

Люминесценция порошков гидроксипатита кальция и трикальцийфосфата, допированных Eu^{3+}

© И.Д. Сидоров,¹ Т.М. Миннебаев,¹ Е.И. Олейникова,¹ А.С. Низамутдинов,¹ М.С. Пудовкин,¹ М.Р. Гафуров,¹ Ю.О. Никитина,² А.Ю. Демина,² Н.В. Петракова,² В.С. Комлев²

¹Казанский федеральный университет, Институт физики, 420008 Казань, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334 Москва, Россия
e-mail: Sidorov.I.D@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 31 декабря 2023 г.

Принято к публикации 31 декабря 2023 г.

Обсуждены результаты исследования спектрально-кинетических характеристик ионов Eu^{3+} в матрицах гидроксипатита и трикальцийфосфата после синтеза и после термообработки при температуре 1573 К на воздухе. Приведено сравнение времен жизни люминесценции иона Eu^{3+} в матрицах для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ вместе с исследованием структурных характеристик. Исследование люминесценции с использованием УФ лазера выявило характерные для Eu^{3+} линии в обоих материалах: наибольшую интенсивность линий имеют переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Термообработка привела к изменению спектрально-кинетических характеристик: обнаружено существенное влияние на форму спектральных линий и времена жизни. Кинетики люминесценции образцов на длине волны 622.7 нм до термообработки — двухэкспоненциальные, что говорит о наличии неэквивалентных позиций ионов Eu^{3+} в матрицах. Для образца гидроксипатита отжиг приводит к разрешению штарковских компонент и интенсивной люминесценции на длине волны 573.7 нм, что говорит о разрешении перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, времена жизни люминесценции увеличиваются. Для образца трикальцийфосфата отжиг приводит к разрешению штарковских компонент в спектре люминесценции, кинетика люминесценции становится однокомпонентной с увеличением времени жизни люминесценции.

Ключевые слова: европий, гидроксипатит, трикальцийфосфат, люминесценция, отжиг, штарковские компоненты.

DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57384.317-23

Введение

Синтетические фосфаты кальция, такие как гидроксипатит кальция (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, являются перспективной основой для вводимых подкожно или внутривенно люминесцентных зондов или протезирования травм опорно-двигательного аппарата. Такие материалы не должны вызывать нежелательных реакций с окружающими тканями и межтканевыми жидкостями, т.е. должны обладать биологической совместимостью и биологической активностью. Это возможно благодаря соответствию данных веществ минеральному составу и соотношению ионов Ca/P в кости [1–3]. Кроме того, фосфаты кальция нанометрового размера могут адсорбировать на себе белки и лекарственные препараты и доставлять их в клетки человека. Добавление ионов редкоземельных металлов позволяет создавать стабильные во времени люминофоры, что выгодно отличает их от органических [4]. Путем допирования ГА и ТКФ двумя редкоземельными ионами, например Eu и Gd, можно увеличить квантовый выход люминесценции, а также создать на их основе мультимодальные контрастные агенты, которые

позволят объединить методы флуоресцентного анализа, МРТ и КТ [5–7].

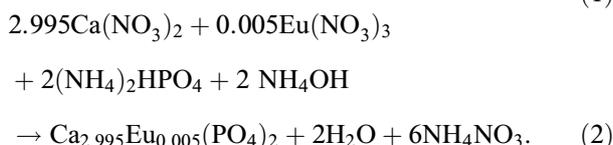
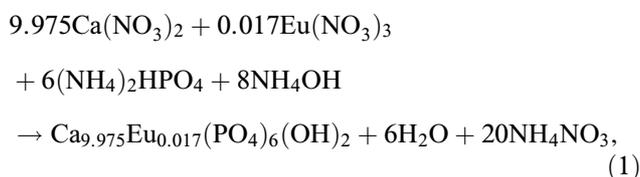
В настоящей работе используются образцы ГА и ТКФ, синтезированные осаждением из водных растворов. Образцы легированы ионами Eu 0.25% мольных, это составляет около 0.25% по массе или 0.038% атомных.

Целью настоящей работы является исследование спектрально-кинетических характеристик иона Eu^{3+} в матрицах ГА и ТКФ и влияния отжига на них.

