

# Центры $\text{NO}_3^{2-}$ и $\text{CO}_2^-$ в синтетическом гидроксилapatите: особенности образования при $\gamma$ - и УФ-облучении

© Н.П. Баран<sup>1</sup>, И.П. Ворона<sup>1</sup>, С.С. Ищенко<sup>1</sup>, В.В. Носенко<sup>1</sup>, И.В. Затовский<sup>2</sup>,  
Н.А. Городилова<sup>2</sup>, В.Ю. Поварчук<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,  
Киев, Украина

<sup>2</sup> Национальный университет им. Т. Шевченко,  
Киев, Украина

<sup>3</sup> Институт физики НАН Украины,  
Киев, Украина

E-mail: ip\_vorona@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 15 февраля 2011 г.)

Представлены результаты ЭПР-исследования  $\gamma$ - и УФ-облученного синтетического гидроксилapatита (ГАП), содержащего карбонатные и нитратные ионы. Обнаружено, что  $\gamma$ -облучение приводит к образованию как  $\text{NO}_3^{2-}$ , так и  $\text{CO}_2^-$  парамагнитных центров, в то время как УФ-облучение создает только центры  $\text{NO}_3^{2-}$ . Для объяснения этого факта предложена гипотеза о сосуществовании в изученных ГАП комплексов, состоящих из нитратных ионов и мелких электронных ловушек, служащих источником вторичных электронов при УФ-облучении. Определены радиоспектроскопические параметры ( $g$  и  $A$ ) зарегистрированных центров и проведено их сравнение с аналогичными центрами в ГАП другого примесного состава. Изучение температурной стабильности центров показало, что в температурном интервале 20–300 °С центры  $\text{NO}_3^{2-}$ , образованные УФ-светом, являются более стабильными, чем эти же центры, созданные  $\gamma$ -облучением.

## 1. Введение

Синтетический карбонатсодержащий гидроксилapatит (ГАП) благодаря высокой радиационной чувствительности является перспективным материалом для создания высокочувствительных ЭПР-дозиметров. Такое использование стимулирует интерес к дефектной структуре этого материала, в частности к радиационным центрам. Этот интерес связан с тем, что ЭПР-дозиметрия (определение индивидуальной дозы облучения) основывается на регистрации сигналов от радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов. Кроме того, расширяется использование апатитов в медицине. На основе синтетических гидроксилapatитов создаются биосовместимые имплантаты, например протезы костей и суставов. Процесс срастания имплантата с живым организмом можно контролировать, используя радиационно-индуцированный спектр ЭПР в качестве парамагнитного маркера.

Как правило, синтетический ГАП получают из водного раствора с помощью смешивания нескольких солей, которые могут содержать ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Поскольку решетка гидроксилapatита весьма лабильна к различным типам ионных замещений, в процессе синтеза эти ионы могут входить в структуру ГАП, замещая фосфатную группу  $\text{PO}_4^{3-}$  и/или гидроксильную группу  $\text{OH}^-$  [1,2]. С одной стороны, такие замещения изменяют свойства гидроксилapatита, а с другой — выступают прекурсором парамагнитных дефектов  $\text{CO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^{2-}$ . Центры  $\text{CO}_2^-$  в синтетических ГАП изучены достаточно детально [3–6], а исследованиям цен-

тров  $\text{NO}_3^{2-}$  посвящено всего несколько работ [2,7,8]. Парамагнитные центры  $\text{CO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^{2-}$  получаются в результате облучения ионизирующим источником или УФ-светом. В проведенных ранее исследованиях, как правило, использовались материалы, содержащие только один тип примеси. В настоящей работе исследовались порошки ГАП, одновременно легированные карбонатной и нитратной примесью. В дальнейшем такие материалы будут обозначать (С,N)ГАП. При этом были обнаружены особенности образования парамагнитных центров.

