

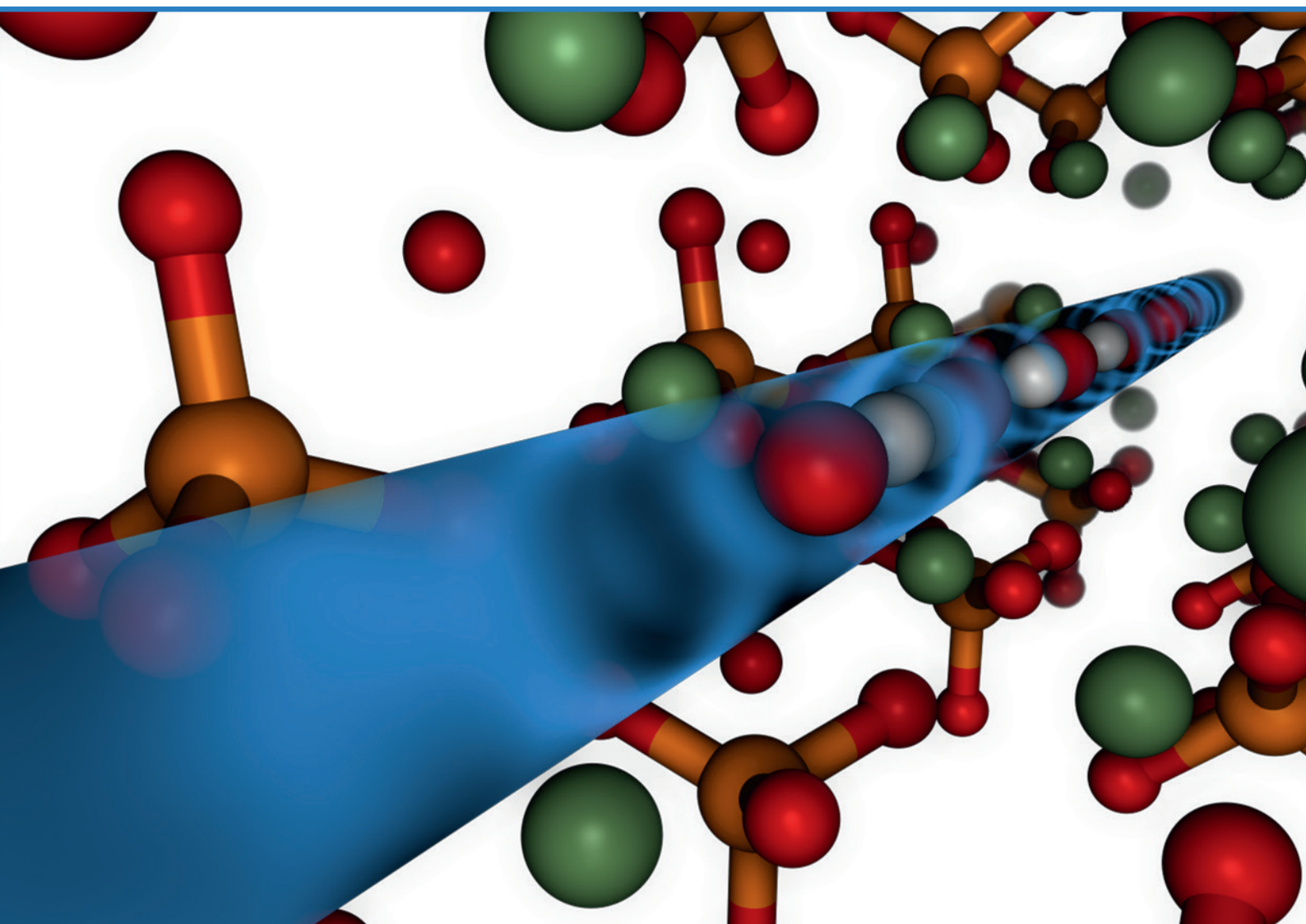


RĪGAS TEHNISKĀ
UNIVERSITĀTE

Anna Bystrova

HIDROKSIAPATĪTA VIRSMAS SLĀŅA STRUKTURĀLIE DEFEKTI ELEKTRISKĀ POTENCIĀLA REGULĒŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Anna Bystrova

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorante

**HIDROKSIAPATĪTA VIRSMAS SLĀŅA
STRUKTURĀLIE DEFEKTI ELEKTRISKĀ
POTENCIĀLA REGULĒŠANAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. habil. phys.*
JURIJS DEHTJARS

RTU Izdevniecība
Rīga 2021

Bystrova, A. Hidroksiapatīta virsmas slāņa strukturālie defekti elektriskā potenciāla regulēšanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. 52 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-02" 2021. gada 9. marta lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.1/2.

Pateicības

Vislielākā pateicība manam darba vadītājam profesoram Jurijam Dehtjaram par pacietību un lieliskajām idejām, bez kurām šī darba rakstīšana nebūtu bijusi iespējama, un par iespēju strādāt viņa komandā.

Vislielākā pateicība Jekaterinai Paramonovai, *Jose Coutinho* un *Vladimiram Bystrovam* par palīdzību ar datorsimulācijām un teorētiskās modelēšanas darbā.

Paldies Aleksejam Kataševam un Aleksandram Sudnikovičam par nenovērtējamo palīdzību saistībā ar eksperimentālajiem iestatījumiem un diskusijām par eksperimentālajiem rezultātiem!

Paldies *PERCERAMIC* projekta darbiniekiem par paraugu piegādi, Lindai Lancerei, kura aizveda izmeklētos paraugus gamma starojuma iegūšanai uz Rīgas Austrumu universitātes slimnīcu, kolēģim no Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes, kurš veica hidrogenēšanu, un Anatolija Popova komandai, kas *HAp* paraugus mērīja *DESY*.

Paldies RTU par manu pētījumu finansiālo atbalstu!

Īpašs paldies Bioloģijas matemātisko problēmu institūta (*IMPB*) komandai un īpaši profesoram *Vladimiram Bystrovam* par atbalstu visā šajā darbā, kā arī Krievijas Fundamentālo pētījumu fondam (*RFBR*) par daļēju atbalstu stipendijas #19-01-00519_A veidā.

Īpašs paldies Mārtiņam Misānam par ieteikumiem konteksta izpaušmē un Saņai par vispārēju noskaņojuma atbalstu visā šajā laikā!

<https://doi.org/10.7250/9789934226397>

ISBN 978-9934-22-639-7 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 28. jūnijā plkst. 15.00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. phys.* Andris Ozols,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Profesors *Dr. habil. phys.* Donāts Millers,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Ph. D. Maria Sedelnikova,
Nacionālā pētniecības Tomskas Valsts universitāte, Krievija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Anna Bystrova (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 133 attēli, 14 tabulas, divi pielikumi, kopā 163 lappuses, ieskaitot pielikumus. Literatūras sarakstā ir 119 nosaukumi.

SATURS

SAĪSINĀJUMI.....	5
DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	6
Darba tēmas pamatojums	6
Darba mērķis un uzdevumi.....	6
Zinātniskā novitāte	7
Aizstāvamās tēzes.....	7
Pētījuma metodes.....	8
Praktiskā nozīme	9
Darba aprobācija.....	9
Publikācijas.....	12
IEVADS	14
1. daļa. LITERATŪRAS PĀRSKATS. <i>HAp</i> struktūras īpašības virsmas elektriskā potenciāla regulēšanai	15
2. daļa. TEORĒTISKĀ DAĻA. Kristālisko <i>HAp</i> struktūru modelēšana	16
3. daļa. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA. <i>HAp</i> defekti un virsmas uzlādēšana	22
3.1. Ievads.....	22
3.2. Sākotnējo <i>HAp</i> paraugu raksturojums	22
3.3. <i>HAp</i> paraugu apstrādāšana	22
3.4. Pētījuma metodes.....	23
3.5. Eksperimentu gaita	24
3.6. Eksperimentu apstrādes metodes.....	25
3.6.1. PE emisijas spektru apstrāde.....	25
3.6.2. Elektronisko joslu struktūras diagrammu izveidošana	26
3.6.3. <i>PL</i> spektru apstrāde.....	27
3.7. Eksperimentu un diskusiju rezultāti	27
3.7.1. Inducēto defektu stabilitāte paraugos.....	27
3.7.2. Atkvēlināšanas ietekme uz <i>HAp</i>	29
3.7.3. Atkvēlināšanas un gamma starojuma ietekme uz <i>HAp</i>	37
3.7.4. Atkvēlināšanas un hidrogenēšanas ietekme uz <i>HAp</i>	38
3.7.5. Atkvēlināšanas un mikroviļņu apstarošanas ietekme uz <i>HAp</i>	39
3.7.6. Atkvēlināšanas, hidrogenēšanas un mikroviļņu apstarošanas ietekme uz <i>HAp</i>	41
3.7.7. <i>PL</i> spektru analīze.....	42
SECINĀJUMI	46
Rekomendācijas.....	48
LITERATŪRAS SARAKSTS	49

SAĪSINĀJUMI

HAp – *hydroxyapatite* / hidroksiapatīts

PE – *photoelectron* / fotoelektrons

NP – *nanoparticle* / nanodaļiņa

DFT – *density functional theory* / blīvuma funkcionālā teorija

BIO+ (CHARMM) – *implementation of the Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics force field* / spēka lauka “Ķīmija HARvarda makromolekulārajā mehānikā” lietojums

OPLS – *Optimized Potentials for Liquid Simulations* / šķidrām simulācijām optimizētie potenciāli

PM3 – *Austin model 1 reparametrization* / Ostinas modeļa 1 reparametrizācija

AIMPRO – *ab initio modelling program* / *ab initio* modelēšanas programma

DOS – *density of states* / elektronu stāvokļu blīvums

PL – *photoluminescence* / fotoluminiscence

MM – *molecular mechanics* / molekulārā mehānika

QM – *quantum mechanics* / kvantu mehānika

RHF – *restricted Hartree–Fock approximation* / ierobežota Hartri–Foka tuvināšana

UHF – *unrestricted Hartree–Fock approximation* / neierobežota Hartri–Foka tuvināšana

EFW – *electron work function* / elektronu izejas darbs

LDA – *linear density approximation* / lokālā blīvuma aproksimācija

DESY – zinātnisko pētījumu centrs *Deutsches Elektronen-Synchrotron*

EBSD – *electronic band structure diagram* / elektronisko joslu struktūras diagramma

MW – *microwave* / mikroviļņi

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Darba tēmas pamatojums

Hidroksiapatīts (*HAp*) ir visbiežāk izmantotais materiāls kaulu implantu ražošanā. Mūsdienās pieaug to pacientu skaits, kuriem jāveic operācijas, lai atjaunotu kaulaudu integritāti (salīdzinot ar 1990. gada rādītājiem, tiek prognozēts, ka līdz 2050. gadam vīriešiem gūžas kaula lūzumu biežums visā pasaulē palielināsies par 310 %, sievietēm – par 240 % [23]). Galvenais kaulu implantu izmantošanas risks ir tā iespējamā bionsaderība ar pacienta organismu. Lai mazinātu šo risku, implanta materiālam jābūt ar augstām bioloģiskās savietojamības īpašībām. Šim nolūkam uz implanta virsmas ir jāadhezē kaulu šūnas kaulu audu reģenerācijai [2], [42]. Lai adhezētu pie *HAp* formas piesaistīto šūnu skaitu, ir jāpielāgo *HAp* virsmas elektriskais potenciāls [7]–[21]. *HAp* virsmas elektriskā lādiņa izmantošana šūnu piesaistei pasaulē ir sākotnējo pētījumu stadijā.

HAp satur strukturālus defektus, un tam ir nestehiometrisks sastāvs. Defekti rada virsmas elektriskā potenciāla neviendabīgumu. Tomēr joprojām nav pietiekami izpētīta *HAp* virsmas slāņa dažādu strukturālo defektu ietekme uz virsmas elektriskā potenciāla inducēšanu. Eksperimentālo un skaitļošanas metožu kombinācija dod iespēju noteikt un novērtēt katra atsevišķa veida defekta ietekmi *HAp* virsmas elektriskā potenciāla veidošanā. Tas palīdzēs uzlabot *HAp* implantu ražošanas tehnoloģiju.

Šis pētījums veltīts *HAp* struktūras īpatnību, kas spēj kontrolēt tā virsmas elektrisko potenciālu, izpētei.

Darba mērķis un uzdevumi

Pētījuma mērķis ir noteikt *HAp* defektu (OH grupas, H, O atoma vakances, starpmezglu H atomi un to kombinācijas) ietekmi uz *HAp* virsmas elektrisko potenciālu.

Darba mērķa sasniegšanai ir definēti vairāki uzdevumi:

1. Izveidot teorētiskus modeļus *HAp* struktūras ar defektiem elektrisko īpašību noteikšanai.
2. Veikt teorētiskus pētījumus *HAp* struktūras ar defektiem elektrisko īpašību noteikšanai, izvērtējot defektus saturošo *HAp* klasteru elektrisko polarizāciju.
3. Ģenerējot dažādu defektu veidus, veikt eksperimentālus pētījumus *HAp* struktūras ar defektiem elektrisko īpašību noteikšanai. Defektu veidošanai izmantot atkvēlināšanu, hidrogenēšanu, mikroviļņu (*MW*) un gamma starojumus. Tādiem punktu defektiem kā O vakances vajadzētu rasties gamma starojuma ietekmē. Hidrogenēšanai jānovērtē protonu iekļūšana iekšpusē un virsmas lādiņa izmaiņas. *MW* starojums veicina protonu kustību gar OH kanālu. Izmantojot ar sinhrotrona starojuma inducētu fotoluminiscenci (*PL*), identificēt *HAp* struktūras ar defektiem lokālos līmeņus aizliegtajā zonā un izpētīt *HAp* dziļos līmeņus.
4. Izmantojot elektronu izejas darba (*EFW*) mērījumus, veikt eksperimentus *HAp* virsmas elektriskā potenciāla noteikšanai atkarībā no defektu esamības.

5. Salīdzināt teorētisko un eksperimentālo pētījumu rezultātus un sniegt rekomendācijas par *HAp* modificēto struktūru izgatavošanas tehnoloģiju, nosakot dažādus strukturālo defektu tipus.

Zinātniskā novitāte

Pirmo reizi šādu pētījumu vēsturē tika sasniegti vairāki galvenie zinātniskie rezultāti:

1. Lai izpētītu *HAp* strukturālo defektu (OH, H, O vakances, starpmezglu H atomi un ūdeņraža atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites) ietekmi uz *HAp* virsmas elektriskajām īpašībām, vienlaikus tika izmantota teorētiskā un eksperimentālā pieeja. Tika veikta *HAp* struktūras ar dažādiem defektiem (vakances, starpmezgli) datormodelēšana to īpašību analīzei, novērtēta defektu (OH, H, O vakances, starpmezglu H atomi un ūdeņraža atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites) ietekme uz *HAp* virsmas elektrisko potenciālu, veikti *HAp* virsmas pētījumi, izmantojot fotoluminiscences (*PL*) emisijas un sinhrotronās ierosmes spektroskopijas, kā arī piesliekšņa fotoelektronu (*PE*) emisijas spektroskopijas metodes.
2. Eksperimentāli tika pētīta atkvēlināšana, hidrogenēšana, *MW* un gamma starojuma un to kombinētā ietekme uz *HAp* struktūru. Rezultāti tika salīdzināti ar datiem, kas iegūti datormodelēšanā.
3. Analizējot *HAp* paraugu *PL* ierosmes spektrus, tika noteikts enerģijas līmenis 2,95 eV. Šis līmenis ir rekombinācijas centrs. Izmantojot *PL*, tika noteikti dziļie līmeņi (A, B, C, D). Šie līmeņi iepriekš bija zināmi tikai teorētiskos aprēķinos.
4. Noteikta: OH, H, O vakanču, starpmezglu H atomu un ūdeņraža atomu pildījuma nepiesātinātās ūdeņraža saitēs loma *HAp* elektriskā lādiņa veidošanā.

Aizstāvamās tēzes

1. *HAp* strukturālie defekti, kas ietekmē *HAp* virsmas elektrisko potenciālu:
 - a) OH vakances:
 - rada lokālus enerģijas līmeņus aizliegtajā zonā $E_i \approx E_c - (2,4-1,7)$ eV un $E_i \approx E_v + (3,1-3,8)$ eV (šeit un turpmāk: E_i – papildu enerģijas līmeņi aizliegtajā zonā; E_v – valences zonas augšdaļa; E_c – vadāmības zonas apakšdaļa). Šie līmeņi var kalpot kā elektronu donori un akseptori vai rekombinācijas (elektrons-caurums) centri;
 - paplašina aizliegto zonu (E_g) par ~0,9 eV ($E_g \approx 4,6$ eV bezdefektu *HAp* struktūras gadījumā);
 - b) ūdeņraža papildīšana nepiesātinātās ūdeņraža saitēs:
 - inducē divus papildu enerģijas līmeņus $E_{i1} \approx E_c - 2,92$ eV un $E_{i2} \approx E_c - 3,74$ eV. Šo līmeņi pilnībā aizņem elektroni;
 - paplašina E_g par ~0,03 eV;
 - c) H starpmezglu atoms:

- inducē enerģijas līmeņus *HAp* aizliegtajā zonā $E_i \approx E_c - (3,1-3,9)$ eV. Līmeņi ir rekombinācijas centri;
 - paplašina E_g par $\sim 0,5$ eV;
- d) H un O vakances:
- rada papildu enerģijas līmeņus *HAp* aizliegtajā zonā tuvu valences zonas augšai ($E_i \approx E_v + 0,1$ eV) un palielina aizliegtās zonas platumu par $\sim 0,3-0,5$ eV.
2. Gamma starojumu, atkvēlināšanu, hidrogenēšanu, *MW* apstarošanu var izmantot, lai regulētu *HAp* virsmas elektrisko potenciālu, mainot *HAp* struktūras nepilnības. Inducētie defekti (OH, H, O vakances, starpmezglu H atomi un ūdeņraža atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites) saglabājas uz *HAp* virsmas vismaz 11 mēnešus. Inducētie defekti ļauj regulēt *HAp* virsmas elektrisko potenciālu no $(4,6 \pm 0,1)$ eV līdz $(5,49 \pm 0,10)$ eV.
- Defektu veidošanai tiek rekomendēti šādi režīmi:
- OH vakanču inducēšanai: atkvēlināšana 542–546 °C temperatūrā 30 minūšu laikā; 10 Gy dozu jonizējošais starojums, attālums no starojuma avota līdz paraugam – 1 m; radiācijas laukums – 10 cm × 10 cm; hidrogenēšana pie $t = 23$ °C un (60 ± 2) atm sešu stundu laikā;
 - ūdeņraža piepildīšanai nepiesātinātās ūdeņraža saitēs: atkvēlināšana 542–546 °C temperatūrā 30 minūšu laikā;
 - H atomu starpmezglu inducēšanai: *MW* starojums 6,5 minūšu laikā ar 800 W jaudu; hidrogenēšana pie $t = 23$ °C un (60 ± 2) atm sešu stundu laikā;
 - H vakanču inducēšanai: atkvēlināšana 542–546 °C temperatūrā 30 minūšu laikā; 10 Gy dozu jonizējošais starojums, attālums no starojuma avota līdz paraugam – 1 m; radiācijas laukums – 10 cm × 10 cm, hidrogenēšana pie $t = 23$ °C un (60 ± 2) atm sešu stundu laikā;
 - O vakanču inducēšanai: atkvēlināšana 542–546 °C temperatūrā 30 minūšu laikā; *MW* starojums 6,5 minūšu laikā ar 800 W jaudu; hidrogenēšana tika veikta pie $t = 23$ °C un (60 ± 2) atm sešu stundu laikā.

Pētījuma metodes

Darbā *HAp* strukturālo defektu elektrisko īpašību pētījumiem tika izmantota gan teorētiskā, gan eksperimentālā pieeja.

Teorētiskajiem aprēķiniem tika izmantotas molekulārās mehānikas (MM) metodes (ar tādiem spēka laukiem kā *BIO+* (*CHARMM*) (spēka lauka “Ķīmija HARvarda makromolekulārajā mehānikā” lietojums) un *OPLS* (šķidrām simulācijām optimizētie potenciāli), kvantu pusempīriskā metode *PM3* (Ostinas modeļa 1 reparametrizācija) un *DFT* (blīvuma funkcionālā teorija) (*AIMPRO* kods (*ab initio* modelēšanas programma)), ar kuru palīdzību tika konstruēti kristālisko *HAp* struktūru modeļi ar un bez struktūras defektiem (starpmezglu H, OH, O, H vakance, nepiesātināto ūdeņraža saišu aizpildīšana ar ūdeņradi). Aprēķini tika veikti gan *HAp* vienas šūnas, gan klasteru (dažādu izmēru un formas) mērogā.

Ekspērimētālīe pētījumi tika veikti, izmantojot fotolumīniscenci, kas tika inducēta ar sinhrotrona starojumu; pieslēkšņa fotoelektrona emisijas spektroskopija.

Praktiskā nozīme

Darba rezultātiem ir praktiska nozīme medicīnā un nanotehnoloģijās. Izpratne par dažādu strukturālu *HAp* defektu veidošanās mehānismiem dod iespēju ietekmēt šos procesus un modificēt *HAp* bioimplanta virsmu, uzlabojot implanta biosaderību.

Šīs darba rezultātā iegūtās jaunās zināšanas par *HAp* defektu virsmas elektriskā potenciālā ietekmēšanu dod jaunu praktisko pamatu bioimplantu kvalitātes uzlabošanai, izmantojot darbā izstrādātas rekomendācijas par *HAp* strukturālo nepilnību veidiem un īpašībām.

Darba aprobācija

Par darba rezultātiem tika ziņots vairākās zinātniskās konferencēs

1. Starptautiskā konference “MATERIAS-2017”, 2017. gada 9.–12. aprīlis, Aveiro, Portugāle.
2. XXI Viskrievijas konference par feroelektrikas fiziku (VCS-XXI) (krievu valodā), 2017. gada 26.–30. jūnijs, Kazanā, Krievija; (stenda referāts saņēma VCS – XXI konferences balvu kā labākā stenda prezentācija jauno zinātnieku vidū).
3. Otrais starptautiskais seminārs – Mūsdienu nanotehnoloģijas (IWMN-2). 2016. gada 27.–29. augusts, Jekaterinburga, Krievija.
4. VI starptautiskā konference “Matemātiskā bioloģija un bioinformātika”, 2016. gada 16.–21. oktobris, Puščino, Krievija.
5. 20. starptautiskā Puščino skolas jauno zinātnieku konference “Bioloģija ir 21. gadsimta zinātne”, 2016. gada 18.–22. aprīlis, Puščino, Krievija.
6. Starptautiskais seminārs “Mūsdienu nanotehnoloģijas”, 2015. gada 25.–27. augusts, Jekaterinburga, Krievija.
7. Jauno zinātnieku konference “Bioloģija ir 21. gadsimta zinātne”, 2015. gada 20.–24. aprīlis, Puščino, Krievija.
8. Piektā starptautiskā matemātiskās bioloģijas un bioinformātikas konference, 2014. gada 19.–24. oktobris, Puščino, Krievija.
9. Otrā Baltijas neitronu skola, 2014. gada 5.–8. maijs, Tartu, Igaunija.
10. Starptautiskā konference “Pjezospēka mikroskopija un nanomēroga parādības polārajos materiālos”, 2014. gada 14.–17. jūlijs, Jekaterinburga, Krievija.
11. Starptautiskais simpozījs par feroelektrisko līdzekļu pielietojumu un seminārs par pjezoatbildes spēka mikroskopiju (*ISAF / PFM*), 2013. gada 21.–25. jūlijs, Prāga, Čehijas Republika.
12. 9. starptautiskā konference par bioniku un protezēšanu, biomehāniku un mehāniku, mehatroniku un robotiku (*ICBBM 2013*), 2013. gada 17.–21. jūnijs, Rīga, Latvija.
13. Starptautiskā konference “Funkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas” (*FM & NT-2012*), 2012. gada 17.–20. aprīlis, Rīga, Latvija.

