



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## ساخت و تعیین خصوصیات ساختاری و ترمولومینسانس نانو ذرات هیدروکسی اپتایت

### خالص

مصطفی شقایب<sup>۱\*</sup>، فرهود ضیایی<sup>۲</sup>، اعظم اخوان<sup>۲</sup>، علی سرلک<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی هسته‌ای

<sup>۲</sup> سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشگاه کاربرد پرتوها

### چکیده:

در این مطالعه ساخت و امکان استفاده از نانو ذرات هیدروکسی اپتایت برای دزیمتری ترمولومینسانس مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. پودر هیدروکسی اپتایت خالص با ساختار نانو از طریق هیدرولیز و بعد سینتریگ در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  بدست آمد. تشکیل نانوذرات از طریق XRD و همچنین FTIR تایید شد. متوسط اندازه ذرات با استفاده از الگوی XRD و از طریق رابطه شرر برابر با  $30$  نانومتر تخمین زده شد. FTIR حضور باندهای مربوط به هیدروکسی اپتایت و کمترین مقدار حضور گاز  $\text{CO}_2$  از طریق هوا را در نمونه های سنتز شده تایید نمود. مطالعات ترمولومینسانس بعد از آنیلینگ در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت  $2$  ساعت انجام گرفت. منحنی درخشش این نانو ذرات دارای یک پیک مشخص در اطراف  $200^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد. پارامترهای ترمولومینسانس ماده با استفاده از روشهای تجربی (دز افزایشی و روش  $T_m-T_{stop}$ ) و همچنین تجزیه کامپیوتری منحنی درخشش بدست آمدند. دیگر خصوصیات ترمولومینسانس شامل منحنی پاسخ دز، منحنی محو شدگی، تکرارپذیری نتایج مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این تحقیق نشان می دهد که پاسخ نانوذرات هیدروکسی اپتایت خالص تا محدوده  $1000$  گری به شدت خطی است. این امر امکان استفاده از این ماده در دزیمتری پزشکی و صنعتی را فراهم می نماید. کلمات کلیدی: ترمولومینسانس، هیدروکسی اپتایت، منحنی درخشش، محو شدگی

### ۱- مقدمه

ترمولومینسانس، تکنیک قدرتمندی است که بطور وسیع برای دزیمتری تابش های یوننده مورد استفاده قرار می گیرد. در حال حاضر دزیمترهای ترمولومینسانس مورد استفاده از مواد غیر آلی ساخته می شوند [۱، ۲]. مهمترین این مواد مواد  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ،  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ ،  $\text{LiF:Mg,Ti}$ ،  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ ،  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  می باشند. تمام مواد نامبرده در اندازه های میکرو کریستالی هستند. با این وجود، استفاده از ذرات بسیار ریز مانند مواد TLD نانو ساختار نیز امکان پذیر شده است که دارای خاصیت های مهمی مثل حساسیت بالا و سطح اشباع بالا در دزهای بسیار زیاد می باشند.

پدیده ترمولومینسانس در مواد بسیاری دیده می شود ولی تنها برخی از این مواد برای دزیمتری می توانند استفاده گردند. بدین منظور از ماده هیدروکسی اپتایت (Hydroxyapatite) دارای فرمول استوکیومتری  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  و ساختار کریستالو-گرافی معین هگزاگونال یا مونوکیلینیک استفاده شده است. هیدروکسی اپتایت (HAP) از مهمترین ترکیبات کلسیم فسفات بوده و  $95-97$  درصد مینای دندان و  $70-75$  درصد استخوان دندان و  $60-70$  درصد استخوانهای بدن را در بر گرفته



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۷ و ۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

است. این ماده دارای سابقه استفاده طولانی در دزیمتری تشدید اسپین الکترونی (ESR) می باشد [۳-۵].

