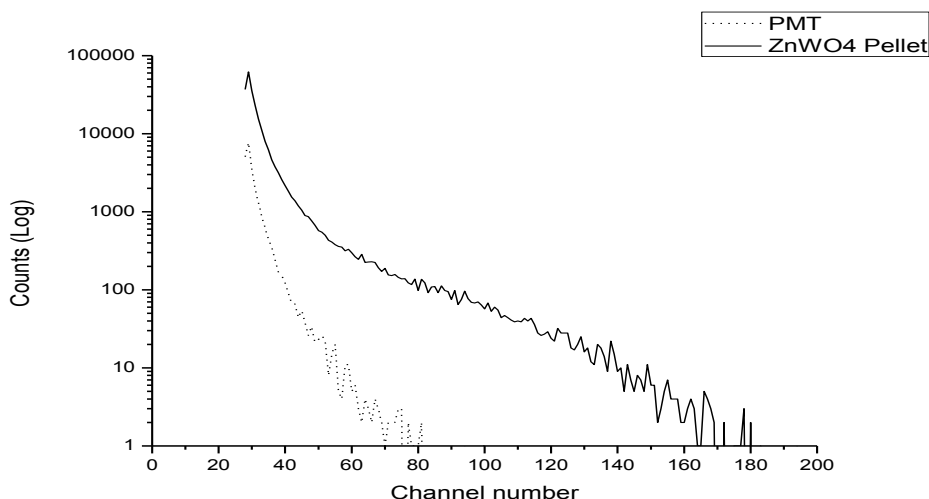


شکل (۷): طیف نشری نانوذرات تنگستات روی سنتز شده با روش هم‌رسوبی

افزایش شکاف انرژی^۵ در نمونه‌های نانویی به علت پدیده تأثیر اندازه کوانتومی نسبت داده‌اند. با کاهش اندازه ذرات، میزان شکاف انرژی افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود که فرآیند تهییج و نشر نسبت به نمونه‌های میکرونی در طول موج‌های کمتر و یا به عبارتی در انرژی‌های بیشتر صورت گیرد.

پس از اطمینان از مشخصات نانو ذرات سنتز شده در شرایط بهینه، چگالی قرص‌های ساخته شده اندازه‌گیری شد و به طور متوسط $6/0 \pm 7/2 \text{ gr/cm}^3$ (۸۷/۴٪ مقدار تئوری محاسبه شده) به دست آمد. در نهایت نتایج اندازه‌گیری‌های خواص سوسوزنی با استفاده از طیف‌سنجی پرتو گاما و دو منبع Cs^{137} و Am^{241} در زیر آورده شده است. با توجه به تأثیر پرتو گاما روی فوتومولتی‌پلایر، ابتدا طیف‌سنجی پرتو گاما روی فوتومولتی‌پلایر بدون حضور قرص‌ها انجام شد. سپس طیف‌سنجی با حضور قرص‌های تنگستات روی در مقابل فوتومولتی‌پلایر انجام شد. در شکل ۸ نتایج طیف‌سنجی پرتو گاما با استفاده از منبع Cs^{137} آورده شده است.