14. IEEE 21. starptautiskais simpozijs par ferroelektrisko līdzekļu pielietojumu (*ISAF*), 11. Eiropas konference par polāro dielektriku pielietojumu (*ECAPD*) un 4. konference par pjezoatbildes spēka mikroskopiju un nanomēroga parādībām polārajos materiālos (*PFM*) (*ISAF-ECAPD-PFM-2012*), 2012. gada 9.–13. jūlijs, Aveiro, Portugāle.
15. Starptautiskais simpozijs par biomedicīnas inženieriju un medicīnisko fiziku sadarbībā ar *IFMBE* Rīgas Tehniskās universitātes 53. starptautiskās zinātniskās konferences paspārnē, kas veltīta Rīgas Tehniskās universitātes 150. gadadienai un 1. pasaules inženieru kongresam un Rīgas Politehniskajam institūtam / RTU Absolventi, 2012. gada 11.–12. oktobris, Rīga, Latvija.
16. 1. starptautiskā virszemes zinātnes skola “Atomu skalas tehnoloģijas un mērījumi” (*SSS-TMAS*), 2011. gada 28. septembris–2. oktobris, Veļikijnovgoroda, Krievija.
17. Pēterburgas Kodolfizikas institūta XLVI skola “Kondensēto stāvokļu fizika – 2012”, 2012. gada 12.–17. marts, Sanktpēterburga, Krievija.
18. 12. Eiropas sanāksme par feroelektrību (EMF 2011), 2011. gada 26. jūnijs–1. jūlijs, Bordo, Francija.
19. Otrā starptautiskā konference par nanomateriālu zinātņi un mašīnbūvi (*ICNMSME2019*), Aveiro Universitāte, Portugāle, 2019. gada 9.–12. jūlijs.
20. Skenējošās zondes mikroskopija. Krievijas un Ķīnas seminārs par dielektriskajiem un feroelektriskajiem materiāliem (*SPM-2019-RCWDFM*). Apvienotā starptautiskā konference. – Jekaterinburgā, Urālas Federālajā universitātē, 2019. gada 25.–28. augusts.
21. Starptautiskais simpozijs, kas veltīts Transporta un mašīnbūves fakultātes 150 gadu jubilejai. – “Nodaļa “Biomedicīnas inženierija un fizika””. – Rīga: RTU, 2014. gada 16.–18. oktobris.
22. Starptautiskā cietvielu fizikas un magnētisma skola: Baltijas Starptautiskā cietvielu fizikas un magnētisma skola, Krievija, Svetlogorska, Kaļiņingrada, 2012. gada 11.–18. augusts.
23. Starptautiskā konference “Funkcionālie materiāli un nanotehnoloģijas” (*FM&NT-2020*), tiešsaistē, Lietuva, Viļņa, 2020. gada 23.–26. novembris.
24. Starptautiskā konference par nanomateriālu zinātņi un mašīnbūvi, Aveiro Universitāte, Portugāle, 2018. gada 16.–18. jūlijs.
25. 4. starptautiskā konference par elektroķīmiju, Roma, Itālija, 2018. gada 11.–12. jūnijs.
26. VII Starptautiskā konference “Matemātiskā bioloģija un bioinformātika”, *IMPB, RAS*, Puščino, Krievija, 2018. gada 14.–19. oktobris.
27. IV Starptautiskā konference “Matemātiskā bioloģija un bioinformātika”, *IMPB, RAS*, Puščino, Krievija, 2012. gada 14.–19. oktobris.

Rezultātu publikācijas konferenču žurnālos

1. Engineering of the Hydroxyapatite Cell Adhesion Capacity. Dekhtyar Yu., Bystrov V., Bystrova A., Dindune A., Katashev A., Khlusov I., Palcevskis E., Paramonova E., Polyaka N. N., Romanova M., Sammons R., Veljović D. // International Symposium on Biomedical Engineering and Medical Physics. IFMBE Proceedings. – 2013. – Vol. 38. – pp. 182–185. – DOI: 10.1007/978-3-642-34197-7_48. – (Impact factor = 0.27 (2020)).

2. Computational study of hydroxyapatite properties and surface interactions. Bystrov V., Costa E., Santos S., Almeida M., Kholkin A., Dekhtyar Yu., Bystrova A. V., Kopyl S., Paramonova E. V. // IEEE Conference Publications. From “Applications of Ferroelectrics” held jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symposium “Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials” (ISAF/ECAPD/PFM).” – 2012. – pp. 1–3. – DOI: 10.1109/ISAF.2012. 6297766. – <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/mostRecentIssue.jsp?punumber=6279558>. – (Impact factor = 10.694 (2018)).
3. Interactions of charged and surface modified hydroxyapatite with living cells. Bystrov V. S., Bystrova A. V., Dekhtyar Yu., Costa M. E. V., Almeida M. M., Santos C., Kopyl S., Paramonova E. V., Kholkin A. L. // Proceedings of the 9th International Conference on Bionics and Prosthetics Biomechanics and Mechanics Mechatronics and Robotics (ICBBM 2013). – Riga: LABPOTO, 2013. – pp. 221–228.
4. Computational study of Hydroxyapatite nanostructures, properties and its surface interactions with various species in different conditions. Bystrov V. S., Coutinho J., Costa E., Dekhtyar Yu., Bystrova A. V., Santos C., Almeida M., S. Kopyl, Bystrova V. V., Paramonova E. V. // Proceedings of the 4th International Conference on Mathematical Biology and Bioinformatics. – Moscow: MaxPress, 2012. – pp. 26–27.
5. Modeling the properties of monoclinic ordered hydroxyapatite. Bystrova A. V., Dekhtyar Yu. D., Paramonova E. V., Bystrov V. S. // Mathematical Biology and Bioinformatics: reports of the V International Conference (Pushchino, October 19–24, 2014). Ed. Lakhno V. D. Volume 5. – Moscow: MaxPress, 2014. – pp. 38–39. (RSCI, in Russian).
6. Modeling of defects in the structure of hydroxyapatite. V. S. Bystrov, R. Pullar, J. Coutinho, Yu. Dekhtyar, A. V. Bystrova, E. V. Paramonova, L. A. Avakyan // Mathematical Biology and Bioinformatics: Reports of the VI International Conference. October 16–21, 2016, Pushchino. Edited by Ph. D. V. D. Lakhno. Volume 6. – Moscow: MaxPress, 2016. – p. 136. (RSCI, in Russian).
7. Defects in hydroxyapatite: structure and properties, calculations from the first principles Bystrov V. S., Paramonova E. V., Avakyan L. A., Coutinho J., Bystrova A. V. // Reports of the International Conference “Mathematical Biology and Bioinformatics” Ed. V. D. Lakhno. Volume 7. Pushchino: IMPB RAS, 2018. Article No. e47. – DOI: 10.17537 / icmbb18.1 (RSCI, in Russian).
8. Computational modeling and studies of hydroxyapatite with defects of the oxygen vacancy type providing its photocatalytic activity Bystrov V. S., Coutinho J., Avakyan L. A., Bystrova A. V., Paramonova E. V., Dekhtyar Yu. D. // Proceedings of 4th International Conference on ElectroChemistry Volume 7. Rome: Biosensors Journal, 2018. Page 98. – DOI. 10.417212090-4967-C1-003.

Publikācijas

Darba rezultāti publicēti 42 zinātniskajās publikācijās, to vidū: 12 raksti citēti *Scopus*, *Web of Science*; deviņi raksti publicēti vadošajos žurnālos ar ietekmes faktoru; astoņi – rakstu krājumos, tostarp ar ietekmes faktoru; nodaļa grāmatā. Hirša indekss: 6.

Nozīmīgākās publikācijas

- raksti

1. Bystrov V., Bystrova A., Dekhtyar Yu. HAp nanoparticle and substrate surface electrical potential towards bone cells adhesion: Recent results review // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 249. – pp. 213–219. – DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.002. – (Impact Factor = 7.776, 5-Year Impact Factor = 9.446, quartiles Q1).
2. Bystrov V. S., Paramonova E. V., Dekhtyar Yu. D., Bystrova A. V., Pullar R. C., Kopyl S., Tobaldi D. M., Piccirillo C., Avakyan L. A., Coutinho J. Surface modified hydroxyapatites with various functionalized nanostructures: Computational Studies of the Vacancies in HAp // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 509. – pp. 105–112. – DOI: 10.1080/00150193.2017.1294436. – (Impact Factor = 0.750, quartiles Q3).
3. Bystrova A. V., Dekhtyar Yu. D., Popov A. I., Coutinho J., Bystrov V. S. Modified Hydroxyapatite structure and properties: Modelling and synchrotron data analysis of modified Hydroxyapatite structure // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475. – Issue 1. – pp. 135–147. – DOI:10.1080/00150193.2015.995580. – (Impact Factor = 0.750, quartiles Q3).
4. Bystrov V. S., Coutinho J., Bystrova A. V., Dekhtyar Yu. D., Pullar R. C., Poronin A., Palcevskis E., Dindune A., Alkan B., Durucan C., Paramonova E. V. Computational study of hydroxyapatite structures, properties and defects // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 48. – pp. 195302–195322. – DOI:10.1088/0022-3727/48/19/195302 (Impact factor = 2.829, quartiles Q1/Q2).
5. Bystrova A. V., Dekhtyar Yu., Popov A. I., Bystrov V. S. Modelling and Synchrotron Data Analysis of Modified Hydroxyapatite Structure // *Mathematical Biology and Bioinformatics*. – 2014. – Vol. 9 (1). – pp. 171–182. – URL: www.mathbio.org/2014/Bystrov_9_171.pdf.
6. Bystrov V. S., Paramonova E. V., Costa M. E. V., Santos C., Almeida M., Kopyl S., Dekhtyar Yu., Bystrova A. V., Maevsky E. I., Pullar R. C., Kholkin A. L. A computational Study of the Properties and Surface Interactions of Hydroxyapatite // *Ferroelectrics*. – 2013. – Vol. 449 (1). – pp. 94–101. – DOI: 10.1080/00150193.2013.822774. – (Impact Factor = 0.750, quartiles Q3).
7. Bystrov V. S., Paramonova E., Dekhtyar Yu., Katashev A., Karlov A., Polyaka N., Bystrova A. V., Patmalnieks A., Kholkin A. L. Computational and experimental studies of size and shape related physical properties of hydroxyapatite nanoparticles // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – N6. – pp. 065302–065312. – DOI: 10.1088/0953-8984/23/6/065302. – (Impact Factor = 2.711, quartiles Q1).

8. Bystrov V. S., Coutinho J., Avakyan L. A., Bystrova A. V., Paramonova E. V. Piezoelectric, ferroelectric, and optoelectronic phenomena in hydroxyapatite with various defect levels // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 559. – N1. – pp. 45–55. – DOI: 10.1080/00150193.2020.1722005. – (Impact Factor = 0.750, quartiles Q3).
9. Baltacis K., Bystrov V., Bystrova A., Dekhtyar Yu., Freivalds T., Raines J., Rozenberga K., Sorokins H., Zeidaks M. Physical fundamentals of biomaterials surface electrical functionalization // *Materials*. Special Issue “Recent Advances in Biocoatings” – 2020. – Vol. 13. – N20. – p. 4575. – DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13204575>.

- grāmatas nodaļa:

1. V. Bystrov, A. Bystrova, Ju. Dekhtyar, I. Khlusov, V. Pichugin, K. Prosolov, Yu. Sharkeev. Nanostrukturētu hidroksiapatīta pārklājumu elektriskā funkcionalizācija un izgatavošana. – 7. nodaļa. Grāmatā: *Biokeramika un biokompozīti: no pētījumiem līdz klīniskajai praksei*. – Ed. A. Iulians. – Pirmais izdevums. Amerikas Keramikas biedrība. – Izdevējs: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Ņūdžersija. – 373 lpp. – 149.–190. – 2019. ISBN: 9781119049340. – Publicēšanas datums: 2019. gada 15. aprīlis.

Par pētījuma tēmu autores vadībā izstrādāti divi bakalaura darbi

1. Trone, Santa. Augstas frekvences elektromagnētiskā starojuma ietekme uz hidroksiapatīta virsmas lādiņu. Rīga: RTU, 2013, 67 lpp.
2. Katlapa, Agnese. Gamma staru ietekme uz hidroksiapatīta virsmas lādiņu. Rīga: RTU, 2014, 69 lpp.

Promocijas darbā ir ievads, trīs daļas, secinājumi, rekomendācijas un divi pielikumi.

IEVADS

HAp virsmas elektriskajam potenciālam ir būtiska nozīme biosaderības ziņā. Bioloģiskā saderība ir implanta spēja pastāvēt harmonijā ar audiem, neradot kaitīgas izmaiņas [1]. Pēc kaulu implanta uzstādīšanas kaula šūnās, kas nodrošina kaulaudu reģenerāciju un saderību ar implantu, vajadzētu piestiprināties implanta virsmai [2] un sākt reģenerēties, augt, vairoties un izplatīties uz implantu virsmas pārklājuma [3]–[6].

Mākslīgais *HAp* ir visplašāk izmantotais materiāls kaulu implantu ražošanā [2]–[6], [12]–[16]. *HAp* molekulārā formula ir $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. *HAp* struktūra satur jonu saites starp kalcija atomiem ar PO_4 grupām un starp kalcija atomiem ar OH grupām, kovalentās saites starp fosfora un ūdeņraža atomiem PO_4 grupā un starp skābekli un ūdeņradi OH grupās, ūdeņraža saitēm starp OH grupām jonu kanāla garumā, starp H atomiem OH grupās un O atomiem no PO_4 grupām [11].

Sintezētajam *HAp* nav ideālas kristāliskās struktūras. *HAp* paraugi, kas tiek izmantoti implantiem, bieži tiek izgatavoti no nanodaļiņu (*NP*) pulvera. *HAp* daļiņas ir dažāda lieluma, tāpēc to virsmai ir ievērojams izliekums un nelīdzenumi, kas ietekmē virsmas elektrisko lādiņu (polarizāciju) [21]. Inducēts elektriskais lauks ietekmē osteoblastu/osteocītu adhēziju [17], [22]. Tādējādi *HAp* implanta virsmas īpašības ietekmē dzīvo šūnu saķeri ar *HAp* virsmu, kā arī sekojošo šūnu proliferāciju un kaulaudu reģenerāciju.

Lai izveidotu virsmas elektrisko lādiņu, ir jārekonstruē jonu kovalento un ūdeņraža saites *HAp* struktūrā. Viens no paņēmieniem ir protonu pārvešana caur *HAp* režģa šūnas kolonnas struktūru (OH kanāli) no virsmas dziļumā [12]–[14], [18], [34], [35], [40], [41], [46]–[49]. Vēl viena iespēja ir lādiņa ievietošana (vakanču un starpmezglu atomu veidošana). Tomēr, lai izprastu šo procesu, nav pietiekami daudz pētījumu.

1. daļa. LITERATŪRAS PĀRSKATS

HAp struktūras īpašības virsmas elektriskā potenciāla regulēšanai

Promocijas darba 1. daļa ir veltīta *HAp* strukturālo īpašību aprakstam un apstrādes metodēm virsmas elektriskā potenciāla sasniegšanai. Noslēgumā ir formulēti neskaidri un nepietiekami izpētīti aspekti un, balstoties uz tiem, formulēts darba mērķis un uzdevumi.

HAp struktūras iezīme ir OH kanāli. Izskatot OH kanālus *HAp* struktūrā, ir pierādīts, ka lielāko ieguldījumu *HAp* virsmas elektriskā potenciāla izmaiņās dod ūdeņraža atoma lokalizācija uz virsmas. H atomu ir iespējams pārnest no/uz virsmu, izmantojot ūdeņraža saites [12]–[14], [21], [22].

Izmantojot elektrisko lauku, temperatūru, spiedienu, protoni var izplatīties pa šo OH kanālu un lokalizēties uz *HAp* virsmas, tāpēc virsmas lādiņš var mainīties. Protonu izplatīšanas ierobežo iekšējo asimetrisko divkāršo potenciālu bedres, kas veido enerģijas barjeras.

Protonu pārceļšana ir atkarīga no ūdeņraža atoma H (vai protonu) koncentrācijas uz virsmas. Ir zināms, ka elektrisko potenciālu var radīt, piemēram, *HAp* hidrogenēšanas rezultātā [29]–[30], [43].

HAp virsmas elektriskā potenciāla izmaiņas var izraisīt struktūras nepilnības – vakances, starpmezglu atomi utt. Potenciālā indukcija ir atkarīga no *HAp* virsmas kristalogrāfiskās orientācijas. Šajā darbā pētītie *HAp* paraugi ir keramikas (presēti no nanodaļiņu pulvera), kas vismaz pietuvināti saglabā kristālisko struktūru, tāpēc nanodaļiņu izmērs var ietekmēt virsmas lādiņu un virsmas viendabīgumu.

2. daļa. TEORĒTISKĀ DAĻA

Kristālisko *HAp* struktūru modelēšana

2. daļa veltīta *HAp* struktūru un īpašību datormodelēšanai. Tajā aprakstītas metodes un programmatūra, ko izmanto kristāliskā *HAp* izpētei, un parādīti *HAp* struktūru modelēšanas rezultāti, kas apraksta defektus: O, H, OH vakances, starpmezglu H atomi, ūdeņraža piepildīšana nepiesātinātās ūdeņraža saitēs.

Iegūtie modeļi ļauj aprēķināt:

- 1) *HAp* struktūru dipola momentus un polarizāciju, ko rada defekti;
- 2) elektronu stāvokļu blīvumu (*DOS*) un *HAp* defektu enerģijas līmeņus.

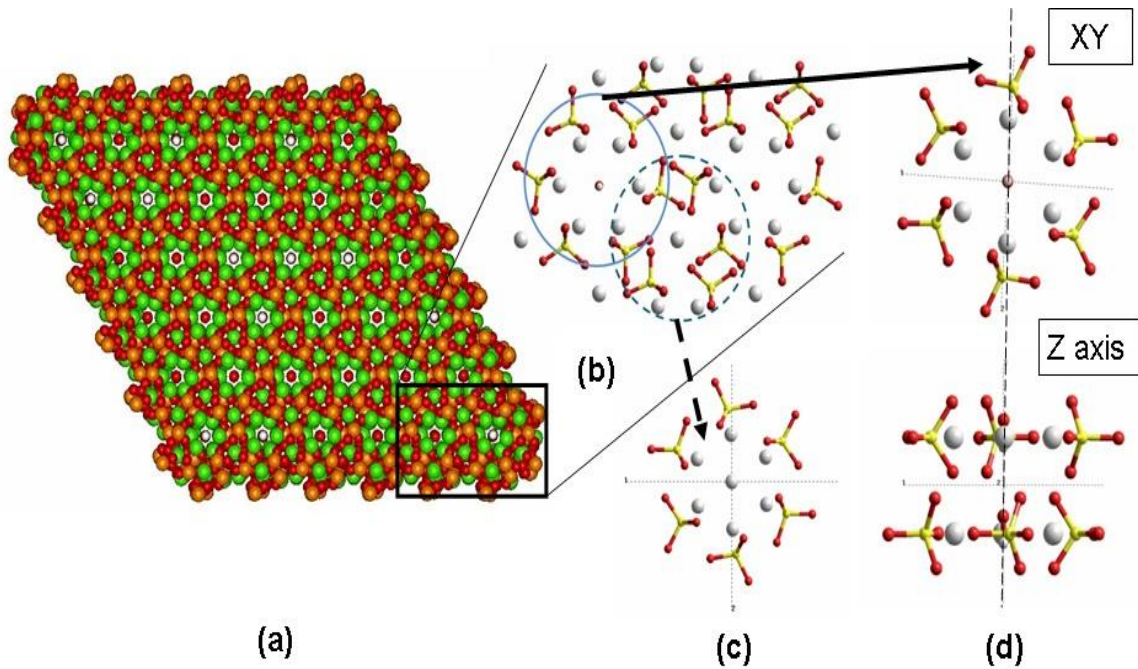
Tas dod iespēju novērtēt strukturālo nepilnību ietekmi uz *HAp* virsmas potenciālu; novērtēt OH kanāla izmantošanas iespējas punktu defektu (vakanču un starpmezglu) ģenerēšanai; samazināt eksperimentu laiku un izdevumus.

2. daļā publicēti vairāki sasniegtie rezultāti.

1. Izvēlētas skaitļošanas metodes, kas ļauj aprēķināt lādiņu sadalījumu, dipola momentu un polarizāciju, *HAp* struktūru enerģijas un elektronu enerģijas. Šajā darbā izmantotās **skaitļošanas metodes** apskatītas 2.1. apakšnodaļā. Pirmā metode izmanto klasisko Kulona mijiedarbību starp fiksētu atomu efektīvo lādiņu – to izmanto klasiskās *MM* metodēs. Šo metodi izmanto ierobežotiem atomu-molekulārajiem klasteriem pirmajā tuvinājumā. Otrās metodes pamatā ir savstarpēji saskaņoti atomu lādiņi, kas tiek aprēķināti, izmantojot kvantu mehānisko (*QM*) Šrēdingera, Hartri–Foka u. c. vienādojumu risinājumus. Šajā gadījumā atoma kodola lādiņš un elektronu lādiņu sadalījums tiek izmantots kā elektronisko molekulāro orbitālu lineāra kombinācija ar dažādiem bāzes komplektiem dažādiem elektroniskiem stāvokļiem. Šo metodi izmanto atomu-molekulārajiem klasteru modeļiem kvantu aproksimācijā un periodiskām struktūrām *DFT* ar dažādām aproksimācijām. Abas teorētiskās pieejas tiek izmantotas visiem šajā pētījumā izklāstītajiem *HAp* struktūras modeļiem un aprēķiniem.
2. Izvēlēta datormodelēšanas programmatūra ar lielu ātrdarbību un skaitļošanas konverģenci, kas nodrošina eksperimentos iegūto datu augstāku aprēķinu precizitāti. **Datormodelēšanas programmatūra** aprakstīta 2.2. apakšnodaļā. Izmantotas *HyperChem* (2.2.1. apakšnodaļa, [39]) un *AIMPRO* (2.2.2. apakšnodaļa, [32]). Klasteru aprēķināšanai izmantota *HyperChem* (*QM*, daļēji empīrisks *PM3*, ierobežota un neierobežota Hartri–Foka (*RHF/UHF*) tuvināšana). Tika aprēķināti: dipola momenti, tilpums, polarizācijas, atomu lādiņi, saišu garumi un enerģijas. *AIMPRO* programmatūra (*QM*, *DFT*, lokālā blīvuma aproksimācija (*LDA*)) izmantota, lai aprēķinātu *HAp* īpašības bezgalīgai periodiskai struktūrai: elementāršūnas parametri, tilpums, atomu lādiņi, saišu garumi, *DOS* un defektu līmeņu enerģijas.
3. Minimālie *HAp* klasteri veidoti analogiski Poznera klasterim, izmantojot sešstūra *HAp* elementāršūnu (2.3. apakšnodaļa). Sākotnējie *HAp* klasteri izveidoti, izmantojot vispārpieņemtos eksperimentālos *HAp* kristālšūnu parametrus (iegūti no *Crystallographic Information File*, [46]): $a = b = 0,946$ nm, $c = 0,685$ nm – sešstūra $P6_3/m$; $a = 0,948$ nm, $b = 1,896$ nm, $c = 0,683$ nm – attiecīgi monoklīniskās $P2_1/b$ fāzes.

