

## Résonance paramagnétique électronique du centre $F^+$ dans les fluorapatites carbonatées de type B

GÉRARD BACQUET ET VO QUANG TRUONG

*Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cédex, France*

ET GILBERT BONEL ET MIREILLE VIGNOLES

*Laboratoire de Chimie des Solides et des Hautes Pressions, E.R.A. 263, Université Paul Sabatier, 38, rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France*

Received July 20, 1979; in revised form September 17, 1979

Samples of B-type carbonated fluorapatites were heated at 450°C, X-irradiated at RT, and then annealed at 150°C. The ESR spectrum obtained after such treatment was attributed to an electron trapped at an oxygen vacancy ( $F^+$  center). The intensity of this spectrum increases with the amount of carbonate ions present in the specimens, then decreases. Such behavior was correlated with the number of oxygen vacancies present in the samples as a function of the carbonate content. Our results support the structural model proposed for these compounds.

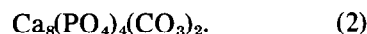
On sait que les apatites carbonatées de type B contiennent des ions carbonate substitués aux ions  $PO_4^{3-}$ .

La fixation d'ions plans divalents dans des sites normalement occupés par des ions  $PO_4$  tétraédriques et trivalents entraîne d'importantes perturbations dans le réseau hexagonal de ces apatites. Certaines observations (1, 2) nous ont conduit à proposer un premier modèle de compensation des charges suivant lequel la substitution d'un ion  $PO_4^{3-}$  par un ion  $CO_3^{2-}$  a pour conséquence la création de trois lacunes remplaçant le quatrième oxygène du tétraèdre  $XO_4$ , un ion  $Ca^{2+}$  et un ion  $OH^-$  (ou  $F^-$ ) voisins comme indiqué sur la Fig. 1. Un tel mécanisme implique, pour l'apatite, la formule générale



avec  $X = OH$  ou  $F$ .

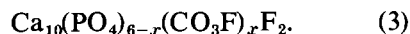
Nous avons notamment pu préparer l'apatite



D'autre part, nous avons récemment préparé des fluorapatites carbonatées (F Ap C) de type B dont la teneur en fluor augmente en fonction de celle en ions carbonate, et peut même largement dépasser celle que l'on calcule en considérant que tous les sites normalement occupés par les ions fluorure sur l'axe sénnaire hélicoïdal du réseau (sites des tunnels) sont remplis.

Cela nous a conduit à proposer un deuxième modèle de perturbation suivant lequel la substitution d'un ion  $PO_4^{3-}$  par un ion  $CO_3^{2-}$  entraîne la fixation d'un ion fluorure dans un site oxygène (3).

Une telle apatite présenterait la formule:



En fait, la formule générale des fluora-

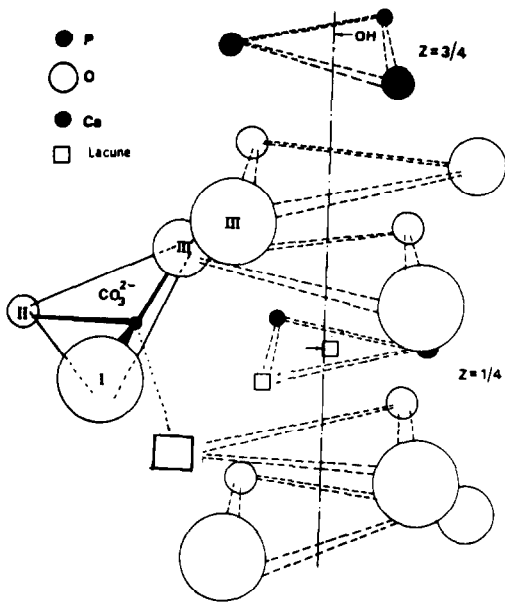
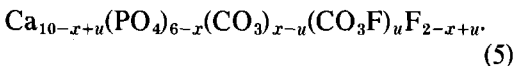


FIG. 1. Perturbations affectant le réseau apatitique au voisinage du tunnel lorsqu'un carbonate est fixé dans un site  $XO_4^{3-}$ . D'après (1).

patites carbonatées de type B telle qu'elle est déterminée expérimentalement est:



que l'on peut encore écrire:



Cela traduit le fait que les deux types de perturbations envisagées interviennent dans tous les cas. Nous avons observé, en accord avec cette hypothèse, que  $u$  est faible lorsque l'on prépare les apatites en milieu pauvre en ions fluorure (prépondérance du premier type de perturbation) et qu'il est au contraire très élevé lorsqu'on réalise les apatites en milieu riche en ions fluorure (prépondérance du deuxième type de perturbation).

