

І. В. Затовський, І. П. Ворона, А. І. Малишенко,
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник, С. С. Іщенко,**
М. П. Баран, В. В. Носенко

γ - й УФ-індуковані парамагнітні центри у відпаленому синтетичному гідроксіапатиті

У водному розчині системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (мольне співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 10/6$) синтезовано ряд гідроксіапатитів, що піддавали термічній обробці в інтервалі температур від 80 до 700 °С. Методом ЕПР досліджено формування парамагнітних центрів під дією γ - й УФ-опромінення в гідроксіапатиті (ГАП), відпаленому при різних температурах. Встановлено, що спектри ЕПР істотно залежать від температури попередньої термообробки ГАП. У відпалених до 400 °С зразках домінують центри NO_3^{2-} , а при вищих температурах активуються інші парамагнітні дефекти, моделі яких дискутуються в роботі.

Гідроксіапатит (ГАП) і кераміки на його основі завдяки високій біосумісності використовують як базовий матеріал для виготовлення імплантатів. Однак, основною перешкодою їх практичного застосування є невисока механічна міцність ГАП, тому вжитку набувають металеві імплантати, які покриті ГАП [1–3]. Виготовлення цих імплантатів передбачає стадію термообробки ГАП при нанесенні покриття, а отже, важливим є розуміння впливу температури на структуру і властивості ГАП. Одним з методів дослідження перетворень у локальній структурі ГАП є електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), однак його використання вимагає наявності в матеріалі парамагнітних центрів або дефектів. Останні зазвичай формуються під дією іонізуючого випромінювання, зокрема в ГАП (карбонатомісткі ГАП [4, 5], кісткова тканина, емаль) радіаційні дефекти досліджуються в зв'язку з їх використанням в ЕПР дозиметрії. Такі об'єкти стабілізують радикали CO_2^- [6], можуть містити центри CO_3^{3-} [7], O^- [8] та лише епізодично схарактеризовані центри NO_3^{2-} [9].

В даному повідомленні розглянуто формування парамагнітних дефектів у термообробленому ГАП під дією γ - й УФ-опромінення.

Порошки ГАП синтезовано при змішуванні водних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (мольні співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 10/6$; значення рН у межах 7,5–7,7), а отримані осадки після фільтрації висушували при 80 °С. Утворення ГАП у чистому стані було підтверджено методом порошкової рентгенографії. Зразки відпалювали в діапазоні температур від 100 до 700 °С 60 хв та опромінювали γ - (джерело ^{60}Co , поглинута доза ~ 10 кГр) або УФ-променями (ртутна лампа високого тиску типу ДРТ, час опромінення 4 год). Отримані зразки зберігали один місяць, що забезпечувало розпад радикальних центрів з коротким часом життя. Подальше ЕПР дослідження проводили при кімнатній температурі на спектрометрі Х діапазону ($\sim 9,5$ ГГц; модуляція магнітного поля 100 кГц з амплітудою 0,05 мТл (точність не гірше 0,01 мТл)) в діапазоні НВЧ потужностей 0,1–100 мВт. Спектри ЕПР реєстрували

