



بررسی اثر افزودن نانوذرات طلا در عملکرد نانو حسگر گامای پلی وینیل استات / نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید: معرفی یک نانوحسگر گامای جدید

محمد حسین محرابیان^۲، شهزاد فیضی*^۱ و شهرام مرادی^۲

۱ - پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، کرج

۲ - دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران

چکیده: پیشرفت‌های سال‌های اخیر در زمینه سنتز نانوذرات راه را برای توسعه نانوحسگرهای جدید که دارای ویژگی جدید و منحصر به فرد هستند، هموار کرده است. کنترل دقیق ساختارهای اولیه نانوذرات، مانند اندازه، شکل یا فرمولاسیون، ما را قادر می‌سازد چندسازه‌هایی از این نانوذرات را بسازیم که دارای ویژگی برتر هستند. در این پژوهش، نانوحسگرهای حاوی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید در ماتریس پلی وینیل استات سنتز شد و قابلیت‌های این نانوحسگرها به عنوان حسگر گاما مورد بررسی قرار گرفت. سپس، نانوذرات طلا سنتز و شناسایی شد. نانوحسگر سه جزیی نانوذرات طلا/ نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید در ماتریس پلی وینیل استات تهیه و ویژگی‌های این نانوحسگر در برابر پرتو گاما بررسی شد. نتایج نشان داد، نانوحسگر سه جزیی حاوی نانوذرات طلا عملکرد بهتر و حساس تری نسبت به نانوحسگر دو جزیی دارد.

واژگان کلیدی: نقاط کوانتومی، کادمیم تلوراید، نانوذرات طلا، حسگر گاما.

*sfeizi@aeoi.org.ir .ac

به انتشار الکترونیکی ثانویه با انرژی کم و برد کوتاه می‌شود که به نوبه خود دوز دریافت شده در بافتها را افزایش می‌دهد و منجر به بهبود درمان بیماران می‌شود [۱]. فوتون‌ها هنگام برخورد با مواد، می‌توانند با چهار نوع فعل و انفعالات عمده ضعیف شوند: اثر فوتوالکتریک، اثر کامپتون، تولید جفت و پراکندگی ریلی [۳ و ۴]. برای عناصر با عدد اتمی بالا مانند طلا، به دلیل سطح مقطع بزرگتر، احتمال تعامل فوتون با اتم بیشتر است. برای طلا، اثر فوتوالکتریک در انرژی ۲۰۰ کیلو الکترون ولت و پایین تر بسیار قوی است [۵]. در عین حال که نانوذرات دارای برهمکنش بسیار بالا با فوتون‌ها هستند، پرتوهای پراثری گاما هیچگونه تغییری در سایز و پایداری این نانوذرات ایجاد نکرده و در

۱- مقدمه

در طول چند دهه‌ی گذشته، نانوذرات طلا با توجه به ویژگی منحصر به فرد خود مانند رزونانس سطح پلاسمون قوی و قابل تنظیم با اندازه ذرات (SPR)^۱، داشتن خاصیت فلورسانس و قابلیت عامل‌دار شدن سطح با مولکول‌های متفاوت شیمیایی به طور گسترده‌ای در حسگرهای زیستی، تصویربرداری و درمان سلول‌های سرطانی استفاده شده است [۱ و ۲]. در این پژوهش‌ها نشان داده شده است که برهم‌کنش فوتونها با نانوذرات طلا منجر

¹ size-tunable surface plasmon resonance (SPR)

غلظت‌های پایین هیچگونه سمیتی بر سلول‌های انسانی ندارند [۶]. از آنجا که نانوذرات طلا نسبت سطح به حجم زیادی دارند، دارای سطح موثر بالایی هستند و به دلیل ریخت‌شناسی کروی، فضای بینابینی امکان انتقال بار کارآمد را فراهم می‌کنند. با توجه به ماهیت فلزی نانوذرات طلا، هدایت الکتریکی را می‌توانند افزایش داده و موجب افزایش حساسیت نانوحسگر شوند [۷].