OH dipoli veido kolonnas struktūru *HAp* kristālā (OH kanālā). Atkārtojot šo modulāro šūnu trīs dimensijās (1.1. att. 1. daļa), var tikt izveidoti jebkura izmēra *HAp* klasteri, kā arī bezgalīgais kristāls. Minimālais *HAp* klasteris [13] redzams 2.1. attēlā. Šai struktūrai tika veikti kvantu ķīmiskie aprēķini, izmantojot *PM3* metodi *RHF/UHF* tuvināšanā.

4. Protonu ietekme uz *HAp* īpašībām ir novērtēta un apskatīta 2.4. apakšnodaļā. Šajās apakšnodaļās aprakstīta veiktā H vakancu OH kanālā un piesātināto ūdeņraža saišu modelēšana minimālam *HAp* klasterim. Kvantu ķīmiskie aprēķini minimālajam *HAp* klasterim ļāva iegūt lādiņu sadalījumu, klastera dipola momentu D (ar komponentiem D_x, D_y, D_z) un polarizāciju (ar polarizācijas komponenti P_z jonu kanāla ass garumā).



2.1. att. *HAp* klasteru veidošanas shēma: a) klasteris ar 36 OH kanāliem (veidots [34], [35]); b) klasteri, kas ir “izgriezti” no klastera; c) Poznera klasteris; d) minimāla izmēra *HAp* klasteris [13] ar vienu OH kanālu; klasteris ir “iegriezts” no klastera b.

2.1. tabula. *HAp* minimālā (min) klastera aprēķinātie parametri [13]

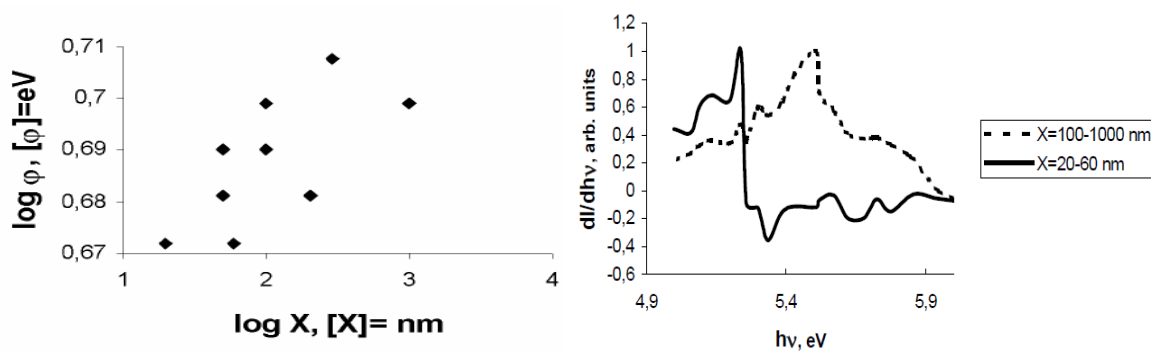
<i>HAp</i> klastera tips	Apjoms, \AA^3	D , Debye	D_z , Debye	Polarizācija P , C/m^2	P_z , C/m^2	Klastera kopējā enerģija E , eV	$E_{g \text{ min}}$, eV
<i>HAp</i> min	345,69	11,549	5,580	0,1114	0,054	-11,6506	5,3649
<i>HAp</i> min ar 6 H atomiem, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites	361,30	10,602	6,332	0,0979	0,059	-11,7947 (-0,144)	4,4603
<i>HAp</i> min ar vienu H vakanci	343,02	15,999	15,496	0,1556	0,151	-11,6234 (+0,027)	5,0159

Minimālais *HAp* klasteris raksturojas ar:

- savu dipola momentu un polarizāciju, kas veido asimetrisku elektrisko lauku un potenciāla sadalījumu apkārtējā telpā;
- to, kā ūdeņraža atomi (protoni) ietekmē *HAp* dipola momentu. Dipolu momenti šajās *NP* ir tieši orientēti attiecībā pret OH kanālu, tāpēc (līdzīgi kā spontānā

polarizācija feroelektriķos) veido polarizētu sakārtotu struktūru. Šajā gadījumā elektriskā lauka līnijas ir toruss un orientētas pretēji polarizācijas virzienam.

Klastera lielums (2.4.1. apakšnodaļa), **orientācijas un formas** (2.4.3. apakšnodaļa) ietekmē *HAp* īpašības. *EFW* (elektronu izejas darbs jeb ϕ) ir atkarīgs no *HAp* klastera lieluma. Šos rezultātus apstiprina eksperimenti (2.2. att.) [13], [49].



a)

b)

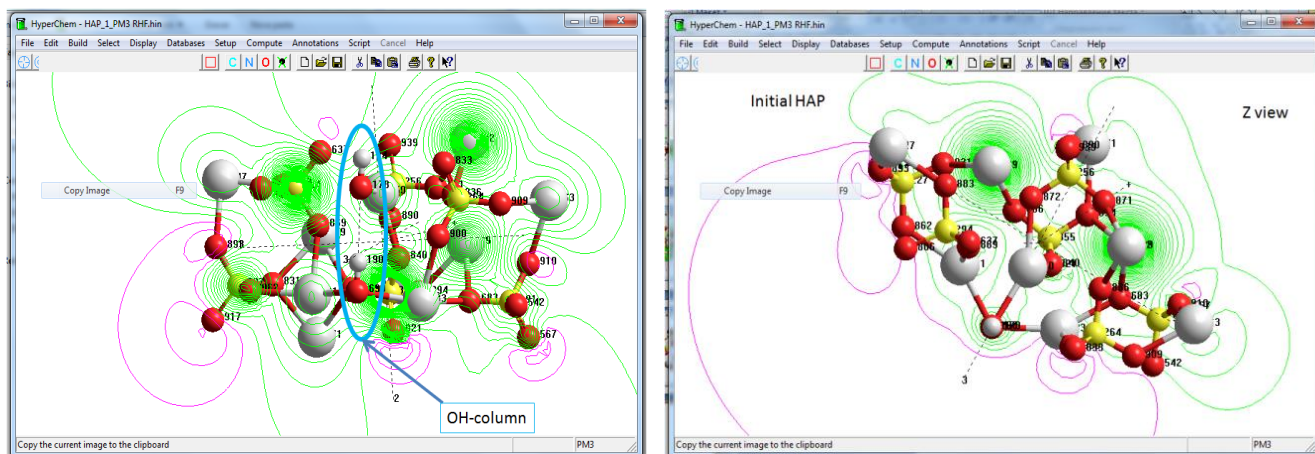
2.2. att. a) *EFW* vērtības palielināšanās, palielinoties *HAp NP* izmēram [13], [49]; b) *PE* emisijas maksimuma nobīde, palielinoties *HAp NP* lielumam.

Aprēķinātās polarizācijas vērtības ir nelielas $\sim 0,005-0,010$ C/m², salīdzinot ar polarizāciju vērtībām ārējā elektriskajā laukā $\sim 0,1$ C/m² [12], [36]. Taču šī polarizācija ir būtiska *HAp NP* struktūrai, jo tā parādās un pastāv kā pašpolarizācija vai spontāna pašorganizēta polarizācija. Šāds process ir līdzīgs zināmajam dipola impulsam un spontānajai polarizācijai feroelektriķos. Šī polarizācija izraisa elektriskā lauka klātbūtni *HAp* klasterī un ārpus tā. Iekšējais elektriskais lauks novirza visu *HAp NP* enerģijas joslas struktūru. ***HAp* enerģijas joslu struktūras maiņa atkarībā no klastera lieluma** apskatīta 2.4.2. apakšnodaļā. Ir parādīts, ka polarizācija ietekmē virsmas enerģijas līmeņus, līdz ar to attiecīgais *EFW* mainās [13], [49]. Piemēram, ja *NP* izmērs mainās no $\sim 20-60$ nm līdz ~ 100 nm, *EFW* mainās par $\sim 0,28-0,60$ eV. Līdzīgas izmaiņas ir novērotas eksperimentā (2.2. a att.), kurā emisijas strāvas atvasinājums nobīdās par 0,3 eV [13], [49].

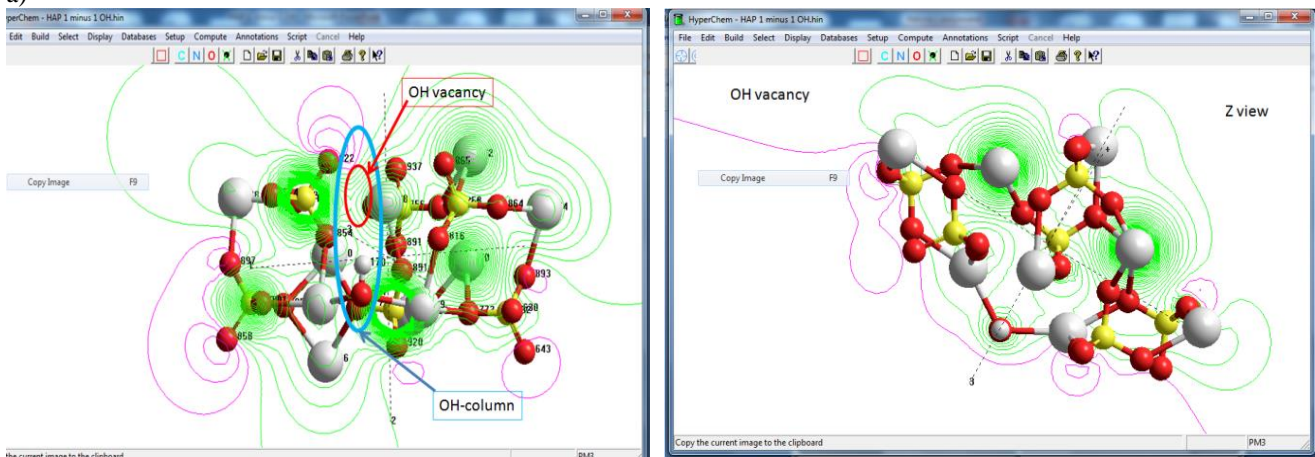
5. Izveidotas un analizētas *HAp* struktūras ar dažādiem defektiem, lai iegūtu datus par dipola momentu, polarizāciju un *HAp* struktūras ar dažādiem defektiem kopējo enerģiju. *HAp* struktūras ar dažādiem defektiem aprakstītas 2.5. un 2.7. apakšnodaļās. Šī darba mērķis ir analizēt iespēju OH kanālu izmantot punktu defektu ģenerēšanai, kas ietekmē *HAp* virsmas elektrisko potenciālu, tāpēc tika apskatīti atbilstošo *HAp* elementāršūnu modeļi ar izpētītajiem defektiem: O, H un OH vakance OH kanāla iekšpusē, starpmezglu H atoms OH kanāla iekšpusē; H ievietošana nepiesātinātās ūdeņraža saitēs.

Balstoties uz bezdefektu *HAp* minimālā klastera aprēķiniem (2.3. apakšnodaļa) un *DFT LDA* (2.2.2. apakšnodaļa) datiem, tika modificēta sākotnējā bezdefektu *HAp* elementāršūna ar 44 atomiem, aprēķināti vairāki *HAp* struktūru defektu modeļi [28], [45]. Modelēšana tika veikta, izmantojot modificētas *HAp* elementāršūnas bāzes (42 un 43 atomi – vakancēm; 45 un 46 atomi – starpmezglu atomiem [28], [33]). Modeļi

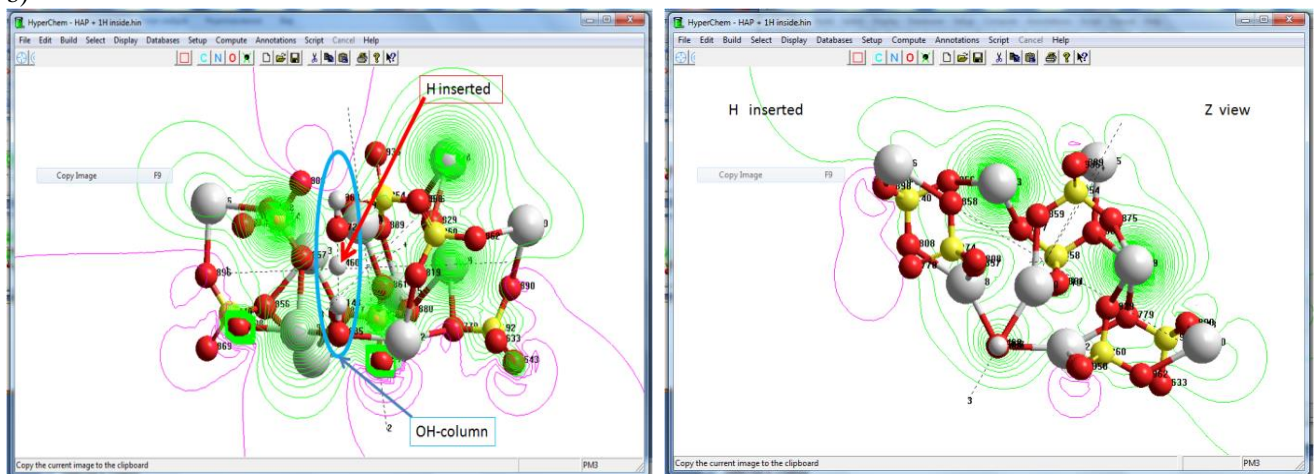
redzami 2.3. attēlā, kas demonstrē elektrostātiskā potenciāla sadalījumu sākotnējā bezdefektu HAp sešstūra elementāršūnā (2.3. a att.), HAp elementāršūnā ar vienu OH vakanci OH kanālā (2.3. b att.) un HAp elementāršūnā ar vienu starpmezgla H atomu, kas ievietots OH kanālā hidrogenēšanas rezultātā (2.3. c att.).



a)



b)



c)

2.3. att. Elektrostātiskā potenciāla sadalījumi sešstūra HAp elementāršūnu molekulārās struktūras *HyperChem* darbapagalā: *Y* un *Z* skati: a) sākotnējā bezdefektu HAp sešstūra elementāršūnā; b) HAp elementāršūnā ar vienu OH vakanci OH kanālā; c) HAp elementāršūnā ar vienu starpmezgla H atomu, kas ievietots OH kanālā hidrogenēšanas rezultātā.

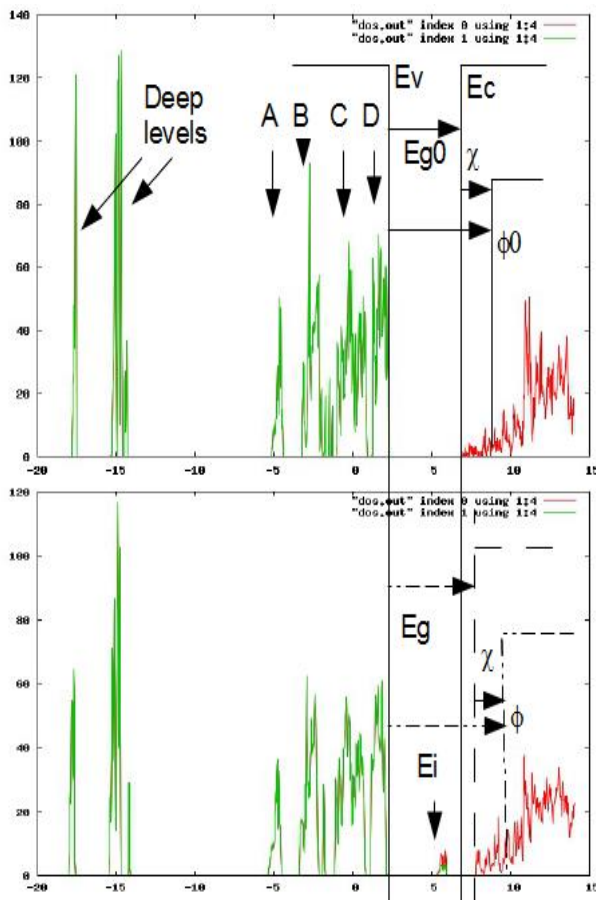
6. Visām iepriekš minētajām struktūrām tika veikti *DOS* aprēķini (2.5. apakšnodaļa). 2.5.1. apakšnodaļā sniegti dati par defektus saturošo *HAp* kristālu aizliegtās zonas izmaiņām. Kā piemērs 2.4. attēlā parādīta *DOS* bezdefektu *HAp* struktūrai, salīdzinot ar *HAp* šūnu ar OH vakancēm [28].

Bezdefektu *HAp* sešstūra struktūra sastāv no vairākiem pīķiem valences zonā – A, B, C un D (2.4. att. augšpusē). Zem valences zonas atrodas dziļie līmeņi.

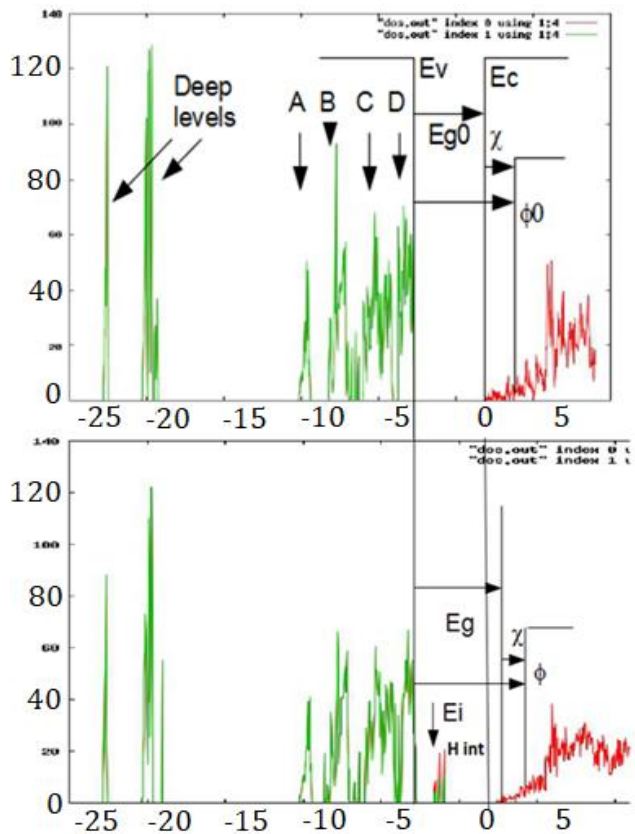
2.4. attēla apakšpusē redzams *DOS* *HAp* ar OH vakanci, kas inducē lokālus enerģijas līmeņus aizliegtajā zonā [28]. 2.5. attēlā redzams *HAp* *DOS* ar starpmezglu H atomu, kas atrodas OH kanālā un kas arī inducē lokālus enerģijas līmeņus aizliegtajā zonā.

Šeit un turpmāk izmantoti šādi apzīmējumi: E_{g0} un ϕ_0 – aizliegtā zona un elektronu izejas darbs bezdefektu *HAp*, E_g un ϕ – attiecīgi *HAp* ar defektiem.

DOS pīķiem valences zonā: E_v – valences zonas augšdaļa; E_c – vadāmības zonas apakšdaļa. Ņemot vērā apzīmējumus: $E_g = E_c - E_v$, $\phi = \chi + E_g$ (χ – afinitāte), ϕ izmaiņas *HAp* defektu ietekmē $\Delta\phi = \phi - \phi_0$ jeb $\Delta\phi = E_g - E_{g0} = \Delta E_g$, ja χ ir konstanta. Horizontālās bultiņas 2.4. attēlā parāda elektronu pārejas no valences uz vadāmības zonu. Citas bultiņas norāda uz līmeņiem *HAp* valences zonās. Iegūtie *HAp* *DOS* raksturlielumi parādīti 2.2. tabulā [28]. Aprēķinu nenoteiktība ir $\pm 0,05-0,10$ eV.



2.4. att. Stāvokļu blīvums (*DOS*) bezdefektu *HAp* sešstūra struktūrai (augšējais attēls) un *HAp* ar vienu OH vakanci uz vienu elementāršūnu (apakšējais attēls). Šeit A, B, C un D – *HAp* līmeņi, par kuriem ziņots līdzīgos darbos [28], [45].



2.5. att. *DOS* bezdefektu *HAp* sešstūra struktūrai (augšējais attēls) un *DOS* ar vienu H starpmezgla atomu OH kanālā starp divām OH grupām *HAp* sešstūra elementāršūnā (apakšējais attēls), aizliegtajā zonā ir inducēts lokāls līmenis E_i , kas raksturojams ar enerģiju $E_i \approx E_v + (1,20-1,75)$ eV.

2.2. tabula. *HAp* struktūru DOS raksturlielumi [28]

Defekts	<i>HAp</i> režģa parametri, Å	<i>E</i> nobīde ΔE no bezdefektu <i>HAp</i> , %	E_g , eV	<i>Eg</i> nobīde no bezdefektu <i>HAp</i> , eV	Lokāls līmenis E_i , mērot no valences zonas E_v ($E_i - E_v$), eV	Lokāls līmenis E_i , mērot no vadāmības zonas E_c ($E_c - E_i$), eV
<i>HAp</i> bez defektiem	$a = 9,4732$ $c = 6,9986$	–	4,60	–	–	–
H vakance	$a = 9,4537$ $c = 6,9916$	–0,15	4,92	+0,32	½ varbūtība aizņemt ar elektroniem 0,1	4,82
O vakance	$a = 9,4539$ $c = 7,0028$	–3,57	5,15	+0,55	½ varbūtība aizņemt ar elektroniem 0,1	5,05
OH vakance	$a = 9,4883$ $c = 7,0018$	–3,71	5,49	+0,89	½ varbūtība aizņemt ar elektroniem zonu 3,11–3,82 ar pīķiem virsotnēm 3,40 3,53 3,66	zona 2,38–1,67 pīķi 2,09 1,96 1,83
H starpmezgls	$a = 9,5013$ $c = 6,9842$	0,10	5,12	+0,52	½ varbūtība aizņemt ar elektroniem pīķi 1,20 1,45 1,75	pīķi 3,92 3,67 3,37
2 papildu H atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites	$a = 9,5228$ $c = 7,0001$	0,21	4,63	+0,03	1,71 0,79	pīķi 2,92 3,74

Salīdzinot šos datus, var secināt, ka OH vakance galvenokārt ietekmē *HAp* elektriskās īpašības.