## 2. Материалы и методы эксперимента

Порошки синтетического гидроксилapatита были синтезированы двумя способами. Первая группа образцов была получена в результате смешивания в водном растворе солей  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Для легирования карбонатом добавляли раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осаждение проводили при значениях pH 7.5–7.7 и мольных соотношениях  $\text{Ca}:\text{P}=10:6$  и  $\text{C}:\text{P}=3$ . Полученные осадки высушивали на воздухе при 50 °С. При синтезе второй группы образцов смесь порошков оксида и карбоната кальция ( $\text{CaO}:\text{CaCO}_3=4:1$ ) диспергировали в воде при 50 °С, добавляли 25% раствор аммиака (до pH = 10) и при перемешивании доливали фосфорную кислоту (в расчете на соотношение  $\text{Ca}:\text{P}=10:6$ ). Полученную взвесь выпаривали до получения порошка в микроволновой печи с дальнейшей обработкой микроволнами в течение 2 h. Обе группы образцов содержали нитрат в виде неконтролируемой примеси. Идентификацию полу-

ченных продуктов проводили по данным порошковой рентгенографии (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), которая показала дифракционную картину, характерную для апатита, и отсутствие примеси какой-либо другой фазы.

Облучение образцов  $\gamma$ -лучами производилось от источника  $^{60}\text{Co}$  с мощностью  $2.58 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (100 R/s) при комнатной температуре. По оценкам поглощения доза составляла 1–10 kGy. Для облучения ультрафиолетом использовалась ртутная лампа высокого давления типа ДРТ. Время облучения составляло от 10 до 90 h в зависимости от конкретного эксперимента.

Изохронный отжиг проводился в муфельной печи в температурном диапазоне 20–370°C. Время отжига составляло 30 min при каждой выбранной температуре. Температура контролировалась термопарой, что обеспечивало точность ее измерения не хуже чем  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

ЭПР-исследования проводились на спектрометре X-диапазона ( $\sim 9.5 \text{ GHz}$ ) при комнатной температуре. Использовалась модуляция магнитного поля с частотой 100 kHz и амплитудой 0.05 mT. Погрешность измерения индукции магнитного поля не превышала 0.01 mT. Спектры ЭПР исследуемых образцов записывались вместе со спектром эталонного образца  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$   $g = 1.9800$ .

Для определения параметров парамагнитных центров проводился анализ с использованием спин-гамилтониана, содержащего электронное зеемановское и сверхтонкое взаимодействия (СТВ),

$$H = \beta \hat{S}g\mathbf{B} + h\hat{S}\mathbf{A}\hat{I},$$

где  $\beta$  — магнетон Бора,  $h$  — постоянная Планка,  $\hat{S}$  и  $\hat{I}$  — электронный и ядерный спиновые операторы,  $g$  и  $A$  — тензоры радиоспектроскопического расщепления и СТВ соответственно. Диагонализация спин-гамилтониана проводилась методом теории возмущений с учетом членов второго порядка. Моделирование спектров порошков осуществлялось с помощью программы Symphonia, входящей в пакет WinEPR компании Bruker.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Приведенные далее результаты были получены на обеих группах образцов, что указывает на их независимость от способа получения материала. Главным условием является одновременное наличие в ГАП карбонатной и нитратной примеси.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР порошка синтетического (С,N)ГАП, облученного  $\gamma$ -лучами и УФ-светом. В спектре  $\gamma$ -облученных образцов наблюдаются линии ЭПР, которые идентифицированы с парамагнитными центрами  $\text{CO}_2^-$  [4,5] и  $\text{NO}_3^{2-}$  [8] (см. обозначения на рис. 1). Спектр ЭПР центров  $\text{CO}_2^-$  хорошо описывается в рамках общепринятой модели, в соответствии с которой он формируется

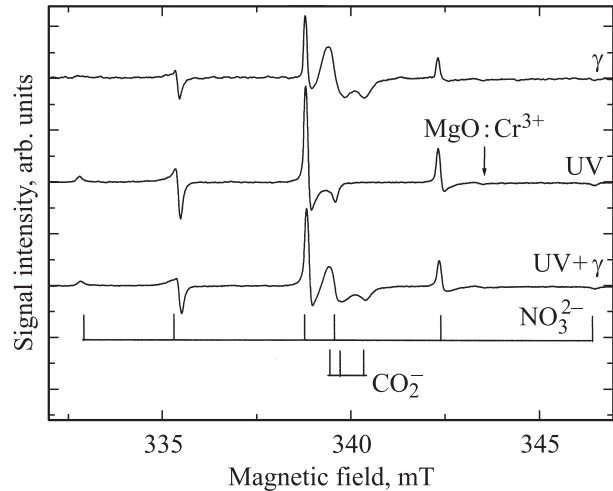


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков синтетического (С,N)ГАП при различных типах облучения.

