На правах рукописи

untin

Аль-Зубайди Асаад Абдулхуссейн Мозан

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ЗАМЕЩЕННОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЙ-ДЕФИЦИТНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Специальность 01.04.07 - «физика конденсированного состояния»

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Воронеж 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ доктор физико - математических наук, профессор Домашевская Эвелина Павловна

Официальные оппоненты: Кущев Сергей Борисович,

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный технический университет», кафедры физики твердого тела, профессор

Тутов Евгений Анатольевич,

доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»; кафедра физики, профессор

Ведущая организация: Южный федеральный университет г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «25» декабря 2014 г. в 15¹⁰ на заседании диссертационного совета Д.212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, Воронежский государственный университет, физический факультет, ауд. №. 430

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «__» октября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Дрождин Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

• Актуальность темы. Изучение структурных свойств и биологических характеристик разнообразных биоматериалов позволило установить, что из большого класса фосфатов кальция (ФК) наилучшие результаты по применению в медицине имеют гидроксиапатит кальция (ГАП) и β-трикальций фосфат (β-ТКФ). Интерес к гидроксиапатиту кальция Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ обусловлен тем фактом, что минеральная составляющая костной ткани включает нанокристаллы ГАП, который содержит структуре большое количество сторонних элементов в качестве примесей (Na, Mg, K, Fe, Zn, Cu, Ba, F, Cl, C, S). Концентрация примесей не превышает 3-5%, но определяет биологические, механические, а в случае зубной эмали и оптические свойства биоапатита, равно как и создание подобных синтетических материалов для восстановления кости и эмали зуба, представляют собой сложные научно-технологические задачи, включающие основные аспекты физики конденсированного состояния.

Основываясь на исследованиях по определению элементного и фазового состава костной ткани, дентина и эмали зубов, а также на данных по биологической активности замещенных форм гидроксиапатита можно утверждать, что металл-замещенные образцы гидроксиапатита могут быть использованы для осуществления задач по моделированию и восстановлению твердых тканей скелета человека. Преимуществами подобных ГАП являются соответствие синтетического материала биогенному и возможности изменения их физико-химических характеристик за счет изменения состава и концентрации ионов заместителей. Известно, что при внедрении в ГАП атомов Zn, Cu, Mg в костной ткани происходит положительное изменение биологической активности гидроксиапатита. Таким образом, направленное изменение свойств ГАП путем его допирования различными катионами и изучение влияния ионов металлов на свойства гидроксиапатита на основе сравнительного анализа физико-химических свойств материалов с включением таких элементов, как Zn, Cu, Mg, является **актуальной** задачей, решения которой имеют непосредственное практическое применение.

Диссертационная работа посвящена получению и исследованию элементного и фазового состава, структуры, механических и оптических свойств металл-замещенных кальций-дефицитных гидроксиапатитов, перспективных для использования при восстановлении твердых тканей скелета человека, в том числе, в стоматологии.

• Цель работы. Установление закономерностей изменения элементного и фазового состава, оптических и механических свойств гидроксиапатитов, получаемых жидкофазным методом осаждения, при замещении в его кристаллической решетке атомов кальция атомами металлов Zn, Cu, Mg..

• Основные задачи исследования:

1. Разработка методики получения нанокристаллического металл-замещенного гидроксиапатита, обладающего физико-химическими свойствами, близкими к неорганической составляющей твердой ткани человека и содержащего примеси на уровне костной ткани;

2. Проведение сравнительного анализа структурных и морфологических характеристик образцов, получаемых методом жидкофазного осаждения;

3. Установление зависимости фазообразования в полученных материалах от содержания металла, замещающего кальций в решетке гидроксиапатита, и от режимов термической обработки;

4. Определение механизмов изменения фотолюминесцентных и механических характеристик нанокристаллического металл-замещенного гидроксиапатита;

• Объекты и методы исследования. В работе исследовались образцы кальций-дефицитного и металл-замещенного гидроксиапатита, полученные методом химического осаждения из раствора, при pH=9.4.

Для исследований структурных и физико-химических свойств использовались методы рентгеновской дифрактометрии (РД), инфракрасной (ИК) и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, методы растровой электронной микроскопии (РЭМ), и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и методы определения микротвердости по Виккерсу.