1. Материалы и методы

Порошки Eu-содержащих фосфатов кальция (ФК-Eu) получали осаждением из водных растворов. В настоящей работе были использованы следующие реактивы фирмы НПП „ПанЭко“ (Москва, Россия): нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки ХЧ, гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ марки ЧДА, 25% водный раствор аммиака NH_4OH марки ЧДА, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ХЧ, вода дистиллированная в соответствии с ГОСТ 6709-72. Количество Eu рассчитывали относительно атомного содержания Ca в ГА или ТКФ. Раствор нитрата Eu (III) концентрацией 0.1 mol/l добавляли к 0.5 mol/l раствору

нитрата кальция, к полученной смеси по капельно добавляли 0.5 mol/l раствор гидрофосфата аммония; pH-среды поддерживали на уровне 11.5 ± 0.5 для ГА и 7.0 ± 0.5 для ТКФ добавлением 0.25% раствора аммиака. Количество реагентов рассчитывали согласно уравнениям реакции (1) для ГА и (2) для ТКФ.



Материалы представлены в двух видах: порошки ГА и ТКФ с Eu после синтеза, порошки ГА и ТКФ с Eu после термической обработки при 1573 К на воздухе. Размер частиц после синтеза составляет 10–20 nm для ГА и 100–150 nm для ТКФ, степень окисления Eu предположительно 3+. Размер частиц обоих порошков после термообработки составляет 0.5–1.0 μm , степень окисления Eu могла измениться.

Удельную площадь поверхности (SSPEC) экспериментальных порошков измеряли с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на анализаторе Tristar 3000 (Micromeritics, США). С помощью полученных данных БЭТ был рассчитан средний диаметр частиц в приближении сферической формы и равного диаметра частиц ($D_{\text{БЭТ}}$) в соответствии с формулой

$$D_{\text{БЭТ}} = \frac{6000}{S_{\text{SPEC}} \cdot \rho}, \quad (3)$$

где ρ — теоретическая плотность (3.156 g/cm³ для ГА, 3.067 g/cm³ для ТКФ). Дифрактограммы регистрировали с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, США), работающего в геометрии Брэгга–Брентано с излучением CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), диапазон 2θ от 10° до 70°, размер шага 0.02°, со скоростью 1.0 s/step. Фазы были определены с использованием базы данных JCPDS-PDF2.

Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью УФ лазера LOTIS III LS-2147 с длиной волны $\lambda = 266 \text{ nm}$. С помощью линз возбуждающее излучение фокусировалось в пятно диаметром 2 mm и наводилось на объект исследования. Излучение люминесценции через волновод подавалось в спектрометр Aurora4000. Для измерения кинетических свойств излучение люминесценции заводилось через монохроматор МДР-23 в фотоэлектрический умножитель ФЭУ-100, который был подключен к осциллографу Tektronix DPO 7254C.

На рис. 1 представлен рентгенофазовый анализ (РФА) экспериментальных порошков. На дифрактограмме порошка ГА после синтеза набор уширенных рентгеновских пиков низкой интенсивности был отнесен к набору