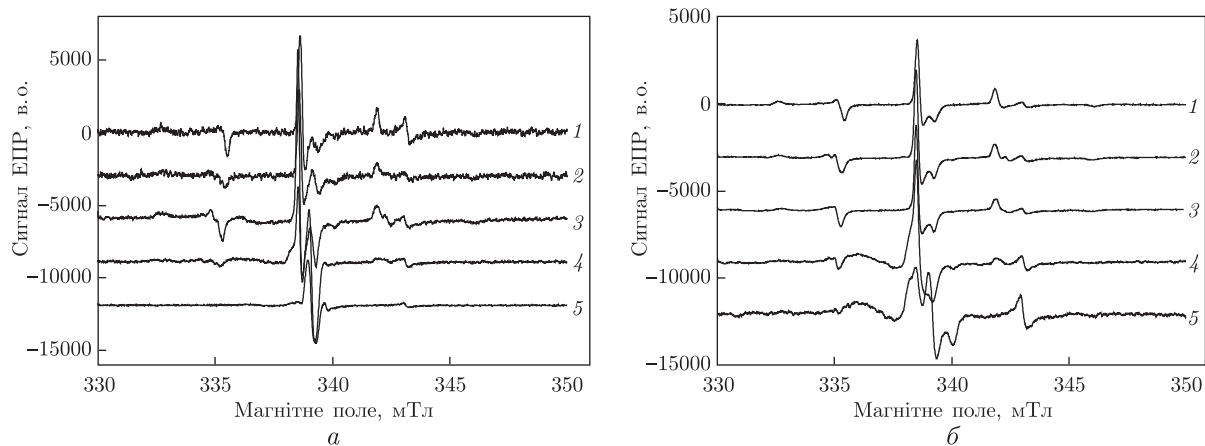


Рис. 1. Спектри зразків ГАП, відпалених при різних температурах та опроміненіх γ -променями. Спектри, що записані при НВЧ потужності 0,2 мВт (а) та при потужності 20 мВт (б). Температура відпалу, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 20; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 600; 5 – 700

при наявності еталону ($\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ $g = 1,9800$), що дозволило порівнювати інтенсивності сигналів у різних зразках.

Для термообробленого неопроміненого ГАП інтенсивні сигнали в ЕПР спектрах відсутні. Після γ -опромінення в спектрах з'являлися сигнали, форма і положення яких залежали від термообробки та НВЧ потужності спектрометра (рис. 1). Це свідчить, що різні радіаційно-індуковані дефекти істотно відмінні за часом релаксації. При малих НВЧ потужностях (< 1 мВт, див. а на рис. 1) у спектрі вихідного зразка домінує сигнал з параметрами $g_{\parallel} = 2,0017(3)$, $g_{\perp} = 2,0057(3)$ та $A_{\parallel} = 6,70(5)$ мТл, $A_{\perp} = 3,27(2)$ мТл, що відповідає центру NO_3^{2-} у ГАП [10]. Відпалення зразків з подальшим γ -опроміненням призводить до зміни інтенсивності сигналів і модифікації спектра.

У спектрах зразків, відпалених до 500°C , домінують сигнали груп NO_3^{2-} , а їх аналіз виявив, що зміни відображаються в збільшенні A_{\perp} до 3,38 мТл, тоді як g -тензор і A_{\parallel} центру не змінюються. Подібний ефект, що спостерігався при відпалах опроміненого ГАП [10], пов'язаний з дефектом ґратки біля центру NO_3^{2-} . Останній зменшує електронну спінову густину на ядрі нітрогену та знижує параметри надтонкої взаємодії. При термообробці, ймовірно, відбувається віддалення дефекту від центру NO_3^{2-} , що спричиняє збільшення A_{\perp} .

У спектрах зразків, відпалених при $> 200^{\circ}\text{C}$, також наявні піки, які слід віднести до двох нових центрів NO_3^{2-} (ті самі параметри g -тензора та A_{\parallel} , але $A_{\perp} = 3,67$ мТл і $A_{\perp} = 4,41$ мТл відповідно). Відмінності в A_{\perp} цих центрів слід пов'язувати з їх різним локальним оточенням. Кількісна зміна центрів NO_3^{2-} від температури відпалу (див. а на рис. 2) не є монотонною — зростання інтенсивності сигналу від центрів NO_3^{2-} (відпал до 200°C) та подальше його падіння (відпал $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$).

Схожа ситуація (але для центрів CO_2^-) спостерігається у апатитах біологічного походження [11], що засвідчує подібність механізмів формування центрів NO_3^{2-} й CO_2^- (захопленням γ -індукованого вторинного електрона). Аналогічно до CO_2^- [11], зниження інтенсивності сигналу ЕПР від NO_3^{2-} слід пов'язувати з існуванням у ГАП пасток вторинних електронів, які знижують ефективність утворення парамагнітних центрів, та з їх руйнуванням при відпалі. Подальше зменшення інтенсивності сигналу (термообробка $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$), ймовірно, є наслідком термічного руйнування джерел вторинних електронів.