Nous nous sommes proposés d'étudier par résonance paramagnétique électronique (RPE) les défauts induits par irradiation dans l'ensemble de ces F Ap C de type B, afin de rechercher des propriétés suscepti-

bles de confirmer le modèle que nous venons de présenter.

## I. Préparation des échantillons

Cette étude a été conduite à la fois sur quelques échantillons préparés dans un milieu riche en ions fluorure et sur d'autres préparés dans un milieu pauvre en ions fluorure.

Nous avons obtenu la première série de spécimens en versant lentement une solution d'acétate de calcium dans une solution de phosphate, de carbonate et de fluorure d'ammonium de composition variable portée à l'ébullition. Nous avons ensuite chauffé chacun des échantillons à 450°C pendant 1 hr de manière à éliminer l'eau qu'il est susceptible de contenir, tout en évitant un début de décomposition des ions carbonate. Les produits ainsi obtenus présentent les caractéristiques infrarouge des apatites carbonatées de type B (on observe les bandes d'absorption des ions carbonates à 875, 1430 et 1455  $cm^{-1}$ ) et le paramètre cristallographique a diminué progressivement lorsque la teneur en ions carbonate augmente. Le Tableau I indique le contenu de la maille de chacun d'entre eux déterminé à partir de dosages en considérant dans la formule (5) que le nombre total d'ions  $PO_4^{3-}$  et  $CO_3^{2-}$  par maille est toujours égal à 6 (3).

Nous avons préparé la deuxième série d'échantillons dans un milieu pauvre en ions fluorure en versant, dans des condi-

TABLEAU I

NOMBRE D'IONS  $n_i$  PAR MAILLE DANS DIVERS ÉCHANTILLONS DE F ApC DE TYPE B PRÉPARÉES DANS UN MILIEU RICHE EN IONS FLUORURE

Echantillon	1	2	3	4	5	6
$n_{Ca^{2+}}$	9,74	9,72	9,78	9,72	9,84	9,87
$n_{PO_4^{3-}}$	4,03	4,20	4,75	4,87	5,30	5,54
$n_{CO_3^{2-}}$	1,97	1,80	1,25	1,13	0,70	0,46
$n_{F^-}$	3,46	3,30	2,60	2,59	2,36	2,20

tions identiques aux premières, la solution de fluorure, phosphate et carbonate, dans la solution d'acétate de calcium; nous avons ensuite calciné à 450°C les phases obtenues. Nous avons remarqué que, dans ces conditions, la teneur maximum en ions carbonate que l'on peut atteindre est inférieure à celle du cas précédent. Le contenu de la maille de ces échantillons figure sur le Tableau II.

L'étude RPE qui va être rapportée concerne essentiellement les échantillons de ces deux sortes de F Ap C de type B chauffés à 450°C dans l'air.

## II. Résultats expérimentaux

Tous nos spectres de RPE ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Varian (E-Line Century Series) fonctionnant dans la bande X et utilisant une modulation du champ statique à 25 kHz. Dans nos expériences, nous avons le plus souvent travaillé avec une modulation dont l'intensité était de 0,1 G crête à crête.

Les irradiations ont été effectuées à la température ambiante à l'aide d'un générateur de rayons X fonctionnant sous une tension de 50 kV pour un débit de 10 mA.

Nous n'avons décelé la présence d'aucune impureté paramagnétique dans nos échantillons avant irradiation. Par contre, après exposition des spécimens aux rayons X pendant trente minutes, nous avons observé des spectres dont la forme et

le nombre de raies qui les composaient étaient fonction du traitement thermique, subi avant irradiation, par les diverses poudres de F Ap C de type B utilisées.

Si l'on ne recuit pas les échantillons ou si la température du chauffage préalable à l'irradiation X n'excède pas 300°C, les défauts observés semblent être dus à la présence d'impuretés qui sont devenues paramagnétiques par la capture ou la perte d'un électron. On parle alors de centres à électrons ou de centres à trous. Un recuit à 150°C d'une durée d'une demi-heure simplifie ces spectres en ce sens qu'il a pour effet d'éliminer les centres à trous (4).