Lokālos līmeņus *HAp* aizliegtajā zonā inducē struktūras nepilnību klātbūtne. Sakarā ar to, ka tie var būt elektronu donori un akceptori, tie ir rekombinācijas centri. Tas nozīmē, ka fotoluminiscenci (*PL*) var novērot pēc sākotnējas elektronu ierosināšanas ar fononiem no valences zonas uz vadāmības zonu.

H^+ , ko uztver nepiesātinātās saites *HAp* elementāršūnā, ietekme uz *HAp* īpašībām apskatīta 2.5.2. apakšnodaļā. Aprēķini, kas veikti ar *DFT* metodi lokālā blīvuma aproksimācijā (*LDA DFT*) [28], parādīja, ka divu ūdeņraža atomu notveršana uz eksistējošām divām nepiepildītām palikušām saitēm viena sešstūra *HAp* elementāršūnā veicina divu papildu līmeņu parādīšanos aizliegtajā zonā E_{i1} , E_{i2} (mērot no vadāmības zonas apakšas), kas ir gan elektronu akceptori, gan rekombinācijas centri. Tādējādi šādi līmeņi var tikt noteikti, izmantojot *PL* (kad iepriekš ierosinātais elektrons tiek notverts no vadāmības zonas uz šiem lokālajiem līmeņiem).

3. daļa. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

HAp defekti un virsmas uzlādēšana

3.1. Ievads

Šīs daļas mērķis ir eksperimentāli apstiprināt teorētiskos aprēķinus (2. daļa) parādīto *HAp* defektu ietekmi uz virsmas elektrisko potenciālu.

Eksperimentālās daļas ideja: ģenerēt defektus *HAp* virsmas slāņos, ar to mainot virsmas lādiņu un tādējādi – arī potenciālu. Balstoties uz mērījumiem, izstrādātās *HAp* defektu enerģijas joslu struktūras ir salīdzinātas ar teorētiskās daļas rezultātiem. Eksperimentālajā daļā ir definēti šādi uzdevumi:

- 1) izvēlēties *HAp* apstrādes metodes defektu ģenerēšanai (3.3. apakšnodaļa);
- 2) izvēlēties pētījumu metodes (3.4. apakšnodaļa);
- 3) salīdzināt eksperimentos iegūtos rezultātus ar teorētiskajiem datiem (3.7. apakšnodaļa).

3.2. Sākotnējo *HAp* paraugu raksturojums

Pētījumā izmantoti presēti keramikas nanopulvera *HAp* paraugi. Paraugi sastāv no *NP* klasteriem (~100 nm), kas izveidojas apvienojoties *HAp NP* (~20 nm) [13], [18].

Paraugus raksturo šādas īpašības:

- 1) kristāla struktūra: sešstūra *HAp* [18];
- 2) vidējais keramikas graudu izmērs: (300 ± 100) nm [13], [20];
- 3) porainība: 17...26 % robežās [18]; poru kanālu izmēri: 0,2...6,0 μ m platums, 25...85 μ m garums [18];
- 4) forma: cilindriskās tabletes ar diametru 5 mm un biezumu 2 mm;
- 5) ķīmiskais sastāvs: Ca/P = 1,67 [48].

3.3. *HAp* paraugu apstrādāšana

Virsmas lādiņa maiņa ir iespējama, ievietojot lādiņu vai nododot lādiņu. Lādiņa pārņemšana ir iespējama, ievietojot H atomu OH kanālā. Lādiņa ievietošana ir iespējama, veidojot vakances OH, O vai H. Defektu ģenerēšanai tika izmantoti paraugu apstrādāšanas veidi, kas ir redzami 3.1. tabulā.

3.1. tabula. Apstrādes veidi defektu radīšanai

Defekta tips	Apstrādes veids
OH vakance	Atkvēlināšana 500–900 °C [20]
O vakance	Apstarošana ar gamma stariem [38]
H vakances	
H starpmezgls	Hidrogenēšana [29] + MW apstarošana

Atkvēlināšana

HAp paraugu atkvēlināšanai tika izmantoti šādi parametri:

- vakuums – 0,00100–0,00115 Pa;
- temperatūra – 542–546 °C;
- sildīšanas ātrums – 15 °C/min;
- atkvēlināšanas ilgums – 30 minūtes;
- atdzesēšana notika līdz istabas temperatūrai.

Hidrogenēšana

- temperatūra: 23 °C;
- ūdeņraža spiediens: (60 ± 2) atm;
- hidrogenēšanas ilgums: 6 h.

Apstarošana ar mikroviļņu starojumu

- iekārta: *Samsung*;
- iestatītā jauda: 800 W;
- ekspozīcijas ilgums: 6,5 min.

Apstarošana ar gamma stariem

HAp paraugu apstarošanu notika pēc atkvēlināšanas.

- iekārta: lineārais akselerators *VARIAN CLINAC*;
- fotonu enerģija: 18 MeV;
- dozas likme: 1000 MU/min;
- jonizējošā starojuma doza: 10 Gy;
- attālums no starojuma avota līdz paraugam: 1 m;
- starojuma lauks: 10 cm × 10 cm.

3.4. Pētījuma metodes

HAp paraugu mērījumiem priekšroka tika dota bezkontakta mērījumiem, lai neietekmētu virsmas lādiņu.

Virsmas elektriskā potenciāla un *DOS* izmaiņu reģistrēšanai tika izmantota piesliekšņa *PE* emisijas spektroskopija. Tas ļauj izmērīt elektronu izejas darbu, kas pusvadītāju un dielektriķu gadījumā tiešā veidā ir saistīts ar virsmas lādiņu.

Dziļo enerģijas līmeņu, *DOS* un saskarņu mijiedarbības īpatnību un īpašību izpētei nanoizmēru sastādītajos paraugos tika izmantotas fotoluminiscences un sinhrotrona ierosmes spektroskopijas metodes [27] (3.4.4. apakšnodaļa).

PE spektru mērījumi tika veikti, apstarojot *HAp* virsmu ar monohromatizētu staru, mainot fotonu viļņu garumu no 200 nm līdz 270 nm ar soli 0,5 nm, nodrošinot ātrumu 0,5 nm/s. Gaismas kūļa diametrs uz pētāmās virsmas bija 0,2 mm. Mērījumu temperatūra laboratorijas telpā – (22,5 ± 2,5) °C. Mērījumi notika vakuumā 0,0066 Pa vai mazāk. Sekundārā elektronu reizinātāja katoda spriegums – 300 V, barošanas spriegums – 3,5 kV.

HAp luminiscences īpašības UV-VUV spektrālajā diapazonā tika pētītas ar impulsa sinhrotrona starojumu no *DORIS III*. *HAp* paraugu luminiscence rodas elektronu un caurumu rekombinācijas dēļ. Sākotnējos mērījumos *PL* maksimālā intensitāte tika iegūta pie 300 K temperatūras ar elektronu ierosmes viļņa garumu 180 nm. Tādējādi šie parametri tika izvēlēti emisijas spektru reģistrēšanai.

Eksperimentālie parametri:

- 1) *PL* ierosināšanas viļņa garums: 333–80 nm ar izšķirtspēju 0,3 nm;
- 2) *HAp* paraugu *PL* diapazons: 200–800 nm;
- 3) temperatūra, kurā tika veikti mērījumi: 10 K, 300 K;
- 4) analizējošā monohromatora spektrālā izšķirtspēja: 11 nm.

Kad grafiki tika maksimāli normalizēti, tika novērots, ka pie 90 nm ir redzama maza struktūra. Tas izskaidrojams ar elektronu ierosināšanu no dziļajiem līmeņiem.

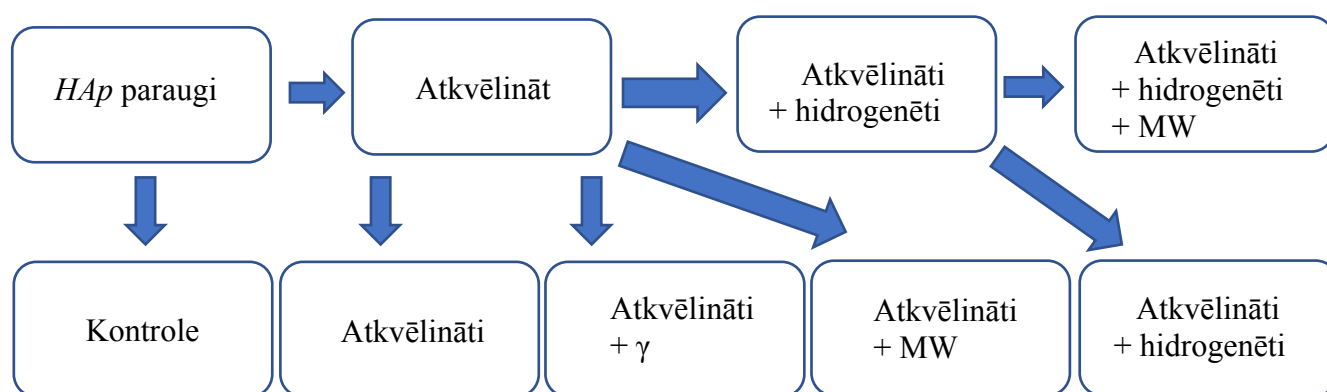
Iekārtas *PL* spektru mērīšanai aprakstītas 3.4.6. apakšnodaļā.

3.5. Eksperimentu gaita

Lai pierādītu teorētiskās cerības un nodrošinātu optimālu tehnoloģisko režīmu, lai iegūtu augstas kvalitātes *HAp* implantēšanai, bija jāatbild uz diviem jautājumiem: kā *HAp* saglabā savas īpašības salīdzinoši ilgu laiku; kā mainās *HAp* pēc dažādām piemērotajām ietekmēm.

Lai saprastu, kā *HAp* saglabā savas īpašības salīdzinoši ilgu laiku, sākotnējiem *HAp* paraugiem tika mērīti *PE* emisijas spektri. Pēc tam paraugi tika atkvēlināti, un pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai tika atkārtoti izmērīti to *PE* emisijas spektri. Dažu nedēļu laikā *HAp* paraugu *PE* emisiju spektri tika atkārtoti izmērīti vairākas reizes.

Lai saprastu, kā *HAp* mainās pēc šīm procedūrām, tika izstrādāta apstrādes secība (3.1. att.).



3.1. att. *HAp* paraugu apstrādes secība.

Vienas paraugu grupas mērījumi tika veikti vienas dienas laikā. Paraugi tika glabāti tumsā, plastmasas traukā atsevišķi viens no otra tādos pašos istabas apstākļos, kādos tika veikti *PE* mērījumi. *PL* mērījumiem paraugi tika nosūtīti uz *Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY)*. Kopējie *HAp* paraugu mērījumi un metodes ir apkopotas 3.2. tabulā. Periodiski divu gadu laikā tika mērīti *PE* spektri, lai kontrolētu *HAp* virsmas lādiņa stabilitāti.

3.2. tabula. Kopējie *HAp* paraugu mērījumi un apstrādes

Paraugu grupa	<i>PE</i> emisijas	Atkvēlināšana	<i>PE</i> emisijas	Hidroģenēšana	<i>MW</i> apstarošana	Apstarošana ar gamma stariem	<i>PE</i> emisija	<i>PL</i>	<i>PE</i> emisija
1	+	+	+	+			+		+
2	+	+	+	+			+	+	+
3	+	+	+	+	+		+	+	+
4	+	+	+	+	+		+		+
5	+	+	+		+		+		+
6	+	+	+		+		+	+	+
7	+	+	+				+	+	+
8	+	+	+			+	+	+	+
9							+	+	+
10	+	+	+						+

3.6. Eksperimentu apstrādes metodes

3.6.1. *PE* emisijas spektru apstrāde

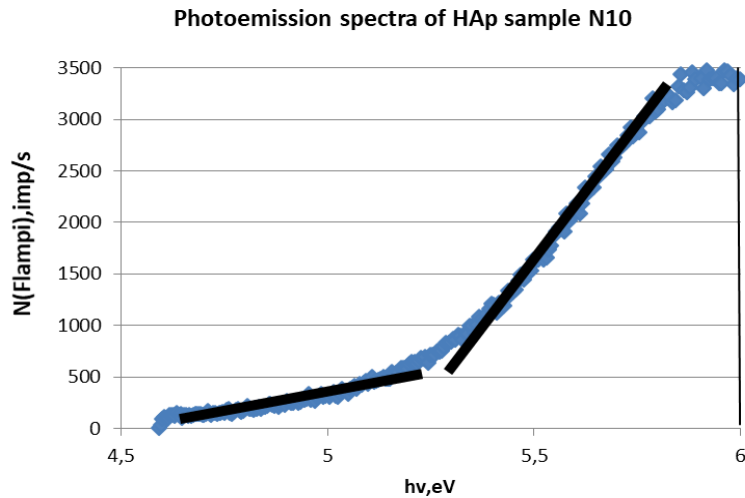
Bezdefektu kristāla gadījumā *PE* emisijas laikā elektroni tiek ierosināti no valences zonas, t. i., pārvarot $E_g = E_c - E_v$; un tiem jāiziet līdz vakuuma līmenim, t. i., elektronu afinitātei “ χ ”: $\phi = E_g + \chi$. Jo, kā tika apspriests 1.4.2. apakšnodaļā, *HAp* $\chi \ll E_g$, $\phi \approx E_g$. Šajā gadījumā spektrā ir tikai viena taisna daļa, kas izskaidrojams ar aizliegtās zonas esamību bez papildu līmeņa no defektiem iekšpusē.

Jaunākie pētījumi un aprēķini, izmantojot dažādas *DFT* metodes [24]–[26], [28], rāda, ka, ja ir defekts kristāla elementāršūnā, *EFW* lielums mainās, salīdzinot ar bezdefektu kristāla *EFW*. Modelēta *HAp* struktūrā ir idealizētas situācijas (ar ideālu kristāla režģa vienību), savukārt reālās *HAp* struktūras kristāls nav ideāls, un tam ir vairākas novirzes atomu pozīcijas svārstību dēļ. Tas rada vietējas izmaiņas elektronu joslu struktūrā, ko eksperimentāli novēro kā vidējo *EFW* vērtību un daudzu kristāla režģa vienību *EFW* vērtību summu. Šīs izmaiņas var redzēt, salīdzinot eksperimentālo datu rezultātā iegūto E_g elementu enerģijas aprēķinātās vērtības elementāršūnu modeļiem ar defektiem (2. daļa, 2.2. tab.) ar *EFW* vērtībām. Tātad sarežģītākā gadījumā – ja *HAp* paraugā ir strukturālas nepilnības – fotoelektronus var ierosināt no šiem papildu līmeņiem aizliegtajā zonā un *EFW* vērtību izmaiņām (2. daļa).

Kopumā visus šos procesus var aprakstīt ar ļoti sarežģītiem un kompleksiem statistikas modeļiem.

Reālais paraugs parasti nav vienveidīgs, tāpēc vienu *EFW* vērtību var reģistrēt no vienas vienības elementu grupas ar tāda paša veida defektiem, savukārt otru – no citas vienības elementu grupas ar atšķirīga veida defektiem (ja parauga spektrā ir iespējams noteikt tikai viena veida defektus, tādā gadījumā tiek izmantots apzīmējums *EFW*; ja ir divi vai trīs – papildus tiek izmantoti apzīmējumi “enerģijas barjera A1” un “enerģijas barjera A2”). Reģistrētā intensitātes līkne ir kopējais ieraksts no visām izstarotajām daļiņām, tāpēc kopumā visi šie komponenti veido kopējo intensitātes līkni. Šajā gadījumā spektrā ir vairāk nekā viena taisna daļa (3.2. att.). Ir nepieciešams izmantot visas šīs vērtības, un, pamatojoties uz tām, ir iespējams izveidot elektronisko joslu struktūras diagrammu turpmākai *HAp* struktūras analīzei.

EFW vērtības tika aprēķinātas ar kļūdu, mazāku par $\pm 0,04$ eV [13], [28]. Tas ir salīdzināms ar kļūdu *DOS* aprēķināšanā šajā darbā ir apmēram $\pm 0,05$ eV [28].



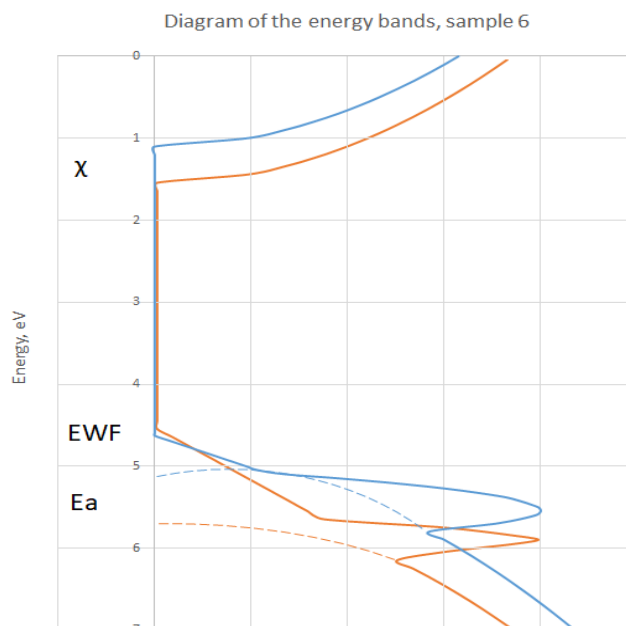
3.2. att. Tipisks *HAp* *PE* spektrs diviem dažādiem elementāršūnu veidiem ar defektiem.

3.6.2. Elektronisko joslu struktūras diagrammu izveidošana

Papildu līmeņus aizliegtajā zonā var parādīt ar elektronisko joslu struktūras diagrammu (*EBSD*), tāpēc tie tika izveidoti arī katram paraugam, lai analizētu iegūtos *HAp* paraugu *PE* spektrus pirms un pēc atkvēlināšanas.

EBSD ir šādi parametri: *EFW* – elektronu darba funkcija; E_a – papildu enerģijas līmeņu enerģijas vērtības joslas spraugā (enerģijas barjera A1); χ – afinitāte.

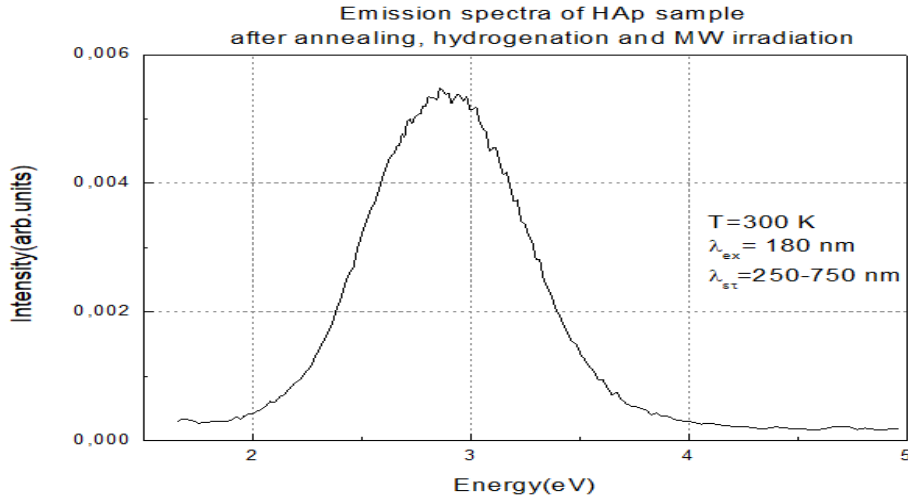
Tipiskākais *EBSD* redzams 3.3. attēlā. *EBSD* parāda, ka parasti visvairāk mainās afinitāte un visi pārējie parametri mainās daudz mazākā mērā.



3.3. att. *HAp* aizliegtās zonas izmaiņas atkarībā no atkvēlināšana: sarkanā līnija – pirms atkvēlināšanas; zilā līnija – pēc atkvēlināšanas.

3.6.3. PL spektru apstrāde

PL grafiki attēlo PL luminiscences intensitāti atkarībā no emitēto fonu enerģijas (3.4. att.). PL intensitātes maksimums atbilst lokāla līmeņa enerģijai (2,95 eV no vadāmības zonas pamatnes).



3.4. att. Tipisks PL spektrs.

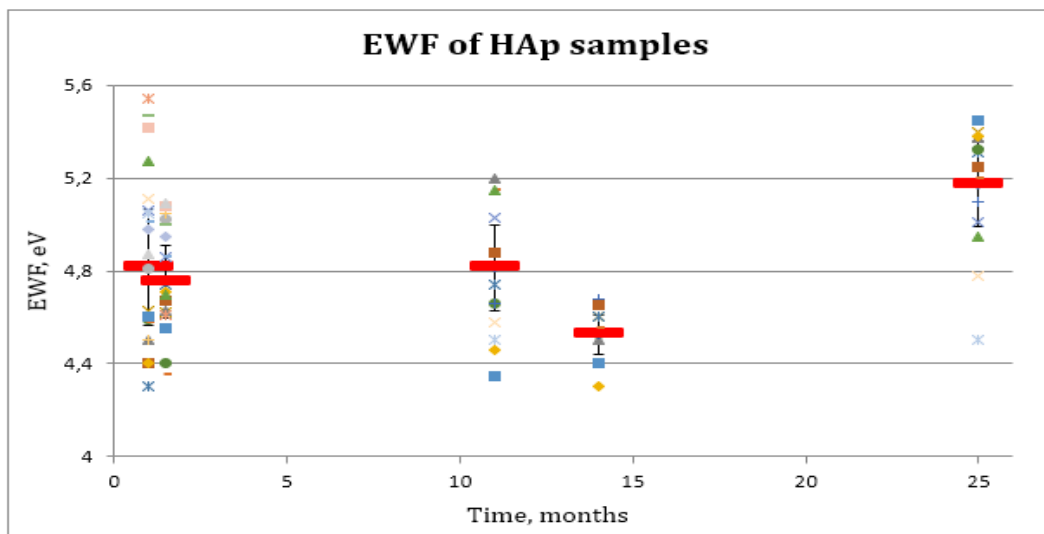
3.7. Eksperimentu un diskusiju rezultāti

3.7. apakšnodaļā HAp parauga mērījumu rezultāti ir uzrādīti, lai atbildētu uz jautājumu, cik ilgi HAp saglabā savas strukturālās izmaiņas un tām sekojošās fizikālās īpašības.

Lai mainītu sākotnējo HAp struktūru, paraugi tika atkvēlināti apstākļos, kas aprakstīti 3.3. apakšnodaļā. Lai kontrolētu radušos defektu stabilitāti, mērījumi tika veikti divu gadu laikā.

3.7.1. Inducēto defektu stabilitāte paraugos

Spriežot pēc EWF mērījumiem (3.6.2. apakšnodaļa), HAp paraugiem nav novērojamas būtiskas izmaiņas vismaz 14 mēnešu laikā (3.5. att.).



