

05;11

Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия при структурном переходе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

© Н.А. Захаров, В.А. Клюев, В.П. Орловский

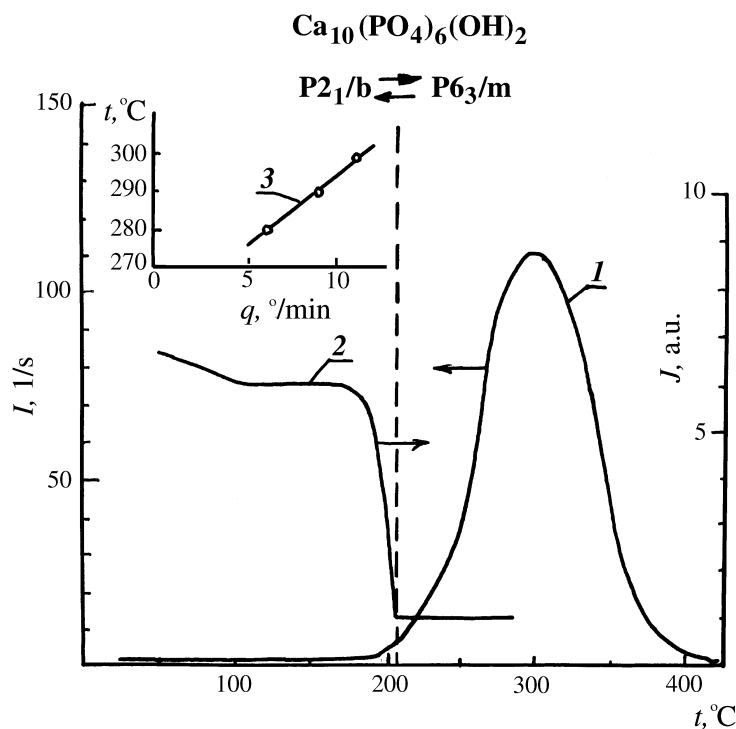
Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Поступило в Редакцию 11 июля 2000 г.

В интервале температур 20–400°С исследована термостимулированная экзоэлектронная эмиссия (ТСЭЭ) биосовместимого гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Обнаружено, что структурному переходу ГА соответствует резкий рост экзоэлектронной эмиссии при 200°С и пик спектра ТСЭЭ.

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) сходен по составу с неорганическим компонентом кости животных и человека и используется в качестве имплантата в медицине и стоматологии [1]. Проблема биологической совместимости ГА является междисциплинарной и требует для своего решения комплексного исследования его физико-химических характеристик. Настоящая работа посвящена изучению термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) ГА в интервале температур 20–400°С.

В качестве объекта исследования был использован ГА, полученный в соответствии с методиками [2,3], имевший соотношение $\text{Ca/P} = 1.67$ при содержании не менее 98% основного продукта. Образцы для исследования готовили в виде таблеток прессованием с последующим обжигом при температуре 1000°С. Методика исследования ТСЭЭ не отличалась от описанной ранее [4].

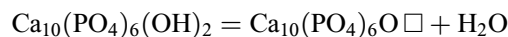


Температурные зависимости интенсивности I ТСЭЭ (I) при скорости нагревания $q = 11^\circ/\text{min}$, интенсивностей рентгеновских дифракционных рефлексов J в области $2\Theta = 35.7\text{--}37.0^\circ$ (2) [6] и зависимость смещения температуры максимума интенсивности пика ТСЭЭ, соответствующего структурному переходу $\text{P}2_1/\text{b} \rightarrow \text{P}6_3/\text{m}$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (3).

Для серии исследованных образцов ГА вне зависимости от методики их получения, прессования и хранения в спектре ТСЭЭ фиксировался явно выраженный пик с максимумом при температуре порядка 300°C (кривая I на рисунке). В силу релаксационного характера ТСЭЭ уменьшению скорости нагревания образцов ГА соответствовало смещение температуры максимума пика в область более низких температур (кривая 3). Характерной же особенностью ТСЭЭ ГА являлся резкий

рост эмиссии выше 200°C, отмеченный у всех исследованных образцов вне зависимости от скорости нагревания.

Обнаруженную особенность ТСЭЭ представляется возможным связать со структурным переходом ГА в области 200°C из моноклинной (P2₁/b) в гексагональную (P6₃/m) модификацию, сопровождающимся аномалиями тепловых [5] и рентгеновских (кривая 2) [6] характеристик. Согласно [7], переходу из моноклинной в гексагональную модификацию соответствует смещение гидроксидных ОН-групп относительно оси b₃, приводящее в результате к удвоению параметра элементарной ячейки вдоль оси $b = 2a$ ($\gamma = 120^\circ$, пр. гр. P2₁/b). При этом источником эмитируемых электронов могут служить, например, вакансии оксоапатита Ca₁₀(PO₄)₆O, возникающего в незначительных количествах в соответствии с реакцией [8]:



(□ — вакансия), в результате термического синтеза и обжига образцов.

В силу своей высокой чувствительности описанная методика тестирования фазового перехода ГА, на наш взгляд, в ряде случаев может оказаться более эффективной по сравнению с тепловыми и рентгеновскими измерениями.

Список литературы

- [1] Hench L.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. N 7. P. 1487–1510.
- [2] Орловский В.П., Захаров Н.А., Сперанский С.М. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 42. № 9. С. 1273–1277.
- [3] Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 4. С. 881–883.
- [4] Захаров Н.А., Топоров Ю.П., Клюев В.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 716–718.
- [5] Шарпата Г.А., Федосеев А.Д., Богачева В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 612–615.
- [6] Suda H., Yashima M., Kakihama M. et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6752–6754.
- [7] Смолеговский А.М. История кристаллохимии фосфатов. М.: Наука, 1986. С. 49–98.
- [8] Zahn J., Zhang X., Chen J. et al. // J. Mater. Sci; Materials in Medicine. 1993. V. 4. P. 83–85.