

## بررسی خواص ترمولومینسانس نانوساختار هیدروکسی اپتایت-آلاییده با یورویوم

مصطفی شفایی<sup>۱</sup>، آمنه ضیایی دوستان<sup>۲</sup>، فرهود ضیایی<sup>۳\*</sup> و روح‌الله رحمانی فرد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران.

<sup>۲</sup> دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

<sup>۳</sup> پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران.

\* تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶

پست الکترونیکی: fziaie@aeoi.org.ir

### چکیده

در این پژوهش پودر هیدروکسی اپتایت نانوساختار با فرمول  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، آلاییده با درصد‌های ۱، ۲، ۴ و ۵ مولار از یورویوم سنتز شد. نانو پودرها از  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  و  $\text{DCPD}(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  در محلول آبی بدست آمد و سپس خصوصیات ساختاری و شکل‌شناسی ذرات به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شد. نتایج نشان داد که آلاییدن یورویوم در ساختار هیدروکسی اپتایت با موفقیت انجام شده است. نمونه‌ها تحت تابش پرتوهای گامای حاصل از چشمه کبالت ۶۰ با دزهای بین ۲۵ تا ۸۰۰ گری قرار گرفتند. سپس خصوصیات ترمولومینسانس هیدروکسی اپتایت آلاییده با یورویوم شامل منحنی درخشش، دز-پاسخ و محوشدگی مورد مطالعه قرار گرفت و با پودر هیدروکسی اپتایت خالص مقایسه گردید. در این بین هیدروکسی اپتایت آلاییده با ۵ درصد ناخالصی یورویوم دارای بیشترین پاسخ ترمولومینسانس است.

کلیدواژگان: هیدروکسی اپتایت نانوساختار، ترمولومینسانس، یورویوم، آلاییدن.

### ۱. مقدمه

اپتایت با فرمول  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$  از اجزای اصلی استخوان و دندان انسان است. این ماده کاربردهای فراوانی در زمینه پزشکی، کاشتنی‌های دندان و غیره دارد. همچنین در طول پنج دهه به منظور دزیمتری به روش تشدید اسپین الکترون (ESR) مورد استفاده قرار گرفت [۳ و ۴]. خاصیت ترمولومینسانس هیدروکسی اپتایت به دلیل اینکه جزئی از استخوان انسان است بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تا به حال چندین مطالعه بر روی خواص ترمولومینسانس هیدروکسی اپتایت خالص و

مطالعات روی اپتایت آلاییده با یون‌های خاکی کمیاب با توجه به کاربرد آن‌ها به عنوان مواد درخشان، به طور گسترده‌ای مورد توجه است. اپتایت به طور عمومی دارای فرمول  $\text{M}_{10}(\text{TO}_4)_X$  و ساختار هگزاگونال است که M، کاتیون دو ظرفیتی ( $\text{Pb}^{2+}$ ) و ساختار هگزاگونال است که  $\text{TO}_4$ ، گروه آنیون‌های سه ظرفیتی ( $\text{SiO}_4^{3-}$ ،  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Sr}^{2+}$ ) و X معمولاً آنیون تک ظرفیتی ( $\text{OH}^-$ ،  $\text{F}^-$  و ...) است [۱ و ۲]. هیدروکسی اپتایت یک ماده معدنی از کلسیم

MP انجام پذیرفت. ساختار و شکل‌شناسی<sup>۱</sup> نانوذرات نیز توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت.