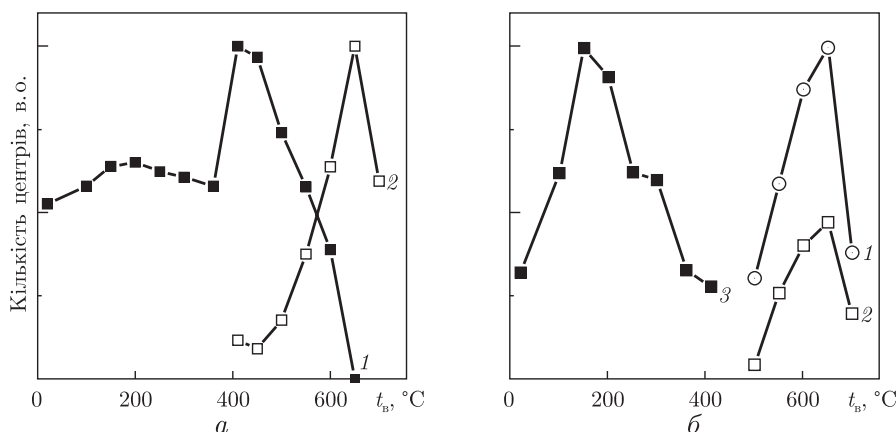


Рис. 2. Залежність інтенсивностей сигналів ЕПР при γ -опроміненні від температури відпалу: а: 1 — NO_3^{2-} ; 2 — CO_3^{3-} ; б: 1 — новий сигнал від радикального центру, 2 — О — відносний, 3 — CO_2^-

При температурі >400 °С формуються нові джерела вторинних електронів, що спричиняє зростанням радіаційної чутливості ГАП-матеріалу (різке збільшення інтенсивності сигналу). Зазначимо, що для відпалених при 400 °С карбонатомістких ГАП параметр ґратки a мінімальний [12], що пов'язують з остаточною втратою ґраткою “захопленої” води і формуванням іншої дефектної структури. Подальше підвищення температури спричиняє відпал нових пасток і джерел вторинних електронів, що змінює кількість радіаційно-індукованих центрів NO_3^{2-} . Зменшення останніх при ≥ 500 °С може бути наслідком як розкладу нітратної домішки у ГАП, так і появою конкуруючих механізмів утворення інших парамагнітних центрів.

У спектрах зразків, відпалених вище 400 °С, також наявний новий сигнал ($g \sim 2$; див. a на рис. 1), який перекривається з центральною лінією від NO_3^{2-} , а його інтенсивність від термообробки змінюється немонотонно (див. a на рис. 2). Цей сигнал швидко насичується при збільшенні НВЧ потужності, що характерно для центрів зі значним часом релаксації. Цей сигнал є домінуючим для зразків відпалених при 700 °С, що дозволяє визначити його параметри ($g_x = 2,0044$, $g_y = 2,0033$, $g_z = 2,0019$) та ідентифікувати центр як CO_3^{3-} . Ці центри утворюються з іонів CO_3^{2-} , які захоплюють γ -індукований електрон [13], а отже, термообробка ГАП модифікує дефектну структуру.

При значній НВЧ потужності (<20 мВт) сигнали ЕПР від центрів NO_3^{2-} і CO_3^{3-} насичуються та зменшуються за інтенсивністю, а інтенсивність сигналів від центрів з коротшим часом релаксації зростає (див. b на рис. 2). При термообробці до 400 °С і γ -опроміненні в спектрах на високопольовому крилі сигналу NO_3^{2-} виникає асиметричний сигнал, який належить радикалам CO_2^- з аксіальною ($g_{||} = 1,9970$, $g_{\perp} = 2,0027$) та орторомбічною ($g_x = 2,0017$, $g_y = 1,9972$, $g_z = 2,0031$) симетрією [4, 5]. Ці сигнали простежуються при відпалі до 400 °С (див. b на рис. 2), а зміни їх концентрації корелюють зі змінами в кількості центрів NO_3^{2-} . Спектри зразків також містять два нові сигнали (див. b на рис. 2), що перекриваються із сигналами від NO_3^{2-} та CO_3^{3-} . Один з них (S1) є симетричною ($g \sim 2,0055$), а інший (S2) асиметричною лінією ($g_1 = 2,024$, $g_2 = 2,0175$, $g_3 \sim 2,00$). Ці сигнали слід пов'язувати з центрами O^- і O_3^- [14].