• Научная новизна определяется тем, что:

1. Определены пределы термической стабильности образцов недопированного кальций-дефицитного гидроксиапатита $Ca_{10-x}((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$ и металл-замещенного гидроксиапатита $Ca_{10-x-z}Me_z((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$ до 400⁰С, полученных методом жидкофазного осаждения.

2. Установлено, что при замещении атомов кальция атомами меди до 1% ат. твердый раствор на основе КДГАП остается однофазным Ca_{10-x-z}Cu_z((HPO₄)_y(PO₄)_{1-y})₆ (OH)₂. При большем содержании меди обнаружено формирование в образцах второй фазы Ca₁₉Cu₂H₂(PO₄)_{14.}

3. Недопированный кальций-дефицитный гидроксиапатит с соотношением Ca/P=1.43 обладает широкой полосой фотолюминесценцией с максимумом интенсивности при ~490 нм (2.55 эВ).

4. Обнаружены фотолюминесцентные свойства образцов допированного кальцийдефицитного гидроксиапатита с замещениями в катионной подрешетке атомов Са, атомами Zn, Cu, Mg.

• Практическая значимость результатов работы определяется тем, что полученные в ходе исследований данные могут быть использованы в технологиях получения нанокристаллического металл-замещенного гидроксиапатита для моделирования процессов, происходящих в костной ткани. Результаты, полученные экспериментально, могут быть успешно задействованы при получении биоактивных материалов с введением ионов металлов в качестве добавок, изменяющих структурные, механические и оптические свойства ГАП.

Разработанные технологии могут быть использованы в области стоматологии при создании нанокомпозитов с заданными оптическими и механическими характеристиками.

Методики исследования оптических свойств КДГАП и Ме-ГАП с помощью фотолюминесценции и инфракрасной спектроскопии создают возможность их использования для анализа состояния гидроксиапатитов зубной ткани.

• Достоверность полученных результатов основана на многократно воспроизводимых практических результатах технологии получения образцов; использовании при анализе и характеризации полученных материалов современных методов диагностики и прецизионной техники с привлечением современных методов обработки данных; использовании современного программного обеспечения при их анализе: воспроизведением некоторых из обнаруженных эффектов в ряде работ российских и зарубежных авторов.

• Научные положения, выносимые на защиту:

1. Нанокристаллический гидроксиапатит, полученный медом химического осаждения при замещении в катионной подрешетке ионов кальция ионами металлов Zn и Mg до ~3% ат., является однофазным и морфологически однородным металлзамещенным твердым раствором кальций-дефицитного гидроксиапатита $Ca_{10-x-z}Me_z((HPO_4)_v(PO_4)_{1-v})_6(OH)_2$ до 400⁰C.

2. Установлены границ стабильности фазового состава образцов Сu-ГАП в зависимости от содержания Сu и температуры отжига. При замещении атомов кальция атомами меди до 1% ат. твердый раствор на основе КДГАП остается однофазным и содержит единственную фазу твердого раствора $Ca_{10-x-z}Cu_z((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$. При повышении концентрации меди в образцах формируется вторая фаза $Ca_{19}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$, содержание которой возрастает с увеличением температуры отжига.

3. Установлено влияние на интенсивность ФЛ и микротвердость образцов Ме-ГАП допирования металлами и термических режимов обработки. С увеличением температуры отжига интенсивность фотолюминесценции снижается, тогда как микротвердость увеличивается.

◆ Личный вклад автора. Настоящая работа выполнена на кафедре физики твердого тела и наноструктур Воронежского госуниверситета и проводилась в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры, а также грантов РФФИ и ФЦП. Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование методов и реализовано получение представленных в работе материалов, обоснованы и проведены экспериментальные методики по исследованию полученных образцов. Совместно с научным руководителем проведен анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

• Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на V Всероссийской конференция по наноматериалам «НАНО 2013»; 15-ой международной научно-технической конференции «Кибернетика и высокие технологии XXI века» (С&T*2014),Воронеж; XXI-ой Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2014,МГУ, Москва; Всерос-сийской научной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ВНКСФ-20», 2014, Ижевск.

• Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 3-х печатных работах в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ. Кроме того, 4 работы опубликовано в трудах конференций.

• Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения с выводами, изложенных на 110 страницах машинописного текста, включая 43 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 132 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность представленной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, обоснованы практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе на основании анализа большого количества литературных источников приводится обзор методов получения гидроксиапатита кальция, как беспримесного, так и с различными замещениями в структуре, рассматриваются способы изменения свойств материалов на основе ГАП, производится сопоставление известных данных из литературных источников для металл-замещенного гидроксиапатита, получаемого методом химического осаждения. Просуммированы литературные сведения, касающиеся структурных превращений в твердых растворах на основе гидро-

ксиапатита, изменения кристаллической структуры, физико-химических свойств и морфологии подобных материалов. На основе анализа литературных источников сделаны выводы и сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны все стадии получения методом химического осаждения образцов нанокристаллического недопированного кальций-дефицитного гидроксиапатита $Ca_{10-x}((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$ и металл-замещенного гидроксиапатита $Ca_{10-x-z}Me_z((HPO_4)_y(PO_4)_{1-y})_6(OH)_2$, указаны отличительные особенности режимов последующих температурных обработок. Охарактеризованы образцы как недопированного кальций-дефицитного гидроксиапатита. Так и допированных металл-замещенных гидроксиапатитов. Кратко описаны методы исследования всех полученных материалов.

Проведен анализ возможностей методов рентгеновской дифрактометрии (РД) и приведены расчетные соотношения по определению величины размеров нанокристаллов и объема элементарной ячейки гидроксиапатита. Указанные методики осуществлялись с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 «Буревестник» на Со Ка-излучении, а также на дифрактометре Thermo ARL X-TRA «Thermo Techno» с Си Ка-излучением.

Обоснована значимость и необходимость применения оптических методов исследования полученных образцов с помощью ИК-спектрометра Vertex 70 «Bruker», охарактеризованы особенности ИК- спектров пропускания полученных образцов в области от 4000-400 см⁻¹. ИК-спектры порошкообразных материалов получены с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В результате использования этих методов было установлено наличие в образцах дефектов в виде групп HPO₄²⁻ и CO₃²⁻, а в отожженных материалах и группы P₂O₇⁴⁻.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6610А определены особенности морфологии поверхности образцов КГАП Ме-ГАП,. Для исследований методом РЭМ на все исследуемые образцы наносилась тонкая пленка золота. Анализ элементного состава и определение соотношения кальция и фосфора в полученных образцах , проводился при помощи рентгеноспектрального микроанализатора (РСМА) JED-2200 при микроскопе JEOL JSM 6610А.

Исследования оптических свойств всех образцов и влияния включения ионов Ме и термической обработки КДГАП и Ме-ГАП на интенсивность максимумов фотолюминесценции исследовалось при помощи установки на основе спектрометра USB4000. Полученные спектры возбуждались УФ лазером с длиной волны 405 и 450 нм.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по определению элементного и фазового составов и размеров нанокристаллов, объема элементарной ячейки, размеров и морфологии частиц порошкообразных образцов методами РД, ИК-спектроскопии, РЭМ, РСМА образцов КДГАП и Ме-ГАП.

Рентгенофазовый анализ исходных и полученных материалов проводился в программной среде Match с использованием базы данных международного центра стандартов JCPDS –ICDD. По результатам сравнения межплоскостных расстояний и интенсивностей с образцами базы стандартов было установлено, что образцы, получаемые в данной работе без допирования металлами, являются гидроксиапатитом кальция. С помощью метода РСМА было установлено, что все недопированные образцы имеют значение отношения элементов С/Р, равное 1.43, меньше стехиометрического значения 1.67 и относятся к кальций-дефицитному гидроксиапатиту (КДГАП) (Рисунок 1)



Рис. 1: Дифрактограмма образца КДГАП, отожженного при 100⁰С, в сопоставлении с образцом JCPDS –ICDD №9-432 во вставке.

Оценка величины кристаллитов полученного материала была произведена по уширению рентгенодифракционных линий в сравнении с линией микрокристаллического кремния. Анализ проводился по рефлексу (002) в соответствии с формулой Дебая-Шерерра:

$$L=k\lambda/\beta\cos\theta$$
, (1)

где L – средняя величина кристаллитов, k-константа, близкая к единице, λ - длина волны рентгеновского излучения (Со K_a 1.7903 Á), β -уширение рентгеновского рефлекса β =(B-b)/2, где B – полуширина дифракционной линии (002);

b – полуширина дифракционной линии (002) эталонного микрокристаллического образца, θ - брегговский угол дифракционной линии (002). Оценка средней величины кристаллов синтезированного нами КДГАП в соответствии с формулой (1) составила 54 нм (Таблица 1).

