



بررسی تأثیر فرآیند تولید بر پاسخ دزیمتری ترمولومینسانس هیدروکسی اپتایت آلاییده با ناخالصی‌های دیسپرسیوم، گادولونیم و لانتانیم

پریسا تقی‌پور نیار^۱، فرهاد ذوالفقارپور^۱، مصطفی شفائی^۲، حمیده دانشور^{۳*}

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل- ایران

۲. باشگاه پژوهشگران جوان، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران- ایران

۳. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران- ایران

چکیده:

در این کار پژوهشی، از دو روش هیدرولیز و هیدروترمال به منظور تولید نمونه‌های هیدروکسی اپتایت آلاییده با غلظت یک درصد مولی از عناصر ناخالصی مختلف مانند دیسپرسیوم، گادولونیم و لانتانیم استفاده شد. الگوی پراش نمونه‌های تولید شده با کارت استاندارد مربوط به ماده‌ی هیدروکسی اپتایت مقایسه شد و مشخص شد که همه‌ی نمونه‌های تولید شده هیدروکسی اپتایت هستند. در ادامه، منحنی‌های درخشش و نیز پاسخ دزیمتری ترمولومینسانس نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت و یافته‌ها نشان داد که حساسیت ترمولومینسانس نمونه‌های آلاییده با ناخالصی در روش هیدروترمال به مراتب از حساسیت ترمولومینسانس آن‌ها در روش هیدرولیز بیشتر است. همچنین نقطه‌ی اشباع برای پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌ها در هر دو روش به دست آمد و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. مشاهده شد که رسیدن به نقطه‌ی اشباع نیز متأثر از فرآیند تولید است. بطور کلی این نتیجه حاصل شد که روش هیدروترمال نسبت به روش هیدرولیز در زمینه‌ی آلیش با ناخالصی عملکرد بهتری دارد.

کلیدواژه‌ها: دزیمتری، ترمولومینسانس، هیدرولیز، هیدروترمال، هیدروکسی اپتایت

Study of the effect of synthesis method on the thermoluminescence response of the hydroxyapatite doped with dysprosium, gadolinium and lanthanum

Parisa Taghipour Niar¹, Farhad Zolfagharpour¹, Mostafa Shafaei², Hamideh Daneshvar^{3*}

1. Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2. Young Researchers and Elites Club, Science and Research Branch Islamic Azad University Tehran Iran

3. Radiation Application Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran

Abstract:

In this research work, the hydrolysis and the hydrothermal synthesis methods were used to produce hydroxyapatite samples doped with a concentration of one molar of different elements such as dysprosium, gadolinium and lanthanum elements. The diffraction pattern of the synthesized samples was compared with the standard card related to the hydroxyapatite material and it was determined that all the synthesized samples are hydroxyapatite. Then, the glow curves as well as the thermoluminescence dosimetry response of the samples were investigated and the results showed that the thermoluminescence sensitivity of the doped samples in the hydrothermal method is much higher than the thermoluminescence sensitivity in the hydrolysis method. Also, the saturation response of the samples was obtained for both methods and it was observed that reaching the saturation point is also affected by the synthesis process. In general, it was concluded that the hydrothermal method has a better performance than the hydrolysis method in the field of doping.

Keywords: Dosimetry, Thermoluminescence, Hydrolysis, Hydrothermal, Hydroxyapatite

Email: ha.daneshvar@yahoo.com

۱. مقدمه

ترمولومینسانس (TL) نور گسیل شده از یک عایق یا یک نیم رساناست، زمانی که پس از تابش‌دهی در برابر پرتوهای یون‌ساز گرم می‌شود. روش TL برای دزیمتری تابش‌های یون‌ساز از چند دهه پیش مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. [۲]. این دزیمترها برای اهداف دزیمتری فردی، پیمایش محیطی و دزیمتری تابش‌های کلینیکی استفاده می‌شوند [۳]. روش TL برای دزیمتری تابش‌های یون‌ساز مانند پرتوهای ایکس و گاما از چند دهه پیش مورد استفاده قرار گرفته است [۱، ۲].