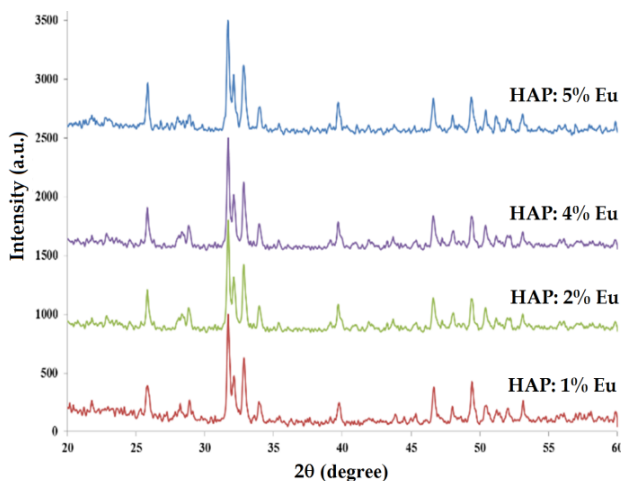
### ۳.۲. پرتودهی نمونه‌ها و قرائت

نمونه‌ها در پوشش پلاستیکی بسته‌بندی و وزن شدند و سپس توسط دستگاه سلول گامای چشمه کبالت-۶۰ در گستره ۲۵Gy تا ۸۰۰Gy تحت پرتودهی قرار گرفتند. در این پژوهش دستگاه TLDReader مدل ۷۱۰۲ (ساخت مرکز فیزیک نظری ایران) مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های ترمولومینسانس در دمای ۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از آهنگ گرمادهی ۵°C/s ثبت شدند.

### ۳. بحث و نتایج

#### ۱.۳. خواص نمونه‌ها

شکل ۱ تصویر الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسی‌آپتایت خالص و آلاییده با ۱، ۲، ۴ و ۵ درصد مول را نشان می‌دهد که این الگو مطابق با کارت مرجع ISCD024\_0033 و دارای ساختار هگزاگونال است.



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسی‌آپتایت آلاییده با درصد‌های متفاوت Eu.

همچنین آلاییده با ناخالصی‌های مختلف انجام شده است [۵-۱۰]. از آنجایی‌که فرآیند ساخت و نوع ناخالصی مورد استفاده می‌تواند به شدت بر روی خواص ترمولومینسانس ماده تاثیر گذار باشد، برخی از این مطالعات نشان می‌دهد که می‌توان از این ماده به منظور دزیمتری پرتو گاما استفاده کرد [۱۱-۱۲]. در این پژوهش خصوصیات ترمولومینسانس هیدروکسی‌آپتایت نانساختار آلاییده با یورویوم مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۲. مواد و روش‌ها

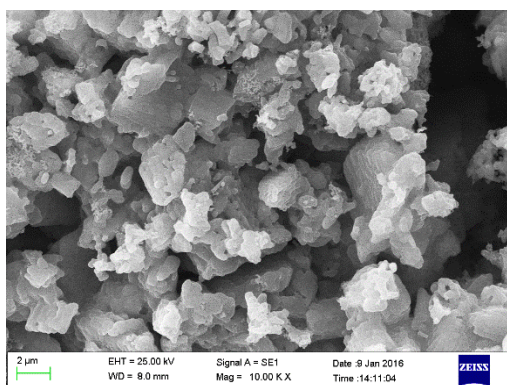
#### ۱.۲. آماده سازی نمونه‌ها

نمونه‌های نانوپودر هیدروکسی‌آپتایت خالص و آلاییده با یورویوم به روش هیدرولیز سنتز شدند. یورویوم نترات  $\text{EuNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، کلسیم دی‌هیدروژن فسفات ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و DCPD) و  $\text{Ca(OH)}_2$  را با نسبت  $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{P}=1.67$  در ۵۰۰ میلی لیتر از محلول NaOH  $(\text{pH}=13)$  ۲/۵ مولار ریخته و سپس در یک همزن سرعت بالا با دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت مخلوط شد. پس از هیدرولیز، واکنش به وسیله سرد کردن در آب یخ متوقف شد و پنج بار با آب دیونیزه شسته و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۱۲ و ۱۳]. نمونه‌های هیدروکسی‌آپتایت پس از هیدرولیز تحت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت قرار گرفتند [۱۱]. سپس به منظور پاک کردن هرگونه اطلاعات نامطلوب و افزایش حساسیت، کلیه نمونه‌ها قبل از پرتودهی به مدت دو ساعت تحت عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

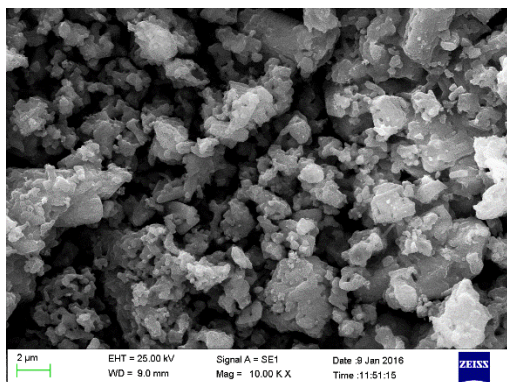
#### ۲.۲. خواص نمونه‌ها

مشخصه یابی ساختاری نمونه‌های مختلف با استفاده از دستگاه پراکندگی پراش پرتو ایکس (XRD) مدل STOE STADI-

