

УДК 661.143

Т.С. МИНАКОВА*, В.В. БАХМЕТЬЕВ**, М.М. СЫЧЕВ**, Н.С. ЕРЕМИНА*, И.А. ЗЯТИКОВ*, С.П. БОГДАНОВ**,
А.Е. СОВЕСТНОВ***, И.А. ЕКИМОВА****

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ -ЛЮМИНОФОРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА¹

Разработана технология синтеза люминофоров с использованием золь-гель-метода и различающаяся условиями синтеза: средой осаждения (кислая или нейтральная), содержанием активатора марганца (0.7–3 мол. %), температурами отжига на последних стадиях (900–1000 °С). Полученные образцы состоят из мелких (60 нм), но сросшихся частиц, размером от 0.5 до 50 мкм, характеризуются близким к нейтральному кислотно-основному состоянию поверхности ($pH_{инс} = 6.9–7.2$ ед. pH), наличием льюисовских основных центров с $pK_a = -0.29$ и брэнстедовских основных и кислотных центров с $pK_a = 5; 5.8; 8.4; 12.8$. Концентрация и сила центров меняются в зависимости от условий синтеза образца. Спектры люминесценции исследуемых образцов представляют собой широкие бесструктурные полосы, лежащие в области от 410 до 650 нм с положением максимумов 496 нм ($\lambda_{возб} = 356$ нм) и 508 нм ($\lambda_{возб} = 416$ нм). Исключение составляет спектр люминесценции образца, содержащего 3 мол. % марганца и отожженного при 1000 °С. В нем появляется широкая полоса в красной области с максимумом при 628 нм, характерная для твердых растворов на основе $Zn_3(PO_4)_2$.

Ключевые слова: люминофор, ортофосфат цинка, золь-гель-метод, кислотность поверхности, фотолюминесценция.

Введение

Ортофосфат цинка является нетоксичным химическим соединением, что позволяет использовать люминофоры на его основе в медицинских целях в составе фармакологических препаратов, чувствительных к рентгеновскому и гамма-излучениям, предназначенных для введения в организм [1].

Особенностью люминофора $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ является наличие в спектре люминесценции двух полос: «зеленой», соответствующей иону Mn^{2+} в тетраэдрической координации, и «красной», относящейся к люминесценции иона Mn^{2+} в октаэдрической координации. Преобладание в спектре той или иной полосы определяется концентрацией активатора и кристаллической модификацией основы люминофора (α , β , или γ). При комнатной температуре стабильна α -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} находится в тетраэдрической координации и дает полосу люминесценции с $\lambda_{max} = 550$ нм. При температуре выше 942 °С стабильна β -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, метастабильная при комнатной температуре. В ней Mn^{2+} находится в октаэдрической координации и дает полосу с $\lambda_{max} = 638$ нм. При температуре ниже 900 °С в ограниченном диапазоне концентраций Mn^{2+} может образовываться γ -фаза $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} также находится в октаэдрической координации и люминесцирует с $\lambda_{max} = 635$ нм [2]. Таким образом, изменяя фазовый состав основы, можно направленно регулировать цвет свечения люминофора. Для использования в составе фармакологических препаратов необходимы люминофоры, излучающие в «красной» области и имеющие размер частиц, позволяющий приготовить устойчивые коллоидные растворы.

Традиционной технологией получения ортофосфатных люминофоров является высокотемпературная обработка шихты исходных компонентов [3]. Однако ее использование приводит к получению крупнозернистых люминофоров, не позволяющих готовить коллоидные растворы, пригодные для применения в медицине. В Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) была разработана технология синтеза люминофоров $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ путем соосаждения компонентов золь-гель-методом, позволяющая уменьшить длительность и температуру последующей термообработки и получать более мелкозернистые образцы, в том числе с наноразмерными частицами.

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.1644.

В связи с этим целью данных исследований был синтез образцов цинкфосфатного люминофора, активированных марганцем, изучение их морфологии, кислотно-основных свойств поверхности, их фотолюминесцентной и рентгенолюминесцентной способности.