вкладами от орторомбических ( $g_x = 2.0017 \pm 0.0003$ ,  $g_y = 1.9972 \pm 0.0003$ ,  $g_z = 2.0031 \pm 0.0003$ ) и аксиальных ( $g_{\parallel} = 1.9970 \pm 0.0003$ ,  $g_{\perp} = 2.0027 \pm 0.0003$ ) центров с доминированием первых. Спектр ЭПР нитратных центров описывается вкладом центров  $\text{NO}_3^{2-}$  с параметрами  $g_{\parallel} = 2.0017 \pm 0.0003$ ,  $g_{\perp} = 2.0058 \pm 0.0003$  и  $A_{\parallel} = 6.80 \pm 0.05 \text{ mT}$ ,  $A_{\perp} = 3.45 \pm 0.02 \text{ mT}$ . Приведенные значения в пределах экспериментальных погрешностей для  $\text{CO}_2^-$  совпадают с параметрами центров, наблюдавшихся ранее в  $\gamma$ -облученных карбонатсодержащем гидроксилapatите без примеси нитрата ((С)ГАП) [5], а для  $\text{NO}_3^{2-}$  близки к параметрам центров в нитратсодержащем гидроксилapatите без примеси карбоната ((N)ГАП) [8].

Образование центров  $\text{NO}_3^{2-}$  под воздействием УФ-света в (С,N)ГАП зарегистрировано впервые. Их спектры ЭПР описываются параметрами, идентичными параметрам этих же центров в  $\gamma$ -облученных (С,N)ГАП. Заметим, что в (N)ГАП [8] под действием УФ-облучения в отличие от нашего случая было зарегистрировано два типа центров  $\text{NO}_3^{2-}$  с параметрами  $g_{\parallel} = 2.0017$ ,  $g_{\perp} = 2.0057$ ,  $A_{\parallel} = 6.70 \text{ mT}$ ,  $A_{\perp} = 3.51 \text{ mT}$  (центры  $\text{NO}_3^{2-}$  (I)) и  $g_{\parallel} = 2.0017$ ,  $g_{\perp} = 2.0057$ ,  $A_{\parallel} = 6.70 \text{ mT}$ ,  $A_{\perp} = 3.27 \text{ mT}$  (центры  $\text{NO}_3^{2-}$  (II)).

Хорошо известно, что УФ-облучение биологических [9] и синтетических [5] (С)ГАП приводит к появлению интенсивного спектра ЭПР, обусловленного центрами  $\text{CO}_2^-$ . Поэтому оказалось неожиданно отсутствие этих центров при УФ-облучении исследуемых образцов (рис. 1). Одним из возможных объяснений этого эффекта могла бы быть локализация ионов  $\text{NO}_3^-$  в узком приповерхностном слое зерен порошка с одновременным сильным поглощением УФ в этом же слое. Тогда, поскольку центры  $\text{CO}_2^-$  локализованы в объеме ГАП [10], их образование было бы маловероятным. Это предположение было проверено сравнением поверхностного слоя зерен порошка. Облучение

УФ-светом таких порошков не приводило к появлению центров  $\text{CO}_2^-$  и уменьшению количества  $\text{NO}_3^{2-}$ .

Объяснение образования парамагнитных центров в (С,N)ГАП при воздействии электромагнитного излучения с разной энергией квантов может состоять в следующем. Парамагнитные центры  $\text{CO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^{2-}$  образуются соответственно из ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  в результате захвата последними вторичных электронов. По-видимому, в ГАП существуют два типа источников таких электронов, освобождающихся под воздействием внешнего излучения. Один из них может поставлять свободные электроны под воздействием УФ-облучения („мелкие“ ловушки), в то время как для освобождения электронов из второго требуются значительно большие энергии квантов, в данном случае энергия  $\gamma$ -кванта („глубокие“ ловушки). В отсутствие нитратных примесей электроны, освобождаемые УФ-светом („мелкие“ ловушки) и  $\gamma$ -квантами („мелкие“ и „глубокие“ ловушки), захватываются карбонатными ионами. При наличии ионов  $\text{NO}_3^-$  „мелкие“ ловушки, по нашему предположению, образуют с последними пространственно локализованные комплексы. При этом УФ-излучение приводит к локальной перезарядке этого комплекса с переходом электрона из „мелкой“ ловушки к иону  $\text{NO}_3^-$ , образуя при этом парамагнитный центр  $\text{NO}_3^{2-}$ . При  $\gamma$ -облучении вследствие большей энергии, сообщаемой вторичному электрону, последний может кроме захвата на  $\text{NO}_3^-$  перемещаться по кристаллу, что приводит к возможности его захвата карбонатным ионом и образованию центра  $\text{CO}_2^-$ . Также  $\gamma$ -кванты освобождают электроны из „глубоких“ ловушек, которые не связаны с ионами  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому  $\gamma$ -излучение формирует в таком материале оба типа парамагнитных центров.