در تحقیق حاضر به منظور گسترش و توسعه استفاده از این ماده بعنوان دزیمتر ترمولومینسانس، نمونه های نانوساختار مختلف این ماده با استفاده از روش هیدرولیز ساخته شده و در دزهای مختلف تابش دهی گردیدند. سپس توسط سیستم قرائتگر TLD پاسخ آنها ترمولومینسانس آنها تعیین گردید. ویژگی های ترمولومینسانس این ماده اعم از انرژی فعالسازی، فاکتور فرکانسی و مرتبه سینتیکی این ماده با استفاده از روش دی کانولوشن کامپیوتری منحنی درخشش<sup>۱</sup> (CGCD) تعیین گردید. خصوصیات دزیمتری این ماده مانند محو شدگی، پاسخ دز و تکرار پذیری نتایج نیز مورد تحقیق قرار گرفت.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- تهیه هیدروکسی اپتایت خالص

برای تهیه هیدروکسی اپتایت خالص،  $(CaHPO_4 \cdot 2H_2O, DCPD)$  و  $(Ca(OH)_2)$  با نسبت های Ca/P برابر با ۱/۶۷ با یکدیگر مخلوط شدند [۱۲]. سپس مخلوط حاصل در داخل ۵۰۰ میلی لیتر سود ۲/۵ مولار (PH=13) ریخته شد و سپس به مدت یک ساعت در دمای  $75^\circ C$  توسط همزن سرعت بالا، مخلوط گردید. پس از هیدرولیز، واکنش با سردسازی در آب و یخ خاتمه پیدا کرد. توده های تولید شده توسط آب مقطر ۵ بار شسته شدند. محصول سنتز شده در دمای  $60^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و برای استفاده آسیاب شد. سپس عملیات سینتریتگ در دمای  $900^\circ C$  به مدت ۴ ساعت در داخل کوره صورت گرفت.

### ۲-۲- مشخصه یابی نمونه ها

در این مرحله از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل STOE STADI-MP برای مشخصه یابی نمونه ها استفاده گردید. الگوی پراش پرتو ایکس با استفاده از خط طیفی تابش تک فام K-alpha در ولتاژ ۴۰kV در بازه  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  بدست آمد. برای بدست آوردن اندازه ذرات تولید شده از طریق فرآیند هیدرولیز از رابطه شرر به صورت  $t(nm) = 0.89\lambda(nm) / B(rad) \cos \theta$  استفاده گردید. همچنین برای بررسی ساختاری باندهای موجود در نمونه از طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) با استفاده از دستگاه Bruker Tensor 27 صورت گرفت.

<sup>۱</sup> Computerized Glow Curve Deconvolution



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۱۷ و ۱۸ فروردین ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## ۲-۴- تابش دهی و قرائت نمونه ها

نمونه ها پس از وزن شدن بسته بندی شدند. آنیلینگ نمونه های ساخته شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت صورت گرفت. [۱۳] تابش دهی نمونه ها توسط چشمه  $^{60}\text{Co}$  گاماسل مرکز تابش گاما انجام گرفت تا تابش دهی تا  $10\text{ kGy}$  صورت بگیرد. سپس قرائت نمونه توسط دستگاه قرائتگر TLD 7102 (ساخت شرکت ایمن گستر رامان کیش، ایران) صورت گرفت.

## ۳- نتایج

### ۳-۱- خصیصه یابی ماده سنتز شده

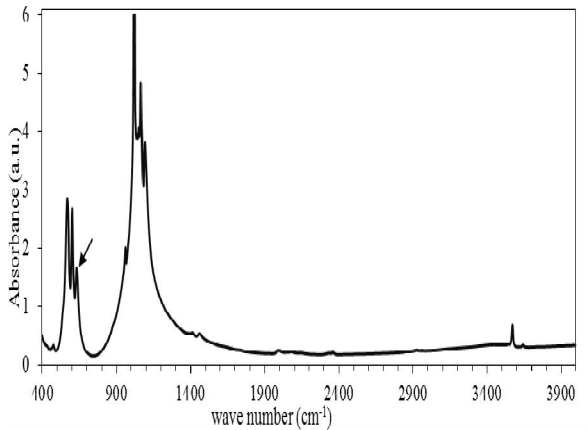
شکل ۱ الگوی پراش هیدروکسی اپتایت بدست آمده از روش هیدرولیز در این تحقیق و نمونه استاندارد را نشان می دهد. تطابق تمامی قله های نمونه مرجع با نمونه ساخته شده بخوبی مشاهده می گردد. برای تخمین میانگین اندازه ذرات از رابطه شرر بصورت زیر استفاده گردید:  $d = \frac{0.98\lambda}{B \cos \theta}$  که در آن  $d$  اندازه نانو ذرات بر حسب  $\text{nm}$ ،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس بر حسب  $\text{nm}$ ،  $B$  پهنای نیم ماکزیمم (FWHM) بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراش براگ می باشد. با استفاده از این رابطه اندازه ذرات برابر با  $30\text{ nm}$  تخمین زده شد.