Экспериментальная часть

Синтез люминофоров осуществлялся путем осаждения геля из водных растворов исходных компонентов с последующей высокотемпературной обработкой полученного осадка. Исходными компонентами являлись нитраты цинка и марганца. В качестве осадителя использовалась ортофосфорная кислота (осаждение в кислой среде) или однозамещенный фосфорнокислый аммоний (осаждение в нейтральной среде). При осаждении в нейтральной среде для повышения выхода целевого продукта и уменьшения его дисперсности в раствор добавлялся этиловый спирт. Для получения образцов стехиометрического состава, исходные компоненты брались в эквивалентных количествах. Содержание активатора (марганца), вводимого в люминофор, варьировалось в диапазоне 0,7–3 мол. %. После осаждения гель отделялся от раствора, промывался бидистиллированной водой и высушивался в вакууме. Высушенный осадок подвергался многоступенчатому отжигу при температурах 600, 800, 900 и 1000 °С с промежуточным охлаждением и размолот между ступенями. Такой способ отжига был применен для промежуточной дезагрегации частиц, полученных при осаждении, с целью уменьшения их срастания и роста размеров.

Для исследования взяты образцы, обозначенные как SPb с номерами (6)–(13), из них образцы SPb (6)–(8) получены осаждением в кислой среде, а SPb (9)–(13) – в нейтральной среде с добавлением этилового спирта [4].

Синтезированные образцы отличались содержанием марганца. Образцы под номерами (6), (7), (10), (11) содержали 0,7 % Mn, а образцы (8), (9), (12), (13) – 3 % Mn.

Кроме того, образцы люминофоров под номерами (6), (8), (10), (13) на последней стадии отжигались при температуре 900 °С, а (7), (8), (10), (13) – при 1000 °С (таблица).

Люминесцентные характеристики люминофоров состава $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ с различными условиями осаждения

Образец	Описание образцов	Максимумы полос излучения, нм	
		$\lambda_{\text{возб}} = 356$ нм	$\lambda_{\text{возб}} = 416$ нм
Осаждение в кислой среде			
SPb(6)	Mn – 0.7 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 900$ °С	504	506 (сл) 546
SPb(7)	Mn – 0.7 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 1000$ °С	500 578	508 586
SPb(8)	Mn – 3 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 900$ °С	504 578	508 586
SPb(9)	Mn – 3 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 1000$ °С	504 590	506 588
Осаждение в нейтральной среде с добавлением этилового спирта			
SPb(10)	Mn – 0.7 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 900$ °С	496	508
SPb(11)	Mn – 0.7 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 1000$ °С	498	508
SPb(12)	Mn – 3 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 900$ °С	490	508
SPb(13)	Mn – 3 мол. %, $T_{\text{отжига}} = 1000$ °С	498	508 628

Пр и м е ч а н и е. $\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения; мол. % – мольные проценты; (сл) – слабая.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 под управлением компьютерной программы «DIFWIN1». В спектрах рентгеновской дифракции образцов, прошедших стадию отжига 1000 °С, положение полос наиболее близко соответствует β -фазе $Zn_3(PO_4)_2$, образующейся при температуре выше 942 °С и метастабильной при комнатной температуре.

Кислотно-основные свойства синтезированных образцов были исследованы методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета. Метод рН-метрии заключался в фиксировании изменения значений рН водной суспензии исследуемых образцов во времени с использованием иономера ИПЛ-101 со стеклянным и хлоридсеребряным электродами и построении зависимостей $pH_{\text{суп}} = f(\tau)$ [5].

Для дифференциации кислотно-основных центров на поверхности образцов люминофоров применяли метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред. Исследования проводили на спектрофотометре СФ-26 при длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора. Набор индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от -0.29 до $+13.3$ pK_a . На основании полученных данных были построены спектры распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности исследуемых соединений в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$ [6].