در طول گرمادهی که معمولاً با نرخ ثابت انجام می‌شود، شدت TL توسط یک لوله‌ی فوتومالتی‌پلیر (PMT)^۱ و یک دستگاه شمارش پالس، آشکارسازی شده و بصورت تابعی از زمان یا دما ثبت می‌شود. منحنی بدست آمده، منحنی TL یا منحنی درخشش^۲ نامیده می‌شود. مبنای استفاده از دزیمتری ترمولومینسانس بر این است که مقدار تابش لومینسانس کلی با مقدار دز جذب شده از تابشی که ماده در معرض آن قرار گرفته متناسب است [۴].

موادی که رفتار ترمولومینسانس از خود نشان می‌دهند، مواد ترمولومینسانس نامیده می‌شوند و می‌توانند به عنوان آشکارساز یا دزیمتر پرتوهای یون‌ساز مورد استفاده قرار گیرند. بسیاری از مواد معدنی طبیعی و ترکیبات غیرآلی مصنوعی پدیده‌ی ترمولومینسانس را نشان می‌دهند، اما فقط برخی از آنها شرایط لازم برای مورد استفاده قرار گرفتن به عنوان دزیمتر ترمولومینسانس را برآورده می‌کنند. چنین موادی را دزیمتر ترمولومینسانس نامیده و با علامت اختصاری TLD^۳ نشان می‌دهند [۵، ۶].

بلورهای کلسیم فسفات مواد بسیار مناسبی برای کاربردهای TLD هستند [۷]. هیدروکسی اپتایت (HAP)^۴ با رابطه‌ی استوکیومتری $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ ، یک شکل غیرآلی از کلسیم اپتایت، یکی از مهم‌ترین ترکیبات کلسیم فسفات بوده و اصلی‌ترین ماده‌ی سازنده‌ی استخوان‌ها و دندان‌های انسان است و ۹۵-۹۷ درصد مینای دندان و ۷۵-۷۰ درصد استخوان دندان و ۶۰-۷۰ درصد استخوان‌های بدن را در بر گرفته است [۸]. HAP را می‌توان بطور طبیعی از منابع طبیعی استخراج کرد و یا آن را بطور شیمیایی تولید کرده و HAP مصنوعی بدست آورد. HAP مصنوعی را می‌توان با روش‌های مختلفی از جمله روش‌های خشک (واکنش حالت جامد^۵ و مکانیکی-شیمیایی^۶)، روش‌های تر (رسوب شیمیایی^۷، هیدرولیز^۸، سل^۹، هیدروترومال^{۱۰}، امولسیون^{۱۱} و سونو شیمیایی^{۱۲}) و فرآیندهای دمای بالا (احتراق^{۱۳} و پیرولیز^{۱۴}) تولید کرد [۹-۱۱].

¹ Photomultiplier

² Glow Curve

³ Thermo Luminescence Dosimeter

⁴ Hydroxyapatite

⁵ Solid-State Reaction

⁶ Mechanochemical

⁷ Chemical Precipitation

⁸ Hydrolysis

⁹ Sol-Gel

¹⁰ Hydrothermal

¹¹ Emulsion

¹² Sonochemical

¹³ Combustion

¹⁴ Pyrolysis

ساختار بلوری HAP می‌تواند به دو شکل هگزاگونال با گروه فضایی $P6_3/m$ ، مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_1/b$ و یا ترکیبی از این دو فاز باشد [۷، ۱۲-۱۴].

مواد ترمولومینسانس زیادی وجود دارد اما همه آنها برای تمام اهداف عملیاتی مناسب نیستند. برای افزایش بازده لومینسانس لازم است مواد ناخالصی به عنوان فعال کننده^۱ برای مثال Dy در $CaSO_4$ به بلور میزبان اضافه شوند. فعال کننده به عنوان مراکز لومینسانس عمل می‌کند. مراکز لومینسانس اتم‌ها و یا گروهی از اتم‌ها هستند و در ماده بلور میزبان قرار گرفته و به عنوان مراکز مجزا برای جذب انرژی برانگیختگی عمل می‌کنند. به عبارت دیگر مراکز لومینسانس یک حالت کوانتومی در گاف ممنوعه یک عایق هستند که به عنوان یک مرکز باز ترکیب حامل‌های بار عمل می‌کنند [۱۵].