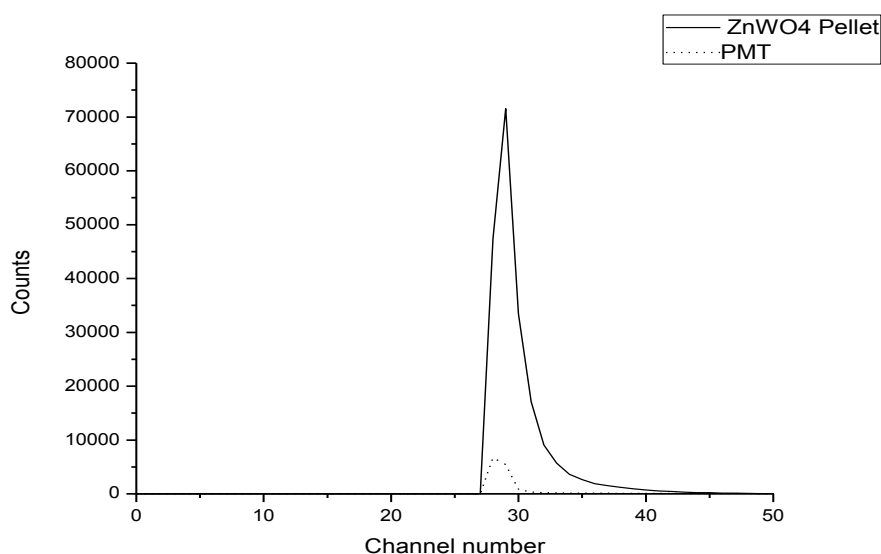
نتایج آنالیز فوتولومینسانس در شکل ۷ آورده شده است. همان‌گونه که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود، با قرار دادن طول موج تهییج روی ۲۸۰ nm، طیف نشری نمونه‌ها تقریباً در محدوده (۳۵۰-۶۵۰) nm ظاهر شد، که ماکزیم نشرنمونه‌ها در ۴۵۷ nm قرار داشت. علت به وجود آمدن این باند نشری را وانگ و همکاران [۳۵] به وجود مرکز تابناک WO_6^{6-} در ساختار تنگستات روی و انتقالات گذار الکترونی در این کمپلکس و همچنین باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره نسبت داده‌اند. در گزارش وانگ و همکاران، طیف نشری نانومیله‌های تنگستات روی با طول (۲۰۰-۳۰۰) nm و قطر ۸۰-۶۰ nm سنتز شده با روش هم‌رسوبی و با طول موج تهییج ۲۸۰ nm، در محدوده نشری (۳۵۰-۷۰۰) nm واقع شده است، که تقریباً با طیف نشری نانوذرات تنگستات روی سنتز شده در این تحقیق مطابقت دارد. در همین گزارش، آنالیز فوتولومینسانس را روی نمونه‌های میکرونی تنگستات روی نیز انجام داده‌اند و طیف نشری این نمونه‌ها در محدوده (۳۷۵-۶۵۰) nm واقع شده است. آن‌ها ملاحظه نموده‌اند که طیف فوتولومینسانس در نمونه نانویی نسبت به نمونه میکرونی تنگستات روی به سمت طول موج‌های کمتر شیفت پیدا کرده است و علت این پدیده را به



شکل (۸): مقایسه طیف پرتوهای گاما ساطع شده از منبع ^{137}Cs ، قرص های تنگستات روی و فوتومولتی پلایر

مرئی تولید شده در قرص های تنگستات روی به عنوان سوسوزن و انرژی بالای پرتوهای گامای ساطع شده از این منبع که دارای انرژی $661/6 \text{ keV}$ هستند، نسبت داد. طیف سنجی را بار دیگر با استفاده از منبع ^{241}Am که انرژی پرتوهای گامای ساطع شده از این منبع 60 keV است، تکرار نموده که نتایج این طیف سنجی در شکل ۹ نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۸ ملاحظه می شود، با مقایسه دو طیف مربوط به قرص تنگستات روی و فوتومولتی پلایر، می توان گفت که قرص ها به حضور منبع ^{137}Cs حساسیت شمارشی نشان داده اند، زیرا در طیف مربوط به قرص ها نسبت به طیف مربوط به فوتومولتی پلایر افزایش ارتفاع پالس چشم گیری ملاحظه می شود، اما قادر به آشکارسازی فوتوپیک مشخصه انرژی پرتوهای گامای ساطع شده از این منبع نشده اند. علت این پدیده را می توان به شفاف نبودن قرص ها در مقابل نشر فوتون های



شکل (۹): مقایسه طیف پرتوهای گامای ساطع شده از منبع ^{241}Am ، قرص های تنگستات روی و فوتومولتی پلایر

- [2] I. Foldvary & A. Peter, "Improvement of the Quality of ZnWO₄ Single Crystals for Scintillation Applications", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 79, pp. 714-719, 1986.
- [3] H. Kraus, F. A. Danevich & S. Henry, "ZnWO₄ Scintillators for Cryogenic Dark Matter Experiments", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 600A, pp. 594-598, 2009.
- [4] J. Arin, P. Dumrongrojthanath & O. Yayapao, "Synthesis, Characterization and Optical Activity of La-doped ZnWO₄ nanorods by Hydrothermal method", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 67, pp. 197-206, 2014.
- [5] F. Yanga, Ch. Tua & J. Lia, "Growth and Optical Property of ZnWO₄: Er³⁺ crystal", *Journal of Luminescence*, Vol. 126, pp. 623-628, 2014.
- [6] F. Yang, D. K. Taggart & R. M. Penner, "Fast Sensitive Hydrogen Gas Detection Using Single Palladium Nanowires that Resist Fracture", *Nanolett*, Vol. 9, pp. 21-82, 2009.
- [7] L. You, Y. Cao, Y. F. Sun, P. Sun, T. Zhang, Y. Du & G. Y. Lu, "Humidity Sensing Properties of Nanocrystalline ZnWO₄ with Porous Structure", *Sensors and Actuators*, Vol. 161B, pp. 799-804, 2012.
- [8] Z. Tang, X. L. J. Yung, J. Yu, J. Wang & Z. Tang, "Mixed Potential Hydrogen Sensor Using ZnWO₄ Sensing Electrode", *Sensors and Actuators B*, pp. 520-525, 2014.