<sup>۱</sup>Morphology

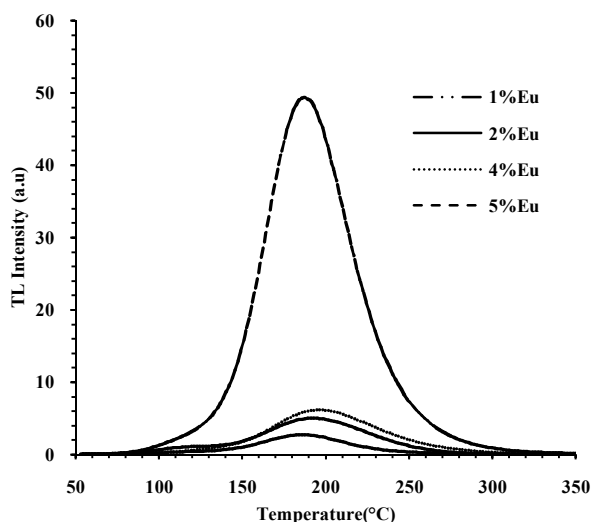


HAP:4%Eu



HAP:5%Eu

شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های ساخته شده با درصد های مختلف از یوروپیم.



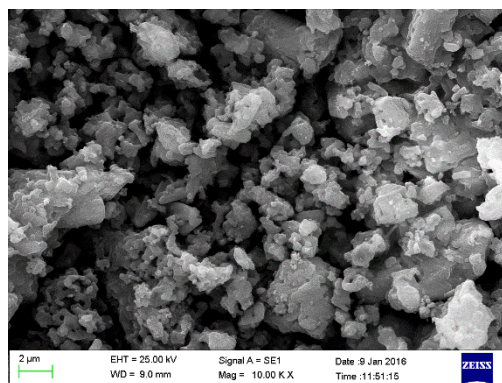
شکل (۳): منحنی درخشش هیدروکسی اپتایت خالص و آلاییده با Eu.

شکل ۴ منحنی دز-پاسخ نمونه های هیدروکسی اپتایت آلاییده با درصد های مختلف یوروپیم را پس از تابش دهی با دز های مختلف در ناحیه ۲۵Gy تا ۸۰۰Gy نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود رفتار منحنی دز-پاسخ برای نمونه های HAP:2%Eu و HAP:1%Eu در محدوده مورد

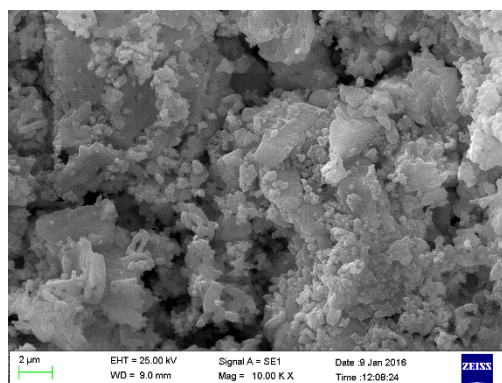
شکل ۲ تصاویر SEM نمونه های هیدروکسی اپتایت آلاییده با یوروپیم را نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود همه نمونه ها به صورت پودر های به هم چسبیده یا به عبارت دیگر انباشته<sup>۱</sup> هستند. همچنین آشکار است که اندازه ذرات با افزایش ناخالصی کاهش می یابد.

### ۲.۳. مطالعه ترمولومینسانس

منحنی های درخشش هیدروکسی اپتایت آلاییده با یوروپیم در غلظت های مختلف این ماده در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمونه ها تحت تابش پرتو های گامای حاصل از چشمه کبالت ۶۰ با دز جذبی ۸۰۰Gy قرار گرفتند. منحنی درخشش همه نمونه های هیدروکسی اپتایت آلاییده با یوروپیم دارای یک قله مشخص در حوالی ۱۹۰ درجه سانتی گراد است. شدت تابش ترمولومینسانس نمونه هیدروکسی اپتایت آلاییده با ۵ درصد یوروپیم به طور قابل ملاحظه ای از نمونه های دیگر بیشتر است.



