

УДК 535.37

PACS number(s): 78.55.-m

ОПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$, ОТРИМАНОГО НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИМ МЕТОДОМ

Н. Бабаєвська, Ю. Савін, О. Толмачов

*Інститут Монокристалів, НТК “Інститут Монокристалів”
Національна Академія Наук України
6100, Пр.Леніна, 60 Харків, Україна
e-mail: babayevskaya@isc.kharkov.ua*

За допомогою методу осадження з водних розчинів (рН=4,7 та $T=80^\circ\text{C}$) були отримані монофазні полікристалічні $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Me}^I=\text{Pb}, \text{Mg}$). Вивчено вплив іонів-модифікаторів на структуру та морфологію твердих розчинів апатитів. Отримано спектр люмінесценції $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$, ідентифікований як спектр люмінесценції Eu^{3+} . Визначено можливі положення локалізації Eu^{3+} у структурі $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ залежно від концентрації модифікатора.

Ключові слова: апатити, структура, люмінесценція.

Останнім часом особливий інтерес представляють сполуки зі структурою апатиту $\text{Me}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $Z=\text{P}, \text{V}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}\dots$). Це зумовлено низкою унікальних властивостей, які мають подібні матеріали та можливістю широкого використання у різних областях науки та техніки. Часто оптимальний комплекс властивостей мають не індивідуальні сполуки, а тверді розчини на їх основі. Оскільки кристалічна ґратка апатитів має два нееквівалентні положення іонів металу з різною локальною симетрією оточення, контролюючи заміщення іонів Me^{2+} апатитної матриці іонами РЗЕ протягом процесу росту дає змогу керувати їхніми спектрально-люмінесцентними властивостями [1]. Залежно від методів отримання локальної зарядової компенсації, іони РЗЕ можуть заміщати іон кальцію в двох нееквівалентних кристалографічних позиціях у ґратці апатиту [2]. Процеси росту з водних розчинів та дослідження властивостей апатитів вивчали раніше [1–4]. Але отримання апатитів, а саме апатитів змішаного складу, активованих різними іонами металів, керування їх спектрально-люмінесцентними властивостями залишаються маловивченими.

Метою нашої статті є дослідження впливу модифікуючих іонів на структуру, морфологію та люмінесцентні характеристики апатитів змішаного складу.

Вихідні зразки апатитів змішаного складу $\text{Me}_{10-x}^I\text{Me}_x^{II}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Me}^I=\text{Ca}^{2+}$, $\text{Me}^{II}=\text{Pb}^{2+}$, Mg^{2+} $0\leq x\leq 10$) були отримані методом осадження з водних розчинів, змішуючи CaCl_2 , K_2HPO_4 і PbCl_2 (MgCl_2), які містять КФ за наявності ацетатного буфера. Осадження розчинів відбувалося за сталих значень температури та рН ($T=80^\circ\text{C}$, рН=4,7) [5]. Активація зразків відбувалася введенням хлористої солі

європію. Концентрація активатора становила 1 ат.% Осади були промиті, висушені при 80°C протягом 12 год та відпалені у повітрі при T=600°C 40 год. Аналіз фазового складу дослідних зразків проводили методом рентгенівської дифракції (ДРОН-4, Fe K α – випромінювання, $\lambda=1,93728 \text{ \AA}$, область кутів сканування 2θ , deg=10–70). Ступінь кристалічності (середній розмір кристалічних блоків) зразків розраховували по півширині лінії рентгенівської дифракції за допомогою рівняння Селякова–Шеррера. Періоди кристалічної ґратки отриманих апатитів були визначені за положенням дифракційних ліній (300) и (004). Мікроструктурні характеристики синтезованих зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (JEOL-820). Спектри люмінесценції та її збудження реєстрували на таблетках (m=155 мг, d=10 мм) за допомогою автоматизованого комплексу СДЛ-2 (ЛОМО, Ленінград).

Під час уведення у фторапатит кальцію двухвалентних іонів, де $\frac{\Delta r_{Pb} - \Delta r_{Ca}}{\Delta r_{Ca}} = 26 \%$ та $\frac{\Delta r_{Ca} - \Delta r_{Mg}}{\Delta r_{Mg}} = 8 \%$ були виявлені певні закономірності.

Результати рентгенфазового аналізу свідчать, що усі зразки Ca $_{10-x}$ Me $^{\text{II}}_x$ (PO $_4$) $_6$ F $_2$:Eu $^{3+}$ є однофазними і мають структуру апатиту (просторова група P6 $_3$ /m).