[۹] ح. ر. ابراهیمی و ع. ر. امینی، "سنتر نانوذرات Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ به روش هم رسوبی و بررسی خواص حسگری آن"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۴، ۱۲۹-۱۳۸، زمستان ۱۳۹۵.

- [10] G. Huang, R. Shia & Y. Zhu, "Photocatalytic Activity and Photoelectric Performance Enhancement for ZnWO₄ by Fluorine Substitution", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp. 100-105, 2011.
- [11] R. C. Pullar & S. Frarrah, "MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 1059-1063, 2007.
- [12] X. Jiang, J. Ma, J. Liu, Y. Ren, B. Lin, J. Tao & X. Zhu, "Synthesis of ZnWO₄ Nanoparticles by a

همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، دو پیک مربوط به فوتومولتی‌پلایر و قرص تنگستات روی ملاحظه می‌شود. همان‌گونه که مشخص است، ابتدای طیف برای قرص تنگستات روی مشخص نیست، بنابراین نمی‌توان پیک به دست آمده را فوتوپیک نامید و در مورد آن بحث کمی انجام داد. تنها می‌توان گفت که نمونه‌ها به منبع Am²⁴¹ نیز حساسیت شمارشی نشان داده‌اند و یک شمارنده نسبت به منبع ساطع کننده پرتوهای گاما هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات تنگستات روی با روش هم‌رسوبی سنتز شدند و شرایط بهینه جهت به دست آوردن نانوذراتی با کوچکترین اندازه نانومتری، با استفاده از طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)، به ترتیب دمای ۸۳ °C، نسبت $pH = 6/0$ و $1/1$ برابر Zn(NO₃)₂.6H₂O به Na₂WO₄.2H₂O به دست آمد. دمای تبلور نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز DSC تعیین شد و با توجه به نتیجه آنالیز، نمونه‌ها در ۵۲۰ °C به مدت دو ساعت تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفتند. الگوی XRD نانوذرات سنتز شده بعد از عملیات کلسیناسیون، با الگوی کارت استاندارد JCPDS تنگستات روی با ساختار و لفرامیت مونوکلینیک خالص مطابقت داشت. تصویر FE-SEM نمونه سنتز شده پس از عملیات کلسیناسیون، نشان‌دهنده نانوذرات تقریباً کروی با اندازه تقریبی $37/6 \pm 3/9$ nm بود. قرص‌های تنگستات روی ساخته شده، تنها به منبع Cs¹³⁷ و Am²⁴¹ حساسیت شمارشی نشان داده و قادر به آشکارسازی انرژی پرتوهای گامای خارج شده از این دو منبع نشدند.

۵- مراجع

- [1] J. Bi, L. Wu, Z. Li, Z. Ding, X. Wang & X. Fu, "A Facile Microwave Solvothermal Process to Synthesize ZnWO₄ Nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 480, pp. 684-688, 2009.