Для получения дополнительной информации были проведены следующие эксперименты. В частности, порошки (С,N)ГАП облучались УФ-светом длительное время (до 90 h) и регистрировался их спектр ЭПР. На начальной стадии при небольших экспозициях облучения (до 10 h) наблюдался линейный рост сигнала ЭПР, обусловленного центрами  $\text{NO}_3^{2-}$ . При дальнейшем увеличении времени УФ-облучения наблюдалось насыщение роста сигнала и прекращение увеличения его интенсивности при временах облучения свыше 20 h. Сигнал ЭПР, обусловленный центрами  $\text{CO}_2^-$ , при этом не наблюдался. Это обстоятельство указывает на то, что все „мелкие“ ловушки входят в состав нитратных комплексов и свободных „мелких“ ловушек нет. В противном случае после прекращения роста сигнала центров  $\text{NO}_3^{2-}$  дальнейшее облучение УФ-светом должно было бы приводить к появлению сигнала от центров  $\text{CO}_2^-$ .

Затем эти же порошки (после облучения УФ длительностью 90 h) были облучены  $\gamma$ -лучами дозой  $4 \cdot 10^4$  kGy. При этом наблюдалось незначительное падение интенсивности ( $\sim 10$ – $15\%$ ) сигнала ЭПР центров  $\text{NO}_3^{2-}$  и появлялся сигнал ЭПР центров  $\text{CO}_2^-$  (рис. 1). Уменьшение количества парамагнитных центров  $\text{NO}_3^{2-}$  при дооблу-

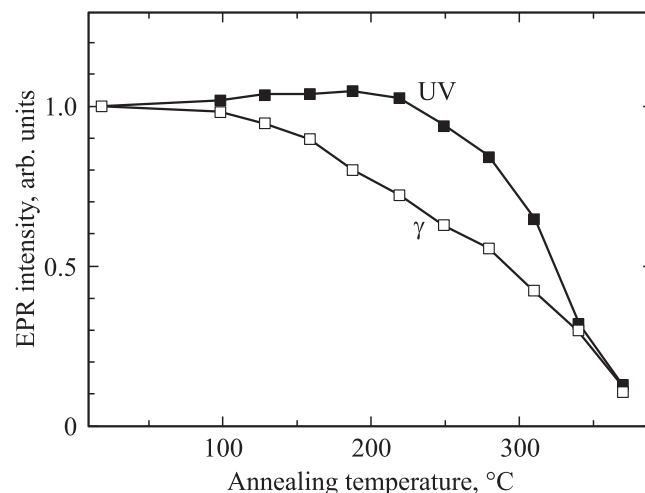


Рис. 2. Изменение интенсивности сигнала ЭПР центров  $\text{NO}_3^{2-}$  в (С,N)ГАП при отжиге для  $\gamma$ - и УФ-облученных образцов.

чению  $\gamma$ -лучами, по-видимому, связано с тем, что в процессе  $\gamma$ -облучения параллельно происходят два конкурирующих процесса образования и разрушения центров. Появление при этом сигнала ЭПР, обусловленного центрами  $\text{CO}_2^-$ , объясняется освобождением  $\gamma$ -квантами электронов из „глубоких“ ловушек и последующим их захватом карбонатными ионами.