Aucun de ces spectres n'est observé dans les F Ap C de type B qui ont été chauffées à 450°C pendant 30 min avant une exposition aux radiations ionisantes d'une durée égale. Dans ce cas aussi, les spectres qui sont très complexes se simplifient un peu après un recuit supplémentaire d'une demi-heure à 150°C. Parmi les raies restantes, nous avons pu en isoler trois que nous avons retrouvées avec des intensités variables, dans tous nos échantillons et qui forment un spectre de poudre de forme classique très stable dans le temps. C'est à ce dernier que nous nous intéressons maintenant.

A la température de l'azote liquide, ces raies, larges d'environ 0,8 G, correspondent respectivement à  $g_1 = 2,0022 \pm 0,0001$ ;  $g_2 = 2,0008 \pm 0,0001$  et  $g_3 = 1,9971 \pm 0,0001$ , d'où une valeur:

$$\langle g \rangle = \frac{1}{3} (g_1 + g_2 + g_3) = 2.$$

Pour les deux séries de fluorapatites carbonatées de type B, l'intensité de ces trois raies passe par un maximum lorsque le taux de carbonatation augmente. Ce taux seuil est d'environ 0,9 ion carbonate par maille d'apatite pour les échantillons préparés en milieu pauvre en ions fluorure et d'environ 1,2 ion carbonate par maille pour les spécimens préparés en milieu riche en ions fluorure.

Sur le spectre de la Fig. 2 qui a été

TABLEAU II  
NOMBRE D'IONS  $n_i$  PAR MAILLE DANS DIVERS  
ÉCHANTILLONS DE F Ap C DE TYPE B PRÉPARÉS EN  
MILIEU PAUVRE EN IONS FLUORURE

Echantillon	1	2	3
$n_{Ca^{2+}}$	9,61	9,46	9,76
$n_{PO_4^{3-}}$	4,90	5,05	5,65
$n_{CO_3^{2-}}$	1,10	0,95	0,35
$n_{F^-}$	2,36	1,87	1,87

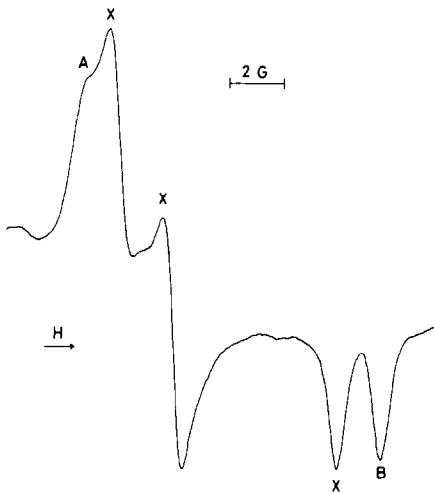


Fig. 2. Spectre de RPE obtenu à 78 K avec une F Ap C de type B préparée dans un milieu pauvre en ions fluorure et dont le taux de carbonatation est de 0,9. Les raies marquées X sont celles du centre  $F^+$ . Celles désignées par A et B n'ont pas été interprétées.

enregistré à 80 K avec la F Ap C de type B préparée dans un milieu pauvre en ions fluorure contenant 0,9 ion carbonate par maille, les trois raies correspondant au défaut étudié sont marquées par des croix. Nous avons été amenés à ne pas tenir compte des raies désignées par A et B car, tant en fonction de la concentration en ions carbonate qu'en fonction de la température d'observation comprise entre 80 et 300 K, elles ont un comportement en tout point différent de celui des trois raies qui nous intéressent.

### III. Nature du défaut

D'après les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X (3) ainsi que par RPE, nous pouvons dire que le défaut observé est inhérent à la structure des F Ap C de type B et qu'il s'agit d'un centre à électrons ( $\langle g \rangle = 2$ ) ne présentant pas de symétrie axiale (observation de trois composantes différentes pour le tenseur  $g$ ). Deux types

de centres paramagnétiques peuvent alors être envisagés: ion moléculaire (par exemple  $CO_3^{3-}$  distordu) ou électron piégé par un ion ne présentant pas de spin nucléaire ou par une lacune placée dans un site dont la symétrie locale est tout au plus orthorhombique.