بعضی از این سطوح نزدیک به باند رسانش و بعضی از آنها نزدیک به باند ظرفیت هستند. سطوح انرژی که به باند رسانش نزدیک‌ترند احتمال بیشتری برای به دام انداختن الکترون دارند و سطوحی که به باند ظرفیت نزدیک‌ترند احتمال بیشتری برای به دام انداختن حفره‌ها دارند. بنابراین آلاینده‌هایی که وارد شبکه‌ی بلور می‌شوند، عامل ایجاد سطوح انرژی و مراکز گیراندازی در بلور بوده و از نظر مقدار در حد چند مول درصد هستند [۷]. در این پژوهش، نمونه‌های HAP آلاینده با ناخالصی‌های دیسپرسیوم Dy، گادولونیم Gd و لانتانیم La با غلظت ۱ درصد مولی به دو روش هیدرولیز و هیدروترمال تولید و نتایج به دست آمده از این دو روش با هم مقایسه شدند. برای راحتی از نماد Dy1، Gd1 و La1 برای این نمونه‌ها استفاده شد که در آن عدد ۱ در کنار نام ناخالصی نشان‌دهنده‌ی غلظت ۱ درصد مولی از ناخالصی موردنظر می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. تهیه‌ی نمونه‌ها

۲.۱.۱. روش هیدرولیز

در مرحله‌ی نخست، از روش هیدرولیز برای سنتز نمونه‌ها استفاده شد. در این روش ناخالصی‌ها به شکل نیترات به واکنش اضافه شدند. عامل‌های کلسیم و فسفات به ترتیب هیدروکسید کلسیم $(Ca(OH)_2)$ و دی‌کلسیم فسفات $(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$ بودند. این مواد به گونه‌ای با یکدیگر مخلوط شدند که نسبت $(Ca+X)/P$ برابر با ۱/۶۷ باشد که در آن X برابر با درصد مولی ناخالصی‌ها است. واکنش در ظرف ۵۰۰ ml انجام شده و محلول ۲/۵M NaOH جهت ثابت بودن pH=13 به واکنش اضافه گردید. این محلول‌ها با همزن دور بالا، در دمای $75^\circ C$ و به مدت یک ساعت با هم مخلوط شدند. واکنش هیدرولیز با سرد کردن در آب و یخ خاتمه یافت. مراحل بعدی نیز فیلترینگ، شستشو و خشک کردن بود [۸، ۱۷]. پودرهای به دست آمده به مدت ۴ ساعت و در دمای $900^\circ C$ و در هوا کلسینه شدند [۱۸، ۱۹].

¹ activator

۲.۱.۲. روش هیدروترمال

در مرحله‌ی دوم، از روش هیدروترمال برای تولید نمونه‌های HAP استفاده شد. در استفاده از این روش از کاری که که در پژوهشکده علوم و فناوری مواد در دانشگاه علوم زمین چین انجام شده، ایده گرفته شده است [۲۰]. مواد اولیه برای سنتز در این روش، نیترات کلسیم ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% Merck)، دی آمونیوم فسفات ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99% Merck)، سود (NaOH (99% Merck)، اولئیک اسید (oleic acid (99% Fluka)، و اتانول (ethanol (99% Sigma Aldrich) است و از نیترات لانتانیدها جهت آلائیدن به عنوان ناخالصی‌ها استفاده شده است. مرحله نخست کار اضافه کردن سود با آب مقطر بوده و پس از آن مقادیر مورد نیاز از اولئیک اسید و اتانول به مخلوط اضافه می‌شود. بعد از آن عامل کلسیم یعنی نیترات کلسیم اضافه شده و به مدت نیم ساعت واکنش ادامه پیدا می‌کند. سپس عامل فسفات اضافه شده و این بار به مدت یک ساعت این روند ادامه می‌یابد. در افزودن ناخالصی باید به این مسئله دقت داشت که به نسبتی که از غلظت عامل کلسیم کاسته شده، به غلظت نیترات ناخالصی اضافه می‌گردد، به گونه‌ای که در رابطه‌ی استوکیومتری $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ نسبت $[\text{Ca} + \text{M}]/\text{P} = 1.67$ ثابت باشد. از ناخالصی‌های دیسپرسیوم Dy، گادولونیم Gd و لانتانیم La با غلظت ۱ درصد مولی برای آلائیدن نمونه‌ها استفاده شده است. مواد تولید شده در داخل اتوکلاو با دمای 120°C به مدت ۸ ساعت قرار گرفته و پس از این مرحله، چندین مرتبه، مخلوط با سیکلوهگزان و اتانول توسط دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده می‌شود. سپس در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک خواهد شد. مرحله نهایی ساخت، کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای 800°C و به مدت ۲ ساعت می‌باشد.