На рисунках 2 и 3 представлены дифрактограммы от образцов, полученных с расчетными концентрациями цинка 1, 3, 5 % и отожженные при 100°С и 400°С





Рис. 2: Дифрактограмма КДГАП и Zn-ГАП с концентрациями Zn 1,3,5%, отожженных при 100°С

Рис. 3. Дифрактограмма КДГАП и Zn-ГAП с концентрациями Zn 1,3,5%, отожженных при 400⁰C

Полученные результаты РД исследований показали, что при допировании цинком все образцы остаются однофазными, их дифрактограммы свидетельствуют об образовании твердых растворов на основе ГАП. Расчет параметров гексагональной решетки недопированного ГАП показал, что параметры a = 0.9434 (нм) и c = 0.6880 (нм) хорошо согласуются с параметрами образца международной базы данных. В то же время частичное замещение атомов кальция меньшими по размерам атомами цинка приводит к заметному уменьшению параметров решетки твердых растворов в допированных образцах Zn-ГAП по сравнению с недопированными: 1 ат. % - Zn/ГAП a = 0.9429 (нм), c = 0.6878 (нм), 5 ат % - Zn/ГAП a=0.9417 (нм), c=0.6874 (нм).

Кроме того, с увеличением концентрации цинка в ГАП происходит уширение дифракционных линий, приводящее к изменению формы наиболее интенсивных отражений (211), (112) и (300). Это связано как с наличием искажений в кристаллической решетке цинк-замещенных образцов ГАП, так и с уменьшением размеров нанокристаллов (Таблица 1). Дальнейшие увеличение температуры отжига образцов Zn-ГАП с различной концентрацией цинка 1,3,5% до 400⁰С установило отсутствие вторых фаз и одновременное сужение дифракционных линий, что свидетельствует об увеличении размеров нанокристаллов и термической стабильности образцов Zn-ГАП вплоть до 400⁰С.

На рисунках 4 и 5 представлены дифрактограммы от образцов, полученных с рассчитанными концентрациями меди 1, 3, 5 % и отожженные при 100° С и 400° С





Рис. 4: Дифрактограмма КДГАП и Си-ГАП с концентрациями Си 1,3,5% и отожженных при 100°С

Рис 5: Дифрактограмма КДГАП и Си-ГАП с концентрациями Си 1,3,5% и отожженных при 400⁰С

По результатам РД было установлено, что Сu-ГАП 1% и Cu-ГАП 3% (кривые 2 и 3) содержат единственную фазу гидроксиапатита кальция, в то время как в образце, с большим содержанием меди Cu-ГАП 5% (кривая 4) обнаруживаются наряду с линиями основной фазы ГАП две малоинтенсивные линии второй фазы Ca₁₉Cu₂H₂(PO₄)₁₄. Для сравнения, в образцах Zn-ГАП не наблюдалось присутствия вторых фаз даже при максимальных концентрациях (5%). Такое различие в поведении Me-ГАП при замещении атомов кальция в решетке ГАП разными металлами Zn и Cu может объясняться существенным различием их электронного строения, благодаря которому медь Cu 3d¹⁰4s¹ может проявлять как двухвалентное состояние в гексагональной фазе твердого раствора Ca_{10-x-z}Cu_z(PO₄)₆(OH)₂, так и одновалентное состояние в другой фазе Ca₁₉Cu₂H₂(PO₄)₁₄. В то же время атомы цинка не склонны проявлять переменную валентность и при замещении двухвалентного атома кальция в твердом растворе ГАП остаются двухвалентными.

Далее на рисунках 6 и 7 представлены дифрактограммы от образцов с рассчитанными концентрациями магния 1, 3, 5 % и отожженных при 100° C и 400° C. При сравнительном анализе полученных данных было установлено, что с увеличением рассчитанных концентраций Mg происходит уменьшение межплоскостных расстояний, а при увеличении температуры отжига образцов возрастает интенсивность рентгеновских линий и уменьшается их полуширина (Рис. 6 и 7).





Рис. 6: Дифрактограмма КДГАП и Мg-ГАП с концентрацией Mg 1,3,5% и отожженных при 100⁰С

Рис 7: Дифрактограмма КДГАП и Мg-ГАП с концентрацией Mg 1,3,5% и отожженных при 400⁰С

Наблюдаемая зависимость, характерная и для образцов Zn-ГAП и Cu-ГAП, указывает на образование твердых растворов замещения и для Mg-ГAП, в которых атомы кальция замещаются атомами магния.