3.5. att. HAp paraugu EWF vērtības atkarībā no laika.

Jāatzīmē, ka *EWF* 1. un 2. datu kopa tika iegūta tajā pašā dienā, taču, lai iegūtu labāku pārskatu, diagrammā tie ir parādīti ar viena mēneša starpību. Pirmais ir *HAp* paraugu *EWF* vērtības pirms atkvēlināšanas, otrs – pēc atkvēlināšanas.

Saskaņā ar metodiku (3.2. att.), izmantojot eksperimentālos datus, tika aprēķinātas *HAp* paraugu darba funkcijas. Defektu klātbūtne paraugos tika noteikta saskaņā ar aprēķinātajiem darba funkcijas datiem (2.2. apakšnodaļa, 2.2. tab.). Visi paraugi tika sakārtoti pēc darba funkcijas vērtībām, kurām atbilst noteiktie defekti (2.2. tab.).

1. Sākotnējie paraugi iedalīti grupās:

- paraugi bez defektiem (6,7 % no kopējā paraugu daudzuma);
- paraugi ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un H vakancēm;
- paraugi ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un OH vakancēm;
- paraugi ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un H un O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar H vakancēm;
- paraugi ar H vakancēm un O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar OH un O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar OH vakancēm.

2. Atkvēlinātie paraugi iedalīti grupās:

- paraugi ar H vakancēm un piesātināti ar H saitēm (pārveidoti no bezdefektu *HAp* paraugiem);
- paraugi ar O vakancēm un piesātināti ar H saitēm (pārveidoti no bezdefektu *HAp* paraugiem);
- paraugi ar O vakancēm un piesātināti ar H saitēm, kas pārveidoti no paraugiem ar H vakancēm un piesātināti ar H saitēm;
- paraugi ar H vakancēm un piesātināti ar H saitēm, kas bija paraugi ar H vakancēm un piesātināti ar H saitēm arī pirms atkvēlināšanas, bet kuriem bija atšķirīga *EWF* vērtība;
- paraugi ar O vakancēm un piesātināti ar H saitēm, kas bija paraugi ar O vakancēm vai H starpmezgliem un piesātināti ar H saitēm arī pirms atkvēlināšanas, taču kuriem *EWF* vērtība bija atšķirīga;
- paraugi ar OH vakancēm un piesātinātām ūdeņraža saitēm, kas pārveidotas no paraugiem ar O vakancēm vai H starpmezgliem un piesātinātām ūdeņraža saitēm – atkvēlināšana izraisa ūdeņraža izspiešanu;
- paraugi ar H vakancēm un piesātināti ar H saitēm, kas pārveidoti no paraugiem ar OH vakancēm un piesātināti ar H saitēm – atkvēlināšana izraisa skābekļa izspiešanu;
- bezdefektu paraugi, kas pārveidoti no paraugiem ar OH vakancēm un piesātinātiem ar H saitēm;
- paraugi ar O vakancēm un OH vakancēm, kas pārveidoti no paraugiem ar H un O vakancēm vai H starpmezgliem un piesātināti ar H saitēm;

- paraugi ar OH vakancēm un piesātināti ar H saitēm, kas pārveidoti no paraugiem ar H un O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar O vakancēm un H vakancēm, kas bija paraugi ar O vakancēm vai H starpmezgliem un piesātināti ar H saitēm arī pirms atkvēlināšanas, taču kuriem *EFW* vērtība bija atšķirīga;
- paraugi ar O vakancēm un OH vakancēm, kas pārveidoti no paraugiem ar H vakancēm;
- paraugi ar O vakancēm un OH vakancēm, kas pārveidoti no paraugiem ar O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar O vakancēm un piesātināti ar H saitēm, kas pārveidoti no paraugiem ar O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar O vakancēm un H vakancēm, kas pārveidoti no paraugiem ar OH un O vakancēm vai H starpmezgliem;
- paraugi ar O vakancēm un H vakancēm, kas pārveidoti no paraugiem ar OH vakancēm;
- paraugi ar O vakancēm un OH vakancēm, kas pārveidoti no paraugiem ar OH vakancēm.

3. Pēc atkvēlināšanas:

- nav paraugu ar starpmezglu H atomiem;
- pārsvarā ir paraugi ar O vakancēm;
- paraugu veidošanās ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un H vakancēm no bezdefektu *HAp* paraugiem nozīmē, ka atkvēlināšana izraisa ūdeņraža atomu izsišanu no *HAp* struktūras un šie ūdeņraža atomi aizpilda nepiesātinātās ūdeņraža saites;
- paraugos ar piesātinātām ūdeņraža saitēm ir H vakances (45,4 %), O vakances (36,4 %) vai OH vakances (18,2 %);
- paraugos ar H vakancēm ir O vakances (80 %) vai OH vakances (20 %);
- paraugos ar O vakancēm ir OH vakances;
- bezdefektu paraugi veido 5 % no kopējā daudzuma.

4. Atkvēlināšanas laikā var notikt šādi procesi:

- ūdeņraža/skābekļa izsišana no OH grupas;
- OH grupas izsišana;
- izsistā ūdeņraža saistīšanās pie nepiesātinātām ūdeņraža saitēm.

Tādējādi šī datu analīzes metode pierāda arī to, ka atkvēlināšana ar izvēlētajiem parametriem (3.3. apakšnodaļa) maina *HAp* struktūru.

3.7.2. Atkvēlināšanas ietekme uz *HAp*

Saskaņā ar metodiku (3.6.1. apakšnodaļa) tika izmērītas enerģijas barjeras elektronu izejai (E_{Ai}) un *EFW* no *HAp*. Defekti, ko izraisīja paraugu atkvēlināšana, tika identificēti, salīdzinot enerģijas barjeru un *EFW* izmērītās vērtības ar *HAp* *EFW* analītisko aprēķinu (2. daļa, 2.2. tab.). Šis salīdzinājums parādīja atbilstību starp *EFW* un defektu tipu. Sākotnējie paraugi

tika sagrupēti pēc enerģijas barjerām, kurām sāka atbilst konkrētie defekti (3.3. tab.). Defektu rekonstrukcijas shēmās parādītas *HAp* strukturālās izmaiņas, kas radušās atkvēlināšanas rezultātā (3.6.–3.11. att.).

3.3. tabula. Sākotnējie paraugi, kas sagrupēti pēc elektronu izejas enerģijas barjeru lieluma atbilstoši specifiskiem defektiem

Parauga grupas numurs	Aprēķinātā <i>EFWF</i> vērtība, eV	Defektu tips elementāršūnas struktūrā	Tuvākā izmērītā enerģijas barjera (E_{A_i}), eV	Defektu rekonstrukcijas shēma pēc atkvēlināšanas
1.	4,6	<i>HAp</i> bez defektiem	$E_{A1} = 4,51 \pm 0,15$	3.6. attēls
2.	4,63	2 papildu H atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites	$E_{A1} = 4,49 \pm 0,09$	3.7. attēls
	4,92	H vakance	$E_{A2} = 4,84 \pm 0,06$	
3.	4,63	2 papildu H atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites	$E_{A1} = 4,5 \pm 0,1$	3.8. attēls
	5,15/5,12	O vakance / starpmezglu H atomi	$E_{A2} = 5,20 \pm 0,04$	
4.	4,63	2 papildu H atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites	$E_{A1} = 4,47 \pm 0,05$	3.9. attēls
	5,49	OH vakance	$E_{A2} = 5,37 \pm 0,05$	
5.	4,92	H vakance	$E_{A1} = 4,98 \pm 0,04$	3.10. attēls
	5,15	O vakance	$E_{A1} = 5,25 \pm 0,04$	
6.	5,15/5,12	O vakance / starpmezglu H atomi	$E_{A1} = 5,06 \pm 0,04$	3.11. attēls
			$E_{A2} = 5,23 \pm 0,04$	

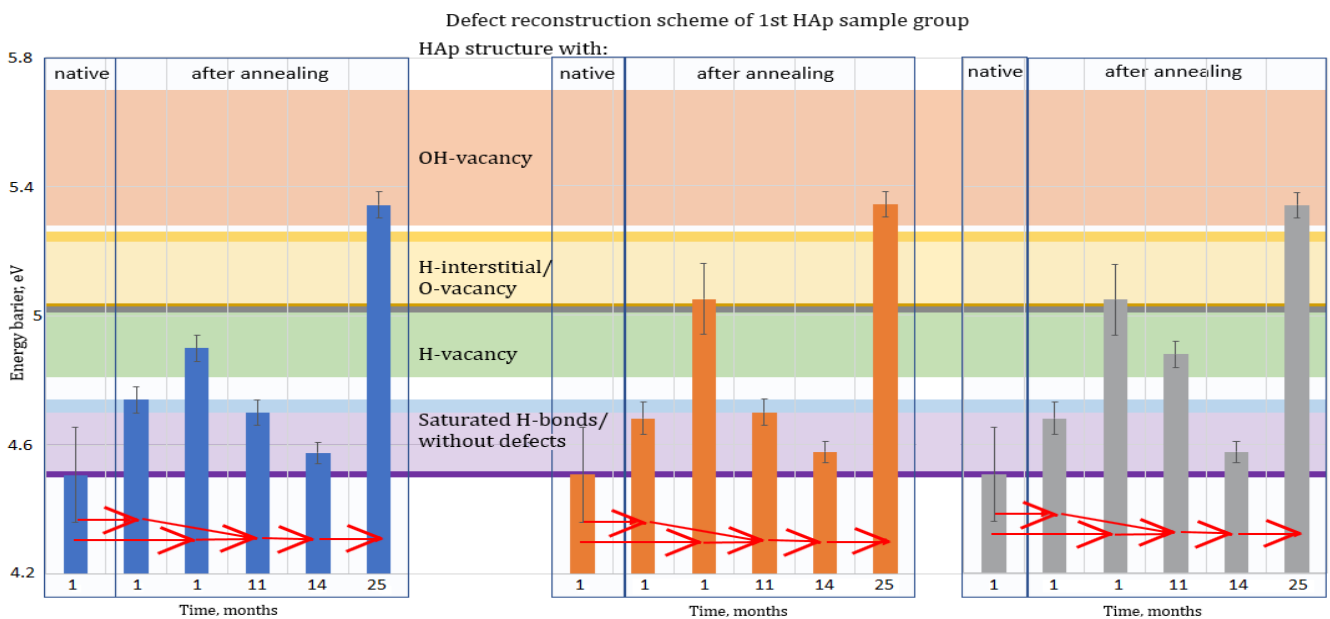
2.–4. grupā E_{A1} korelē gan ar aprēķināto *EFWF* vērtību no *HAp* bez defektiem, gan no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm. 2.–4. grupā tika reģistrētas divas enerģijas barjeras (3.3. tab.), kas atbilst dažāda veida defektiem *HAp* elementāršūnas struktūrā, tāpēc *EAI* nevar atbilst *HAp* bez defektiem, bet atspoguļo piesātinātu ūdeņraža saišu klātbūtni.

Pēc atkvēlināšanas pirmās grupas paraugi, kuru sākotnējās *EFWF* vērtības atbilst aprēķinātajai *HAp EWF* bez struktūras defektiem, tika iedalīti divās apakšgrupās pēc enerģijas barjerām tādā pašā veidā, kā tika sagrupēti sākotnējie paraugi (3.6. att.):

- pirmā apakšgrupa (3.6. att. kreisajā pusē) – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmais ar vidējo vērtību 4,74 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,63 eV no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrais – 4,9 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,92 eV no *HAp* ar H vakancēm. Tas nozīmē, ka ūdeņraža atomi atkvēlināšanas laikā tiek izsisti un pēc tam notverti ar nepiesātinātām ūdeņraža saitēm, kas sākotnēji atradās šūnā;
- otrā apakšgrupa – *HAp* paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 4,68 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,63 eV no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5,05 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 5,15 eV no *HAp* ar O vakancēm.

Pēc 11 un 14 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām EFW vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez struktūras defektiem. Pēc 25 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar OH vakancēm.

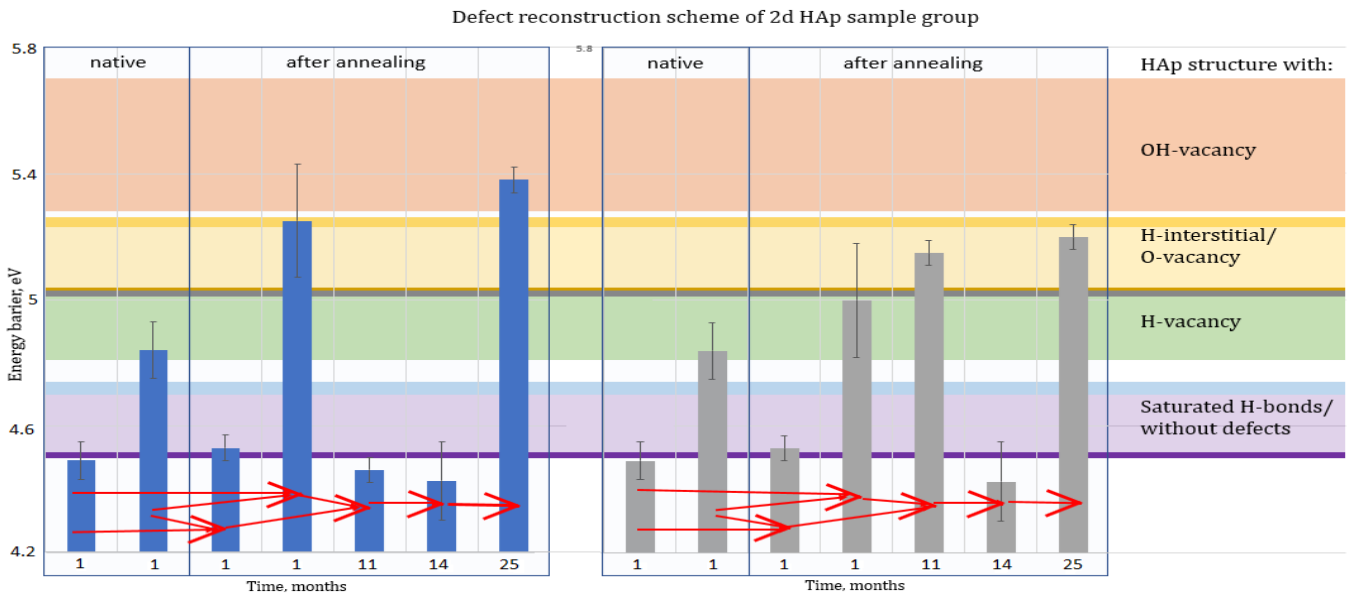
Pēc 11 mēnešiem dažiem otrās apakšgrupas paraugiem izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajam EFW no HAp ar H vakancēm (3.6. att. centrā), savukārt citā šīs grupas paraugu daļā (3.6. att. labajā pusē) aprēķinātajām EFW vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai HAp bez defektiem. Pēc 14 mēnešiem visu šīs apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām EFW vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai HAp bez defektiem. Pēc 25 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītā darba funkcija sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar OH vakancēm.



3.6. att. Pirmās HAp paraugu grupas defektu rekonstrukcijas shēma.

Pēc atkvēlināšanas otrās grupas paraugi, kuru sākotnējās E_{Ai} vērtības atbilst aprēķinātajām EFW vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un H vakancēm struktūrā, tika iedalīti divās apakšgrupās pēc enerģijas barjerām tādā pašā veidā, kā tika sagrupēti sākotnējie paraugi (3.7. att.):

- pirmā apakšgrupa (3.7. att. kreisajā pusē) – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 4,53 eV, kas atbilst aprēķinātajai vērtībai no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5,25 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai 5,15 eV no HAp ar O vakancēm;
- otrā apakšgrupa – HAp paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 4,53 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar H vakancēm.

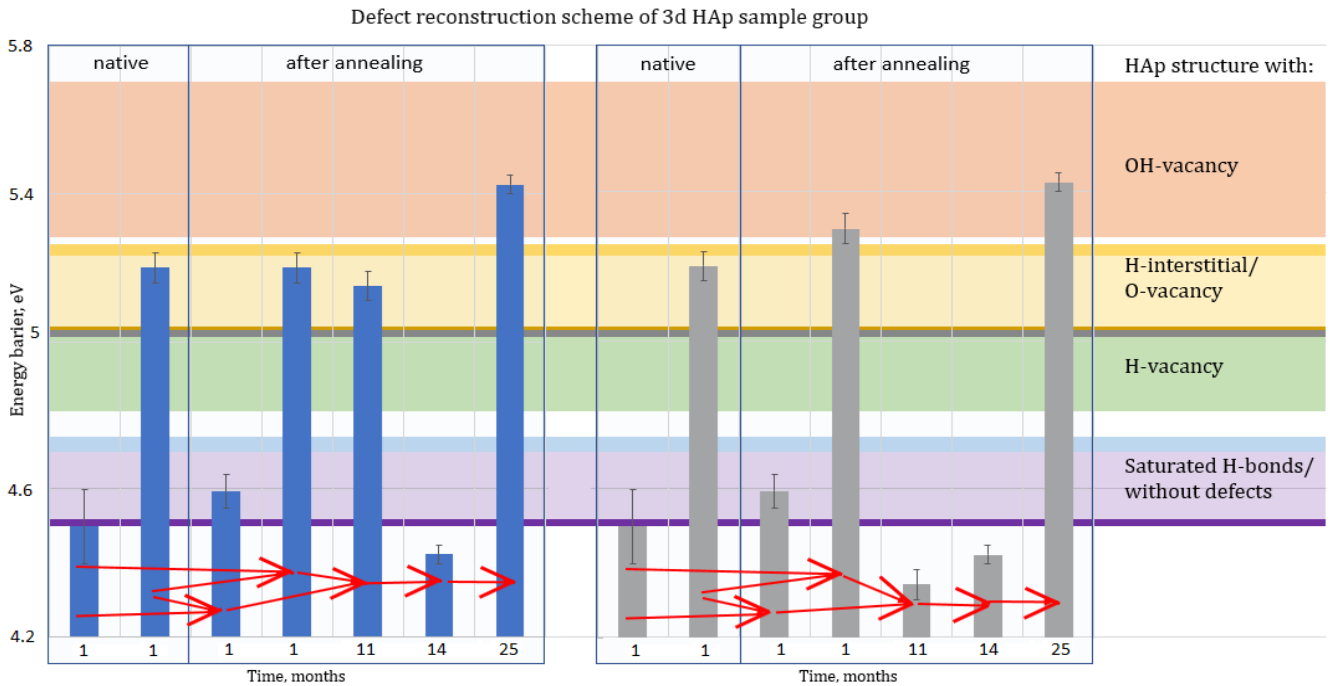


3.7. att. Otrās HAp paraugu grupas defektu rekonstrukcijas shēma.

Pēc 11 un 14 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp bez struktūras defektiem. Pēc 25 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp ar OH vakancēm. Pēc 11 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp ar O vakancēm. Pēc 14 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp bez struktūras defektiem. Pēc 25 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp ar O vakancēm.

Pēc atkvēlināšanas trešās grupas paraugi, kuru sākotnējās E_{Ai} vērtības atbilst aprēķinātajām EWf vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un O vakancēm vai starpmezglu H atomiem struktūrā, tika iedalīti divās apakšgrupās pēc enerģijas barjerām tādā pašā veidā, kā bija grupēti sākotnējie paraugi (3.8. att.):

- pirmā apakšgrupa (3.8. att. labajā pusē) – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 4,6 eV, kas atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5,3 eV, kas atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp ar OH vakancēm;
- otrā apakšgrupa – HAp paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 4,6 eV, kas atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5,2 eV, kas atbilst aprēķinātajai EWf vērtībai 5,15 eV no HAp ar O vakancēm.



3.8. att. Trešās HAp paraugu grupas defektu rekonstrukcijas shēma.

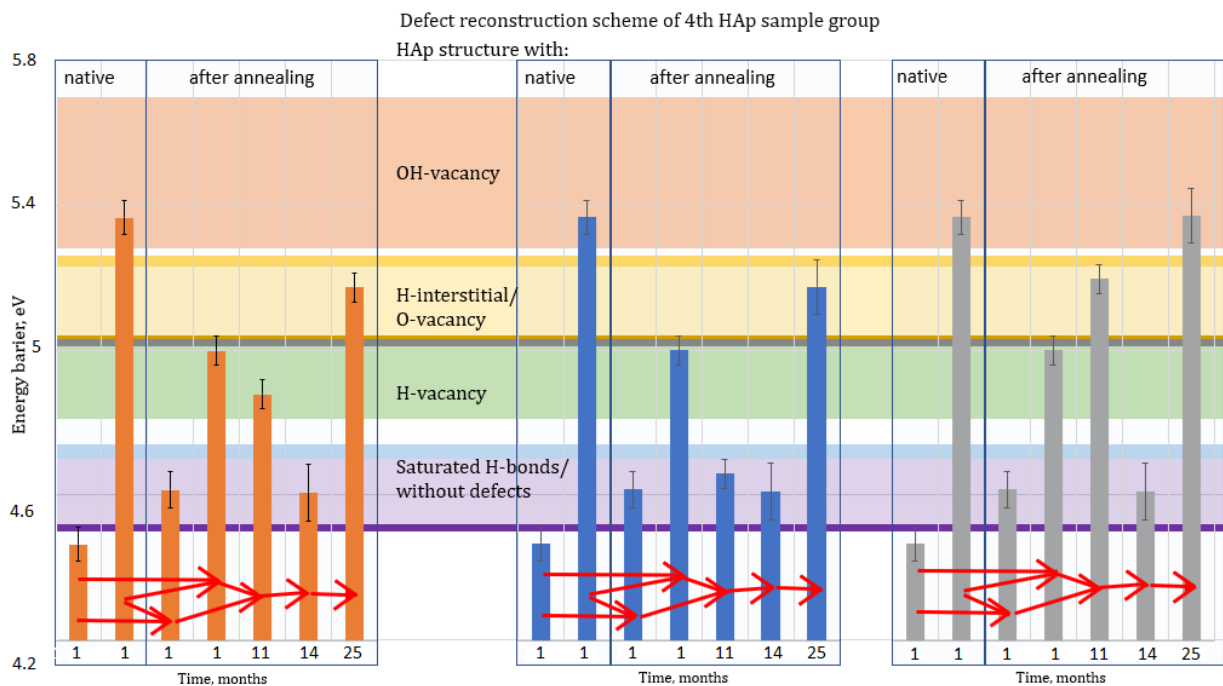
Pēc 11 un 14 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp bez struktūras defektiem. Pēc 25 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar OH vakancēm.

Pēc 11 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar O vakancēm. Pēc 14 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp bez struktūras defektiem. Pēc 25 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai no HAp ar OH vakancēm.

Pēc atkvēlināšanas ceturtajā paraugu grupā (kuras sākotnējās E_{Ai} vērtības atbilst aprēķinātajām EFW vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm un OH vakancēm struktūrā) tika izmērītas divas enerģijas barjeras (3.9. att.): pirmā – ar vidējo vērtību 4,62 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai 4,63 eV no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai 4,92 eV no HAp ar H vakancēm.