На рис. 1 зображена дифрактограма відпаленого Ca $_{9,9}$ Pb $_{0,1}$ (PO $_4$) $_6$ F $_2$:Eu $^{3+}$, отриманого осадженням з водного розчину при рН=4,7 та T=80°C. Аморфні фази не зареєстровані. Введення у Са-ФАП:Eu $^{3+}$ іонів свинцю до 20 ат.% майже не змінює параметри кристалічної ґратки і розмір областей когерентного розсіяння (ОКР). Значні відмінності простежені простежені під час введення 40 ат.% свинцю. При повному заміщенні іонів кальцію іонами свинцю параметри ґратки ФАП:Eu $^{3+}$ збільшились на 6%. Із зростанням концентрації свинцю зменшується розмір ОКР. Сумарні результати рентгенофазового аналізу усіх зразків наведені у табл. 1. Залежність параметра a від змісту свинцю в структурі ФАП:Eu $^{3+}$ описують рівнянням прямої $a, \text{ \AA}=9,37+0,057x$. Для параметра c рівняння має вигляд: $c, \text{ \AA}=6,89+0,046x$.

Уведення іонів магнію у ґратку Ca $_{10-x}$ Mg $_x$ (PO $_4$) $_6$ F $_2$:Eu $^{3+}$, ($0 \leq x \leq 7,5$, $r(\text{Mg}^{2+})=0,78 \text{ \AA}$) сприяє зменшенню її параметрів, що призводить до появи пружної напруги стиснення. Із збільшенням концентрації магнію, зменшуються розміри ОКР (табл. 1).

Залежність параметрів елементарної комірки Са-Мг-ФАП від кількості магнію відповідає рівнянню: $a, \text{ \AA}=9,37-0,0032x$ і $c, \text{ \AA}=6,89-0,036x$. Збільшення параметрів ґратки відбувалося відповідно до правила Вегарда [6].

Результати аналізу морфології Ca $_{10-x}$ Me $_x$ (PO $_4$) $_6$ F $_2$:Eu $^{3+}$ методом скануючої електронної мікроскопії показано на рис. 2. Електронні мікроскопічні зображення свідчать, що структурі Ca $_{10-x}$ Me $_x$ (PO $_4$) $_6$ F $_2$:Eu $^{3+}$ при варіації x розмір та форма кристалітів змінюється порівняно з номінально чистим Са-ФАП [5]. Можливо, що відмінності у формі та розмірі зерен у модифікованому фторапатиті зумовлені інгібуючим ефектом домішок [7]. З рис. 2, a видно, що кристаліти складаються з зерен різного ступеня пакування.

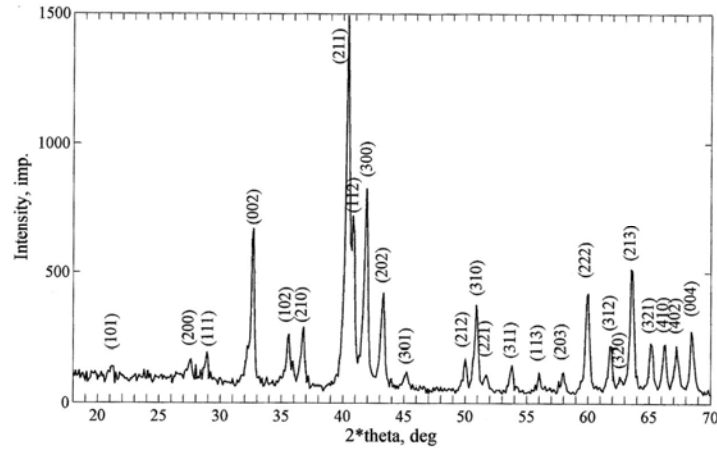


Рис. 1. Дифрактограма $\text{Ca}_{9.9}\text{Pb}_{0.1}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($C_{\text{Eu}^{3+}} = \text{ат.1\%}$), отриманого методом осадження з водних розчинів при $T=80^\circ\text{C}$ та $\text{pH}=4,7$

Таблиця 1

Сумарні результати рентгенфазового аналізу зразків

$\text{Ca}_{10x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$		Параметри гратки		$\text{Ca}_{10x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$		Параметри гратки	
x	L,nm	a,Å	c,Å	x	L,nm	a,Å	c,Å
0	43	9,37	6,89	0	43	9,370	6,890
5	30,5	9,39	6,89	10	29,5	9,390	6,884
20	31	9,39	6,89	20	30	9,390	6,883
40	23	9,84	7,27	40	26	9,386	6,875
80	14	9,85	7,27	60	24	9,377	6,869
100	23	9,97	7,29	75	22,5	9,375	6,866