Таблица 1. Полуширина линии (002) и размеры нанокристаллов КДГАП и Ме-ГАП.

| Образец | (002) FWHM (°) | (002) FWHM (рад) | Размер | |
|-----------|----------------|------------------|--------------------|--|
| | | | нанокристаллов, нм | |
| КДГАП | 0.388 | 0.00676 | 54 | |
| 1% Zn-ГАП | 0.410 | 0.00715 | 49 | |
| 3% Zn-ГАП | 0.550 | 0.00959 | 30 | |
| 5% Zn-ГАП | 0.640 | 0.01116 | 24 | |
| 1% Си-ГАП | 0.400 | 0.00697 | 52 | |
| 3% Си-ГАП | 0.410 | 0.00715 | 51 | |
| 5% Си-ГАП | 0.404 | 0.00704 | 50 | |
| 1% Mg-ГАП | 0.400 | 0.00697 | 51 | |
| 3% Mg-ГАП | 0.430 | 0.00715 | 49 | |
| 5% Mg-ГАП | 0.460 | 0.00802 | 40 | |

Сравнение размеров кристаллитов беспримесного гидроксиапатита с допированными образцами показывает (Таблица 1), что введение металлов в кристаллическую решетку приводит к некоторому уменьшению размеров нанокристаллов в допированных металлами образцах, особенно заметному при допировании цинком. Подобная зависимость от сорта замещающих атомов наблюдается и для параметров гексагональной решетки *a* и *c*, и для объемов элементарных ячеек, значения которых приведены в Таблице 2. Наименьшие значения параметров и объема относятся, как и в предыдущем случае, к образцу с наибольшим содержанием цинка, атомные радиусы которого имеют значительно меньшие размеры, чем радиусы Са и даже Mg.

9

| Образец | а (нм) | с (нм) | V(нм) ³ | |
|-----------|--------|--------|--------------------|--|
| КДГАП | 0.9434 | 0.6880 | 0.5313 | |
| 1% Zn-ГАП | 0.9429 | 0.6878 | 0.5295 | |
| 3% Zn-ГАП | 0.9416 | 0.6874 | 0.5278 | |
| 5% Zn-ГАП | 0.9404 | 0.6868 | 0.5260 | |
| 1% Си-ГАП | 0.9434 | 0.6878 | 0.5301 | |
| 3% Си-ГАП | 0.9425 | 0.6876 | 0.5289 | |
| 5% Си-ГАП | 0.9421 | 0.6868 | 0.5279 | |
| 1% Mg-ГАП | 0.9429 | 0.6874 | 0.5292 | |
| 3% Mg-ГАП | 0.9429 | 0.6870 | 0.5289 | |
| 5% Mg-ГАП | 0.9425 | 0.6850 | 0.5269 | |

Таблица 2. Параметры и объемы элементарных ячеек образцов КДГАП и Ме-ГАП

Контроль за концентрацией элементов осуществлялся нами методом РСМА Результаты элементного анализа образцов КДГАП и Ме-ГАП с максимальными рассчитанными концентрациями металлов 3 и 5 % представлены в Таблице 3, в последней строке которой приведены значения соотношения элементов кальция и фосфора в образцах, характеризующие отклонение от стехиометрического значения Са/Р, равного 1,67.

Таблица 3. Атомный состав (в ат. %) образцов КДГАП и Ме-ГАП с рассчитанными концентрациями металлов 3 и 5 %, и значения соотношения элементов кальция и фосфора Ca/P отожженных при 100⁰C

| El | КДГАП | Zn 3 %- | Cu3% | Mg3% | Zn5% | Cu5%- | Mg5% |
|------|-------|---------|------|------|------|-------|------|
| Ca | 24.2 | 24.1 | 22.6 | 23.8 | 22.0 | 21.3 | 21.5 |
| Р | 16.9 | 16.5 | 18.1 | 17.4 | 16.6 | 17.9 | 15.7 |
| 0 | 58.9 | 58.3 | 59.1 | 56.2 | 58.1 | 60.1 | 60.7 |
| Zn | | 1.1 | | | 2.3 | | |
| Cu | | | 0.2 | | | 0.7 | |
| Mg | | | | 1.6 | | | 3.1 |
| Ca/P | 1.43 | 1,46 | 1.25 | 1.37 | 1,33 | 1.19 | 1.37 |

Из результатов РСМА следует, что в беспримесном образце гидроксиапатита отношение Ca/P, равное 1,43 существенно ниже стехиометрического (1,67), что подтверждает получение нами кальций-дефицитного гидроксиапатита КДГАП как в недопированных, так и допированных образцах.