۲-۲- سنتز و شناسایی نانوذرات طلا

نانوذرات طلا بر اساس روش شناخته شده بین المللی انجام شد [۱۱]. برای تهیه هر بیج نانوذرات طلا، ۱۵۰ میلی لیتر محلول سیترات سدیم ۲/۲ میلی مولار، در یک فلاسک دو دهانه ته گرد ریخته شد و تا دمای ۹۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. ۱ میلی لیتر محلول ۲۵ میلی مولار تتراکلرو آئوریک اسید به آن افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. سپس، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد. نگهداری نمونه‌ها نیز تحت جو آرگون انجام شد. شکل‌گیری نانوذرات بلافاصله پس از افزودن تتراکلرو آئوریک اسید به محلول احیا کننده شروع می‌شود و در طول زمان تکامل می‌یابد. با تشکیل نانوذرات رنگ محلول واکنش به صورتی کم رنگ در می‌آید. برای آنالیز اندازه نانوذرات آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری بر نمونه‌ها انجام شد.



شکل ۱. تصویر نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده (الف)، تصویر نانوذرات طلای سنتز شده (ب)

۲-۳- سنتز نانوجندسازه

در ۲ میلی‌لیتر مخلوط دو حالالی استون: آب (۱: ۱۰) و ۰/۴ گرم پلی‌وینیل استات، مقادیر کافی از CdTe QDs و نانوذرات طلا (مثلاً برای نانوجندسازه ۰/۱٪ w/w: مقدار ۰/۰۴ گرم از هر یک از نانومواد) افزوده شد. محلول شفاف حاصل تا کمترین حجم ممکن تغلیظ و سپس، به یک سلول دارای دو وجه هادی آبکاری شده با طلائی فوق خالص (شکل ۲) که دارای حفره ۱*۱*۱ سانتی متر مکعب است، منتقل شد. محل قرار گرفتن نانوجندسازه

با توجه به استفاده روزافزون از نقاط کوانتومی در ساخت نانوحسگرهای گاما در چند سال گذشته و عملکرد قابل قبول این دسته از مواد در افزایش کارایی حسگرها با ماتریس بسپاری، افزایش عملکرد این دسته از نانوحسگرها با افزودن نانو مواد نانویه در دستور کار پژوهشگران قرار گرفته است [۸ و ۹].

در این پژوهش، سعی بر آن شد تا نانوجندسازه حاوی نقاط کوانتومی کادمیم تلورید در ماتریس پلی وینیل استات سنتز و قابلیت‌های این نانوجندسازه به عنوان حسگر گامای پایه مورد مطالعه قرار گیرد. سپس، نانوذرات طلا سنتز و شناسایی شد. نانو چندسازه سه جزیی نانوذرات طلا/ نقاط کوانتومی کادمیم تلورید در ماتریس پلی وینیل استات تهیه و ویژگی‌های این نانوحسگر در برابر پرتو گاما بررسی شد تا اثر افزودن نانوذرات طلا در این نانوحسگر به صورت کمی و دقیق مشخص شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید (CdTe QDs)

سنتز CdTe QDs مطابق با روش گزارش شده پیشین این گروه پژوهشی انجام شد [۱۰]. به طور خلاصه، ۷/۳ میلی مول سدیم بوروهیدرید به ۷ میلی لیتر آب دیونیزه تحت اتمسفر آرگون افزوده شد. سپس، ۰/۸۷ میلی مول پودر تلوریم به محلول افزوده شد. محلول به مدت سه ساعت هم‌زده شد. سپس، محلول شفاف صاف و NaHTe حاصل شد. ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه به این محلول افزوده شد. ۳/۹۲ میلی مول تیوگلیکولیک اسید در یک فلاسک ۱۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۶ میلی مولار محلول آبی CdSO₄ افزوده شد. سپس، pH با استفاده از محلول ۴ میلی مولار سود در حدود ۹/۵ تنظیم شد. محلول NaHTe به فلاسک حاوی محلول Cd-TGA منتقل شد. محلول در دمای

در شکل ۲ نشان داده شد. سل به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق قرار گرفت تا کامل خشک شود.