Люминесцентные свойства порошкообразных люминофоров изучали с помощью спектрофлуориметра СМ 2203 (Solar, Беларусь), помещая образцы между двумя кварцевыми стеклами. Возбуждающий свет источника излучения падал на образец перпендикулярно его поверхности, а люминесценция регистрировалась под углом 45° , что уменьшало вклад отраженного света от источника излучения. Погрешность измерения составляла ± 2 нм.

Результаты и их обсуждение

Удельные поверхности образцов определялись с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II 3020 Micromeritics методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота и составляли ~ 1 m^2/g , а для SPb (13) – 2.8 m^2/g . Анализ микрофотографий поверхности люминофоров, полученных на электронном микроскопе Hitachi TM3000, показал, что образцы состоят из агломератов частиц неправильной формы различного размера.

Для примера на рис. 1 приведены растровые электронные микрофотографии образцов $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ с содержанием марганца 0.7 мол %, отожженных на последней стадии при температурах 900 $^\circ C$ (а) и 1000 $^\circ C$ (б). Видно, что после стадии отжига при 900 $^\circ C$ в образцах люминофоров наблюдаются крупные агрегаты размером 20 – 50 μm , состоящие из сросшихся мелких частиц размером 0.5 – 10 μm . После отжига при 1000 $^\circ C$ происходит срастание агрегатов в крупные частицы, размер которых составляет 10 – 50 μm , при этом в образце остается небольшое количество мелких зерен, имеющих размер 0.5 – 5 μm .

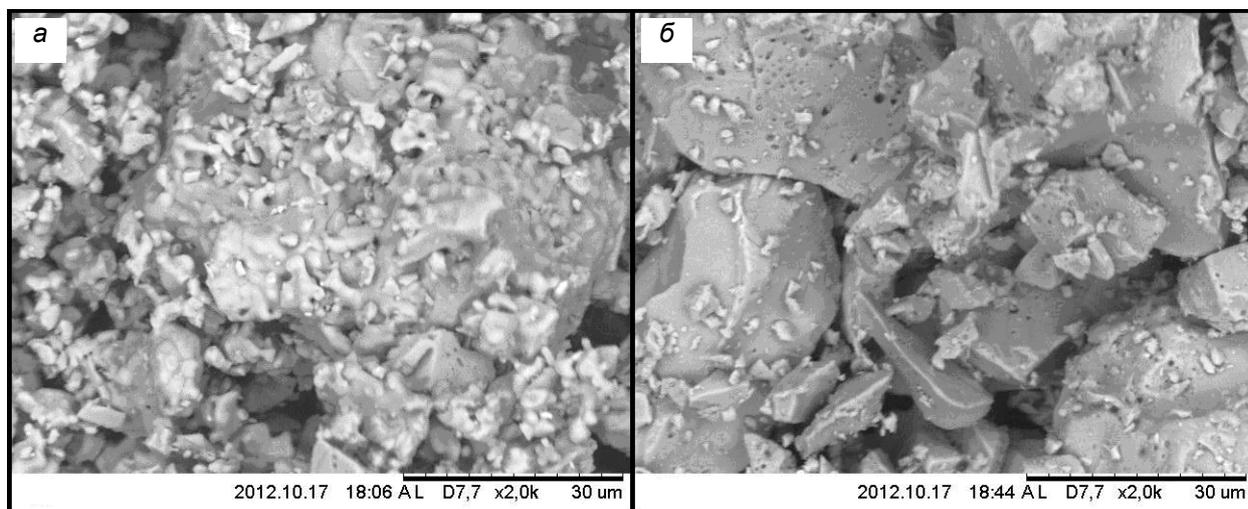


Рис. 1 Электронные микрофотографии для образцов SPb (6) – (а) и SPb (7) – (б)

В то же время исследование образца люминофора, отожженного на последней стадии при 900 $^\circ C$, методом атомно-силовой микроскопии (AFM), показало наличие в составе люминофора наночастиц со средним размером приблизительно 60 нм.