شکل ۲ طیف FTIR نمونه ساخته شده به روش هیدرولیز را نشان می دهد. تمامی باند های مشاهده شده مربوط به هیدروکسی اپتایت می باشند. باند های مشاهده شده در  $961\text{ cm}^{-1}$  و  $471\text{ cm}^{-1}$  مد کششی متقارن گروه فسفات هستند. باندهای خمشی O-P-O در  $567\text{ cm}^{-1}$  و  $601\text{ cm}^{-1}$  به سبب حضور HAp نانو ساختار می باشد. همچنین دو باند در  $3568\text{ cm}^{-1}$  و  $632\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ساختاری هیدروکسی اپتایت می باشد. بدلیل استفاده از مواد آغازگر واکنش که شامل گروه کربنات نیستند، یون کربن مشاهده شده در  $874\text{ cm}^{-1}$  ممکن است ناشی از  $\text{CO}_2$  هوا در حین ساخت باشد. بر طبق منابع موجود [۱۴] وقتی باند مادون قرمز  $631\text{ cm}^{-1}$  (در شکل با پیکان نشان داده شده است) در کربن اپتایت دیده نمی شود، می توان اینگونه نتیجه گرفت که ماده سنتز شده در این پژوهش هیدروکسی اپتایت خالص است.

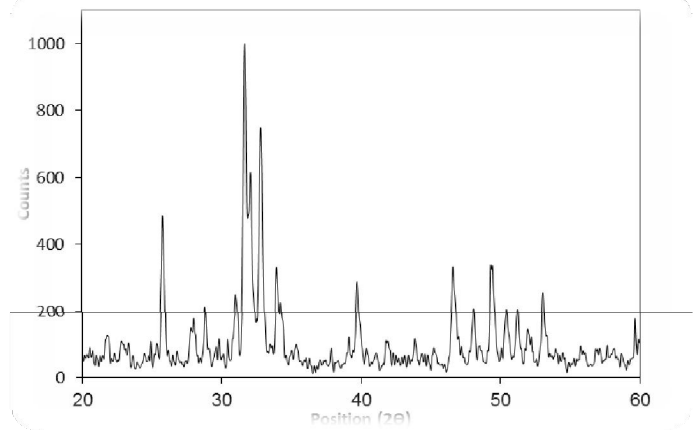


# بیست و یکمین کنفرانس هشتاد و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان



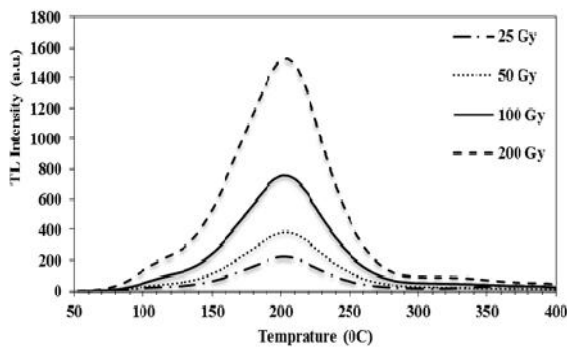
شکل ۲. طیف FTIR نانوذرات هیدروکسی اپتایت ساخته شده به روش هیدرولیز.