Pēc 11 mēnešiem ceturtais grupas paraugi tika iedalīti trīs apakšgrupās atbilstoši EFW vērtībām:

- pirmā apakšgrupa (3.9. att. pa kreisi) – paraugi ar vidējo EFW vērtību 4,88 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai 4,92 eV no HAp ar H vakancēm;
- otrā apakšgrupa (3.9. att. centrā) – paraugi ar vidējo EFW vērtību 4,66 eV, kas atbilst aprēķinātajām EFW vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez struktūras defektiem;
- trešā apakšgrupa – paraugi ar vidējo EFW vērtību 5,2 eV, kas atbilst aprēķinātajai EFW vērtībai 5,15 eV no HAp ar O vakancēm.



3.9. att. Ceturtās HAp paraugu grupas defektu rekonstrukcijas shēma.

Pēc 14 mēnešiem visu trīs apakšgrupu paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai HAp bez defektiem.

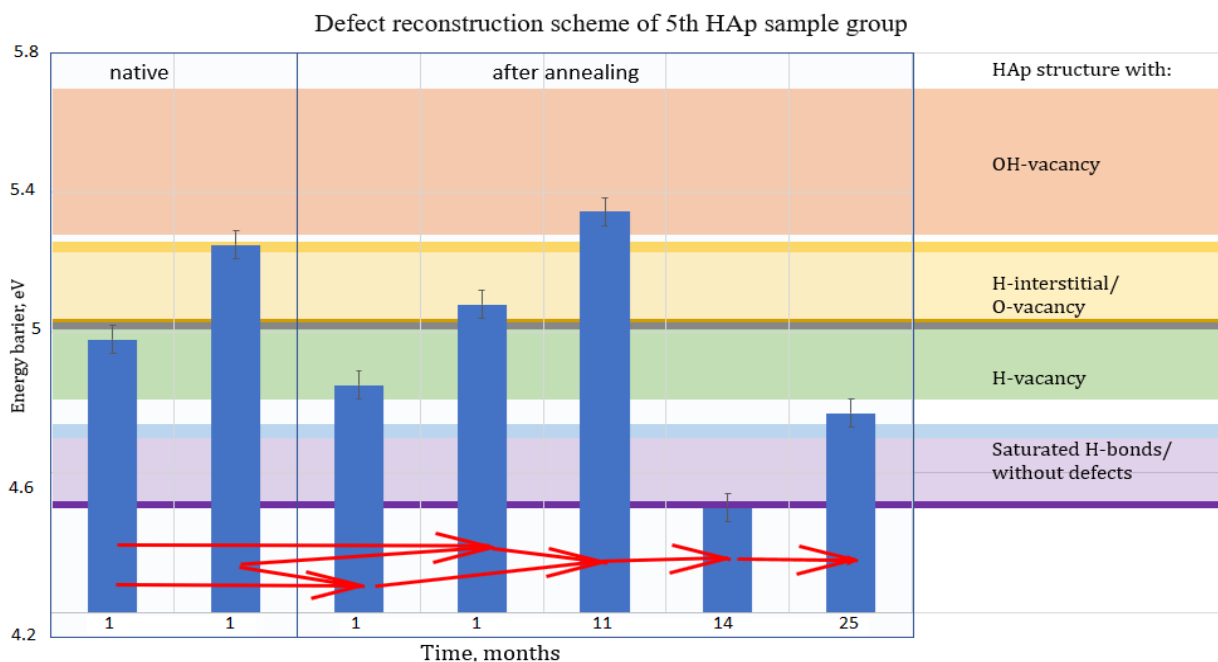
Pēc 25 mēnešiem pirmās un otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no HAp ar O vakancēm.

Pēc 25 mēnešiem trešās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no HAp ar OH vakancēm.

Pēc atkvēlināšanas piektās grupas paraugiem (kuru sākotnējās E_{Ai} vērtības atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no HAp ar O vakancēm un H vakancēm struktūrā) tika izmērītas divas enerģijas barjeras (3.10. att.): pirmā – ar vidējo vērtību 4,85 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5,08 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no HAp ar H vakancēm.

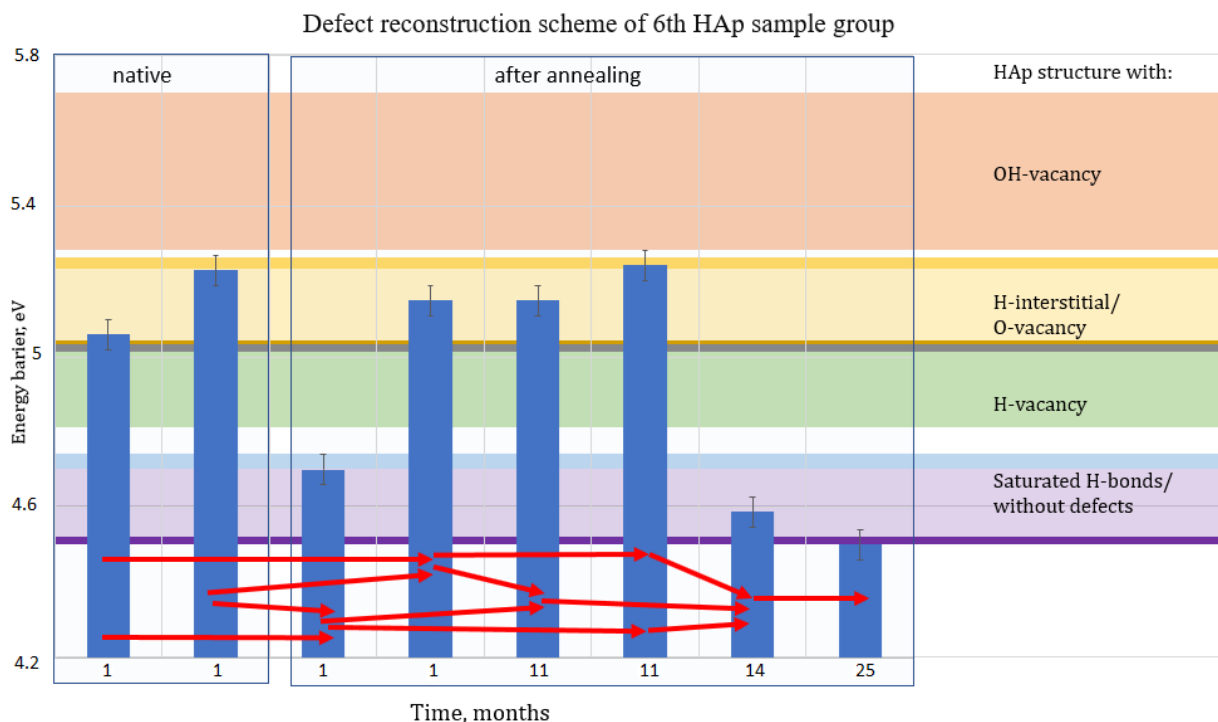
Pēc 11 mēnešiem izmērītās piektās grupas paraugu darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no HAp ar OH vakancēm.

Pēc 14 mēnešiem izmērītās piektās grupas paraugu darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no HAp ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez tām.



3.10. att. Piektais *HAp* paraugu grupas defektu rekonstrukcijas shēma.

Pēc atkvēlināšanas sestās grupas paraugiem (kuru sākotnējās *EFW* vērtības atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar O vakancēm vai starpmezglu H atomiem struktūrā) tika izmērītas divas enerģijas barjeras (3.11. att.): pirmā – ar vidējo vērtību 4,7 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5,15 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar O vakancēm.

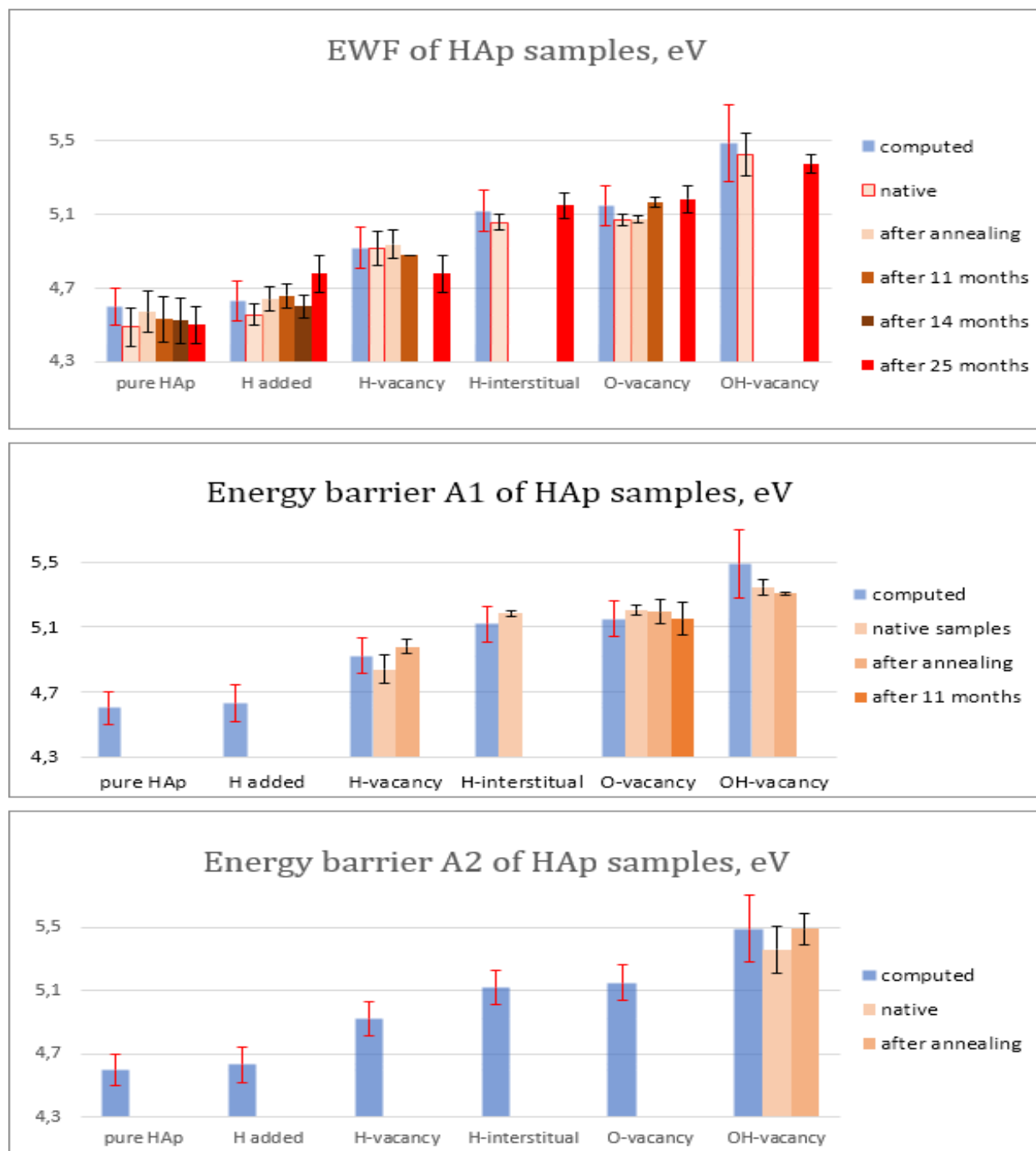


3.11. att. Sestās *HAp* paraugu grupas defektu rekonstrukcijas shēma.

Pēc 11 mēnešiem sestās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar O vakancēm.

Pēc 14 un 25 mēnešiem sestās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez defektiem.

3.12. attēlā redzamas atkvēlināšanas izraisīto dažādo defektu transformācijas laika gaitā.



3.12. att. *HAp* struktūras defektu transformācijas shēmas pēc atkvēlināšanas (sīkāks apraksts 3.7.2. apakšnodaļā).

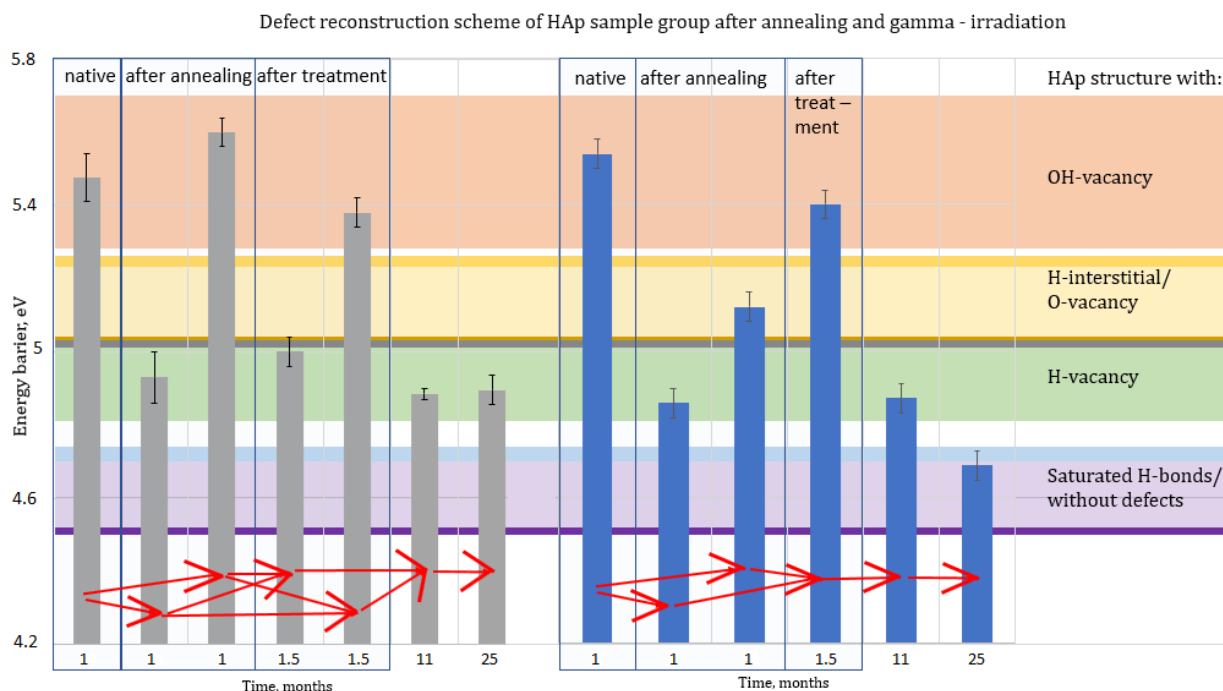
OH, H, O vakances, starpmezglu H atomi un piesātinātās ūdeņraža saites pastāv sākotnējos paraugos. Pēc atkvēlināšanas paraugiem nav starpmezglu H atomu, savukārt ir O, H, OH vakances, kas saglabājas vismaz 11 mēnešus. Pēc 14 mēnešiem šie defekti izzūd, un

pēc tam spontāni var parādīties strukturālas izmaiņas, piemēram, starpmezglu H atomi, O, H, OH vakances.

3.7.3. Atkvēlināšanas un gamma starojuma ietekme uz *HAp*

Pēc atkvēlināšanas paraugi (kuru sākotnējās *EFWF* vērtības atbilst aprēķinātajiem *EFWF* no *HAp* ar OH vakancēm) tika iedalīti divās apakšgrupās pēc enerģijas barjerām tādā pašā veidā, kā bija sagrupēti sākotnējie paraugi (3.7.2. apakšnodaļa, 3.13. att.):

- pirmā apakšgrupa (3.13. att. kreisajā pusē) – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 5,6 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 5,49 eV no *HAp* ar OH vakancēm, otrā – 4,93 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,92 eV no *HAp* ar H vakancēm;
- otrā apakšgrupa (3.13. att. labajā pusē) – *HAp* paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 5,12 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 5,15 eV no *HAp* ar O vakancēm, otrā – 4,93 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,92 eV no *HAp* ar H vakancēm.



3.13. att. *HAp* defektu rekonstrukcijas shēma pēc atkvēlināšanas un apstarošanas ar gammas starojumu.

Pēc gamma apstarošanas pirmās apakšgrupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 5,38 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 5,49 eV no *HAp* ar OH vakancēm, otrā – 5 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm.

Pēc apstarošanas ar gamma starojumu otrās apakšgrupas paraugiem tika izmērīta *EFWF* = 5,4 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* = 5,49 eV vērtībai no *HAp* ar OH vakancēm.

Pēc 11 mēnešiem abu apakšgrupu paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm. Pēc 25 mēnešiem izmērītās pirmās apakšgrupas paraugu darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajam *EFWF* no *HAp* ar H vakancēm,

otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajam *EFWF* no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez defektiem.

Ņemot vērā šos eksperimentālos datus, var secināt, ka:

- 1) šīs grupas *HAp* paraugos sākotnēji bija augsta OH vakanču koncentrācija;
- 2) izmaiņas *HAp* paraugu struktūrā pēc atkvēlināšanas un gamma starojuma ir izskaidrojamas ar šādiem konkurējošiem procesiem: atkvēlināšana izraisa OH vakanču skaita palielināšanos, savukārt apstarošana ar gamma starojumu veido disociētus H^+ un OH^- jonus *HAp*, kas var iekļūt OH kanālos. Šis process izraisa aizņemto OH vakanču skaita palielināšanos, kas kompensē atkvēlināšanas rezultātus;
- 3) tiek uzskatīts, ka gamma staru iedarbība rada punktu defektus, piemēram, O vakances (no PO_4 grupas) [38]. Šajā eksperimentā tika reģistrēts *EFWF*, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar šāda veida defektiem;
- 4) O vakances *HAp* struktūrā veidojas gamma starojuma ietekmē, jo šajā eksperimentā tika reģistrēta *EFWF* vērtība, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar šāda veida defektiem.

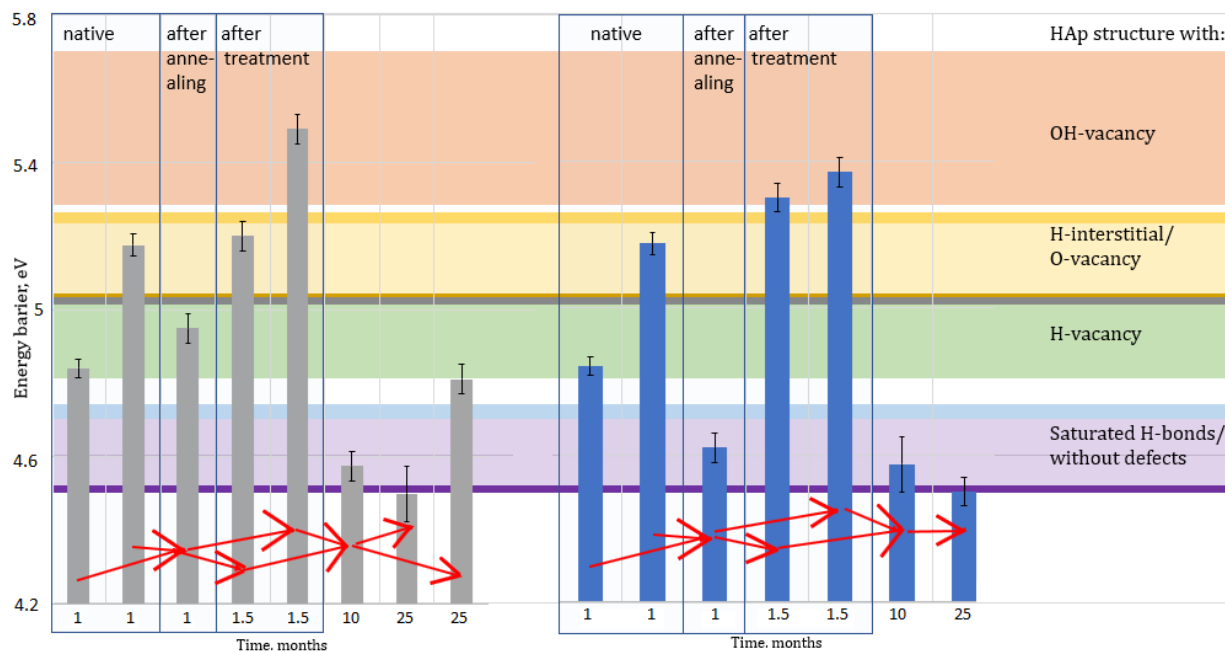
3.7.4. Atkvēlināšanas un hidrogenēšanas ietekme uz *HAp*

Pēc atkvēlināšanas paraugi (kuru sākotnējās *EFWF* vērtības atbilst aprēķinātajām *EFWF* vērtībām no *HAp* ar H vakancēm un ar O vakancēm vai starpmezglu H atomiem) tika sakārtoti pēc darba funkciju vērtībām (3.14. att.):

- pirmā apakšgrupa (3.14. att. kreisajā pusē) – *HAp* paraugi ar vidējo *EFWF* vērtību 4,95 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,92 eV no *HAp* ar H vakancēm;
- otrā apakšgrupa – paraugi ar vidējo *EFWF* vērtību 4,62 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 4,63 eV no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez defektiem.

Pēc hidrogenēšanas pirmās apakšgrupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 5,2 eV, kas atbilst aprēķinātajām *EFWF HAp* vērtībām ar O vakancēm vai starpmezglu H atomiem struktūrā, otrā – 5,49 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai 5,49 eV no *HAp* ar OH vakancēm.

Defect reconstruction scheme of HAp sample group after annealing and hydrogenation



3.14. att. *HAp* defektu rekonstrukcijas shēma pēc atkvēlināšanas un hidrogenēšanas.

Pēc hidrogenēšanas otrās apakšgrupas paraugos tika reģistrētas divas enerģijas barjeras (5,3 eV un 5,37 eV), kas atbilst aprēķinātajai *EFW* no *HAp* ar OH vakancēm. Pēc hidrogenēšanas šajā paraugu apakšgrupā tika izmērīti *PL* spektri.

Pēc 10 mēnešiem abu apakšgrupu paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm struktūrā vai bez tām. Tas nozīmē, ka ar šo apstrādes kombināciju veidojas OH vakances. Pēc kāda laika OH grupa ir izveidojusies un šīs vakances ir piepildījusi.

Pēc 25 mēnešiem pirmās apakšgrupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – atbilst aprēķinātajai *EFW* no *HAp* vērtībai ar H vakancēm, otrā – aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm.

Pēc 25 mēnešiem otrās apakšgrupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez struktūras defektiem.