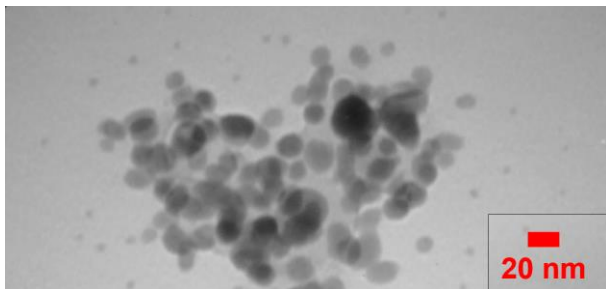


شکل ۳. ماشین Picker V9 ⁶⁰Co حاوی چشمه ی پرتو گاما و نانوحسگر که با سیم درمقابل آن قرار گرفته است (بالا) و الکترومتر وحسگر آماده شده (پایین).

۳- بحث و نتایج

۳-۱- سنتز

آنالیز TEM نانوذرات طلا نشان می دهد که، این ذرات با میانگین اندازه ۱۲ نانومتر با ریخت شناسی کروی سنتز شده است (شکل ۴).



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات طلا

۳-۱- شناسایی دزیمتری CdTe QDs/Au/PVAc

منحنی شکل ۵، جریان- آهنگ دز بسیار خالص و نانوچندسازه حاوی نقاط کوانتومی تنها و نانوچندسازه ها با درصد های متفاوت (۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳٪ از نانوذرات طلا) طلای افزوده شده به نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید (۰/۱٪)، تحت پرتوهای گامای کبالت- ۶۰ و بایاس ولتاژ ۱۰۰ ولت را نشان می دهد. قابل مشاهده است که تمامی پاسخ ها در گستره دز ۳۰-۱۳۰ mGy/min خطی هستند. پاسخ نانوچندسازه ها در جدول ۱ آورده شده اند.



شکل ۲. تصویر سلول رسانا (Conductive Cell) ساخته شده

۲-۴- پرتو دهی و اندازه گیری های جریان الکتریکی

نانوحسگرهای چندسازه ساخته شده تحت پرتو دهی با پرتوهای گامای ۱/۲۵ MeV یک چشمه کبالت-۶۰ با ماشین Picker V9 ⁶⁰Co تحت آهنگ های دز در گستره ۱۴۰ mGy/min - ۲۰ در یک میدان استاندارد ۱۰ × ۱۰ cm² قرار گرفتند. برای اندازه گیری ها بایاس ولتاژ ۱۰۰ ولت با الکترومتر SuperMAX, STANDARD IMAGING بر نمونه ها اعمال و جریان الکتریکی تاریک (Dark current) بدون حضور پرتو گاما) و جریان الکتریکی تابشی (Photocurrent در حضور پرتو گاما) اندازه گیری شد (شکل ۳).

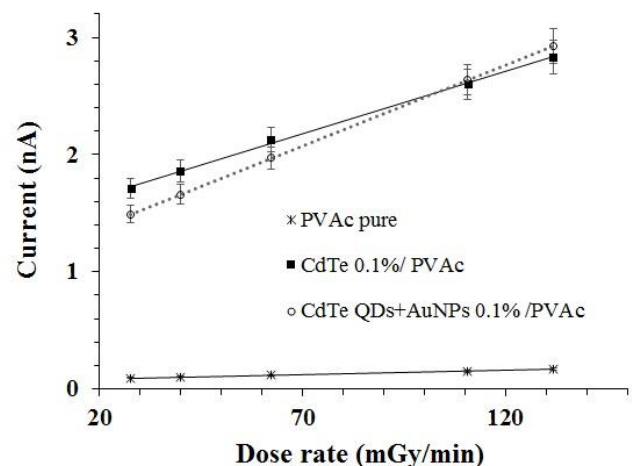
منجر به افزایش ۲۵٪ حساسیت این نانوجندسازه در مقابل پرتو گاما شد.