۲.۲. آنالیز به روش XRD

الگوی پراش نمونه‌ها به روش XRD^۱ با استفاده از تابش $\text{K}\alpha$ مربوط به مس در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA و در محدوده‌ی زاویه‌ای $20 < 2\theta < 60$ و با استفاده از دستگاه STOE STADI-MP موجود در پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای بدست آمد (شکل ۱).

۳.۲. خوانش نمونه‌ها

برای خوانش نمونه‌ها از دستگاه خوانش گر TLD مدل TLD7102 ساخت انستیتو فیزیک ایران موجود در آزمایشگاه دزیمتری پژوهشکده کاربرد پرتوها و در محدوده‌ی دمایی 50°C تا 350°C با آهنگ گرمایی $5^\circ\text{C}/\text{s}$ استفاده شد.

۴.۲. پرتودهی نمونه‌ها

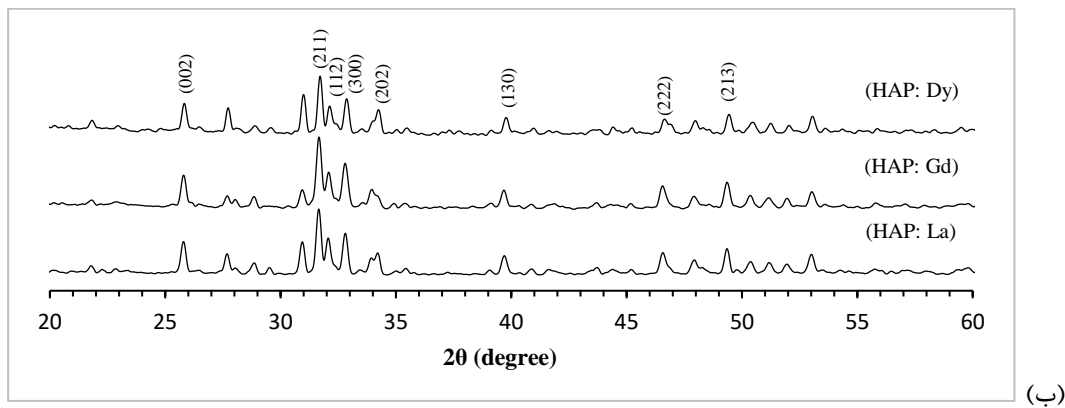
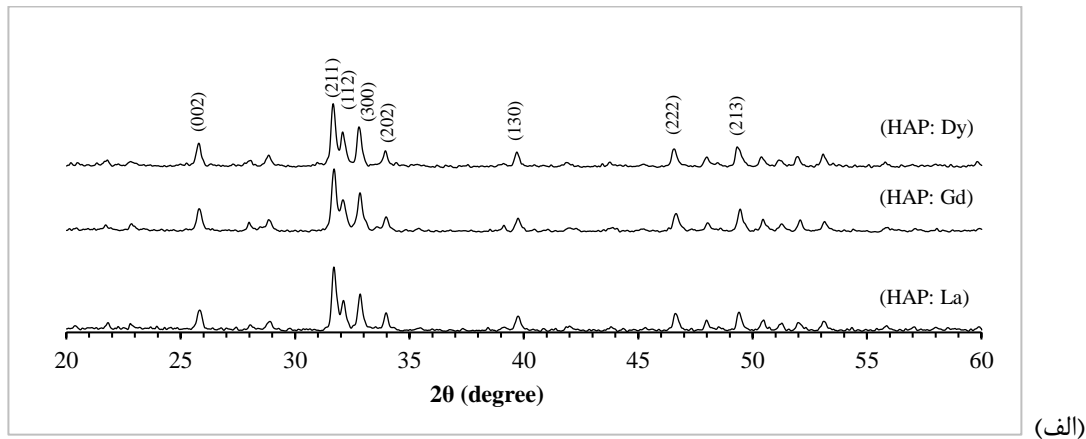
پرتودهی نمونه‌ها با استفاده از پرتوهای کبالت ۶۰ با استفاده از دستگاه گاماسیل موجود در آزمایشگاه دزیمتری پژوهشکده کاربرد پرتوها تا حدود 3000Gy انجام شد.