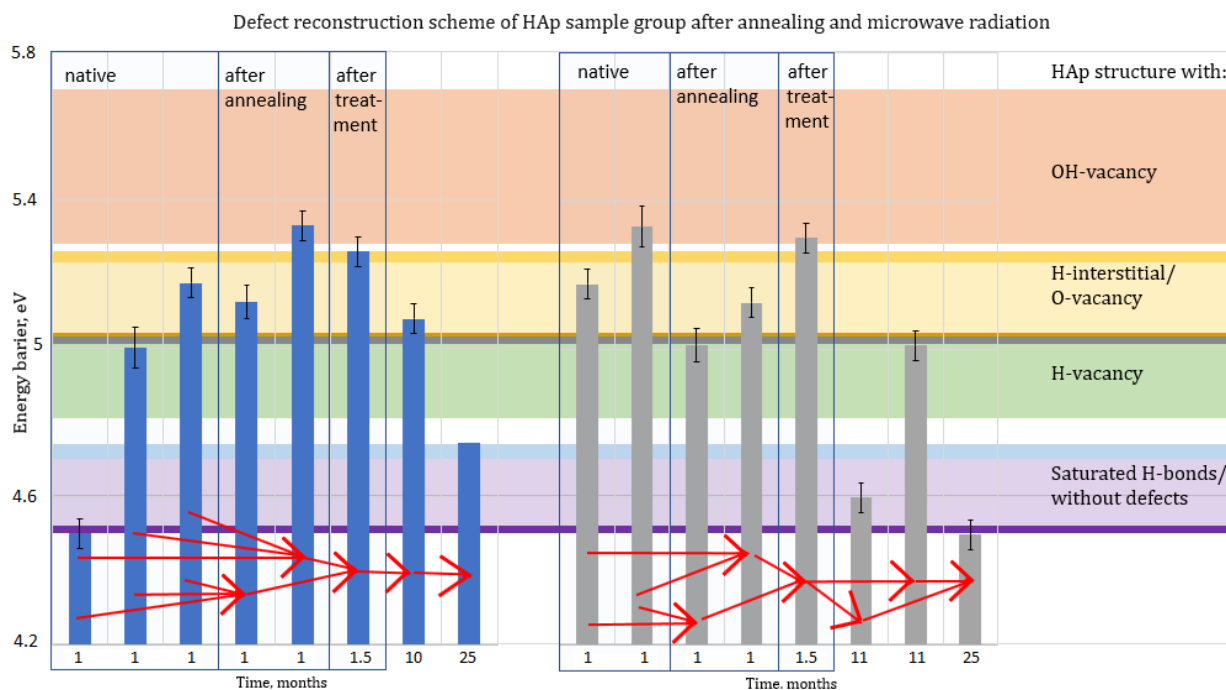
Ņemot vērā šos eksperimentālos datus, var secināt, ka hidrogenēšana inducē starpmezglu H atomus, taču tie ir nestabili un pazūd 11 mēnešu laikā.

3.7.5. Atkvēlināšanas un mikroviļņu apstarošanas ietekme uz *HAp*

Pirms atkvēlināšanas paraugi tika iedalīti divās grupās pēc enerģijas barjerām tādā pašā veidā, kā tika sagrupēti sākotnējie paraugi (3.7.2. apakšnodaļa, 3.15. att.):

- pirmā grupa (3.15. att. kreisajā pusē) – paraugi ar trim enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 4,5 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm, otrā – 5 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai 4,92 eV no *HAp* ar H vakancēm, trešā – 5,18 eV, kas atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar O vakancēm vai H starpmezglu atomiem;

- otrā grupa – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 5,17 eV, kas atbilst aprēķinātajām *EFWF* vērtībām no *HAp* ar O vakancēm vai H starpmezglu atomiem, otrā – 5,33 eV, kas atbilst aprēķinātajam *EFWF* no *HAp* ar OH vakancēm.



3.15. att. *HAp* defektu rekonstrukcijas shēma pēc atkvēlināšanas un apstarošanas ar mikroviļņu starojumu.

Pēc atkvēlināšanas pirmās grupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 5,12 eV, kas atbilst aprēķinātajam *EFWF* no *HAp* ar O vakancēm, otrā – 5,33 eV, kas atbilst aprēķinātajam *EFWF* no *HAp* ar OH vakancēm.

Pēc atkvēlināšanas otrās grupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 5,01 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm, otrā – 5,13 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar O vakancēm.

Pēc apstarošanas ar mikroviļņu starojumu pirmās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFWF* vērtībām no *HAp* ar O vakancēm vai H starpmezglu atomiem.

Pēc apstarošanas ar mikroviļņu starojumu otrās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar OH vakancēm.

Pēc 10 mēnešiem pirmās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar O vakancēm vai starpmezglu H atomiem.

Pēc 11 mēnešiem otrās grupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 4,6 eV, kas atbilst aprēķinātajām *EFWF* vērtībām no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez defektiem, otrā – 5,01 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFWF* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm.

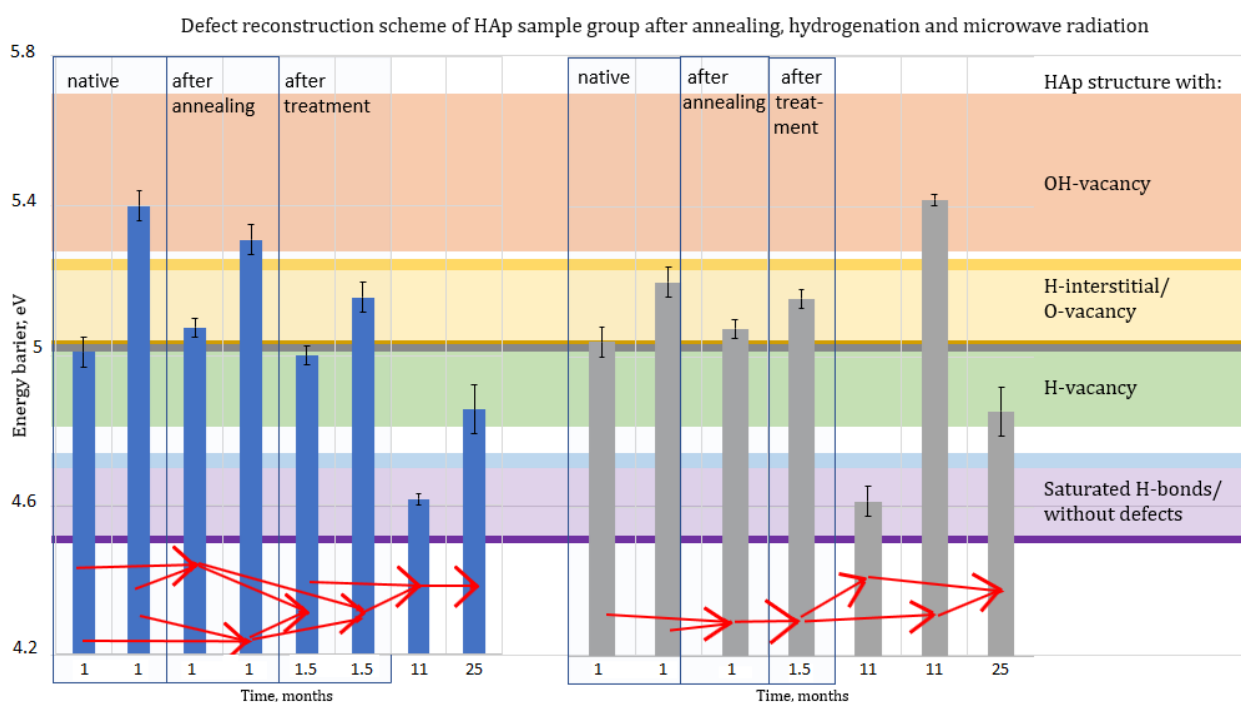
Pēc 25 mēnešiem abu grupu paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFWF* vērtībām no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai *HAp* bez defektiem.

Ņemot vērā šos eksperimentālos datus, var secināt, ka apstarošana ar mikroviļņu starojumu inducē starpmezglu H atomus, kas saglabājas 11 mēnešus.

3.7.6. Atkvēlināšanas, hidrogenēšanas un mikroviļņu apstarošanas ietekme uz *HAp*

Pirms atkvēlināšanas paraugi tika iedalīti divās grupās pēc enerģijas barjerām tāpat, kā bija sagrupēti sākotnējie paraugi (3.7.2. apakšnodaļa, 3.16. att.):

- pirmā grupa (3.16. att. kreisajā pusē) – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 5,01 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm, otrā – 5,4 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai 5,49 eV no *HAp* ar OH vakancēm;
- otrā grupa – paraugi ar divām enerģijas barjerām: pirmā – ar vidējo vērtību 5,04 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* no *HAp* ar H vakancēm, otrā – 5,2 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* no *HAp* ar O vakancēm vai starpmezglu H atomiem.



3.16. att. *HAp* defektu rekonstrukcijas shēma pēc atkvēlināšanas, hidrogenēšanas un mikroviļņu apstarošanas.

Pēc atkvēlināšanas pirmās grupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 5,07 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar O vakancēm, otrā – 5,31 eV, kas atbilst aprēķinātajam *EFW* vērtībai no *HAp* ar OH vakancēm.

Pēc atkvēlināšanas otrās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar O vakancēm.

Pēc hidrogenēšanas un mikroviļņu apstarošanas pirmās grupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 5,0 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm, otrā – 5,16 eV, kas atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar O vakancēm vai H starpmezglu atomiem.

Pēc hidrogenēšanas un mikroviļņu apstarošanas otrās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar O vakancēm vai H starpmezglu atomiem.

Pēc 11 mēnešiem pirmās grupas paraugu izmērītās darba funkcijas sāka atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm struktūrā vai bez tām.

Pēc 11 mēnešiem otrās grupas paraugos tika izmērītas divas enerģijas barjeras: pirmā – ar vidējo vērtību 4,62 eV, kas atbilst aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar piesātinātām ūdeņraža saitēm vai bez struktūras defektiem, otrā – 5,42 eV, kas atbilst aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar OH vakancēm.

Tas var nozīmēt, ka mikroviļņu apstarošanas rezultātā izveidoto defektu vietā, kas ir stabili un saglabājas 11 mēnešus, hidrogenēšana rada nestabilus defektus (3.16. att.). Ir arī iespējams, ka mikroviļņu apstarošana ievada starpmezglu H atomus dziļāk *HAp* parauga struktūrā gar OH kanāliem un rodas mijiedarbība starp starpmezglu H atomiem un O vakancēm, kas laika gaitā izraisa OH vakancu palielināšanos. Pēc 25 mēnešiem OH vakances paraugos netika atklātas.

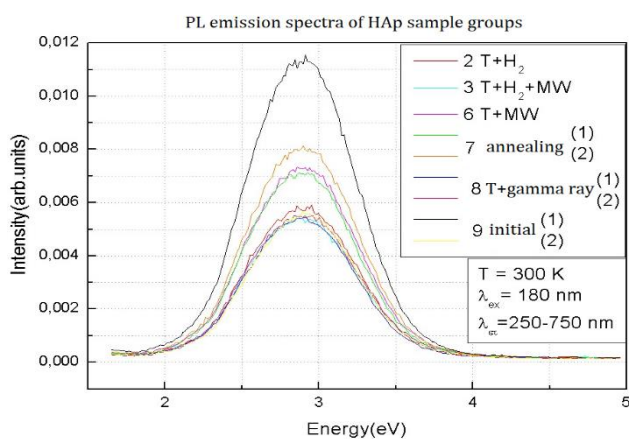
Pēc 25 mēnešiem abu grupu paraugu izmērītās darba funkcijas atbilda aprēķinātajai *EFW* vērtībai no *HAp* ar H vakancēm. Tas nozīmē, ka H starpmezglu atomiem nebija pietiekami daudz enerģijas, lai veidotu stabilas saites ilgāk nekā divus gadus.

Ņemot vērā šos eksperimentālos datus, var secināt, ka paraugu hidrogenēšanas izmantošana, lai ievietotu ūdeņraža atomus *HAp* struktūrā un apstrādātu tos ar mikroviļņu starojumu, veicinot šo protonu iespiešanos dziļāk *HAp* struktūrā, ir pamatota.

3.7.7. *PL* spektru analīze

PL spektri tika reģistrēti paraugiem, kas apstrādāti ar visām tehnoloģijām (atkvēlināšana, apstarošana ar mikroviļņu un gamma starojumu, hidrogenēšana) (3.17. un 3.18. att.).

Maksimālā *PL* (2,95 eV) atbilst lokalizētiem līmeņiem ar enerģiju 2,95 eV. Piķu vidējais pusplatums pie pusmaksimuma ir aptuveni (1,0 ± 0,1) eV diapazonā no ~2,4 eV līdz ~3,4 eV.



3.17. att. *PL* starojuma spektri.

HAp spraugu platums bez defektiem ir 4,6 eV (2. daļa), tāpēc gadījumā ar *HAp* bez defektiem *PL* nevar noteikt. Attiecīgi – izpētītajos paraugos ir defekti, kas rada papildu līmeņus (vai zonu) aizliegtajā zonā. Saskaņā ar teorētiskajiem aprēķiniem (2. daļa) OH vakancu klātbūtne elementāršūnā rada enerģijas līmeņus aizliegtās zonas iekšpusē: $E_c = (2,5-1,7) \text{ eV}$, kas izraisa aizliegtās zonas palielināšanos (5,49 eV) (2.2. tab. [28], [33]). Šī nobīde palielina elektronu darba funkciju par 0,89 eV. Šīs izmaiņas tika novērotas eksperimentāli (3.7.2.–3.7.4. un 3.7.6. apakšnodaļa).

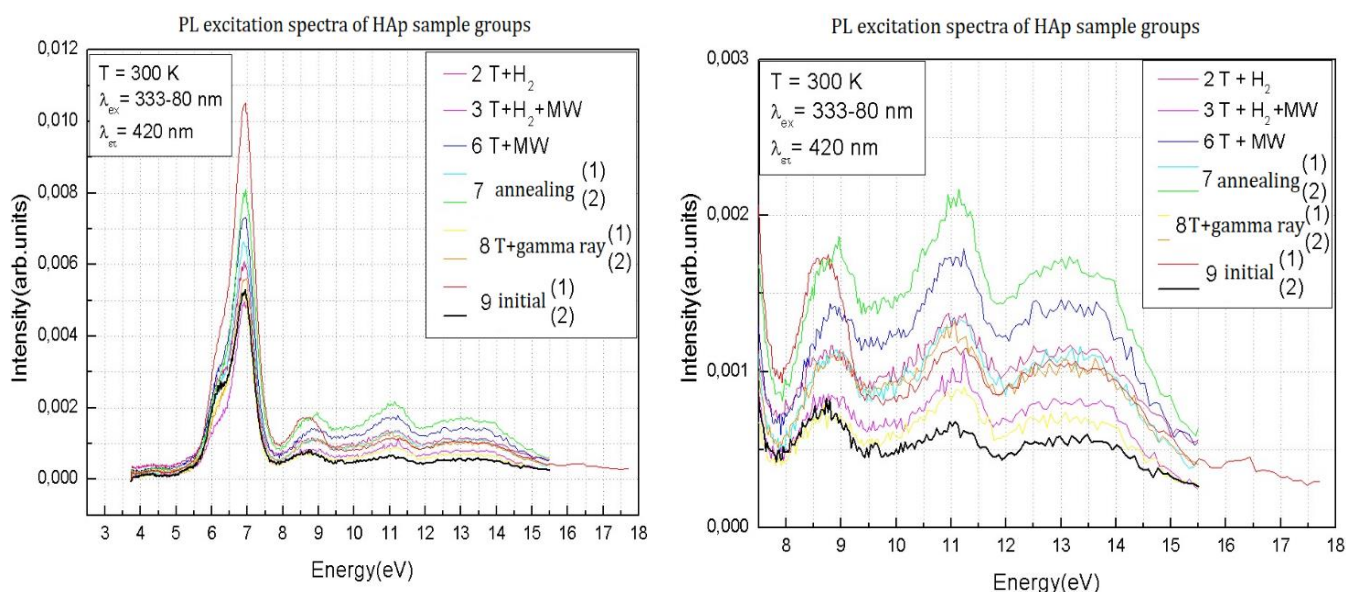
Saskaņā ar teorētiskajiem aprēķiniem (2. daļa, 2.2. tab.) starpmezglu H atomu klātbūtne elementāršūnā rada enerģijas līmeņus aizliegtās zonas iekšpusē: $E_c = (3,9-3,4)$ eV, kas izraisa aizliegtās zonas palielināšanos (5,12 eV) (2.2. tab. [28], [33], [37], [44]). Šī nobīde palielina elektronu darba funkciju par 0,52 eV. Šīs izmaiņas reģistrētas eksperimentāli (3.7.3, 3.7.4. un 3.7.6. apakšnodaļa).

Abos gadījumos līmeņi aizliegtās zonas iekšpusē ir pa pusei aizpildīti ar elektroniem un var kalpot par rekombinācijas centriem (2. daļa).

Tādējādi šo defektu radītie kombinētie līmeņi veido izkliedētas enerģijas zonu E_g vidusdaļā, kas atbilst eksperimentā reģistrētajam *PL* enerģijas intervālam $\sim(2,95 \pm 0,5)$ eV.

Turklāt enerģijas līmeni var inducēt, veidojot ūdeņraža-skābekļa saiti no PO_4 grupas. Kā iegūts šajā darbā (2. daļā), šajā gadījumā pārnese enerģija no lokalizētā līmeņa E_{i1} uz vadāmības zonas apakšdaļu ir $\Delta E_{i1} = (2,92 \pm 0,05)$ eV. Šī vērtība atbilst eksperimentāli iegūtajai *PL* pīķa vērtībai (2,95 eV), tāpēc atbilstošie enerģijas centri var būt arī rekombinācijas centri un *PL*.

PL ierosmes spektri enerģijas diapazonā no 3,5 eV līdz 18 eV, kas reģistrēti *PL* līnijā (2,95 eV), pēc visu veidu paraugu apstrādes redzami 3.18. attēlā: kreisajā pusē – viss iegūtais spektrs, labajā pusē – spektra daļas diapazonā no 7,5 eV līdz 18 eV.



3.18. att. *PL* ierosmes spektri pie $\lambda = 420$ nm: pa kreisi – diapazonā no 3,5 eV līdz 18 eV; pa labi – diapazonā no 7,5 eV līdz 18 eV.

No *HAp* kristāla *DOS* aprēķiniem (2. daļa [24], [31], [33]) ir zināms, ka bezdefektu *HAp* kristāla valences zonā eksistē *DOS* pīķi (A, B, C, D). Šos pīķus rada *HAp* atomu elektronu orbitāļu kombinācijas:

- 1) pīķis A – P 3s un O I 2p orbitāļu komponenti;
- 2) pīķis B – orbitāļu P 3p un O I 2p komponenti;
- 3) pīķi C un D – orbitāļu komponenti O 2p ar Ca 4s un 3d.

Apmēram -21 eV un -18 eV (dziļie līmeņi) pīķi tiek veidoti, sajaucot O 2s orbitāļu komponentus ar P 3s un P 3p.

Ca 3d orbitāļu komponenti atbilst vadāmības zonā reģionam (2. daļa [28], [33]).

Atbilstošo *HAp* atomu jonizācijas potenciālu (*IP*) vērtību salīdzinājums ar reģistrēto pīķu enerģijām (3.19. att.) ļauj secināt, ka:

- 1) pirmajam pīķim D (5,5–7,5 eV) atbilst *IP* Ca ~ 6 eV;
- 2) pīķim C (8,0–9,5 eV) un pīķim B (10–12 eV) – pirmais fosfora atoma *IP* (kas ir tuvu *IP* izolētam atomam ar vērtību $\sim 10,5$ eV); kalcija atoma Ca *IP* (kas ir tuvu izolētajam atomam ar vērtību $\sim 11,87$ eV);
- 3) pīķim A (12–14 eV) – pirmais skābekļa atoma *IP* (kas ir $\sim 13,6$ eV izolētam H atomam).

Tādējādi reģistrētie enerģijas pīķi (3.18. att.) atbilst elektronu ierosmes enerģijai no valences zonas līdz *HAp* vadāmības zonai.

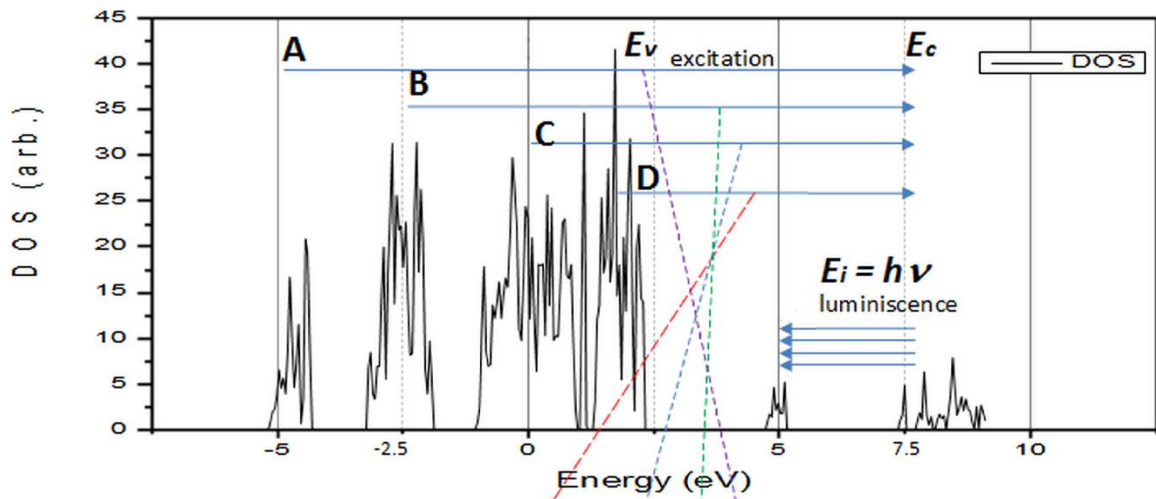
Lai iegūtu *PL* maksimumus, kas atbilst dažādām elektronu ierosmes enerģijām, ir nepieciešams, lai rekombinācijas centrs notvertu elektronus aizliegtās zonas iekšpusē. Bezdefektu *HAp*, kā rāda aprēķini (2. daļa), aizliegtās zonas iekšpusē nav centru ar enerģijas līmeni. Šajā darbā izmantotajos *HAp* paraugos, kā tika minēts iepriekš, ir *PL* emisijas pīķis ar enerģijas līmeni 2,95 eV, kas atrodas aptuveni aizliegtās zonas vidū. Attiecīgi to izraisa struktūras defekti. *HAp* struktūrā ir iespējams radīt defektus, izmantojot visas iepriekšminētās apstrādes (3. daļa). It īpaši hidrogenēšana var ietekmēt ūdeņraža saites, kā arī atomu saites, kurām ir augsta afinitāte pret ūdeņradi (skābeklis). Rezultātā var veidoties dažādu defektu kompleksi – dažāda veida vakances (H, O vai OH) un ievietotie starpmezglu H atomi.

Tādējādi šajā darbā pirmoreiz tika reģistrēti eksperimentāli A, B, C, D pīķi un dziļie līmeņi (3.18. att.).