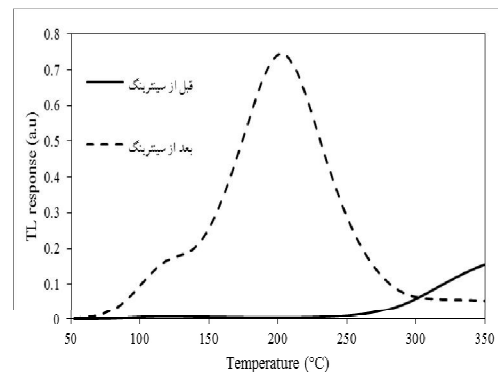
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات HAP سنتز شده به روش هیدرولیز.

## ۳-۲- مطالعه ترمولومینسانس

منحنی درخشش نانوذرات HAP در شکل ۳ قبل و بعد از عملیات سینترینگ در دمای ۹۰۰°C به مدت ۴ ساعت در کوره نشان داده شده است. نمونه های HAP یک پیک مشخص و یک شانه در قسمت اولیه از خود نشان می دهند..



شکل ۴. منحنی های درخشش نانوذرات هیدروکسی اپتایت در دزهای مختلف تابش گاما.



شکل ۳. منحنی درخشش نانوذرات هیدروکسی اپتایت قبل و بعد از اعمال عملیات سینترینگ.

برای محاسبه پارامترهای دامی در شبکه هیدروکسی اپتایت نیاز به اطلاع از سینتیک ترمولومینسانس یا مرتبه سینتیکی b می باشد [۱۵،۱۶]. پس برای اینکه ایده ای در مورد b که مربوط به هر یک از پیک های منحنی درخشش است داشته باشیم، در ابتدا از روش دز افزایشی

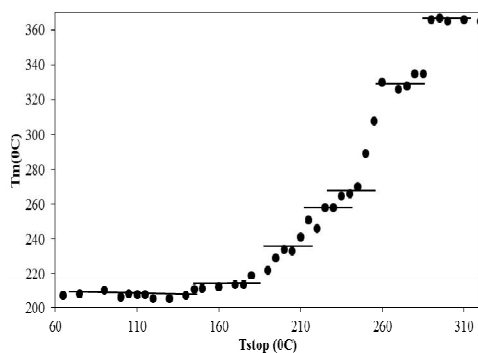


# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

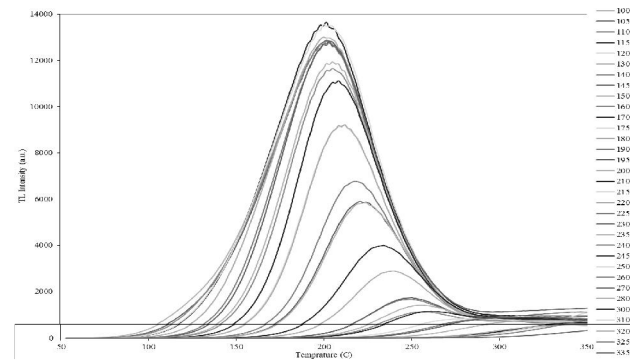
۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

AD<sup>2</sup> بدین منظور استفاده نمودیم. نمونه ها در دزهای مختلف بین ۲۵ تا ۱۰۰۰ گری برای بررسی اثر وابستگی مکان پیک به دز، پرتو دهی شدند. در صورت عدم وابستگی به مکان پیک در اثر دزهای مختلف، مرتبه اول سینتیک را خواهیم داشت. شکل ۴ برخی از منحنی های درخشش ثبت شده بعد از دزهای مختلف را نشان می دهد. تغییر در مکان پیک ها به ازای دزهای مختلف در محدوده خطای آزمایشگاهی  $\pm 4^{\circ}\text{C}$  برای تمامی دزهاست. این نتایج نشان دهنده این امر هستند که منحنی درخشش نانو ذرات HAp دارای مرتبه اول سینتیک می باشند.