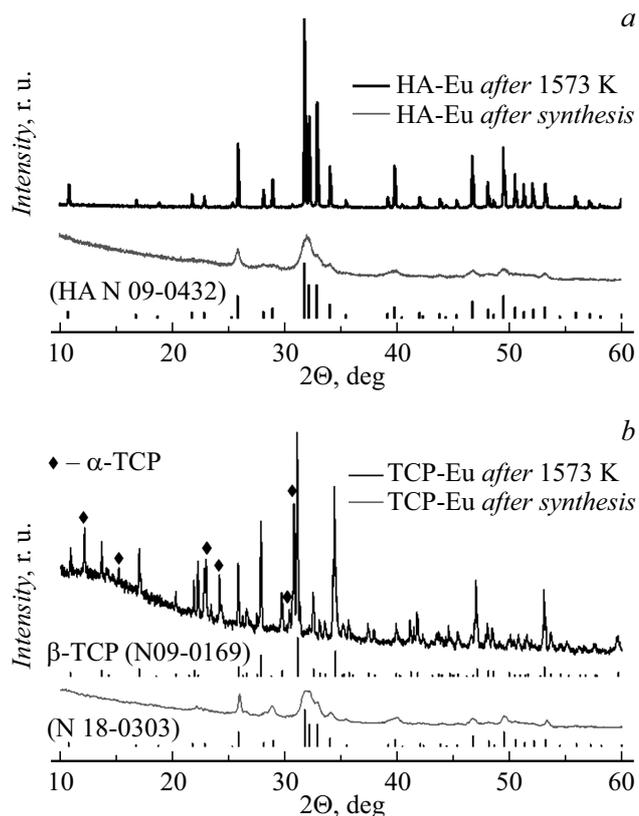


Рис. 1. *a* — дифрактограммы ГА с Eu^{3+} после синтеза и после термообработки при 1573 К; *b* — дифрактограммы ТКФ с Eu^{3+} после синтеза и после термообработки при 1573 К.

пиков ГА (карточка из базы JCPDS-PDF2 № 09-0342) (рис. 1, *a*). Это обусловлено формированием высокодисперсного осадка с низкой степенью закристаллизованности (аморфным состоянием), что объясняется осаждением в условиях комнатной температуры. Данный результат согласуется с литературными данными [8,9]. Дифрактограмма термообработанного порошка ГА состояла из набора узких высокоинтенсивных пиков, которые полностью соответствовали фазе ГА (карточка № 09-0432) с высокой степенью закристаллизованности. Приведенный выше по данным БЭТ размер частиц для порошков (нано- и микроразмерный соответственно для ГА после синтеза и термообработки) подтверждает эти результаты.

На рис. 1, *b* представлены дифрактограммы для порошков ТКФ после синтеза и термообработки. После синтеза порошок был отнесен к аморфному фосфату кальция с низкой степенью закристаллизованности ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, карточка из базы JCPDS-PDF2 № 018-0303), что характерно для использованных условий синтеза: уровень pH = 7, температура 293–297 К, фильтрация от маточного раствора без старения [9,10]. При анализе дифрактограммы термообработанного ТКФ следует отметить, что после нагрева ТКФ существует в двух модификациях: орторомбическая β -фаза и моно-

клинная α -фаза (еще две модификации существуют при температурах выше 1573 К и высоких давлениях). Низкотемпературная β -модификация ТКФ без примесей стабильна до 1393 К, выше этой температуры происходит фазовое превращение в моноклинную α -модификацию. Наличие катионных замещений в структуре ТКФ приводит к смещению температуры фазового перехода. Так, содержание Mg, Sr, Zn, Се приводит к стабилизации β -фазы выше температуры фазового перехода [11–13]. В этой связи в результате введения допанта Eu в структуру ТКФ во время осаждения и термообработки при температуре, существенно превышающей температуру фазового превращения (1573 К), по наличию в составе низкотемпературной β -модификации ТКФ косвенно судили об успешном катионном замещении ионов Ca^{2+} на ионы Eu^{3+} . Возвращаясь к данным РФА, в термообработанном образце было выявлено наличие смеси модификаций α -ТКФ и β -ТКФ, что свидетельствует о встраивании ионов Eu в структуру ТКФ посредством катионного замещения.

2. Результаты и обсуждение

В спектре люминесценции ГА с Eu^{3+} , представленном на рис. 2, наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается у переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (573.7 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (600–640 нм). Отличительной особенностью ГА является наличие двух позиций ионов Ca^{2+} , на место которых садятся ионы Eu^{3+} . Ион Ca^{2+} в позиции I обладает высокой симметрией C_3 и окружен 9 ионами кислорода. Ион Ca^{2+} в позиции II обладает низкой симметрией C_S , окружен 6 атомами кислорода и 1 ионом $(\text{OH})^-$. Благодаря замещению иона Ca^{2+} в позиции II ионом Eu^{3+} разрешается переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ [14–17]. Интенсивность люминесценции образца до обработки относительно низкая. Термическая обработка приводит к существенным