Зазначимо, що збільшення концентрації інгібітора (Pb^{2+}) в діапазоні $0,1 < x < 10\%$ майже не змінює форми і розміру зерен. Під час введення у матрицю $\text{Ca-ФАП}:\text{Eu}^{3+}$ іонів магнію утворюються конгломерати сферичної форми. Під час введення 10 ат.% магнію розмір конгломератів досягає 3–7 мкм (рис. 2, б). Вже під час введення 60 ат.%, розмір часток зменшується до 0,5 мкм (рис. 2, в).

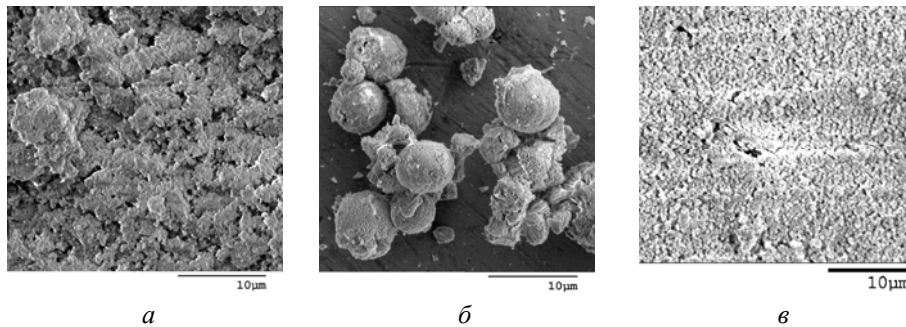


Рис. 2. Електронні мікроскопічні зображення $\text{Ca}_{9.9}\text{Pb}_{0.1}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ (а), $\text{Ca}_9\text{Mg}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ (б) та $\text{Ca}_4\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ (в)

Спектрально-люмінесцентні вимірювання за кімнатної температури засвідчили, що невідпалені зразки не люмінесціюють. Відпалювання зразків ($T_{\text{відпал}} \approx 600^\circ\text{C}$) у повітрі протягом 40 год спричинює появу інтенсивної люмінесценції при збудженні у смузі з максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 395$ нм. Результати люмінесценції усіх зразків свідчать про входження іонів європію в кристалічну ґратку ФАП у тривалентному зарядовому стані (рис. 3, 4) [1]. Під час введення іонів свинцю ($C_{\text{Pb}^{2+}} = 1-100$ ат. %) у структуру Са-ФАП:Eu³⁺ спостерігається зміна спектрів люмінесценції.

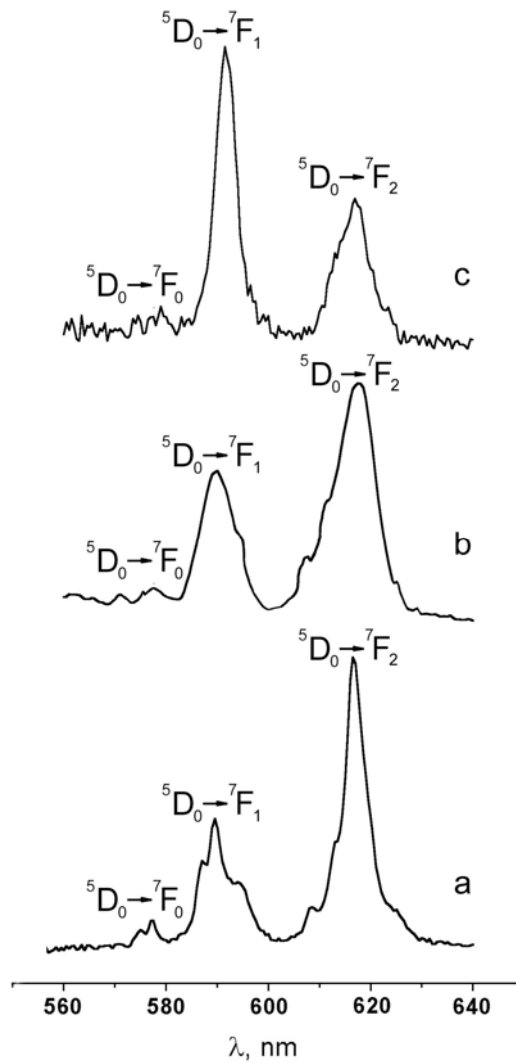


Рис. 3. Спектр люмінесценції ФАП:Eu³⁺ (а), ФАП:Eu³⁺ (Pb=20 ат. %)-(б), Pb₁₀(PO₄)₆F₂:Eu³⁺(в)