برای استخراج اطلاعاتی راجع به مکان پیک ها از روش  $T_m - T_{stop}$  استفاده گردید [۱۷]. در این روش نمونه ها تا دمایی ( $T_{stop}$ ) بصورت خطی گرمادهی می گردند و سپس تا دمای اتاق سرد می گردند. پس از سرد سازی به اتاق، دوباره منحنی درخشش با همان آهنگ گرمادهی ثبت شده و اولین مقدار ماکزیمم در منحنی درخشش بعنوان  $T_m$  ثبت می گردد. این فرآیند چندین بار با همان نمونه تابش دهی شده و آنیل شده در دماهای  $T_{stop}$  مختلف تکرار می گردد. منحنی های درخشش برای نمونه های HAp بعد از اعمال دماهای توقف  $T_{stop}$  مختلف در شکل ۵ (الف) نشان داده شده اند. همانطور که در این شکل دیده می شود، وقتی  $T_{stop}$  افزایش می یابد،  $T_m$  به سمت دماهای بالاتر بصورت پیوسته حرکت می کند که این امر بیانگر حضور پیک های مختلف برهم نهی شده بر روی یکدیگر است. این منحنی  $T_m - T_{stop}$  در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۵. الف) منحنی های درخشش ثبت شده پس از دماهای توقف مختلف. ب) منحنی  $T_m - T_{stop}$  متناظر برای نانوذرات HAp.

Additive Dose



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۷ و ۶ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

آنچه از شکل ۵ (ب) بر می آید اینگونه است که حداقل هفت سطح  $T_m$  مختلف برای آن می توان متصور شد، که متناظر با تعداد حداقل هفت پیک برهم نهی شده در منحنی ترمولومینسانس می باشند. از این منحنی می توان دمای تقریبی هر از یک از پیک ها را تخمین زد. همچنین می توان تخمینی از  $E_a$  انرژی فعالسازی دام ها نیز از منحنی های درخشش بدست آمده از روش  $T_m-T_{stop}$  با استفاده از روش تکرار افزایش اولیه<sup>۳</sup> (RIR) بدست آورد.

حال با آگاهی از اینکه منحنی های درخشش ما از مرتبه اول سینتیک پیروی می کنند به سراغ CGCD می رویم. در این مطالعه از نرم افزار *Glowfit* استفاده نمودیم که بطور تخصصی برای تجزیه منحنی های درخشش مرتبه اول ایجاد و توسعه یافته است [۱۸]. با استفاده از تخمین های بدست آمده از روش تجربی، پارامترهای دیگر نرم افزار را تنظیم می کنیم. یک معادله سینتیکی مرتبه اول مطابق رابطه زیر برای بدست آوردن پیک های نشان داده شده در شکل ۶ با استفاده از نرم افزار *Glowfit* مورد استفاده قرار گرفت:

$$I(T) = I_m \left[ 1 + \frac{E}{kT} \times \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \times \left( 1 - 2 \frac{kT_m}{E} \right) \exp\left( \frac{E}{kT} \times \frac{T - T_m}{T_m} \right) - \frac{2kT_m}{T_m} \right] \quad (1)$$