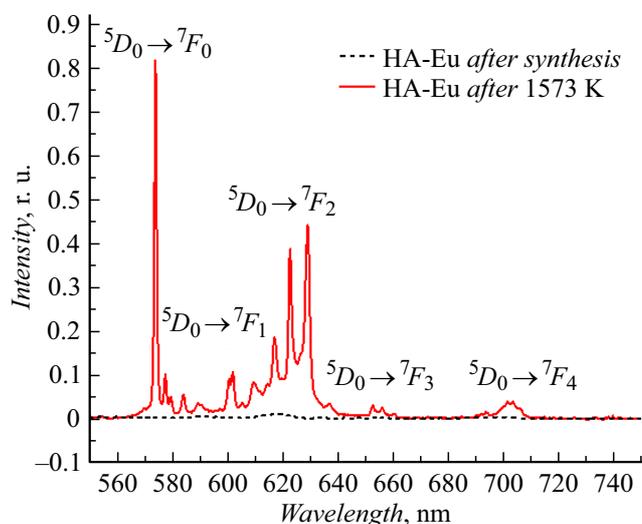


Рис. 2. Спектр люминесценции ГА с Eu^{3+} до и после термической обработки.

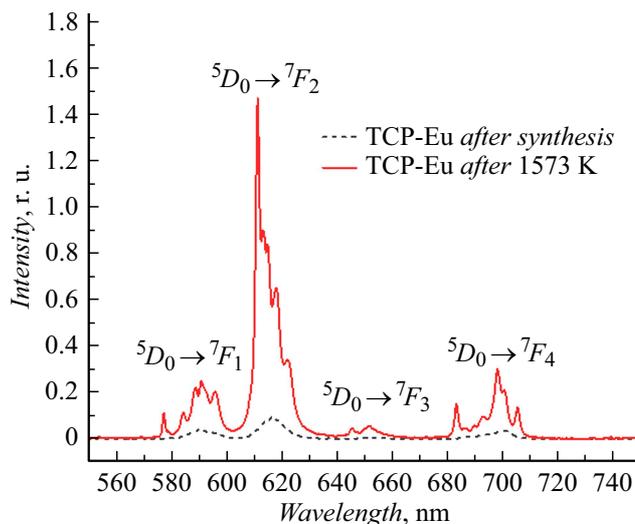


Рис. 3. Спектр люминесценции ТКФ с Eu^{3+} до и после термической обработки.

изменениям ширины и положения спектральных линий, интенсивность люминесценции увеличивается, а именно проявляются характерные для ГА как матрицы линии Eu^{3+} с хорошо разрешенными штарковскими компонентами. Это может свидетельствовать об изменении фазы образца. Данный результат согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 3 представлен спектр люминесценции порошков ТКФ до и после термической обработки. После термической обработки ТКФ с Eu^{3+} интенсивность люминесценции также увеличивается, появляются спектрально разрешенные линии штарковских компонент. Основной вклад в люминесценцию ТКФ с Eu^{3+} вносит переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (600–640 нм).

Для более глубокого понимания изменений в материалах при дополнительной термообработке была исследована кинетика люминесценции Eu^{3+} на длине волны 622.7 нм. Выбор данной длины волны люминесценции обусловлен возможностью сравнить кинетики люминесценции иона Eu^{3+} в матрицах ГА и ТКФ между собой, так как имеются данные о возможном превращении матрицы ГА в ТКФ [18]. До обработки при температуре 1573 К образец ГА имеет на длине волны 622.7 нм двухэкспоненциальную кинетику люминесценции с временами 263 μs и 1.14 ms (рис. 4, а), что можно отнести к наличию двух типов центров ионов Eu^{3+} . Весовые вклады короткой и длинной компонент 0.899 и 0.101 соответственно. После дополнительной термообработки кинетика люминесценции остается двухэкспоненциальной, времена жизни люминесценции при этом увеличились до значений 558 μs и 1.47 ms с весовыми коэффициентами 0.977 и 0.023. Можно отметить, что после отжига относительный вклад более короткой компоненты является преобладающим, что можно назвать