^۱ X-ray diffraction

۳. بحث و نتایج

۳.۱. الگوی پراش (XRD) نمونه‌ها

شکل (۱) الگوی پراش نمونه‌های HAP آلائیده با Dy، Gd و La تولید شده به دو روش هیدرولیز و هیدروترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۱. نمودار الگوی پراش XRD برای نمونه‌های HAP آلائیده با Dy، Gd و La تولید شده به روش (الف) هیدرولیز (ب) هیدروترمال.

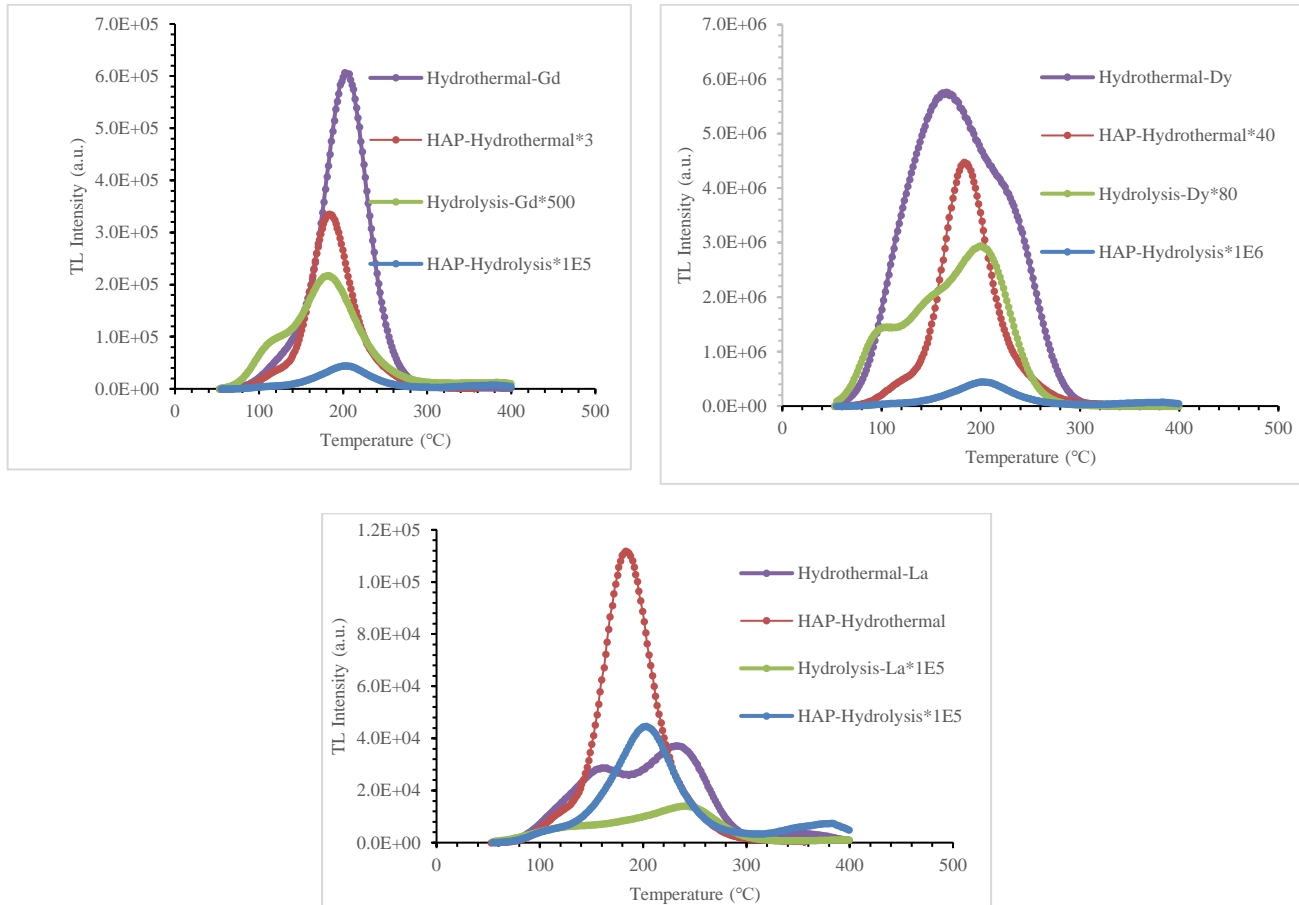
مقایسه‌ی الگوهای XRD بدست آمده با مراجع ICDD¹ نشان می‌دهد که قله‌های حاصل برای نمونه‌های تولید شده به روش هیدرولیز با کارت استاندارد HAP با شماره 00-024-0033 و نمونه‌های تولید شده به روش هیدروترمال با کارت استاندارد HAP با شماره 01-073-0294 مطابقت دارند.