При УФ-опроміненні відпалених ГАП спектри ЕПР подібні до спектрів γ -опромінених зразків (рис. 3 і 4), однак для зразків з термообробкою до 400 °С сигнали від центрів CO_2^-

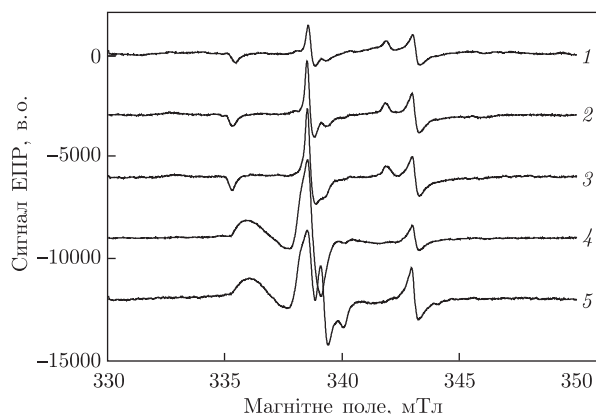


Рис. 3. Спектри ЕПР УФ- опромінених ГАП при НВЧ потужності 20 мВт. Температура відпалу, °С: 1 – 20; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 600; 5 – 700

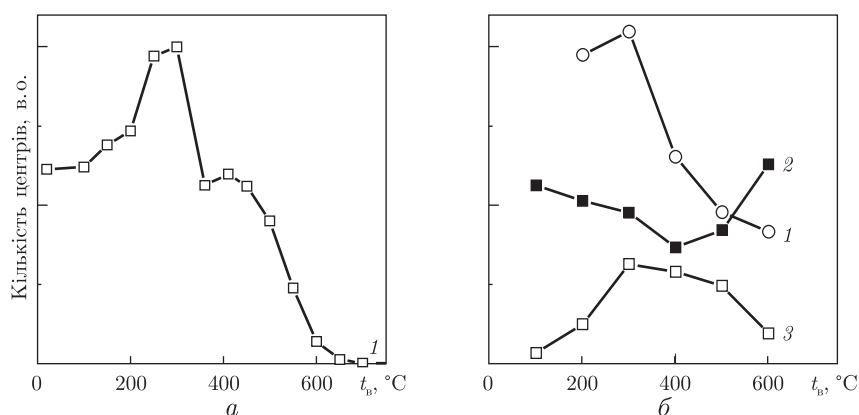


Рис. 4. Зміна інтенсивностей УФ-індукованих сигналів ЕПР у відпалених ГАП: а: 1 – NO_3^{2-} ; б: 1 – новий радикальний центр, 2 – О – відносний, 3 – CO_2^-

не спостерігаються (цей ефект проаналізовано в роботі [15]). При відпалі ГАП понад 400 °С УФ-опромінення індукує не центри CO_3^{3-} (як при γ -опроміненні), а центри CO_2^- . Можливо, це пов'язане з тим, що γ -кванти ефективно створюють додаткові дефекти, які виступають стабілізаторами метастабільних парамагнітних центрів CO_3^{3-} .

Таким чином, у відпаленому до 400 °С ГАП γ - й УФ-опромінення переважно індукує NO_3^{2-} й CO_2^- центри, які формуються з домішкових нітратних та карбонатних іонів. При високотемпературному відпалі (>400 °С) відбувається перебудова дефектної структури ГАП (утворення при опроміненні нових парамагнітних центрів), яку слід пов'язувати з тим, що при термічному відпалі матеріал втрачає “захоплену” воду.

1. Tsui Y. C., Doyle C., Clyne T. W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates. 1. Mechanical properties and residual stress levels // *Biomaterials*. – 1998. – **19**. – P. 2015. – 2029.
2. Habibovic P., Barrere F., van Blitterswijk C. A. et al. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – **85**. – 517–522.
3. Sun L., Berndt C. C., Gross K. A., Kucuk A. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review // *J. Biomed Mater. Res.* – 2001. – **58**. – P. 570–592.
4. Fattibene P., Callens F. EPR dosimetry with tooth enamel: a review // *Appl. Rad. Isot.* – 2010. – **68**. – P. 2033. – 2116.