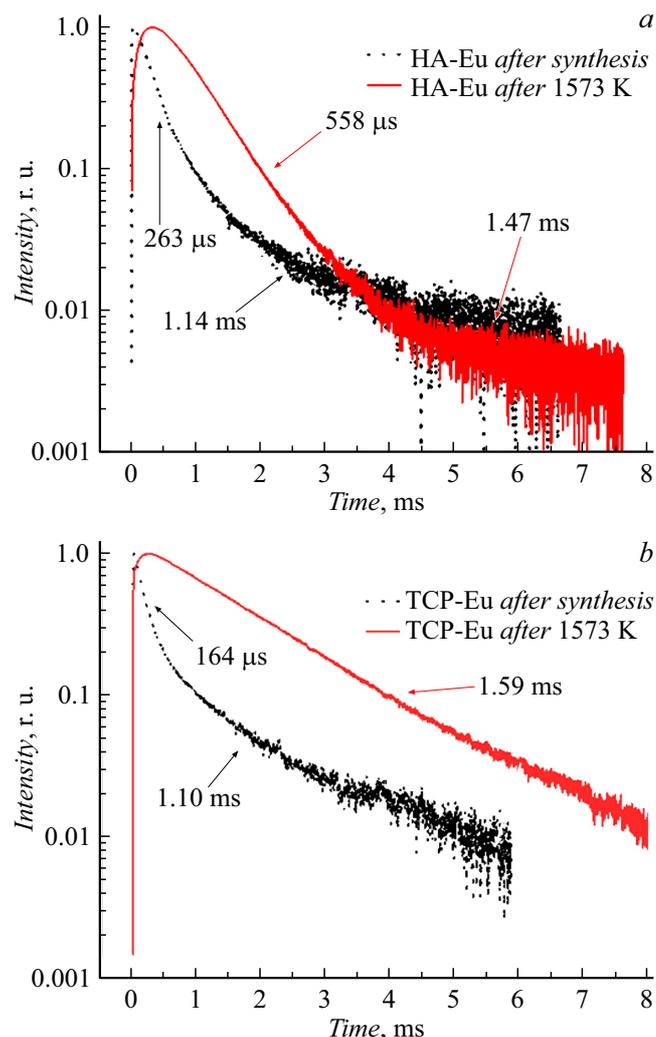


Рис. 4. *a* — затухание люминесценции порошков ГА с Eu^{3+} на длине волны 622.7 нм до и после термической обработки; *b* — затухание люминесценции порошков ТКФ с Eu^{3+} на длине волны 622.7 нм до и после термической обработки.

свидетельством образования кристаллической фазы гидроксипатита.

Для образцов ТКФ картина является менее сложной. Как видно из рис. 4, *b*, кинетика люминесценции образца порошков ТКФ до обработки на длине волны 622.7 нм является двухэкспоненциальной с временами 164 μs и 1.10 ms, весовые коэффициенты 0.792 и 0.208 соответственно. Бенхаму с коллегами исследовали позиции замещения ионов Ca^{2+} ионами Eu^{3+} в ТКФ [19]. Они показали, что для ионов Eu^{3+} характерно замещение Ca^{2+} в позициях М1, М2 и М3. Большая часть Eu^{3+} находится в позициях М1 и М2. Объясняется это тем, что позиции М1 и М2 схожи между собой по совокупности характеристик (количество соседей, длина связей, отношение интенсивностей переходов, кинетика люминесценции), тогда как позиция М3 отличается от них большим количеством соседей и, как следствие, большей длиной связи $\text{Eu}-\text{O}$. Увеличение длины связи

приводит к увеличению напряженности кристаллического поля и укорачиванию времен жизни люминесценции. Новизной исследования является то, что спектрально-кинетические характеристики люминесценции были исследованы вместе со структурным исследованием образцов. Таким образом, мы видим двухэкспоненциальную кинетику люминесценции по причине слияния вкладов от позиций М1 и М2 в одну компоненту. После термообработки кинетика люминесценции образца на длине волны 622.7 нм становится одноэкспоненциальной, время жизни принимает значение 1.59 ms. Предполагается, что позиция М3 имеет большую вероятность претерпеть фазовый переход вследствие большой напряженности кристаллического поля, при этом может происходить миграция ионов Eu^{3+} в позиции М1 и М2. Это соответствует наблюдаемому в рентгеновских дифрактограммах и спектрах люминесценции переходу образца в фазу кристаллического ТКФ.