۳.۲. منحنی درخشش و پاسخ دزیمتری ترمولومینسانس

همانطور که در بخش‌های ۲-۲ و ۳-۲ ذکر شد، خوانش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه خوانش گر TLD مدل TLD7102 و پرتودهی نمونه‌ها با استفاده از پرتوهای کبالت ۶۰ با استفاده از دستگاه گاماسل انجام شد. برای نمونه، منحنی‌های درخشش نمونه‌ها در دز ۴۰۰ Gy در شکل (۲) آورده شده است. منحنی‌های درخشش در سایر دزها نیز بطور مشابه

¹ International Centre for Diffraction Data

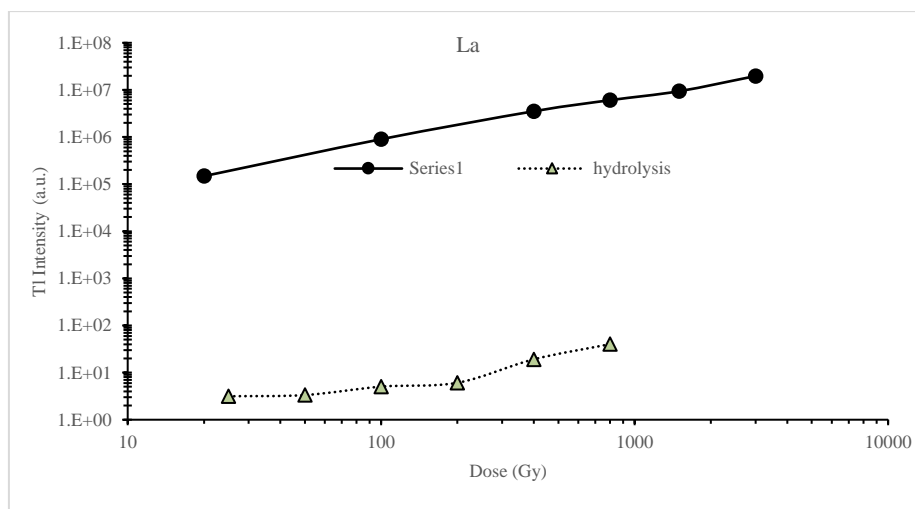
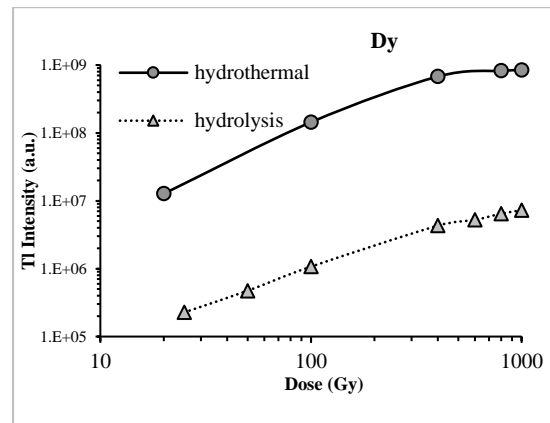
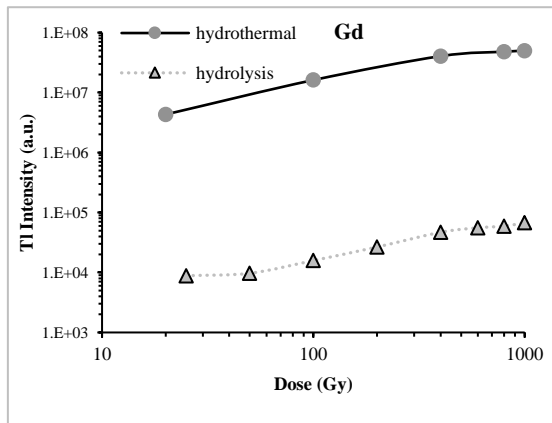
بدست می‌آید. جهت نمایش تصاویر در یک شکل، داده‌های مربوط به روش هیدرولیز و خالص هیدروترمال در اعداد ثابتی ضرب شده‌اند.