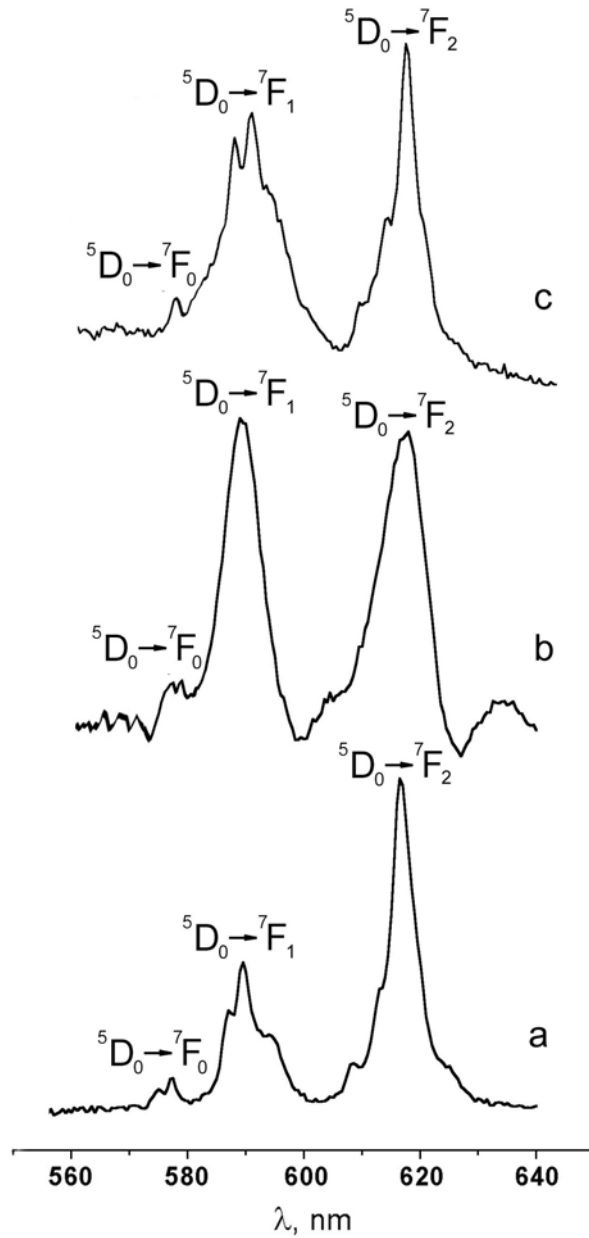


Рис. 4. Спектр люмінесценції ФАП:Eu³⁺(а), ФАП:Eu³⁺ (Mg=10%) (б), ФАП:Eu³⁺ (Mg=60%) (в)

Відомо, що іони Eu³⁺ у ґратці Са-ФАП можуть заміщати Са²⁺ в двох нееквівалентних положеннях С(1) з локальною симетрією C₃ та С(2) з симетрією

C_s [2]. В позиціях з симетрією C_3 мультиплети 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , розщеплюються на одну, дві та три компоненти, відповідно. У низькосиметричному кристалічному полі внаслідок повного зняття виродження в мультиплетах ${}^7F_{0,1,2}$ та змішування відповідних хвильових функцій спостерігається спектр, який складається з трьох груп смуг і трьох переходів між мультиплетами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ з максимальною інтенсивністю для першого з них.

Результати аналізу спектрів люмінесценції для досліджених апатитних структур наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Параметри спектрів люмінесценції $Ca_{10-x}Me_x(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$

зразок	$\lambda_{\max}(D_0-F_0)$	$\lambda_{\max}(D_0-F_1)$	$\lambda_{\max}(D_0-F_2)$	$I_{F_0}/I_{F_1}/I_{F_2}$	$\Delta, \text{нм}$
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$	577,2	589,5	616,7	1/4,6/10,2	8,1
$Pb_{10}(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$	578,9	591,5	619,9	1/13,1/5,6	6,8
$Ca_{10}Mg(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$	577,0	586,5	616,5	1/6,6/6,5	6,8