On peut donc éliminer tous les divers types d'ions moléculaires contenant du phosphore (ce dernier possédant à 100% un spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$ ) et dont les spectres observés dans plusieurs composés (5-7) sont fondamentalement différents des nôtres. Il ne peut pas non plus s'agir du centre désigné par  $E^{II}$  (8) ou  $A^{II}$  (9) observé dans des monocristaux ou des poudres (10) de fluorapatites et qui résulte du piégeage d'un électron par une lacune d'ion fluorure. Un tel défaut qui présente une symétrie axiale suivant l'axe  $c$  est par ailleurs caractérisé par l'existence d'une interaction hyperfine résultant du couplage de l'électron célibataire avec les spins nucléaires  $I = \frac{1}{2}$  des deux ions  $F^-$  plus proches voisins.

Le défaut paramagnétique que nous observons peut donc résulter soit de l'ionisation des ions carbonate ( $CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{3-}$ ) soit du piégeage d'un électron par les lacunes d'oxygène présentes dans le réseau apatitique.

Nous pouvons écarter la première de ces possibilités en nous référant aux travaux de Gilinskaya *et al.* (11) qui ont étudié par RPE une série de vingt quatre échantillons polycristallins de fluorapatites carbonatées naturelles provenant de divers gisements. Ils y ont mis en évidence des spectres dont l'intensité augmentait avec le taux de carbonatation de leurs spécimens, et les ont attribués à la présence simultanée de deux défauts complémentaires:  $CO_3^-$  et  $CO_3^{3-}$ .

Dans ce dernier ion moléculaire qui, selon les prévisions de Walsh (12), est pyramidal car possédant vingt cinq électrons de valence, la probabilité de présence de l'électron célibataire au niveau du noyau de

carbone est telle qu'elle conduit à une interaction hyperfine importante entre le spin électronique et le spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  des 1% de <sup>13</sup>C. Cette interaction hyperfine, se manifestant par l'existence de deux spectres satellites d'une intensité 200 fois plus faible que celle du spectre principal, a pu être mise en évidence par les chercheurs soviétiques, alors que nous n'avons rien pu observer de tel.

D'autre part, les valeurs des composantes du tenseur  $\bar{g}$  de chacun des deux défauts trouvées par Gilinskaya *et al.* (Tableau III) sont en bon accord avec celles citées dans la littérature pour ces mêmes ions moléculaires présents dans d'autres matrices (13, 14).

Si les spectres observés par ces auteurs semblent bien être ceux de CO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>3-</sup> nous signalerons cependant que l'orientation (perpendiculaire à l'axe *c*) du plan contenant les trois oxygènes, qu'ils proposent dans le modèle de chacun de ces deux ions moléculaires semble irréaliste à la lumière des résultats structuraux obtenus par Elliott (15). En effet, quel que soit l'atome d'oxygène manquant (Fig. 1), on peut constater que les trois oxygènes restants ne peuvent pas se trouver dans un plan perpendiculaire à l'axe sénaire hélicoïdal.

Nous pouvons donc dire que nous avons mis en évidence la résonance d'un centre paramagnétique résultant du piégeage d'un

électron par chacune des lacunes d'ion oxygène présentes dans le réseau. Un tel défaut est désigné sous le vocable de centre F<sup>+</sup> et ses propriétés, tant optiques que paramagnétiques, ont été très étudiées dans les oxydes alcalino-terreux (16). Dans ces composés de structure cubique, son spectre de RPE est caractérisé par un *g* isotrope ( $\approx 2,0023$ ) et son insensibilité aux faibles distorsions de la symétrie cubique. Dans notre cas, l'anisotropie assez marquée du tenseur  $\bar{g}$ , qui pourrait paraître en contradiction avec les observations précédentes, peut néanmoins s'expliquer par l'absence de symétrie locale du piège dans le réseau des F Ap C de type B.

Il faut faire remarquer qu'une exposition de très faible durée aux rayons X est suffisante pour observer la résonance des centres F<sup>+</sup> dans les F Ap C de type B. Ceci implique que les pièges nécessaires soient présents dans le réseau et n'aient pas été créés par déplacement d'ions comme c'est le cas dans les oxydes d'alcalino-terreux. Pour ces derniers composés, une irradiation  $\gamma$ , seule, ne suffit pas à y induire de tels défauts; il faut que l'échantillon soit en même temps soumis à un flux de neutrons rapides.