شکل ۲. مقایسه‌ی روش‌های هیدرولیز و هیدروترمال در منحنی‌های درخشش نمونه‌های HAP آلاینده با ناخالصی‌های Dy1، Gd1 و La1.

همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است، موقعیت قله‌ی اصلی در نمونه‌های مختلف با توجه به روش سنتز بسیار متفاوت است. در نمونه‌های آلاینده با Dy و La روش هیدرولیز تأثیر بهتری در افزایش دمای قله داشته است و قله‌ی اصلی در دمای بالاتری شکل گرفته است، در حالی که برای نمونه‌ی Gd این قضیه برعکس است و قله‌ی اصلی در روش هیدرولیز در دمای پایین‌تری نسبت به روش هیدروترمال ظاهر می‌شود.

منحنی پاسخ ترمولومینسانس برحسب دز برای نمونه‌های تولید شده به روش هیدرولیز و هیدروترمال در شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۳. مقایسه‌ی روش‌های هیدرولیز و هیدروترمال در پاسخ TL نمونه‌های آلاینده‌های NaCl:Gd³⁺, Dy³⁺ و La³⁺.

همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است، پاسخ نمونه‌های آلاینده با ناخالصی در روش هیدروترمال به مراتب از پاسخ در روش هیدرولیز بیشتر است. با مقایسه حساسیت پاسخ‌ها در دزهای مختلف، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حساسیت نمونه‌های آلاینده با ناخالصی‌های Dy³⁺, Gd³⁺ و La³⁺ در روش هیدروترمال به ترتیب ۲۴۰، ۸۸۰ و تقریباً 1×10^5 نسبت به روش سنتز هیدرولیز بیشتر است.

پس از مقایسه‌ی نمودارهای تغییرات دز-پاسخ نمونه‌ها، خروجی بیانگر این بود که برخی نمونه‌ها تا ۱۵۰۰ گری هم‌چنان دارای رفتار خطی هستند، بنابراین جهت آزمون مقدار نقطه‌ی اشباع، آزمون بار دیگر برای دز ۳۰۰۰ گری تکرار شد و مشاهده شد که نمودار تغییرات دز-پاسخ نمونه‌ی La³⁺ در روش هیدروترمال هم‌چنان تا ۳۰۰۰ گری رفتار خطی دارد. در روش هیدروترمال نمونه‌های آلاینده با ناخالصی‌های Dy³⁺ و Gd³⁺ در ۶۰۰ گری به اشباع می‌رسند و نمونه‌ی La³⁺ هم‌چنان تا ۳۰۰۰ گری رفتار خطی دارد، در حالی که در روش هیدرولیز Dy³⁺ و Gd³⁺ و La³⁺ به ترتیب تا ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۶۰۰ گری به اشباع می‌رسند. بنابراین رسیدن به نقطه‌ی اشباع متأثر از فرآیند تولید است. با توجه به اهمیت بسیار زیاد پاسخ TL، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش هیدروترمال نسبت به روش هیدرولیز در زمینه آلاینش با ناخالصی عملکرد بهتری دارد.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله نمونه‌های هیدروکسی اپتایت آلاییده با ناخالصی‌های دیسپرسیوم، گادولونیم و لانتانیوم با استفاده از دو روش هیدرولیز و هیدروترمال تولید شدند. الگوی پراش نمونه‌ها به خوبی با کارت استاندارد HAP مطابقت داشت و مشخص شد که نمونه‌های تولید شده هیدروکسی اپتایت هستند. همچنین منحنی‌های درخشش نمونه‌های بدست آمده و نیز پاسخ دزیمتری ترمولومینسانس آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که پاسخ نمونه‌های آلاییده با ناخالصی در روش هیدروترمال به مراتب از پاسخ در روش هیدرولیز بیشتر است. در نهایت این نتیجه حاصل شد که در زمینه‌ی آرایش با ناخالصی روش هیدروترمال نسبت به روش هیدرولیز عملکرد بهتری دارد.