Исследование синтезированных люминофоров методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) также показало наличие в составе образцов плотных объектов с четкими границами между рассеивающими фазами (типично для порошков) со средним размером частиц около 60 нм. Полученные данные свидетельствуют о том, что в синтезированных образцах наряду с относительно крупными частицами размером 0.5 – 10 μm , заметными на растровых электронных микрофотографиях, присутствуют и наночастицы размером 20 – 120 нм, которые четко обнаруживаются методами AFM и SAXS [7].

При изучении любой твёрдой поверхности необходимо знать ее кислотно-основное состояние, которое формируется в ходе синтеза и отражает особенности структуры и реакционной способности материалов. В случае люминофоров поверхностные активные центры могут снижать выход люминесценции, например, за счет безызлучательной рекомбинации на них электронов. Используемый в работе метод рН-метрии дал возможность по установившемуся значению рН водной суспензии люминофоров определить величину рН изоионного состояния образцов люминофоров ($pH_{ин.с}$), которое свидетельствует об относительном содержании кислотных и основных центров на поверхности. Данные рН-метрии, полученные в работе, свидетельствуют о разном, но близком к нейтральному кислотно-основному состоянию поверхности исследованных образцов люминофора $Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$ ($pH_{ин.с} = 6.9-7.2$ ед. рН).

Кинетический вариант метода рН-метрии, несмотря на его информативность, позволяет оценить среднюю кислотность поверхности как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда). На основании данных индикаторного метода показано наличие льюисовских основных центров с $pK_a = -0.29$ и бренстедовских основных и кислотных центров с $pK_a = 5; 5.8; 8.4; 12.8$. Концентрация их и сила меняются в зависимости от условий синтеза образца. Суммарное значение поверхностных центров для образцов люминофора, осаждённых в кислой среде, превосходит ту же величину для образцов, осаждённых в нейтральной среде с добавлением этилового спирта.

Поверхностные свойства люминофоров, в частности кислотно-основные, отражают несовершенство структуры поверхности твердого тела и можно предполагать наличие взаимосвязи их с люминесцентными свойствами материалов, чувствительных к состоянию поверхности.

В работе измерены спектры возбуждения и спектры излучения фосфатных люминофоров SPb(6), SPb(7), SPb(8), SPb(9), SPb(10), SPb(11), SPb(12), SPb(13). Описание образцов и их люминесцентные характеристики приведены в таблице.

Спектры люминесценции исследуемых образцов (рис. 2) представляют собой широкие бесструктурные полосы, лежащие в области от 410 до 650 нм с положением максимумов 496 нм ($\lambda_{возб} = 356$ нм) и 508 нм ($\lambda_{возб} = 416$ нм).

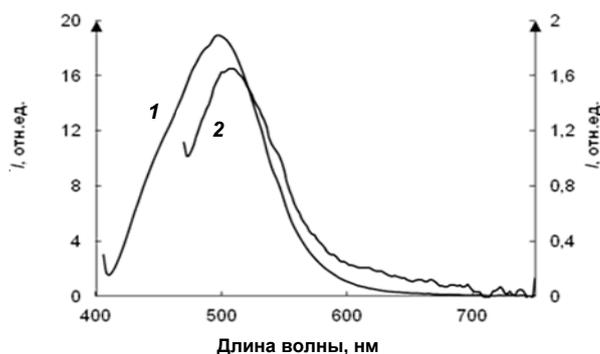


Рис. 2. Спектры излучения люминофора SPb(11) от длины волны возбуждения: кр. 1 – 356 нм, кр. 2 – 416 нм

Исключение составляет спектр люминесценции образца, содержащего 3 мол. % марганца и отожженного при 1000 °С – SPb(13). В нем появляется широкая полоса в красной области с максимумом при 628 нм (рис. 3), характерная для твердых растворов на основе $Zn_3(PO_4)_2$.