Далее, для установления возможных изменений в связях между элементами катионной и анионной подрешеток КДГАП и Ме-ГАП были получены ИК-спектры всех синтезированных образцов. На рисунке 8 представлены ИК- спектры кальций-дефицитного гидроксиапатита, отожженного при 100°С и 400°С.



Рис. 8. ИК-спектры образцов КДГАП, отожженных при 100° С и 400° С

Анализ ИК-спектров Рис. 8 показывает, что КДГАП, отожженный при 100^{0} С, содержит моды колебаний структурно несвязанной воды в области 3400 и 1640 см⁻¹, и три моды 1450 и 1425 см⁻¹, 870 см^{-1.,} Первые две из трех относятся к включению карбонат ионов $CO_{3}^{2^{-}}$, замещающих группу РО₄ в анионной подрешетке КДГАП (В-тип замещения в ГАП, когда группа CO₃ замещает группу-РО₄²⁻), тогда как последняя мода относится к группе HPO₄²⁻.

В спектрах допированных материалов Zn-ГАП с рассчитанными концентрациями цинка 1,3,5 % и отожженных при 100⁰С (Рис. 9) кроме мод колебаний, характерных для КДГАП, присутствуют малоинтенсивные моды в области 880 и 725 см⁻¹, относящиеся к группам HPO₄²⁻ и P₂O₇⁴, интенсивность которых заметно понижается по мере возрастания содержания Zn в образцах. Подобным образом ведут себя и малоинтенсивные моды карбонат ионов CO₃²⁻, (1450 и 1425 см⁻¹), замещающих группы PO₄²⁻ При повышении температуры отжига образцов Zn-ГАП до 400⁰С все малоинтенсивные моды, обусловленные дефектами, практически исчезают (Puc.10).



Рис. 9. ИК-спектры образцов КДГАП и Zn-ГАП с концентрациями Zn 1,3,5% и отожженных при 100⁰С

Рис. 10. ИК-спектры образцов КДГАП и Zn-ГАП с концентрациями Zn 1,3,5% и отожженных при 400° C

На рисунках 11 и 12 приведены ИК-спектры допированных образцов Си-ГАП с рассчитанными концентрациями меди 1,3,5 % и отожженных при 100° С и 400° С. В отличие от всех других, в ИК-спектре образца с максимальным содержанием меди Си-ГАП 5% появляются малозаметные дополнительные моды при 1200 и 900 см^{-1.} соответствующие второй фазе Ca₁₉Cu₂H₂(PO₄)₁₄.



Рис. 11. ИК-спектры образцов КДГАП и Си-ГАП с концентрациями Си 1,3,5% и отожженных при 100⁰С

Рис. 12. ИК-спектры образцов КДГАП и Си-ГАП с концентрациями Си 1,3,5% и отожженных при 400⁰С



Рис. 13: ИК-спектры образцов КДГАП и Мд-ГАП с концентрациями Mg 1,3,5% и отожженных при 100[°]С

Рис. 14: ИК-спектры образцов КДГАП и Мg-ГАП с концентрациями Mg 1,3,5%и отожженных при 400[°]C

На рисунке 13 и 14 приведены ИК-спектры образцов Mg-ГАП с замещением атомов кальция атомами магния на уровне рассчитанных 1,3,5 % и отожженных при 100^{0} C и 400^{0} C, которые демонстрируют те же закономерности в зависимости от повышения содержания замещающей примеси и температуры отжига, что и система Zn-ГАП. При повышении T отжига до 400^{0} C из примесных мод остаются в ИК-спектре лишь слабые моды HPO₄²⁻ и P₂O₇⁴, связанные с дефицитом кальция в допированном Mg-ГАП.

Исследования методом РЭМ показывают однотипную морфологическую организацию всех полученных порошкообразных образцов недопированных и допированных ГАП. В недопированном образце КДГАП размер агломератов варьируется в наиболее широких пределах от 1 до 40 мкм (Рис.15). При увеличении до х11000 (Рис. 16) обнаруживается сложное строение агломератов, которые в соответствии с данными рентгенофазового анализа, состоят из множества нанокристаллов со сред-

ними размерами ~50 нм в недопированном ГАП, немного уменьшающимися при допировании.