Du point de vue distribution locale des charges électriques, le piégeage d'un électron par la lacune d'oxygène que nous associerions à l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> conduit à un total de trois charges négatives comme dans

TABLEAU III  
COMPOSANTES DU TENSEUR  $\bar{g}$  POUR LES DÉFAUTS CO<sub>3</sub><sup>-</sup> ET CO<sub>3</sub><sup>3-</sup> DANS DIVERS COMPOSÉS

Composés	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			CO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>		T (K)	Ref.
	<i>g</i> <sub>1</sub>	<i>g</i> <sub>2</sub>	<i>g</i> <sub>3</sub>	<i>g</i> <sub>  </sub>	<i>g</i> <sub>⊥</sub>		
F Ap C de type B	2,0058 ± 0,0001	2,0084 ± 0,0001	2,0146 ± 0,0001	1,9997 ± 0,0001	2,0028 0,0001	300	(11)
KHCO <sub>3</sub>	2,0066	2,0086	2,0184			300	(13)
CaCO <sub>3</sub>	2,0051 ± 0,0001	2,0162 ± 0,0001	2,0162 ± 0,0001	2,0013 ± 0,0001	2,0031 ± 0,0001	78	(14)

$\text{PO}_4^{3-}$ . Cela explique la très grande stabilité du défaut dans le temps.

#### IV. Interprétation structurale

L'étude par RPE a essentiellement montré que les fluorapatites carbonatées de type B présentent des lacunes dans les sites oxygène. Leur concentration est plus élevée dans les apatites préparées en milieu pauvre en ions fluorure que dans les apatites préparées en milieu riche en ions fluorure. Enfin, dans les deux cas, la teneur en lacunes augmente avec la concentration en ions carbonate, passe par un maximum, puis diminue.

Afin d'interpréter ces résultats au plan structural, nous avons tracé, pour chacune des séries d'apatites, la courbe de variation du nombre de lacunes d'oxygène associées à des ions carbonate calculé d'après nos hypothèses, en fonction du nombre total d'ions carbonate contenus par maille d'apatite. Ces courbes sont représentées sur la Fig. 3 où nous avons aussi reporté les valeurs du rapport  $I/I_{\max}$ ,  $I$  désignant la hauteur crête à crête de la deuxième raie (symétrique) du spectre de RPE enregistré avec chacun des spécimens.

Intéressons-nous tout d'abord à la courbe qui correspond aux échantillons préparés en milieu pauvre en ions fluorure (courbe 1). On voit que le nombre de lacunes d'oxygène augmente avec le nombre total d'ions carbonate, passe par un maximum lorsque l'échantillon contient 0,8 à 0,9 ion carbonate par maille puis diminue. Parallèlement, on observe une augmentation de l'intensité du signal de RPE avec le nombre d'ions carbonate jusqu'à ce que celui-ci atteigne la valeur 0,9. Passé ce taux de carbonatation, l'intensité du spectre diminue. Cette observation nous conduit à admettre que les lacunes d'oxygène mises en évidence par RPE doivent être associées aux ions carbonate qui se substituent aux

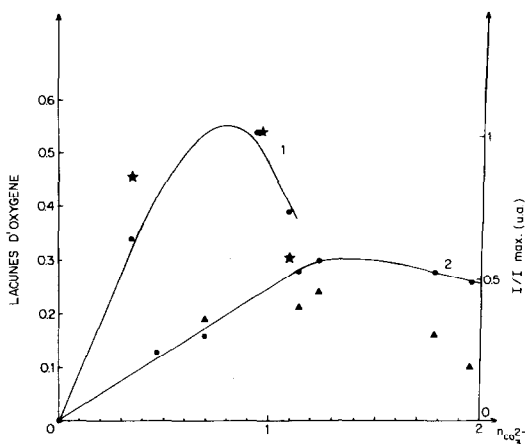


FIG. 3. Variation du nombre de lacunes d'oxygène en fonction du nombre total d'ions carbonate par maille dans les fluorapatites carbonatées de type B: 1, préparées en milieu pauvre en ions fluorure; 2, préparées en milieu riche en ions fluorure. Valeur du rapport  $I/I_{\max}$  où  $I$  désigne la hauteur crête à crête de la deuxième raie du spectre de RPE. Les étoiles correspondent à la courbe 1 et les triangles à la courbe 2.

ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par le premier mécanisme proposé.