در مقایسه با نمونه مشابه این نانوجندسازه ها، نمونه CdTeQDs در 0.1%/ PVK، که از بسپار پلی ان-وینیل کربازول در آن استفاده شده است، بسپار مورد استفاده در این تحقیق، PVAc، دارای حساسیت بالاتری است [۹]. با توجه به این نکته که افزودن مقادیر بالاتر از کادمیم تلوراید باعث افزایش دقت حسگرها نمی‌شود و فقط جریان تاریک را می‌افزاید [۹]، افزودن یک ماده با قابلیت جذب پرتو گاما باعث افزایش دقت و کارایی نانوحسگر شد.

پاسخ آنالین نانوجندسازه‌های نهایی به آهنگ دوز، پایدار و تکرار پذیر است. نتایج نشان می‌دهد که PVAc یک ماده نویدبخش به عنوان میزبان برای نانو ذرات معرفی شده برای ساخت حسگرهای گاما با کارایی هدفمند و قابلیت اطمینان بالا است. با توجه به نتایج نانوجندسازه CdTe / Au / PVAc برای شمارش پرتوهای گاما (زمان واقعی) در دستگاه‌های حسگر مدرن معرفی می‌شود.

مراجع

- [1] M. Laprise-Pelletier, T. Simão, M. André Fortin, "Gold Nanoparticles in Radiotherapy and Recent Progress in Nanobrachytherapy," *Advanced Healthcare Materials*, 7, 1701460-87, 2018
- [2] Y. Fazaeli, O. Akhavan, R. Rahighi, M.R. Aboudzadeh, E. Karimi, H. Afarideh, "In vivo SPECT imaging of tumors by 198,199Au-labeled graphene oxide nanostructures," *Materials Science and Engineering: C*, 45, 196-204, 2014.
- [3] F.H. Attix, "Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry," Wiley, New York, NY 1986.
- [4] H. E. Johns, J. R. Cunningham, "The Physics of Radiology," Charles C. Thomas, Springfield, IL 1983.
- [5] National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef>
- [6] X.D. Zhang, M. L. Guo, H. Y. Wu, Y. M. Sun, Y. Q. Ding, X. Feng, L. A. Zhang, "Irradiation



شکل ۵. شناسایی دزیمتری CdTe و CdTe QDs/Au/PVAc و بسپار خالص بدون نانو مواد QDs/PVAc

جدول ۱. اطلاعات منحنی جریان-آهنگ دز نمونه های نانوجندسازه.

ردیف	نوع نانوجندسازه	معادله خط
1	PVAc pure	$y = 0.0007x + 0.07$
2	CdTe 0.1%/ PVAc	$y = 0.0106x + 1.43$
3	CdTe QDs 0.1%+AuNPs 0.1%/PVAc	$y = 0.0124x + 1.33$
4	CdTe QDs 0.1%+AuNPs 0.2%/PVAc	$y = 0.0138x + 1.11$
5	CdTe QDs 0.1%+AuNPs 0.3%/PVAc	$y = 0.0141x + 1.10$

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شد، با افزوده شدن طلا به نانو چندسازه، شیب خط که بیان کننده حساسیت نانوجندسازه ها هست افزایش یافته و عرض از مبدا که نشان دهنده جریان تاریک (جریان در غیاب پرتو) است، کاهش یافته که باعث افزایش مقدار سیگنال به نویز خواهد شد.