۵. منابع و مراجع

1. Shafaei, M., F. Ziaie, and N. Hajiloo, Thermoluminescence properties of micro and nano structure hydroxyapatite after gamma irradiation. *Kerntechnik*, 2016. **81**(6): p. 651-654.
2. Alvarez, R., et al., Thermoluminescent characteristics of synthetic hydroxyapatite (SHAP). *Applied Radiation and Isotopes*, 2014. **83**: p. 192-195.
3. Bhatt, B. and M. Kulkarni. Thermoluminescent phosphors for radiation dosimetry. in *Defect and Diffusion Forum*. 2014. Trans Tech Publ.
4. de Alencar, M.A.V., The TL and OSL study of hydroxyapatites for dosimetric applications.
5. Azorin, J., Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications: An overview. *Applied Radiation and Isotopes*, 2014. **83**: p. 187-191.
6. McKeever, S.W., Thermoluminescence of solids. Vol. 3. 1988: Cambridge University Press.
7. Pérez-Solis, R., et al., Synthesis and characterization of a monoclinic crystalline phase of hydroxyapatite by synchrotron X-ray powder diffraction and piezoresponse force microscopy. *Crystals*, 2018. **8**(12): p. 458.
8. Shafaei, M., et al., Thermoluminescence properties of gamma-irradiated nano-structure hydroxyapatite. *Luminescence*, 2016. **31**(1): p. 223-228.
9. Pu'ad, N.M., et al., Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. *Heliyon*, 2019. **5**(5): p. e01588.
10. Khanafari, A., T. Akbari, and M.R. Sohrabi, Comparison of nano-hydroxyapatite productivity by *Pseudomonas aeruginosa* and *Serratia marcescense* through encapsulation method. *Nanomedicine Journal*, 2014. **1**(4): p. 276-284.
11. Sadat-Shojai, M., et al., Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta biomaterialia*, 2013. **9**(8): p. 7591-7621.
12. Daneshvar, H., et al., Influence of morphology and chemical processes on thermoluminescence response of irradiated nanostructured hydroxyapatite. *Journal of Luminescence*, 2020. **219**: p. 116906.
13. Li, H., et al., Growth Mechanism of Surfactant-Free Size-Controlled Luminescent Hydroxyapatite Nanocrystallites. *Crystal Growth & Design*, 2017. **17**(5): p. 2809-2815.
14. Haverty, D., et al., Structure and stability of hydroxyapatite: density functional calculation and Rietveld analysis. *Physical Review B*, 2005. **71**(9): p. 094103.
15. Furetta, C., *Handbook of thermoluminescence*. 2010: World Scientific.
16. Seth, P., S. Aggarwal, and S. Rao, Thermoluminescence study of rare earth ion (Dy³⁺) doped LiF: Mg crystals grown by EFG technique. *Journal of Rare Earths*, 2012. **30**(7): p. 641-646.



17. Shih, W.-J., et al., Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 by hydrolysis method. *Journal of Crystal Growth*, 2004. **270**(1-2): p. 211-218.
18. Zarinfar, A., M. Shafaei, and F. Ziaie, Synthesis, Characterization and Thermoluminescence Properties of Nano-Structure Gadolinium Doped Hydroxyapatite (HAP: Gd). *Procedia Materials Science*, 2015. **11**: p. 293-298.
19. Shafaei, M., et al., Study on thermoluminescence properties of europium doped Nano-Structure hydroxyapatite. *Iranian Journal of Radiation Safety and Measurement*, 2016. **4**(4): p. 47-51.
20. Ma, T., Z. Xia, and L. Liao, Effect of reaction systems and surfactant additives on the morphology evolution of hydroxyapatite nanorods obtained via a hydrothermal route. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(9): p. 4384-4388.