- [23] Kalinko, A. Kuzmin & R. A. Evarestov, "Ab initio Study of the Electronic and Atomic Structure of the Wolframite-Type $ZnWO_4$ ", Solid State Communications, Vol. 149, pp. 425-428, 2009.
- [24] J. Yan & Y. Shen, "Synthesis and Photocatalytic Properties of $ZnWO_4$ Nanocrystals via a Fast Microwave-Assisted Method", The ScientificWorld Journal, pp. 8, 2013.
- [25] P. A. Rodnyi, "Physical processes in inorganic scintillators", CRC Press LLC, Chapter 1, pp. 45-47, 1997.
- [26] X. Leng, L. Dai, X. Cha, X. Yuheng & J. Xiaotian, "Growth and Scintillation of Doped $ZnWO_4$ Crystal", Optic, Vol. 125, pp. 1267-1270, 2014.
- [27] F. Danevich, S. Henry & H. Kraus, "Scintillation properties of pure and Ca-doped $ZnWO_4$ crystals", phys. stat. sol, Vol. 205A, pp. 335-339, 2008.
- [28] Z. Wang, G. Zhou & X. Qin, "Transparent $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ Ceramics Obtained by Combustion Method and Vacuum Sintering", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 585, pp. 497-502, 2014.
- [29] Y. Shi a, Q. Chen b & J. Shi, "Processing and scintillation properties of Eu^{3+} doped Lu_2O_3 transparent ceramics", Optical Materials, Vol. 31, pp. 729-733, 2009.
- [30] M. Guzik, J. Pejchal & A. Yoshikawa, "Structural Investigations of Lu_2O_3 as Single Crystal and Polycrystalline Transparent Ceramic", American Chemical Society, pp. 3327-3334, 2014.
- [31] T. Yanagida, Y. Fujimoto & K. Kamada, "Scintillation Properties of Transparent Ceramic Pr: LuAG for Different Pr Concentration", IEEE Transaction on Nuclear Science, pp. 2146-2151, 2012.
- [۳۲] ع، گلشنی عجب شیر، م، رضوانی و م، ص، شاکری، "بررسی شیشه سرامیک های شفاف $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ در حضور آلایند Nd_2O_3 "، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۴، ۲۱- زمستان ۱۳۹۴.
- [33] U. Seetawan, S. Jugsujinda & T. Seetawan, "Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk", Materials Sciences and Applications, pp. 1302-1306, 2011.
- Molten Salt Method", Materials Letters, Vol. 61, pp. 4595-4598, 2007.
- [13] J. Ryu, Ch. Lim & K. Auh, "Synthesis of $ZnWO_4$ Nanocrystalline Powders by the Polymerized Complex Method", Materials Letters, Vol. 57, pp. 1550-1554, 2003.
- [14] M. Mancheva, R. Iordanova & Y. Dimitriev, "Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline $ZnWO_4$ at Room Temperature", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 15-20, 2011.
- [15] J. Grabis, D. Jankovica, M. Kodols & D. Rašmane, "Photocatalytic Activity of $ZnWO_4$ Nanoparticles Prepared by Combustion Synthesis", Latvian Journal of Chemistry, pp. 93-98, 2012.
- [16] S. Chen, J. Zhou, X. Chen, J. Li, L. Hong Li, J. Ming Hong, Z. Xue & X. Zeng You, "Fabrication of Nanocrystalline $ZnWO_4$ with Different Morphologies and Sizes via Hydrothermal Route", Chemical Physics Letters, Vol. 375, pp. 185-190, 2003.
- [17] K. M. Garadkar, L. A. Ghule, K. B. Sapnar & S. D. Dhole, "A Facile Synthesis of $ZnWO_4$ Nanoparticles by Microwave Assisted Technique and its Application in Photocatalysis", Materials Research Bulletin, pp. 1105-1109, 2013.
- [18] L. Nadaraia, "Preparation of Tungstate Nanopowders by Sol-Gel Method", IEEE Transactions on Nuclear Science, pp. 1370-1376, 2010.
- [19] M. Rahimi-Nasrabadi, S. Pourmortazavi, M. Ganjali, S. Hajimirsadeghi & M. Zahedi, "Electrosynthesis and characterization of zinc tungstate nanoparticles", Journal of Molecular Structure, Vol. 1047, pp. 31-36, 2013.
- [20] Kalinko & A. Kuzmin, "Static and dynamic structure of $ZnWO_4$ nanoparticles", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 357, 2595-2599, 2011.
- [21] N. Saha, "Investigation on the Synthesis and Optical Properties of Nanostructured $ZnWO_4$ ", School of Materials Science and Nanotechnology, Kolkata, pp. 35-37, 2012.
- [22] F. Cappella, R. Bernabei & P. Belli, "On the Potentiality of the $ZnWO_4$ Anisotropic Detectors to Measure the Directionality of Dark Matter", Eur. Phys. J. C, pp. 1-13, 2013.

۶- پی نوشت

- [1] Scintillator
- [2] Spark Plasma Sintering (SPS)
- [3] Pressureless sintering
- [4] Luminescence Center
- [5] Band gap

[34] D. Susanti, R. Wibawa & L. Tananta, "The effect of calcination temperature on the capacitive properties of WO₃-based electrochemical capacitors synthesized via a sol-gel method", *Front. Mater. Sci*, pp. 370–378, 2013.

[35] L. Wang, Y. Ma & H. Jiang, "Luminescence Properties of Nano and Bulk ZnWO₄ and Their Charge Transfer Transitions", *Journal of Materials Chemistry C*, 4651–4658, 2014.