Заключение

Таким образом, в работе исследованы спектрально-кинетические характеристики образцов ГА и ТКФ, допированных ионами Eu^{3+} , до и после термической обработки при температуре 1573 К во взаимосвязи со структурными исследованиями, что является новым. Показано, что термическая обработка образцов ГА с Eu^{3+} и ТКФ с Eu^{3+} приводит к увеличению относительной интенсивности люминесценции и увеличению времен жизни люминесценции. Это может свидетельствовать об изменении фазового состава в результате термической обработки и согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Однако сравнение характеристик затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в этих матрицах для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ выявило различный характер изменений в результате дополнительной термической обработки для этих матриц.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-63-10056, <https://rscf.ru/project/23-63-10056/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.О. Никитина. Автореф. канд. дисс. (ИМЕТ РАН, М., 2022)
- [2] А.М. Николаев, И.Е. Колесников, О.В. Франк-Каменская, М.А. Кузьмина. Пат. RU № 2628610, Российская Федерация, МПК С09К11/71. Способ получения наноразмерно-го высоколюминесцентного апатита с примесью европия (Eu) (№ 124206; заявл. 17.06.2016; опубл. 21.08.2017)

- [3] Ю.О. Никитина, Н.В. Петракова, С.А. Козюхин, В.С. Комлев, С.М. Баринов. Пат. RU № 2779453, Российская Федерация, МПК C01B25/32. *Способ получения люминесцентного ортофосфата кальция, активированного церием* (№ 136552; заявл. 10.12.2021; опубл. 07.09.2022)
- [4] A. Doat, M. Fanjul, F. Pellé, E. Hollande, A. Lebugle. *Biomaterials*, **24** (19), 3365 (2003). DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00169-8
- [5] A. Ashokan, D. Menon, S. Nair, M. Koyakutty. *Biomaterials*, **31** (9), 2606 (2010). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.113
- [6] S. Mondal, V.T. Nguyen, S. Park, J. Choi, T.M.T. Vo, J.H. Shin, Y.H. Kang, J. Oh. *Ceram. Intern.*, **46** (18), 29249 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.099
- [7] A. Tesch, C. Wenisch, K.H. Herrmann, J.R. Reichenbach, P. Warncke, D. Fischer, F.A. Müller. *Mater. Sci. Eng.*, **81**, 422 (2017). DOI: 10.1016/j.msec.2017.08.032
- [8] S.V. Dorozhkin. *Intern. J. Mater. Chem.*, **2** (1), 19 (2012). DOI: 10.5923/j.ijmc.20120201.04
- [9] I.E. Glazov, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **67**, 173 (2022). DOI: 10.1134/S0036023622020048
- [10] M. Bohner, B.L.G. Santoni, N. Döbelin. *Acta Biomaterialia*, **113**, 23 (2020). DOI: 10.1016/j.actbio.2020.06.022
- [11] L. Sinusaite, A. Kareiva, A. Zarkov. *Crystal Growth & Design*, **21** (2), 1242 (2021). DOI: 10.1021/acs.cgd.0c01534
- [12] R. Enderle, F. Götz-Neunhoeffler, M. Göbbels, F.A. Müller, P. Greil. *Biomaterials*, **26** (17), 3379 (2005). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.017
- [13] Yu.O. Nikitina, N.V. Petrakova, S.A. Kozyukhin, V.P. Sirovinkin, A.A. Konovalov, Yu.F. Kargin, S.M. Barinov, V.S. Komleva. *Inorg. Mater.*, **59** (4), 394 (2023). DOI: 10.1134/S002016852304009X
- [14] O.A. Graeve, R. Kanakala, A. Madadi, B.C. Williams, K.C. Glass. *Biomaterials*, **31** (15), 4259 (2010). DOI: j.biomaterials.2010.02.009
- [15] Е.В. Зубарь. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **7** (2), 581 (2009).
- [16] Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, А.Ю. Устинов, М.А. Медков. *Журн. неорганической химии*, **64** (2), 146 (2019). DOI: 10.1134/S0044457X19020211
- [17] E.J. Kim, S.W. Choi, S.H. Hong. *J. American Ceram. Society*, **90** (9), 2795 (2007). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01791.x
- [18] M. Macintosh, Q. Yao, J. Xu, Z. Dong, L.Y. Chang, L. Liu. *Ceram. Intern.*, **47** (8), 11387 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.265
- [19] R.A. Benhamou, A. Bessiere, G. Wallez, B. Viana, M. Elaati, M. Daoud, A. Zegzouti. *J. Solid State Chem.*, **182** (8), 2319 (2009). DOI: 10.1016/j.jssc.2009.06.01