5. *Debuyst R., Dejehet F., Grun R. et al.* Possibility of ESR-dating without determination of the annual dose // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters.* – 1984. – **B6**. – P. 399–410.
6. *Vorona I. P., Ishchenko S. S., Baran N. P. et al.* Evidence of annealing-induced transformation of CO_2^- radicals in irradiated tooth enamel // *Rad. Measurement.* – 2006. – **41**. – P. 577–581.
7. *Sadlo J., Matthys P., Vanhaelewyn G. et al.* EPR and ENDOR of radiation-induced radicals CO_3^{3-} in human tooth enamel heated at 400 °C // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – **94**. – P. 3275–3278.
8. *Moens P., Callens F., Van Doorslaer S., Matthys P.* ENDOR study of an O^- ion observed in *x*-ray-irradiated carbonated hydroxyapatite powders // *Phys. Rev.* – 1996. – **B 53**. – P. 5190–5197.
9. *Murata T., Shiraishi K., Ebina Y., Miki T.* An ESR study of defects in irradiated hydroxyapatite // *Appl. Rad. Isot.* – 1996. – **47**. – P. 1527–1531.
10. *Ворона И. П., Ищенко С. С., Баран Н. П. и др.* Центры NO_3^{2-} в синтетическом гидроксиллапатите. – *Физика тверд. тела.* – 2010. – **52**. – С. 2211–2215.
11. *Vorona I. P., Ishchenko S. S., Baran N. P.* The effect of thermal treatment on radiation-induced EPR signals in tooth enamel // *Rad. Measurements.* – 2005. – **39**. – P. 137–141.
12. *Брик А. Б., Данильченко С. Н., Радчук В. В. и др.* Термоактивируемые изменения свойств биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитов по данным рентгеновской дифракции и ЭПР // *Минерал. журн.* – 2007. – **29**. – С. 32–47.
13. *Rudko V. V., Vorona I. P., Baran N. P. et al.* The mechanism of CO_2^- radical formation in biological and synthetic apatites // *Health Phys.* – 2010. – **98**. – P. 322–326.
14. *Callens F.* Comparative EPR and ENDOR results on carbonate derived radicals in different host materials // *Nucleonika.* – 1997. – **42**. – P. 565–578.
15. *Баран Н. П., Ворона И. П., Ищенко С. С. и др.* Центры NO_3^{2-} и CO_2^- в синтетическом гидроксиллапатите: особенности образования при γ - и УФ-облучении // *Физика тверд. тела.* – 2011. – **53**. – С. 1791–1794.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Інститут фізики напівпровідників

ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Надійшло до редакції 10.10.2012

И. В. Затовский, И. П. Ворона, А. И. Малышенко,
 член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник, С. С. Ищенко,**
М. П. Баран, В. В. Носенко

γ - и УФ- индуцированные парамагнитные центры в отожженном синтетическом гидроксиллапатите

В водных растворах системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (мольное соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 10/6$) синтезирован ряд гидроксиллапатитов, которые отжигали в интервале температур от 80 до 700 °C. Методом ЭПР исследовано формирование парамагнитных центров под действием γ - и УФ-излучения в гидроксиллапатите (ГАП), отожженном при разных температурах. Установлено, что спектры ЭПР существенно зависят от температуры предварительной термообработки ГАП. В отожженных до 400 °C образцах доминируют центры NO_3^{2-} , а при более высоких температурах активируются другие парамагнитные дефекты, модели которых дискутируются в работе.

I. V. Zatovsky, I. P. Vorona, A. I. Malysenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik, S. S. Ishchenko,**
N. P. Baran, V. V. Nosenko

γ - and UV-induced paramagnetic centers in annealed synthetic hydroxyapatite

A number of hydroxyapatites have been obtained from a water solution of system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (molar ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 10/6$). They were heated in the temperature region 80–700 °C. The formation of paramagnetic centers by means of γ - and UV-irradiation in annealed hydroxyapatite (HAP) at various temperatures has been studied. The significant dependence of EPR spectra on the temperature of HAP pre-thermal treatment has been established. NO_3^{2-} centers dominate in samples annealed at $T_{\text{ann}} \leq 400$ °C. The activation of other paramagnetic defects under the annealing at higher temperatures has been observed, and the models of these centers are discussed.