Дополнительную информацию о свойствах центров  $\text{NO}_3^{2-}$  можно получить из исследования их термической стабильности путем отжига образцов (рис. 2). Обнаружено, что термическая стабильность центров  $\text{NO}_3^{2-}$  в (С,N)ГАП зависит от энергии квантов облучения материала. УФ-индуцированные центры  $\text{NO}_3^{2-}$  являются более термически стабильными. В температурном диапазоне отжига  $20$ – $200^\circ\text{C}$  их концентрация практически не изменяется, тогда как концентрация  $\gamma$ -индуцированных центров  $\text{NO}_3^{2-}$  падает, начиная с температуры  $100^\circ\text{C}$ , и при температуре  $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$  уменьшается на  $40\%$ . При дальнейшем увеличении температуры отжига ( $200$ – $300^\circ\text{C}$ ) начинается уменьшение количества УФ-индуцированных центров  $\text{NO}_3^{2-}$  ( $20\%$ ), а при  $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$  все центры резко отжигаются. Таким образом, парамагнитные центры, образованные  $\gamma$ -облучением, оказались менее термически стабильными, чем центры, образованные УФ-облучением. Вероятно, это связано с тем, что  $\gamma$ -лучи способны создавать большее число дефектов решетки по сравнению с УФ-светом. Термическая стабильность этих непарамагнитных дефектов ниже стабильности центров  $\text{NO}_3^{2-}$ . При повышении температуры происходят отжиг этих дефектов и релаксация структуры ГАП, в результате которых центры  $\text{NO}_3^{2-}$  перезаряжаются и переходят в непарамагнитное состояние.

Центры  $\text{NO}_3^{2-}$  в (С,N)ГАП демонстрируют также необычную мощностную зависимость сигнала ЭПР. Так, при увеличении мощности СВЧ до  $20$  mW происходит инверсия сигнала ЭПР подобно сигналу ЭПР этих же

центров в (N)ГАП [8]. Вероятнее всего, этот эффект связан с реализацией условий адиабатически быстрого прохождения сигнала ЭПР [11]. Для его объяснения нужны дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования, результаты которых будут опубликованы позже.

Таким образом, проведенные исследования центров  $\text{CO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^{2-}$  в (С,N)ГАП показали ряд необычных свойств таких материалов, в частности наличие селективной чувствительности образования парамагнитных центров к энергии кванта внешнего облучения. Они показали также значимость источников вторичных электронов („мелких“ и „глубоких“ ловушек) в формировании парамагнитных центров под воздействием внешнего облучения. Следует отметить, что последний вопрос практически не освещен в научной литературе. По-видимому, представляют интерес дальнейшие исследования (С,N)ГАП со специально введенной нитратной примесью.

## Список литературы

- [1] В.С. Соболев. Физика апатита. Наука, Новосибирск (1975). 111 с.
- [2] А.Б. Брик, А.П. Шпак, А.П. Клименко, В.Л. Карбовский, В.А. Дубок, А.М. Калининченко, Н.Н. Багмут, В.В. Бевз. Минерал. журн. (Украина) **28**, 20 (2006).
- [3] F.J. Callens, R.M.H. Verbeek, D.E. Naessens, P.F.A. Matthys, E.R. Voesman. *Calcif. Tissue Int.* **44**, 114 (1989).
- [4] F.J. Callens. *Nucleonika* **42**, 565 (1997).
- [5] И.П. Ворона, Н.П. Баран, С.С. Ищенко, В.В. Рудько, Л.С. Чумакова, В.Ю. Поварчук. *ФТТ* **50**, 1779 (2008).
- [6] P. Fattibene, F. Callens. *Appl. Rad. Isotop.* **68**, 2033 (2010).
- [7] T. Murata, K. Shiraishi, Y. Ebina, T. Miki. *Appl. Rad. Isotop.* **47**, 1527 (1996).
- [8] И.П. Ворона, С.С. Ищенко, Н.П. Баран, В.В. Рудько, И.В. Затовский, Н.А. Городилова, В.Ю. Поварчук. *ФТТ* **52**, 2211 (2010).
- [9] G. Liidja, J. Past, J. Puskar, E. Lippmaa. *Appl. Rad. Isotop.* **47**, 785 (1996).
- [10] V.V. Rudko, N.P. Baran, I.P. Vorona, S.S. Ishchenko, S.M. Okulov, L.S. Chumakova. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **15**, 012032 (2010).
- [11] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.