<sup>۳</sup>Repeated Initial Rise

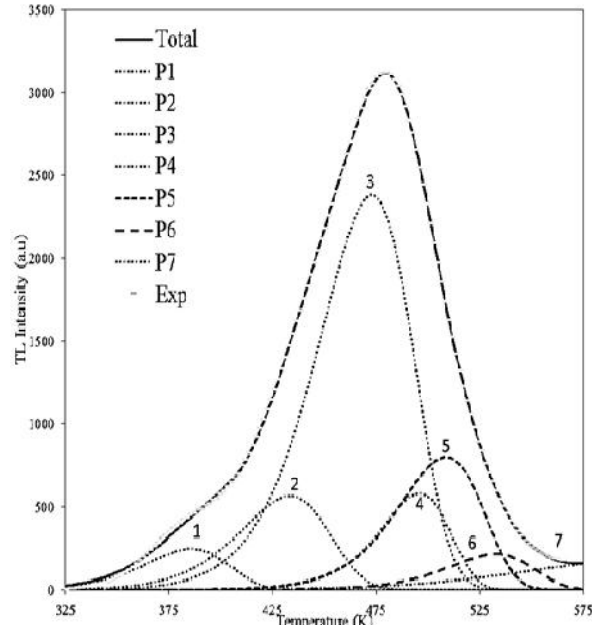


# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

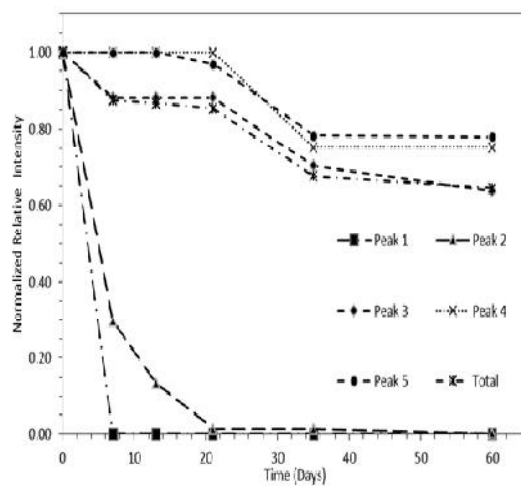
۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده با استفاده از روش

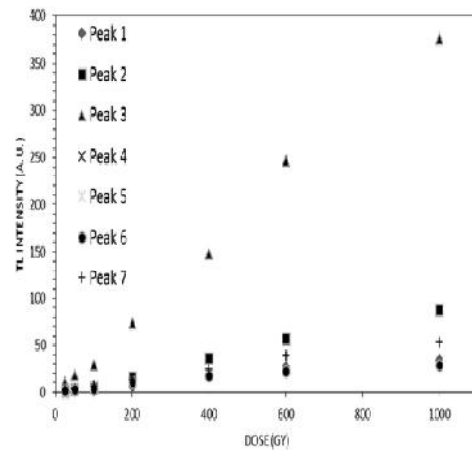
Peak no	$T_m$ (°C)	CGCD method	
		$E_a$ (eV)	$\ln(s)$
1	113	0.60	16.73
2	160	0.71	17.57
3	200	0.81	18.26
4	223	1.12	27.10
5	235	1.06	22.74
6	260	1.16	23.83
7	323	0.60	9.36



شکل ۶. منحنی درخشش تجزیه شده نانوذرات HAp بعد از تابش دهی Gy100 در دمای اتاق.



شکل ۷. منحنی پاسخ دز هر یک از پیک های تجزیه شده با گذشت زمان.



شکل ۸. منحنی پاسخ دز هر یک از پیک های تجزیه شده.

که در آن  $T_m$  و  $I_m$  به ترتیب شدت ماکزیمم پاسخ ترمولومینسانس و دما در پیک ماکزیمم، انرژی فعالسازی ( $eV$ ) و  $k$  ثابت بولتزن هستند. پارامترهای سینتیکی بدست آمده از این روش در جدول ۱ آورده شده است. فاکتور فرکانسی  $s$  پیک های تجزیه شده بر طبق رابطه زیر محاسبه شده است:



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

(۲)

بعد از کانولوشن منحنی درخشش، درست انجام شدن آن را با استفاده از رابطه زیر برای  $FOM^4$  محاسبه شده است:

$$FOM[\%] = \frac{\sum |TL_{experimental} - TL_{fit}|}{\sum TL_{fit}} \times 100\% \quad (3)$$

FOM مقادیر جدول محاسبه شده در جدول ۱ برابر با ۰/۹۶ درصد می باشد که مقدار خوبی محسوب می‌گردد و بیانگر فیتینگ مناسب بر داده های تجربی است. شکل ۶ یک نمونه از منحنی درخشش نانوذرات HAp را مولفه های آن تجزیه شده است نشان می دهد. در شکل های ۷ و ۸ منحنی پاسخ دز و منحنی محوشدگی پاسخ ترمولومینسانس منحنی های تجزیه شده نانوذرات HAp نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۷ مشخص است خطی بودن پاسخ دز در گستره وسیعی از ۲۵ تا ۱۰۰۰ گری است. تمامی پیک های تجزیه شده رفتار مشابهی از خود نشان می دهند ولی پاسخ دز پیک ۳ دارای حساسیت بالاتری نسبت به سایر پیک ها بوده و استفاده دزیمتریک نیز دارا می باشد. این پیک در حقیقت همان قله اصلی منحنی درخشش در حوالی  $200^\circ C$  است. پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات هیدروکسی اپتایت را بعد از ۷ بار چرخه آنیلینگ، پرتودهی و قرائت را نشان می دهد که تست تکرارپذیری برای این ماده در محدوده  $3 \pm$  درصد می باشد.