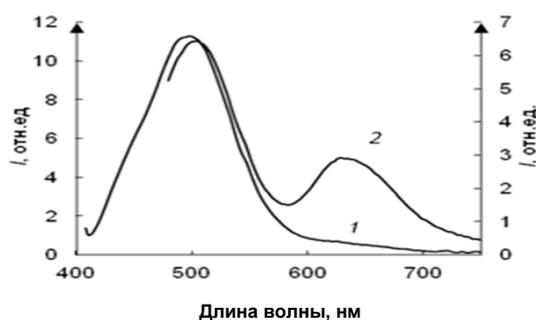


Рис. 3. Спектры излучения люминофора SPb(13) от длины волны возбуждения: кр. 1 – 356 нм, кр. 2 – 416 нм

Это позволяет предположить, что люминофор SPb(13) представляет собой твердый раствор замещения, в котором ионы Mn^{2+} попадают в места с октаэдрической локальной симметрией благодаря близости ионных радиусов Mn^{2+} и Zn^{2+} (0.91 и 0.83 Å). В спектре люминесценции образца SPb(11) с меньшим содержанием активатора (Mn – 0.7 мол. %) и $T_{отж} = 1000$ °С (рис. 2), полоса с максимумом при 628 нм явно не регистрируется. Как показал рентгенофазовый анализ, проведенный ранее в работе [7], уменьшение концентрации марганца способствует повышению содержания в составе образца α -фазы $Zn_3(PO_4)_2$, в которой Mn^{2+} находится в тетраэдрической координации и дает полосу люминесценции в зеленой области спектра.

Заключение

Найдена связь поверхностных и люминесцентных свойств люминофоров $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ с условиями их осаждения и термической обработки. Изменение условий синтеза образцов (температуры отжига, концентрации активатора) позволило получить образцы фосфатных люминофоров $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ с разными центрами свечения, размерами частиц и поверхностными свойствами. Люминофор, содержащий 3 мол. % марганца и отожженный при 1000 °С, полученный золь-гель-методом при осаждении в нейтральной среде с добавлением этилового спирта, характеризуется наличием в спектре фотолюминесценции широкой полосы в красной области с максимумом при 628 нм, что важно для использования люминофоров в составе фармакологических препаратов для фотодинамической терапии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михальченко Г. А. Радиолуминесцентные излучатели. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 152 с.
2. Stephens J. S., Calvo C. Crystal structure of β - $Zn_3(PO_4)_2$ // Canadian Journal of Chemistry. – 1967. – V. 45. – P. 2303–2312.
3. William M. Yen, Marvin J. Weber. Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties. – CRC Press, 2004. – 475 p.
4. Бахметьев В. В., Сычев М. М., Богданов С. П., Минакова Т. С., Екимова И. А., Лебедев В. Т., Совестнов А. Е., Соколов А. Е., Кульвеллис Ю. В. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – Т. 43. – № 17. – С. 44–47.
5. Минакова Т. С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во ТГУ, 2007. – 284 с.
6. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – СПб., 1995. – 20 с.
7. Бахметьев В. В., Сычев М. М., Богданов С. П., Володина О. В., Мезенцева Л. П., Осипов А. В., Орлова А. И., Маланина Н. В., Лебедев В. Т., Совестнов А. Е., Соколов А. Е., Кульвеллис Ю. В., Минакова Т. С., Екимова И. А., Еремина Н. С. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия «Физика-математика». – 2013. – № 1. – С. 64–74.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 05.08.14.

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

***Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
г. Санкт-Петербург, Россия

****Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Минакова Тамара Сергеевна, к.х.н., профессор;
Бахметьев Вадим Владимирович, к.х.н., зав. лабораторией;
Сычев Максим Максимович, д.х.н., доцент, зав. кафедрой;
Еремина Нина Степановна, к.х.н., доцент;
Зятиков Илья Александрович, студент;
Богданов Сергей Павлович, к.т.н., доцент;
Совестнов Александр Егорович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;
Екимова Ирина Анатольевна, к.х.н., доцент.