HAP:1%Eu



HAP:2%Eu

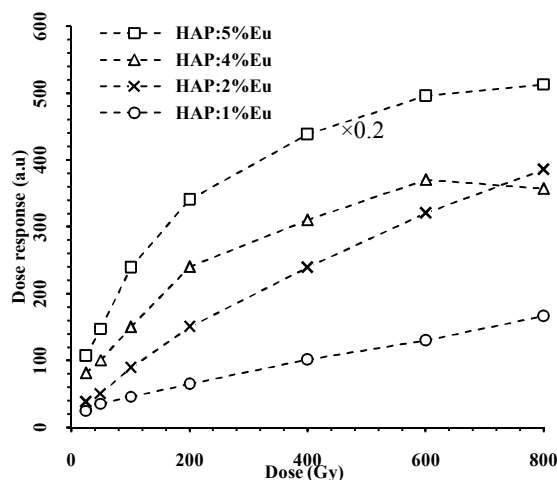
<sup>1</sup>Agglomeration

پایداری پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌ها با گذشت زمان در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل نیز دیده می‌شود کمترین میزان محوشدگی در طی بازه ۳۰ روزه متعلق به نمونه HAP:5%Eu و به میزان ۳۲ درصد است. همچنین میزان محوشدگی برای نمونه‌های HAP:1%Eu، HAP:2%Eu و HAP:4%Eu به ترتیب ۳۷، ۵۳ و ۴۵ درصد بدست آمد.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

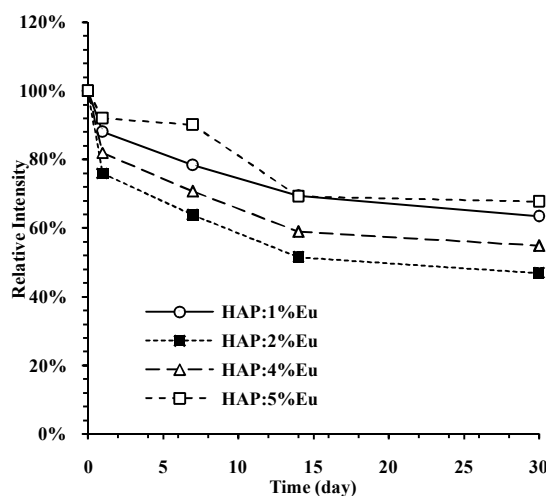
در این پژوهش هیدروکسی اپتایت نانوساختار آلاییده با درصد‌های مولی مختلف یورویوم از ۱ تا ۵ درصد با موفقیت ساخته شد و خواص ترمولومینسانس آن مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های درخشش نمونه‌های آلاییده با یورویوم نسبت به هیدروکسی اپتایت نانوساختار به سمت دماهای پایین‌تر انتقال یافته‌است که این امر می‌تواند بیانگر مسئولیت دام‌های یورویوم در ایجاد پاسخ ترمولومینسانس در نمونه‌های ساخته شده باشد [۹]. رفتار منحنی دز-پاسخ نمونه‌های HAP:1%Eu و HAP:2%Eu در گستره مورد بررسی همانند نمونه هیدروکسی اپتایت خالص، رفتاری خطی از خود نشان می‌دهند. پاسخ HAP:4%Eu در گستره ۲۵Gy تا ۲۰۰Gy گری از هیدروکسی اپتایت خالص بیشتر بوده و در دزهای بالاتر پاسخ ترمولومینسانس آن از هیدروکسی اپتایت خالص کمتر می‌گردد. همچنین پاسخ HAP:5%Eu تقریباً ۲۰ برابر در دز ۲۵Gy و ۴ برابر در دز ۸۰۰Gy نسبت به پاسخ هیدروکسی اپتایت خالص افزایش داشته است [۹ و ۱۱]. شایان ذکر است که پاسخ ترمولومینسانس HAP:5%Eu از بیشترین پاسخ بدست آمده برای هیدروکسی اپتایت آلاییده با گادولینیم نیز بیشتر است [۱۲]. با توجه به خصوصیات ترمولومینسانس HAP:Eu می‌توان با اعمال شرایط دمایی مناسب جهت قرائت یا اعمال گرمادهی قبل از قرائت [۱۴]، از این ماده در دزیمتری پرتوهای گاما استفاده کرد.