۴- نتیجه گیری

با افزایش مقدار نانوذرات طلا، انباشت نانوذرات و برهمکنش های بین نانوذرات و پرتو گاما افزایش می‌یابد و جریان تاریک (عرض از مبدا) تقریباً کاهش می‌یابد. مطالعه لی و همکارانش، نشان داد که دستگاه‌های الکتریکی حاوی نقاط کوانتومی CdTe با الکترودهای دارای پوشش طلا از نظر گرمایی پایدارتر هستند [۱۲]. بنابراین، در این پژوهش نیز از این نوع الکترودها بهره برده شد تا افزون بر این اثر، از نفوذ یونهای مس به درون نانوجندسازه و تغییر ناخواسته هدایت الکتریکی جلوگیری شود. تمام الکترودها با استفاده از HAuCl_4 فوق العاده خالص به عنوان پیش ماده طلا، پوشش داده شد. افزوده شدن نانو ذرات طلا

stability and cytotoxicity of gold nanoparticles for radiotherapy,” *International Journal of Nanomedicine*, 4, 165-173, 2009.

[7] L. M. Sousa, L. M. Vilarinho, G. H. Ribeiro, A. L. Bogado, L. R. Dinelli, “An electronic device based on gold nanoparticles and tetra-ruthenated porphyrin as an electrochemical sensor for catechol,” *Royal Society Open Science*, 4, 170675-86, 2017.

[8] C. Liu, Z. Li, T.J. Hajagos, D. Kishpaugh, “Transparent ultra-high-loading quantum dot/polymer nanocomposite monolith for gamma scintillation,” *ACS Nano*, 11, 6422-6430, 2017.

[9] M.A. Hosseini, S. Feizi, A. Mehdizadeh, P. Ashtari, M. Mojtahedzadeh, M. A. Mosleh-Shirazi, A. Alipour, “ Dosimetric investigation of a new quantum dots/nanocomposite (CdTe QDs/PVK) sensor for real-time gamma radiation detection,” *Applied Physics A*, 125, 868, 2019.

[10] M. H. Mehrabian, S. Feizi, S. Moradi Dehaghi, “Cadmium telluride quantum dots/graphene oxide/poly vinyl acetate (CdTe QDs/GO/PVAc) nanocomposite: a novel sensor for real time gamma radiation detection,” *Radiochimica Acta*, 108, 483-490, 2020.

[11] I. Ojea-Jiménez, F. M. Romero, N. G. Bastús, V. Puentes, “Small Gold Nanoparticles Synthesized with Sodium Citrate and Heavy Water: Insights into the Reaction Mechanism,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 1800-1804, 2010.

[12] J. Li, Y. Zhang, T. Gao, C. Hu, T. Yao, Q. Yuan, X. Wang, P. Xu, Z. Zhang, J. Jian, X. Zhang, B. Song, “Quantum dot-induced improved performance of cadmium telluride (CdTe) solar cells without a Cu buffer layer,” *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 4904-07, 2017.



Investigation of the effect of adding gold nanoparticles on the performance of polyvinyl acetate/ cadmium telluride gamma nanosensor: Introduction of a new gamma nanosensor

M. H. Mehrabian², S. Feizi*,¹, S. Moradi²

1-Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI),
Karaj

2 Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran

Abstract: Recent advances in synthesis of nanoparticles have paved the way for the development of new nanocomposites with new and unique properties. Precise control of the basic structures of nanoparticles, such as size, shape or formulation, enables us to make composites of these nanoparticles that have superior properties. In this study, a nanocomposite containing cadmium telluride quantum dots in a polyvinyl acetate matrix was synthesized and the capabilities of this nanocomposite as a gamma sensor were studied. Gold nanoparticles were then synthesized and characterized. Three- component nanocomposite of gold nanoparticles / cadmium telluride quantum dots in a polyvinyl acetate matrix was prepared and the properties of this nanosensor against gamma radiation were investigated. The results showed that three-component nanocomposite containing gold nanoparticles have better and more sensitive performance than two-component nanocomposite.

Keywords: Quantum dots, Cadmium Telluride, Gold Nanoparticles, Gamma Sensor.