

Центры NO_3^{2-} и CO_2^- в синтетическом гидроксилapatите: особенности образования при γ - и УФ-облучении

© Н.П. Баран¹, И.П. Ворона¹, С.С. Ищенко¹, В.В. Носенко¹, И.В. Затовский²,
Н.А. Городилова², В.Ю. Поварчук³

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины,
Киев, Украина

² Национальный университет им. Т. Шевченко,
Киев, Украина

³ Институт физики НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: ip_vorona@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 15 февраля 2011 г.)

Представлены результаты ЭПР-исследования γ - и УФ-облученного синтетического гидроксилapatита (ГАП), содержащего карбонатные и нитратные ионы. Обнаружено, что γ -облучение приводит к образованию как NO_3^{2-} , так и CO_2^- парамагнитных центров, в то время как УФ-облучение создает только центры 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 NO_3^{2-} , образованные УФ-светом, являются более стабильными, чем эти же центры, созданные γ -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 CO_3^{2-} и 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 PO_4^{3-} и/или гидроксильную группу OH^- [1,2]. С одной стороны, такие замещения изменяют свойства гидроксилapatита, а с другой — выступают прекурсором парамагнитных дефектов CO_2^- и NO_3^{2-} . Центры CO_2^- в синтетических ГАП изучены достаточно детально [3–6], а исследованиям цен-

тров NO_3^{2-} посвящено всего несколько работ [2,7,8]. Парамагнитные центры CO_2^- и 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 примесями. 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 Na_2CO_3 . Осаждение проводили при значениях pH 7.5–7.7 и мольных соотношениях Ca:P=10:6 и C:P=3. Полученные осадки высушивали на воздухе при 50 °С. При синтезе второй группы образцов смесь порошков оксида и карбоната кальция (CaO:CaCO₃=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 Ca: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 γ -лучами производилось от источника ^{60}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 β — 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 γ -лучами и УФ-светом. В спектре γ -облученных образцов наблюдаются линии ЭПР, которые идентифицированы с парамагнитными центрами CO_2^- [4,5] и NO_3^{2-} [8] (см. обозначения на рис. 1). Спектр ЭПР центров CO_2^- хорошо описывается в рамках общепринятой модели, в соответствии с которой он формируется

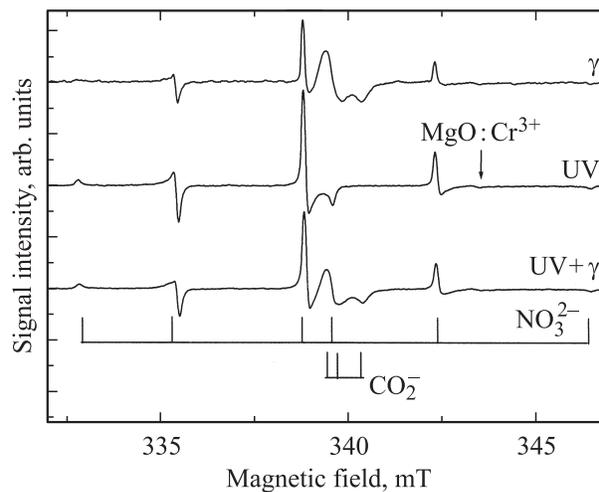


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков синтетического (С,N)ГАП при различных типах облучения.

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 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 CO_2^- совпадают с параметрами центров, наблюдавшихся ранее в γ -облученных карбонатсодержащем гидроксилapatите без примеси нитрата ((С)ГАП) [5], а для NO_3^{2-} близки к параметрам центров в нитратсодержащем гидроксилapatите без примеси карбоната ((N)ГАП) [8].

Образование центров NO_3^{2-} под воздействием УФ-света в (С,N)ГАП зарегистрировано впервые. Их спектры ЭПР описываются параметрами, идентичными параметрам этих же центров в γ -облученных (С,N)ГАП. Заметим, что в (N)ГАП [8] под действием УФ-облучения в отличие от нашего случая было зарегистрировано два типа центров 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 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 NO_3^{2-} (II)).