بررسی خطی است و برای نمونه‌های HAP:4%Eu و HAP:5%Eu در محدوده دز ۲۵Gy تا ۴۰۰Gy خطی و در کل گستره دز از معادله درجه دوم پیروی می‌کند.



شکل (۴): منحنی دز-پاسخ نانو ذرات هیدروکسی اپتایت آلاییده با درصد‌های مختلف یورویوم.

همانطور که در شکل دیده می‌شود پاسخ ترمولومینسانس با افزایش میزان غلظت یورویوم افزایش می‌یابد. این افزایش برای نمونه‌های HAP:1%Eu، HAP:2%Eu و HAP:4%Eu اندک بوده و در نمونه HAP:5%Eu به بیشترین مقدار خود در ناحیه مورد بررسی می‌رسد. برای مقایسه بهتر شدت‌های مربوط به نمونه HAP:5%Eu بر پنج تقسیم شده و در شکل نشان داده شده است.



شکل (۵): مقایسه پایداری پاسخ ترمولومینسانس با گذشت زمان برای نمونه‌های مختلف.

## ۵. مراجع

- [1] C.S. Ciobanu, F. Massuyeau, E. Andronescu, M.S. Stan, et al., Biocompatibility study of europium doped crystalline hydroxyapatite bioceramics, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 6 (4) (2011) 1639.
- [2] T.S.H. Perera, Y. Han, X. Lu, X. Wang, et al., Rare Earth Doped Apatite Nanomaterials for Biological Application, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015).
- [3] F. Ziaie, CO<sub>2</sub> doped  $\gamma$ -irradiated hydroxyapatite for EPR dosimetry, *Kerntechnik* 79 (5) (2014) 446–450.
- [4] F. Ziaie, N. Hajiloo, A. Alipour, R. Amraei, S.I. Mehtieva, Retrospective dosimetry using synthesized nano-structure hydroxyapatite, *Radiation Protection Dosimetry* 145 (4) (2011) 377–384.
- [5] M.R. Chapman, Thermoluminescence in hydroxyapatite, *Med. Phys.* 6 (6) (1999) 494.
- [6] L.C. Oliveira, Am Rossi, O. Baffa, A comparative thermoluminescence and electron spin resonance study of synthetic carbonated A-type hydroxyapatite, *Applied Radiation and Isotopes* 70 (3) (2012) 533–537.
- [7] J. Zarate-Medina, K.J. Sandoval-Cedeño, A. Barrera-Villatoro, J. Lemus-Ruiz, T. Rivera\_Montalvo, Thermal effect on thermoluminescence response of hydroxyapatite, *Applied Radiation and Isotopes* (2014).
- [8] Y. Fukuda, H. Ohtaki, A. Tomita, N. Takeuchi, Thermoluminescence of hydroxyapatite doped with copper, *Radiation Protection Dosimetry* 47 (1-4) (1993) 205–207.
- [9] M. Shafaei, F. Ziaie, D. Sardari, M.M. Larijani, Thermoluminescence properties of gamma - irradiated nano - structure hydroxyapatite, *Luminescence* 31 (1) (2016) 223-228.
- [10] F. Ziaie, Moein, N. Farhadi, M. Shafaei, Thermoluminescent characteristics of nano-structure hydroxyapatite:Dy, *KT* 79 (6) (2014) 500–503.
- [11] M. Shafaei, F. Ziaie, D. Sardari, M.M. Larijani, The effect of sintering on thermoluminescence response of hydroxyl apatite nano-structure synthesized via hydrolysis method from dosimetric point of view, *ijrsm* 4 (2) (2014) 11-16.
- [12] A. Zarinfar, M. Shafaei, F. Ziaie, Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP: Gd), *Procedia Materials Science* 11 (2015) 293–298.
- [13] W.-J. Shih, Y.-F. Chen, M.-C. Wang, M.-H. Hon, Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from CaHPO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub> by hydrolysis method, *Journal of Crystal Growth* 270 (1-2) (2004) 211–218.
- [14] M. Shafaei, F. Ziaie, D. Sardari, M.M. Larijani, Study on carbonated hydroxyapatite as a thermoluminescence dosimeter, *Kerntechnik* 80 (1) (2015) 66–69.