 Рис. 15:
 Микрофотографии
 РЭМ
 образца

 КДГАП
 при увеличении х900
 КДГАП
 при увеличении х11 000

В четвертой главе приводятся результаты экспериментальных исследований оптических и механических свойств КДГАП и Ме-ГАП, полученных методами фотолюминесцентной спектроскопии и измерением микротвердости образцов. Исследования спектров ФЛ образцов КДГАП И Ме-ГАП показали, что интенсивность широкой полосы ФЛ зависит от содержания металлов (Zn, Cu, Mg) в структуре гидроксиапатита и температуры отжига. На Рисунке 17 жирными кривыми представлены спектры ФЛ недопированных образцов КДГАП, отожженных при 100°С и 400°С в сравнении с ИК- спектром биогенного КДГАП (тонкая кривая Рис.17)



Рис. 17: Спектры ФЛ образцов КДГАП, отожженных при 100⁰ и 400⁰С в сопоставлении с образцом биогенного КГАП

Максимум полосы ФЛ недопированного КДГАП при 490 нм соответствует энергии перехода 2.55 эВ. Слева и справа от основного максима полосы хорошо различимы особенности при 465 и 515 нм (2,65 и 2,4 эВ), относительная интенсивность которых перераспределяется с увеличением температуры отжига.

Общая интенсивность ФЛ, обусловленная дефектами, падает с увеличением температуры отжига до 400⁰C, при которой происходит значительный отжиг дефектов в КДГАП.

Результаты ИК-спектроскопии показывают (Рис. 18), что внедрение цинка в образцах Zn-ГАП, отожженных при 100⁰С, не приводит к изменению положения максимумов ФЛ, а лишь уменьшает ее интенсивность. Аналогичная тенденция наблюдается и в образцах Zn-ГАП, отожженных при 400⁰С (Рис. 19). При повышении T отжига до 400⁰С интенсивность ФЛ всех образцов снижается в ~2 раза.







Рис. 19 ФЛ-спектры образцов КДГАП и Zn-ГАП с концентрациями Zn 1,3,5% и отожженных при 400⁰С

Аналогичную зависимость, в целом, демонстрируют и спектры ФЛ образцов Си-ГАП. представленные на рисунках 20 и 21. Однако следует отметить, что интенсивность ФЛ в образцах Си-ГАП (1,3,5 %) выше, чем в образцах Zn-ГАП (1,3,5%), и даже чем у КДГАП (в образце Cu-ГАП (1 %)) на Рис.20. Такое поведение может быть объяснено тем, что в образцах Cu-ГАП соотношение Ca/P ниже, чем у КДГАП. Это свидетельствует о наличии большего числа вакансий по кальцию в структуре образцов Cu-ГАП, повышающих количество центров фотолюминесценции.





Рис. 20: ФЛ-спектры образцов КДГАП и Си-ГАП с концентрациями Си 1,3,5% и отожженных при 100⁰С

Рис. 21 ФЛ-спектры образцов КДГАП и Си-ГАП с концентрациями Си 1,3,5% и отожженных при 400⁰С

На рисунках 22 и 23 представлены спектры ФЛ образцов Мg-ГАП, полученных с рассчитанными концентрациями 1, 3, 5 % и отожженных при 100°С, демонстрирующие самую высокую интенсивность ФЛ среди всех полученных материалов (Рисунок 4.6). Однако с повышением Т отжига до 400°С интенсивность ФЛ в образцах Mg-ГАП снижается и становится сопоставима с ФЛ образцов Сu-ГАП и Zn-ГАП, что свидетельствует о сопоставимом количестве оставшихся дефектов во всех допированных гидроксиапатитах.



Рис. 22: ФЛ-спектры образцов КДГАП и Мд-ГАП с концентрациями Mg 1,3,5% и отожженных при 100[°]С



Рис. 23. ФЛ-спектры образцов КДГАП и Мg-ГАП с концентрациями Mg 1,3,5% и отожженных при 400[°]С

На диаграммах рисунков 24 и 25 представлены результаты зависимости микротвердости (Н), характеризующей механические свойства спрессованных образцов, от расчетной концентрации примесных металлов и их сорта в допированных Ме-ГАП в сопоставлении с образцами КДГАП, и отожженными при разных температурах 100⁰С и 400⁰С.