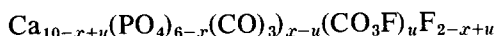
De la même manière, l'intensité du signal RPE et le nombre de lacunes que nous associons aux ions carbonate dans les fluorapatites préparées en milieu riche en ions fluorure varient de façon identique. Le maximum de l'intensité du signal est observé pour l'échantillon qui contient 1,25 ion carbonate par maille. D'après la courbe 2, Fig. 3, c'est également dans celui-ci que la concentration en lacunes est la plus forte. Il faut donc, ici aussi, associer certains ions carbonate à des lacunes. D'autre part, l'intensité du signal de RPE, plus faible dans les apatites préparées dans les milieux riches en ions fluorure que dans les apatites préparées dans les milieux pauvres en ions fluorure, est en accord avec nos hypothèses. En effet, la Fig. 3 montre bien que pour une teneur en ions carbonate donnée, le nombre de lacunes est plus faible dans le cas des apatites préparées en milieu riche en ions fluorure que dans les

apatites préparées en milieu pauvre en ions fluorure.

En conséquence, les observations effectuées par résonance paramagnétique électronique sont bien en accord avec les modèles que nous avons proposés (3) pour la fixation d'ions carbonate dans les sites de type B de la maille apatitique.

### Conclusion

Nous avons étudié par RPE deux séries d'apatites carbonatées de formule générale



respectivement préparées en milieu riche ou pauvre en ions fluorure.

Dans les échantillons irradiés à l'ambiante après avoir été chauffés à 450°C, nous avons mis en évidence l'existence d'un signal que nous avons attribué au centre F<sup>+</sup> (électron piégé par une lacune d'oxygène). L'intensité de ce signal varie en fonction du nombre d'ions carbonate associés, d'après nos hypothèses structurales, à des lacunes d'oxygène. Par ailleurs, pour une teneur globale en ions carbonate donnée et une quantité de poudre identique, le spectre de RPE est toujours plus intense avec les échantillons préparés en milieu pauvre en ions fluorure (EcI) que dans ceux réalisés en milieu riche en ions fluorure (EcII). Cela est normal si l'on se rappelle que les spécimens EcI contiennent une proportion d'ions carbonate associés à des lacunes supérieure à celle que l'on trouve dans les produits EcII.

Par conséquent, nos observations en

RPE confirment les modèles structuraux que nous avons proposés: les ions carbonate peuvent se substituer aux ions phosphate de deux manières:

—d'une part remplacement d'un ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par un ion carbonate et formation de trois lacunes dans un site oxygène, un site Ca<sub>II</sub><sup>2+</sup>, un site F<sup>-</sup> voisins;

—d'autre part remplacement d'un ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par un ion carbonate associé à un ion fluorure.

### Références

1. J. C. LABARTHE, G. BONEL, ET G. MONTEL, *Ann. Chim. (Paris)* **8**, 289 (1973).
2. C. VIGNOLES, *Thèse de 3e Cycle*, Toulouse (1973), non publiée.
3. M. VIGNOLES ET G. BONEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **287**, 321 (1978).
4. H. W. DEN HARTOG ET H. BENNING, *Phys. Status Solidi A* **43**, 633 (1977).
5. R. A. SERWAY ET S. A. MARSHALL, *J. Chem. Phys.* **45**, 4098 (1966).
6. S. SUBRAMANIA, M. C. R. SYMONS, ET H. W. WARDALE, *J. Chem. Soc. A*, 1939 (1970).
7. B. V. FISCHER, R. E. MORGAN, G. O. PHILLIPS, ET H. N. WARDALE, *Radiat. Res.* **46**, 229 (1971).
8. R. W. WARREN, *Phys. Rev. B* **6**, 4679 (1972).
9. W. W. PIPER, L. C. KRAVITZ, ET R. K. SWANK, *Phys. Rev. A* **138**, 1802 (1965).
10. J. S. PRENER, W. W., PIPER, ET R. M. CHRENKO, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1465 (1969).
11. L. G. GILINSKAYA, M. Y. SHCHERBAKOVA, ET Y. N. ZANIN, *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 1016 (1971).
12. A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.*, 2301 (1953).
13. G. W. CHANTRY, A. HORSFIELD, J. R. MORTON, ET D. H. WHIFFEN, *Mol. Phys.* **5**, 589 (1962).
14. R. A. SERWAY ET S. A. MARSHALL, *J. Chem. Phys.* **46**, 1949 (1967).
15. J. C. ELLIOT, *Thèse*, Londres (1964), non publiée.
16. B. HENDERSON ET J. E. WERTZ, *Advan. Phys.* **17**, 749 (1968), et références incluses.