## ۴- بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه، نانو ذرات هیدروکسی اپتایت به روش هیدرولیز ساخته شدند و خصوصیات ساختاری و ترمولومینسانس آن مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی درخشش نانو ذرات HAp دارای ساختار پیچیده ای و آن را می توان بصورت برهم نهی ۷ پیک توصیف نمود. همه این پیک ها دارای مرتبه اول سینتیک است. با استفاده از روش CGCD پارامترهای ترمولومینسانس هر یک از پیک ها تعیین گردید. منحنی درخشش نانوذرات HAp یک پیک مشخصی در اطراف  $200^\circ C$  از خود نشان می دهد. پاسخ دز تمام مولفه های درخشش دارای الگوی مشابهی بوده و به شدت خطی هستند. این پاسخ ها تا ۱۰۰۰ گری اشباع نمی گردند. نتایج محوشدگی نشان دادند که پیک های دمایی پایین  $113^\circ C$  و  $160$  به سرعت با زمان محو می شوند و به ترتیب بعد از یک و سه هفته کاملاً محو می گردند. پیک اصلی حوالی  $200^\circ C$  دارای حساسیت بالاتری نسبت به سایرین بوده و دارای آهنگ محوشدگی کمتری است. این نتایج همگی از قابلیت این ماده جهت دزیمتری میدان های گاما است و از

<sup>4</sup>Figure of Merit





# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

آنجا یکه هیدروکسی اپتایت ماده اصلی تشکیل دهنده استخوان می باشد، می توان از آن جهت در دزیمتری پزشکی بجای استخوان استفاده نمود و همچنین به سبب گستره بالای خطی بودن می تواند دارای کاربرد در دزیمتری صنعتی نیز باشد.

## ۵- مراجع

- [۱] J. Azorin, C. Furetta, A. Scacco, *physica status solidi (a)* 138 (1993) 9–46.
- [۲] U. Madhusoodanan, M.T. Jose, A.R. Lakshmanan, *Proceedings of the 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2012)* 30 (1999) 65–72.
- [۳] P. Fattibene, F. Callens, *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010) 2033–2116.
- [۴] F. Ziaie, N. Hajiloo, R. Amraei, *BioNanoScience* 2 (2012) 104–107.
- [۵] N. Hajiloo, F. Ziaie, S.I. Mehtieva, *Radiation Protection Dosimetry* 148 (2012) 487–491.
- [۶] M. Jasinska, T. Niewiadomski, *Nature* 227 (1970) 1159–1160.
- [۷] McKeever, Stephen W. S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, 1988.
- [۸] M.R. Chapman, *Med. Phys.* 6 (1999) 494.
- [۹] Chapman, A.G. Miller, T.G. Stoebe, *Medical Physics* 6 (1979) 494.
- [۱۰] L.C. Oliveira, Am Rossi, O. Baffa, *Applied Radiation and Isotopes* 70 (2012) 533–537.
- [۱۱] L.C. Oliveira, A.M. Rossi, O. Baffa, *XII International Symposium on Solid State Dosimetry* 70 (2012) 533–537.
- [۱۲] W.-J. Shih, Y.-F. Chen, M.-C. Wang, M.-H. Hon, *Journal of Crystal Growth* 270 (2004) 211–218.
- [۱۳] C. Furetta, *Handbook of thermoluminescence*, World Scientific, 2003.
- [۱۴] A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, C. Paluszkiewicz, *Journal of Molecular Structure* 744 (2005) 657–661.
- [۱۵] S.S. Pitale, S.K. Sharma, R.N. Dubey, M.S. Qureshi, M.M. Malik, *17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI)* 266 (2008) 2027–2034.
- [۱۶] Yazici, A. Necmeddin, M. Topaksu, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003) 620.
- [۱۷] McKeever, S. W. S., *phys. stat. sol. (a)* 62 (1980) 331–340.
- [۱۸] M. Puchalska, P. Bilski, *Proceedings of the 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2012)* 41 (2006) 659–664.