Як бачимо з таблиці, відношення інтенсивностей у максимумах смуг для цих структур – відмінне. Відносно мала інтенсивність смуг (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) переходу порівняно з (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) смугою, так само як і загальна кількість смуг, свідчать про те, що іони Eu^{3+} у структурі всіх досліджених галоапатитів локалізовані переважно у положенні Ca(1) з локальною симетрією C_3 . У цьому положенні катіон оточений 9 атомами кисню. Водночас у $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ і $Ca_4Mg_6(PO_4)_6F_2$ значно збільшується відносна інтенсивність смуги (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) порівняно з (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) та (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Крім того, змінюється відношення інтенсивностей компонент I_8/I_3 всередині мультиплету, порівняно з аналогічним відношенням відповідних компонент у структурі Са-ФАП. Якщо згідно з [1], можна взяти до уваги, що відношення інтенсивностей I_8/I_3 поблизу $\lambda_s=624$ нм і $\lambda_3=617$ нм у смугі люмінесценції (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) відповідає відношенню концентрації місць локалізації Eu^{3+} з симетрією C_s та C_3 , то для Са-ФАП $I_8/I_3=0,17$, для Рб-ФАП $I_8/I_3=0,25$, для Са-Мг-ФАП $I_8/I_3=0,25$, а для відпалених Са-ФАП $I_8/I_3=1$. Отож, можна зробити висновок, що у структурі Са-ФАП концентрація Eu^{3+} у 6 разів більша, порівняно з положенням з симетрією C_3 , ніж у C_s , для Рб-ФАП – у 4 рази, а для Са-Мг-ФАП – у 2,5 рази.

Отож, проведені дослідження засвідчили, що монофазні полікристалічні $Ca_{10-x}Me_x(PO_4)_6F_2:Eu^{3+}$ можна отримати, використовуючи метод осадження з водних розчинів при рН=4,7 та $T=80^\circ\text{C}$. Кристаліти апатитів складаються з нанокристалічних блоків з розміром 14–47 нм. Виявлено сильний інгібуючий ефект Mg^{2+} на морфологію дисперсних часток апатиту кальцію. Спектрально-люмінесцентні вимірювання свідчать, що свіжоотримані зразки не люмінесціюють. Визначено, що термообробка у повітрі ($T_{\text{відпал}} \approx 600^\circ\text{C}$) спричинює появу інтенсивної люмінесценції Eu^{3+} . Показано вплив іонів-модифікаторів на спектр люмінесценції Eu^{3+} в апатитній матриці. З'ясовано, що концентрація місць локалізації Eu^{3+} залежить від структури апатиту та вмісту модифікатора.

1. *Karbowiak M., Hubert S.* Site-selective emission spectra of Eu^{3+} : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ // *J. of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 302. N 1–2. P. 87–93.
2. *Toumi M., SmiriDoggy L., Bulou A.* Crystal structure and polarized Raman spectra of $\text{Ca}_6\text{Sm}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ // *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 149. N 2. P. 308–313.
3. *Notzold D., Wulff H.* Determining the crystal structure of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$, a new compound in the apatite series, by powder diffraction modeling // *Powder Diffraction*. 1998. Vol. 13. P. 70–73.
4. *Yasukava A., Kidokoro M., Kandori K., Ishikawa T.* Preparation and characterization of barium-strontium hydroxyapatites // *J. of colloid and interface science*. 1997. Vol. 191. N 2. P. 407–415.
5. *Babayevskaya N.V., Savin Yu.N., Tolmachev A.V.* Growing of Sm^{3+} doped polycrystalline calcium fluorapatite from aqueous solutions // *Functional Materials*. 2006. Vol. 13. N 1. P. 90–94.
6. *Меґер К.* Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 139 с.
7. *Bigi A., Gandolf E., Gazzano M., Roversy N.* Inhibiting effect of zinc on hydroxyapatite crystallization // *J. of Inorganic Biochemistry*. 1995. Vol. 58. N 1. P. 49–58.

**OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF
 $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ OBTAINED BY LOW-TEMPERATURE METHOD**

N. Babayevskaya, Y. Savin, A. Tolmachev

*SSI "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine
60 Lenin Ave, Kharkov 61001, Ukraine*

Polycrystalline monophase samples of $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ have been obtained by precipitation from aqueous solutions ($\text{pH}=4,7$ and $T=80^\circ\text{C}$). Influence of ion-modifiers on structure and morphology of apatites has been studied. It is received a luminescence spectrum $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$. The spectra obtained are identified as those of Eu^{3+} . Possible positions of localization Eu^{3+} in structure $\text{Ca}_{10-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$ depending on concentration of the modifier are determined.

Key words: apatite, structure, luminescence.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008