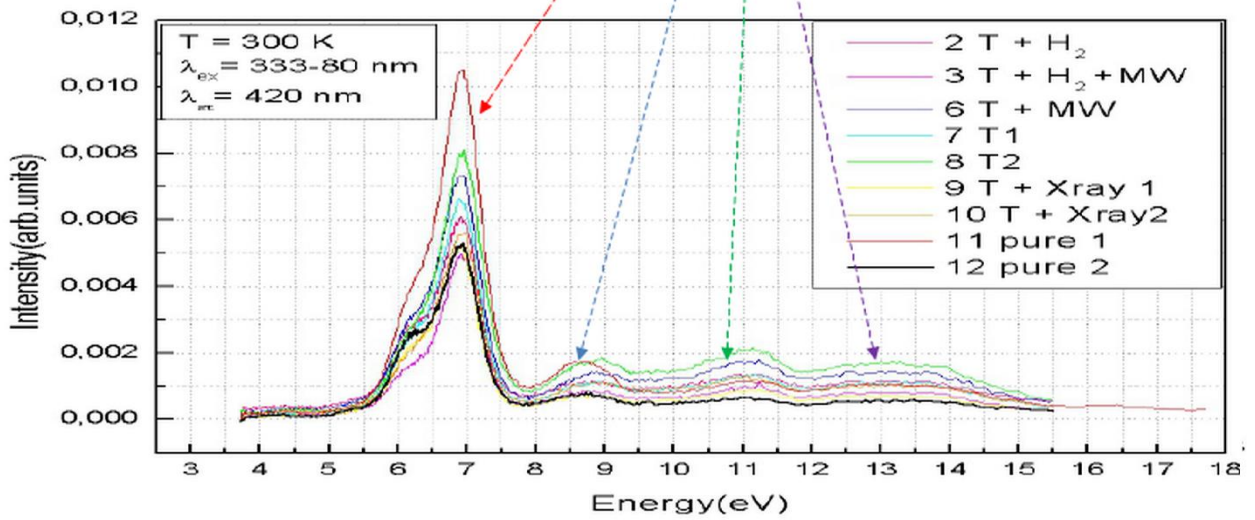
Apstarošanas ar sinhrotronu starojumu rezultātā notiek šādi procesi (3.19. att.):

- 1) elektronu pārvešana no valences zonas ar identificējamajiem pīķiem A, B, C, D, kā arī no dziļajiem līmeņiem uz vadāmības zonu;
- 2) ierosināto elektronu termalizācija līdz vadāmības zonas apakšai;
- 3) šo elektronu relaksācija ar to uztveršanu aizliegtās zonas enerģijas līmeņos, ko izraisa OH vakances, H starpmezglu atomi, kā arī H atomi, kas piesātina nepiesātinātās ūdeņraža saites;
- 4) elektronu, kas nokļuvuši aizliegtās zonas vietējos līmeņos, rekombinācija ar iepriekšminētajiem “caurumiem” šajos enerģijas līmeņos;
- 5) luminiscences fotonu emisija ar vidējo enerģiju $E_i \approx 2,95$ eV (kā shematiski parādīts ar bultiņām 3.19. att.).

DOS of hexagonal HAP with OH-vacancy



The excitation spectra of pressed ceramic nanopowder of HAP



3.19. att. Elektronu ierosmes shēma ar sinhrotrona apstarošanu un *PL* process.

SECINĀJUMI

Promocijas darba rezultāti izskaidro *HAp* virsmas elektriskā potenciāla izmaiņu fizikālo mehānismu atkarībā no punktveida defektu esamības.

Darbā sasniegti vairāki galvenie rezultāti.

1. *HAp* kristāla šūnu un klasteru modeļi ir konstruēti izmantojot programmatūru *HyperChem*, ieskaitot molekulāro mehāniku (*BIO CHARM+*) un daļēji empīriskās kvantu metodes (*PM3*). Balstoties uz šiem modeļiem, tika aprēķinātas šādu parametru vērtības *HAp* klasteriem un *HAp* kristāla šūnām ar dažādiem struktūras defektiem: struktūru kopējās enerģijas; to elektronisko apakšsistēmu enerģijas (enerģijas joslu diagrammā); joslu spraugu un elektronu izejas darba; dipola momenti; polarizācija. Tika novērtēta ūdeņraža atomu ietekme uz iepriekšminētajiem parametriem. Tika parādīts, ka joslu sprauga, elektronu izejas darbs, dipola momenta lielums un orientācija, *HAp* elementāršūnu un klasteru polarizācija ir atkarīgi no ūdeņraža daudzuma un izvietojuma to struktūrā, kā arī no *HAp* klastera lieluma un formas. Polarizācijas vērtība (P) mainās diapazonā no $0,01 \text{ C/m}^2$ līdz $0,15 \text{ C/m}^2$ atkarībā no lietotā elektriskā lauka lieluma un temperatūras. Ja nav ārēja elektriskā lauka, hidroksiapatītā notiek spontāna polarizācija $P \approx 0,01 \text{ C/m}^2$, kas nozīmē, ka *HAp* ir feroelektriskas īpašības.
2. Izmantojot blīvuma funkcionālās teorijas metodes lokālā blīvuma aproksimācijā (*LDA DFT*), tika aprēķināta *HAp* struktūra bez defektiem un *HAp* kristāla elementāršūnu struktūras ar defektiem: O, H, OH vakances, H starpmezglu atomi vai divi ūdeņraža atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites). Balstoties uz šiem aprēķiniem, tika novērtēta iepriekšminēto strukturālo defektu ietekme uz *HAp* virsmas lādiņa un tā elektriskā potenciāla, joslas spraugas un elektronu darba funkcijas izmaiņām:
 - a) OH vakances:
 - palielina joslas spraugu (E_g) par $\sim 0,86 \text{ eV}$ (no $E_g \approx 4,6 \text{ eV}$ sešstūrainajam *HAp* bez defektiem līdz $E_g \approx 5,49 \text{ eV}$);
 - rada vietējos enerģijas līmeņus, kurus daļēji aizņem elektroni, joslu spraugā diapazonā $E_i \approx E_v + (3,11-3,82) \text{ eV}$ ar pīķiem pie $3,40 \text{ eV}$, $3,53 \text{ eV}$ un $3,66 \text{ eV}$. Šie līmeņi ir elektronu un “caurumu” rekombinācijas centri;
 - b) O vakances OH grupā:
 - joslas spraugas iekšpusē rada vietējos enerģijas līmeņus, kas atrodas tuvu valences joslas augšdaļai ($E_i = E_v + 0,1 \text{ eV}$);
 - palielina joslas spraugu no $4,6 \text{ eV}$ (sešstūra *HAp* bez struktūras defektiem) līdz $5,15 \text{ eV}$;
 - c) H vakances OH grupā:
 - joslas spraugas iekšpusē rada vietējos enerģijas līmeņus, kas atrodas tuvu valences joslas augšdaļai ($E_i = E_v + 0,1 \text{ eV}$);
 - palielina joslas spraugu no $4,6 \text{ eV}$ (sešstūra *HAp* bez struktūras defektiem) līdz $4,92 \text{ eV}$;

- d) H starpmezglu atomi maina joslas spraugas platumu no 4,6 eV (sešstūra *HAp* bez struktūras defektiem) līdz 5,12 eV un rada vietējos enerģijas līmeņus ($E_1 = E_v + 1,20$; $E_2 = E_v + 1,45$ un $E_3 = E_v + 1,75$ eV) joslas spraugas iekšpusē. Šos līmeņus pa pusei aizņem elektroni. Šie līmeņi ir elektronu un “caurumu” rekombinācijas centri;
- e) divi ūdeņraža atomi, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites, maina joslas spraugas platumu no 4,6 eV (sešstūra *HAp* bez struktūras defektiem) līdz 4,63 eV un rada vietējos enerģijas līmeņus ($E_{i1} \approx E_c - 2,92$ eV un $E_{i2} \approx E_c - 3,74$ eV) joslas spraugas iekšpusē. Šie līmeņi ir piepildīti ar elektroniem.
3. Eksperimentu rezultāti parādīja, ka:

- a) 30 minūšu ilga atkvēlināšana 542–546 °C temperatūrā iznīcina un pārkārto ūdeņražū un dažas kovalentās saites (OH, PO₄ grupas) šādos veidos:
- ūdeņraža atdalīšanās no OH grupas;
 - skābekļa atdalīšanās no OH vai PO₄ grupām;
 - OH grupas atdalīšanās no *HAp* OH kanāla struktūras;
 - ūdeņraža atomu uztveršana uz nepiesātinātām ūdeņraža saitēm.

Atkvēlināšanas procesā iegūto iepriekš minēto saišu rekonstrukcija ir atkarīga no dažāda veida defektu klātbūtnes sākotnējā *HAp* parauga struktūrā.

- b) pēc apstarošanas ar gamma stariem izmērīto enerģijas barjeru vērtības elektronu izejai no *HAp* (5,40 eV ± 0,04 eV; 5,00 eV ± 0,04 eV) korelē ar aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar OH vakanci (5,49 eV ± 0,21 eV) un H vakanci (4,92 eV ± 0,11 eV). Tas nozīmē, ka, apstarojot ar gamma stariem, pētāmo paraugu struktūrā veidojas OH un H vakances;
- c) pēc mikroviļņu (jauda 800 W) apstarošanas izmērīto enerģijas barjeru vērtības elektronu izejai no *HAp* (5,30 eV ± 0,04 eV, 5,26 eV ± 0,04 eV) korelē ar aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar OH vakanci (5,49 eV ± 0,21 eV) un O vakanci (5,15 eV ± 0,11 eV) vai H starpmezglu atomu (5,12 eV ± 0,11 eV). Tas nozīmē, ka mikroviļņu apstarošanas procesā pētāmo paraugu struktūrā veidojas OH vakances un O vakances vai H starpmezglu atomi;
- d) pēc hidrogenēšanas izmērīto enerģijas barjeru vērtības elektronu izejai no *HAp* (5,39 eV ± 0,08 eV, 5,20 eV ± 0,04 eV) korelē ar aprēķinātajām *EFW* vērtībām no *HAp* ar OH vakanci (5,49 eV ± 0,21 eV) un O vakanci (5,15 eV ± 0,11 eV) vai H starpmezglu atomu (5,12 eV ± 0,11 eV). Tas nozīmē, ka hidrogenēšanas laikā pētāmo paraugu struktūrā veidojas OH vakances un O vakances vai starpmezglu H atomi. Ūdeņraža atomi caur OH kanāliem nonāk dziļāk *HAp* struktūrā.

Visi izpētīto struktūru un *HAp* īpašību aprēķinātie dati atbilst eksperimentālajiem datiem ar pieļaujamo kļūdu ±2,2 %.

4. *HAp* struktūru ar dažāda veida defektiem aprēķinātā stāvokļa elektronu blīvuma (*DOS*) salīdzinājums ar *HAp* joslas struktūras enerģijas līmeņa mērījumu rezultātiem pierādīja vietējo enerģijas līmeņu klātbūtni pētīto *HAp* paraugu joslu spraugās, kas atbilst dažādu strukturālu nepilnību klātbūtnei. Šie līmeņi kalpo kā elektronu uztveršanas centri un elektronu un “caurumu” rekombinācijas centri. Eksperimentāli tika noteikts *PL* centrs ar enerģiju 2,95 eV un ~1 eV pusplatumu, kas ir saistīts ar OH

vakanču, H starpmezglu atomu un ūdeņraža atomu klātbūtni, kas piepilda nepiesātinātās ūdeņraža saites.

Rezultātus var izmantot strukturālu defektu tehnoloģiskai pārvaldībai *HAp* virsmas funkcionalizēšanai, mainot tā virsmas elektriskā lādiņa blīvumu biomedicīnas vajadzībām.

Rekomendācijas

Iegūtie rezultāti ļauj ieteikt projektēt *HAp* paraugu virsmas potenciālu, lai uzlabotu šūnu adhēziju – 30 minūtes atkvēlināt paraugu 542–546 °C temperatūrā un pēc tam sešas stundas hidrogenēt (60 ± 2) atm apstākļos pie $t = 23$ °C vai/un 6,5 minūtes izmantot *MW* apstarošanu (jauda 800 W), lai protoni dziļāk iespiestos paraugos.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Becker E. L., Landau S. I., Manuila A. International dictionary of medicine and biology. – New York: Wiley, 1986. – 3200 pp.
2. Rather B. D. et al. Biomaterial Science. – London: Academic Press, 1996. – 879 pp.
3. Best S. M., Porter A. E., Thian E. S., Huang J. Bioceramics: Past, present and for the future // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – pp. 1319–1327. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.001.
4. Epple M., Ganesan K., Heumann R., Klesing J., Kovtun A., Neumann S., Sokolova V. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20. – pp. 18–23.
5. Dorozhkin S. V. Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol. 6. – pp. 715–734.
6. Uskoković V., Uskoković D. Nanosized Hydroxyapatite and Other Calcium Phosphates: Chemistry of Formation and Their Application as Drug and Gene Delivery Agents // Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials. – 2011. – Vol. 96 (1). – pp. 152–191. – DOI: 10.1002/jbm.b.31746.
7. Dekhtyar Yu., Khlusov I., Polyaka N., Sammons R., Tyulkin F. Influence of Bioimplant Surface Electrical potential on osteoblast Behaviour and Bone Tissue Formation // IFMBE Proceeding. – 2010. – Vol. 29. – pp. 800–803.
8. Papaspyridakos P., Mokti M., Chen C. J., Benic G. I., Gallucci G. O., Chronopoulos V. Implant and Prosthodontic Survival Rates with Implant Fixed Complete Dental Prostheses in the Edentulous Mandible after at Least 5 Years: A Systematic Review // Clinical Implant Dentistry and Related Research. – 2014. – Vol. 16. – pp. 705–717. – DOI: 10.1111/cid.12036.
9. Lopez-Noriega A., Quilan E., Celikkin N., O'Brien F. J. Incorporation of polymeric microparticles into collagen-hydroxyapatite scaffolds for the delivery of a pro-osteogenic peptide for bone tissue engineering // APL Materials 3. – 2015. – Vol. 3. – Issue 1. – Article number 014910. – DOI: 10.1063/1.4902833.
10. Junqueira L. C., Carneiro J. Basic Histology: Text & Atlas. – McGraw-Hill/Appleton & Lange, 2002. – 10 edition. – pp. 515.
11. Barinov S. M., Komlev V. S. Calcium Phosphate based Bioceramics. – Moscow: Nauka, 2005 (In Russian). – pp. 204.
12. Nakamura Satoshi, Takeda Hiroaki, Yamashita Kimihiro. Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89. – N 10. – pp. 5386–5392.
13. Bystrov V. S., Paramonova E., Dekhtyar Y., Katashev A., Karlov A., Polyaka N., Bystrova A. V., Patmalnieks A., Kholkin A. L. Computational and experimental studies of size and shape related physical properties of hydroxyapatite nanoparticles // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23. – N 6. – Article number 065302. – DOI: 10.1088/0953-8984/23/6/065302.
14. Bystrov V. S., Bystrova N. K., Paramonova E. V., Dekhtyar Yu. D. Interaction of charged hydroxyapatite and living cells. I. Hydroxyapatite polarization properties // Mathematical biology and Bioinformatics. – 2009. – Vol. 4 (2). – pp. 7–11. – URL: [mathbio.org/downloads_en/Bystrov_en2009\(4_7\).pdf](http://mathbio.org/downloads_en/Bystrov_en2009(4_7).pdf).
15. Tofail S. A. M., Haverty D., Stanton K. T., Mcmonagle J. B. Structural Order and Dielectric Behaviour of Hydroxyapatite // Ferroelectrics. – 2011. – Vol. 319. – Issue 1. – pp. 117–123.

16. Jiang W., Pan H., Cai Y., Tao J., Liu P., Xu X., Tang R. Atomic Force Microscopy Reveals Hydroxyapatite-Citrate Interfacial Structure at the Atomic Level // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – pp. 12446–12451.
17. Santos C., Gomes P. S., Duarte J. A., Franke R. P., Almeida M. M., Costa M. E. V., Fernandes M. H. Relevance of the sterilization-induced effects on the properties of different hydroxyapatite nanoparticles and assessment of the osteoblastic cell response // *Journal of The Royal Society Interface*. – 2012. – Vol. 9. – pp. 3397–3410. – DOI: 10.1098/rsif.2012.0487.
18. PERCERAMICS: Multifunctional percolated nanostructured ceramics fabricated from hydroxyapatite, NMP3-CT-2003-504937 FP6 project, RTU, 2007, http://cordis.europa.eu/publication/rcn/12743_en.html [Reviewed 2018-04-04], Permalink: http://cordis.europa.eu/result/rcn/51676_en.html.
19. Hertz H. Uber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung // *Annalen der Physik und Chemie (In German)*. – 1887. – Vol. 31. – pp. 983–1000.
20. Aronov D., Chaikina M., Haddad J., Rosenman G. et al. Electronic states spectroscopy of Hydroxyapatite ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2007. – Vol. 18. – pp. 865–870.
21. Dekhtyar Yu., Bystrov V., Khlusov I., et al. Hydroxyapatite Surface Nanoscaled characterization and Electrical Potential Functionalization to Engineer Osteoblasts Attachment and Generate Bone Tissue // *Society For Biomaterials Annual Meeting*. – 2011. – Abstract # 519.
22. Shi Z., Huang X., Cai Y., Tang R., Yang D. Size effect of hydroxyapatite nanoparticles on proliferation and apoptosis of osteoblast-like cells // *Acta biomaterialia*. – 2008. – Vol. 5 (1). – pp. 338–45.
23. Gullberg B., Johnell O., Kanis J. A. World-wide projections for hip fracture // *Osteoporosis Int*. – 1997. – Vol. 7 (5). – pp. 407–13.
24. Bystrov V. S., Paramonova E. V., Dekhtyar Yu. D., Bystrova A. V., Pullar R. C., Kopyl S., Tobaldi D. M., Piccirillo C., Avakyan L. A., Coutinho J. Surface modified hydroxyapatites with various functionalized nanostructures: Computational Studies of the Vacancies in HAP // *Ferroelectrics*. – 2017. – Vol. 509. – pp. 105–112. – DOI: 10.1080/00150193.2017.1294436.
25. Bystrov V. S., Piccirillo C., Tobaldi D. M., Castro P. M. L., Coutinho J., Kopyl S., Pullar R. C. Oxygen vacancies, the optical band gap (Eg) and photocatalysis of hydroxyapatite: comparing modelling with measured data // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. Vol. 196. – pp. 100–107. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.014.
26. Bystrov V., Bystrova A., Dekhtyar Y. HAP nanoparticle and substrate surface electrical potential towards bone cells adhesion: Recent results review // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 249. – pp. 213–219. – DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.002.
27. Pankratov V., Popov A. I., Kotlov A., Feldman C. Luminescence of nano- and macrosized LaPO₄:Ce, Tb excited by synchrotron radiation // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 33. – pp. 1102–1105.
28. Bystrov V. S., Coutinho J., Bystrova A. V., Dekhtyar Y. D., Pullar R. C., Poronin A., Palcevskis E., Dindune A., Alkan B., Durucan C., Paramonova E.V. Computational study of the hydroxyapatite structures, properties and defects // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Vol. 48. – p. 195302 (pp. 20).
29. Pohl H.A. The motion and precipitation of suspensoids in divergent electric fields // *Journal of Applied Physics*. – 1951. – Vol. 22. – pp. 155–181.

30. Derjaguin B., Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes // *Acta Physico Chemica URSS*. – 1941. – Vol. 14. – pp. 633–662.
31. Bystrova A. V., Dekhtyar Yu. D., Popov A. I., Coutinho J., Bystrov V. S. Modified Hydroxyapatite Structure and Properties: Modelling and Synchrotron Data Analysis of Modified Hydroxyapatite Structure // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 475 (1). – pp. 135–147. – DOI: 10.1080/00150193.2015.995580.
32. AIMPRO Home Page. <http://aimpro.ncl.ac.uk/> (accessed in May 12, 2014 and now in 2018).
33. Bystrov V. S., Paramonova E. V., Costa M. E. V., Santos C., Almeida M., Kopyl S., Dekhtyar Yu., Bystrova A. V., Maevsky E. I., Pullar R. C. and Kholkin A. L. Computational Study of the Properties and Surface Interactions of Hydroxyapatite // *Ferroelectrics*. – 2013. – Vol. 449 (1). – pp. 94–101. – DOI: 10.1080/00150193.2013.822774.
34. Bystrov V., Paramonova E., Bystrova N., Sapronova A., Filippov S. Computational molecular nanostructures and mechanical/adhesion properties of Hydroxyapatite, Micro- and Nanostructures of Biological Systems. – Aachen: Shaker Verlag, 2005. – pp. 77–93.
35. Bystrov V., Bystrova N., Paramonova E., Sapronova A., Filippov S. Modeling and computation of Hydroxyapatite nanostructures and properties // *Advanced materials forum III. Material Science Forum*. – 2006. – Vol. 514–516. – pp. 1434–1437. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.1434.
36. Ueshima M., Nakamura S., Yamashita K. Huge, millicoulomb charge storage in ceramic hydroxyapatite by bimodal electric polarization // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14. – Issue 8. – pp. 591–595.
37. Bystrov V. S., Sapronova A. V., Tazieva T. R., Green M. E. Nonlinear Dynamics of Proton Transport in Systems with hydrogen bonds // *Physics of Vibrations*. – 2001. – Vol. 9. – N 3. – pp. 168–172.
38. Silin A. R., Trukhin A. I. Point defects and elementary excitations in crystalline and glassy SiO₂. – Riga: Zinatne, 1985 (in Russian). – pp. 244.
39. HyperChem (2002) Tools for Molecular Modelling (release 7, 8) Professional edition. Gainesville: Hypercube, Inc. <http://www.hyper.com/?tabid=360>.
40. Kobayashi T., Nakamura S., Yamashita K. Enhanced osteobonding by negative surface charges of electrically polarized hydroxyapatite // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2001. – Vol. 57. – Issue 4. – pp. 477–484.
41. Bystrov V. S., Paramonova E. V., Bystrova N. K., Sapronova A. V. Hydroxyapatite polarization properties // *Scientific Proceedings of Riga Technical University: Material Sciences and Applied Chemistry*. – 2008. – Vol. 17 (1). – pp. 30–37.
42. Dekhtyar Yu., Bystrov V., Bystrova A., Dindune A., Katashev A., Khlusov I., Palcevskis E., Paramonova E., Polyaka N. N., Romanova M., Sammons R., Veljović D. Engineering of the Hydroxyapatite Cell Adhesion Capacity // *IFMBE Proceedings*. – 2013. – Vol. 38. – pp. 182–185.
43. Dehtjars J., Līvdane A., Poļaka N., Timofeeva A. Patent: Bioprotēžu dielektriskā slāņa apstrādes paņēmiens (LR patents LV13522, 2006).
44. Zundel G. Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology // *Advances in Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 111.
45. Slepko A., Demkov A. A. First-principles study of the biomineral hydroxyapatite // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – Article number 134108.

46. Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites // *American Mineralogist*. – 1989. – Vol. 74. – pp. 870–876. – <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals/Hydroxylapatite>.
47. Elliot J. C. *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Phosphates*. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – pp. 404.
48. Kay M. I., Young R. A., Posner A. S. Crystal Structure of Hydroxyapatite // *Nature*. – 1964. – Vol. 204. – pp. 1050–1052. – DOI: 10.1038/2041050a0.
49. Bystrov V., Bystrova N., Dekhtyar Yu. et al. Size depended electrical properties of Hydroxyapatite nanoparticles // *IFMBE Proceedings*. – 2009. – Vol. 25/ VIII. – pp. 230–232.