Хорошо известно, что УФ-облучение биологических [9] и синтетических [5] (С)ГАП приводит к появлению интенсивного спектра ЭПР, обусловленного центрами CO_2^- . Поэтому оказалось неожиданностью отсутствие этих центров при УФ-облучении исследуемых образцов (рис. 1). Одним из возможных объяснений этого эффекта могла бы быть локализация ионов NO_3^- в узком приповерхностном слое зерен порошка с одновременным сильным поглощением УФ в этом же слое. Тогда, поскольку центры 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 CO_2^- и уменьшению количества 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 CO_2^- и NO_3^{2-} образуются соответственно из ионов CO_3^{2-} и 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 γ -кванта („глубокие“ ловушки). В отсутствие нитратных примесей электроны, освобождаемые УФ-светом („мелкие“ ловушки) и γ -квантами („мелкие“ и „глубокие“ ловушки), захватываются карбонатными ионами. При наличии ионов 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 NO_3^- , образуя при этом парамагнитный центр NO_3^{2-} . При γ -облучении вследствие большей энергии, сообщаемой вторичному электрону, последний может кроме захвата на NO_3^- перемещаться по кристаллу, что приводит к возможности его захвата карбонатным ионом и образованию центра CO_2^- . Также γ -кванты освобождают электроны из „глубоких“ ловушек, которые не связаны с ионами NO_3^- . Поэтому γ -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 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 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 NO_3^{2-} дальнейшее облучение УФ-светом должно было бы приводить к появлению сигнала от центров CO_2^- .

Затем эти же порошки (после облучения УФ длительностью 90 h) были облучены γ -лучами дозой $4 \cdot 10^4$ kGy. При этом наблюдалось незначительное падение интенсивности (~ 10 – 15%) сигнала ЭПР центров NO_3^{2-} и появлялся сигнал ЭПР центров CO_2^- (рис. 1). Уменьшение количества парамагнитных центров NO_3^{2-} при дооблу-

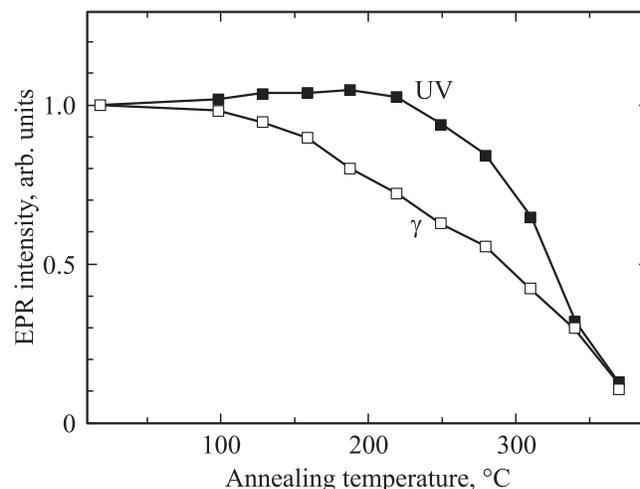


Рис. 2. Изменение интенсивности сигнала ЭПР центров NO_3^{2-} в (С,N)ГАП при отжиге для γ - и УФ-облученных образцов.

чению γ -лучами, по-видимому, связано с тем, что в процессе γ -облучения параллельно происходят два конкурирующих процесса образования и разрушения центров. Появление при этом сигнала ЭПР, обусловленного центрами CO_2^- , объясняется освобождением γ -квантами электронов из „глубоких“ ловушек и последующим их захватом карбонатными ионами.

Дополнительную информацию о свойствах центров NO_3^{2-} можно получить из исследования их термической стабильности путем отжига образцов (рис. 2). Обнаружено, что термическая стабильность центров NO_3^{2-} в (С,N)ГАП зависит от энергии квантов облучения материала. УФ-индуцированные центры NO_3^{2-} являются более термически стабильными. В температурном диапазоне отжига 20 – 200°C их концентрация практически не изменяется, тогда как концентрация γ -индуцированных центров NO_3^{2-} падает, начиная с температуры 100°C , и при температуре $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$ уменьшается на 40% . При дальнейшем увеличении температуры отжига (200 – 300°C) начинается уменьшение количества УФ-индуцированных центров NO_3^{2-} (20%), а при $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$ все центры резко отжигаются. Таким образом, парамагнитные центры, образованные γ -облучением, оказались менее термически стабильными, чем центры, образованные УФ-облучением. Вероятно, это связано с тем, что γ -лучи способны создавать большее число дефектов решетки по сравнению с УФ-светом. Термическая стабильность этих непарамагнитных дефектов ниже стабильности центров NO_3^{2-} . При повышении температуры происходят отжиг этих дефектов и релаксация структуры ГАП, в результате которых центры NO_3^{2-} перезаряжаются и переходят в непарамагнитное состояние.

Центры 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 CO_2^- и 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.