Рис. 24. Диаграмма зависимости чисел микротвердости H от концентрации и сорта замещающих металлов в образцах Ме-ГАП, отожженных при 100⁰С



Рис. 25. Диаграмма зависимости чисел микротвердости Н от концентрации и сорта замещающих металлов в образцах Ме-ГАП, отожженных при 400⁰С

Результаты показывают, что в спрессованных образцах из порошков Ме-ГАП, отожженных при данной температуре, под действием одной и той же нагрузки наблюдаются разные тенденции в изменении микротвердости, в зависимости от сорта замещающего металла. Так, в спрессованных образцах Сu-ГАП микротвердость сначала резко возрастает по сравнению с КДГАП при переходе от 1 до 3 % замещения (Puc.24). Однако образование второй фазы при 5 % замещении атомов кальция атомами Cu приводит к снижению до прежних значений микротвердости, которое не изменяется даже в образцах из порошков Cu-ГАП(5 %), отожженных при 400⁰C. В то же время для образцов Mg-ГАП наблюдается почти противоположная тенденция, при которой введение Mg в решетку снижает величину микротвердости по отношению к КДГАП. Относительно твердости образцов. Допирование атомами цинка во всех рассматриваемых случаях приводит к незначительным изменениям микротвердости по сравнению с КДГАП. •В заключении подведены итоги диссертационной работы в целом и сформулированы основные результаты и выводы, которые сводятся к следующему:

1.Полученный жидкофазным способом гидроксиапатит с соотношением Ca/P=1.43 является кальций-дефицитным нанокристаллическим гидроксиапатитом со средними размерами нанокристаллов ~ 50 нм, которые обладают широкой полосой фотолюминесценции с максимумом 2.55 эВ.

2. Впервые обнаруженная фотолюминесценция образцов кальций-дефицитного гидроксиапатита с замещениями атомов кальция атомами Zn, Cu, Mg обусловлена комплексом дефектов таких, как вакансии и примеси, в кристаллической решетке Ме-ГАП.

3. Определены пределы термической стабильности образцов кальций-дефицитного гидроксиапатита Ca_{10-x}((HPO₄)_y(PO₄)_{1-y})₆(OH)₂ и металл-замещенных твердых растворов гидроксиапатита с цинком и магнием Ca_{10-x-z}Me_z((HPO₄)_y(PO₄)_{1-y})₆(OH)₂ до 400⁰C.

4. Установлено концентрационное влияние замещающих атомов меди на фазовый состав образцов Си-ГАП: при замещении атомов кальция атомами меди до 1% ат. твердый раствор на основе КДГАП остается однофазным Ca_{10-x-z}Cu_z((HPO₄)_y(PO₄)_{1-y})₆ (OH)₂; при большем содержании меди обнаружено формирование в образцах второй фазы Ca₁₉Cu₂H₂(PO₄)₁₄.

5. Зависимость интенсивности ФЛ и микротвердости образцов Ме-ГАП от содержания металлов и термических режимов обработки показывает, что с увеличением температуры отжига интенсивность фотолюминесценции снижается за счет уменьшения количества дефектов, тогда как микротвердость увеличивается.

Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ:

1. Research hydroxyapatite crystals and organic components of hard tooth tissues affected by dental caries using FTIR-microspectroscopy and XRD microdiffraction [Teкст] / P.V. Seredin, V.M. Kashkarov, A.N. Lukin, D.L. Goloshchapov, Al-Zubaidi Asaad Abdulhussein, Y. A. Ippolitov, Robert Julian, Stephen Doyle // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – T.15. – №3. – С. 224 – 231.

2. Study of metal substituted calcium deficient Hydroxyapatite [Текст] / Domashevskaya E.P., Al Zubadi A.A., Goloshchapov D.L, Rumyantseva N.A, Seredin P.V. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2014. Т. 16, № 1, С. 134—141

3. Исследования процессов деминерализации твердых тканей зуба в результате развития кариеса эмали [Текст] / П. В. Середин, Д. Л. Голощапов, А. С. Леньшин, Аль Зубайди Асаад Абдулхусейн // Биотехносфера -2014. – Т.34 №4 -С. 26-31.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы.Проект № 757 и Задание № 3.1868.2014/К.