T.S. MINAKOVA, V.V. BAKHMETYEV, M.M. SYCHOV, N.S. EREMINA, I.A. ZYATIKOV, S.P. BOGDANOV,
A.E. SOVESTNOV, I.A. EKIMOVA

CHANGES OF PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF $Zn_3(PO_4)_2$:Mn-LUMINOPHORE SURFACE DEPENDING ON SYNTHESIS CONDITIONS

Zinc orthophosphate is a nontoxic chemical compound. This fact makes it possible to use luminescent substances on its basis in the content of pharmacological drugs assigned to introduction into organism and which are sensitive to X-ray and gamma-radiation. High temperature treatment of initial components load is a traditional technology for obtaining orthophosphate luminescent substances. However the usage of this technology results in obtaining coarse-grained luminescent substances which don't allow preparing the colloid solutions being applicable for application in medicine. The technology of luminescent substances synthesis which uses a sol-gel and differs in conditions has been worked out. There are some differences: a medium of precipitation (acid or neutral), a content of manganese activator (0.7–3 mol. %), annealing temperature at the last stages (900–1000 °C). The samples being obtained consist of small (60 nm), but coalescent particles sized from 0.5 to 50 μm and they are characterized by the surface state which is close to neutral acid-base one ($\text{pH}_{\text{lis}} = 6.9\text{--}7.2$ units of pH), by the presence of Lewis basic centers with $\text{p}K_a = -0.29$ and Brønsted acid and basic centers with $\text{p}K_a = 5; 5.8; 8.4; 12.8$. Concentration and force of these centers are changed depending on conditions of the sample synthesis. Luminescence spectra of the investigated samples are observed in the form of wide structureless bands which lie in the area from 410 to 650 nm with positions of maximum at 496 nm ($\lambda_{\text{exciting}} = 356$ nm) and 508 nm ($\lambda_{\text{exciting}} = 416$ nm). The exception from these spectra is a spectrum of the luminescence for the sample contains 3 mol% of manganese annealed at 1000 °C. A wide band in the red area with maximum at 628 nm which is typical for solid solutions on the basis of $Zn_3(PO_4)_2$ can be observed for it. The samples of $Zn_3(PO_4)_2$:Mn luminophore which differ in the medium of oxidation (acid or neutral), in the content of Mn as an activator (0.7–3 mol. %), by the annealing temperatures at the last stages (900–1000 °C), were obtained by means of sol-gel method. It was shown that phosphate $Zn_3(PO_4)_2$:Mn luminophores with different centres of luminescence, size of particles and surface acid-basic properties can be obtained by changing the conditions of samples synthesis.

Keywords: luminophore, zinc orthophosphate, sol-gel method, surface acidity, photoluminescence.

REFERENCES

1. Mikhal'chenko G.A. *Radiolyuminestsennye izluchateli*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1988, 152 p.
2. Stephens J. S., Calvo C. Crystal structure of β - $Zn_3(PO_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*, 1967, vol. 45, pp. 2303–2312.
3. William M. Yen, Marvin J. Weber. *Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties*. CRC Press Publ., 2004, 475 p.
4. Bakhmetyev V.V., Sychov M.M., Bogdanov S.P., Minakova T.S., Yekimova I.A., Lebedev V.T., Sovestnov A.Ye., Sokolov A.Ye., Kul'velis Yu.V. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gos. tekh. in-ta (Tekhnicheskogo Universiteta)*, 2012, vol. 43, no. 17, pp. 44–47.
5. Minakova T.S. *Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnosti tvyerdykh tel*. Tomsk, Izd-vo TGU, 2007, 284 p.
6. Nechiporenko A.P. *Donorno-aktseptornye svoystva poverkhnosti oksidov I khal'kogenidov*. Avtoref. diss. dokt. khim. nauk. San-Peterburg, 1995, 20 p.
7. Bakhmetyev V.V., Sychov M.M., Bogdanov S.P., Volodina O.V., Mezentseva L.P., Osipov A.V., Orlova A.I., Malanina N.V., Lebedev V.T., Sovestnov A.Ye., Sokolov A.Ye., Kul'velis Yu.V., Minakova T.S., Yekimova I.A., Yeryomina N.S. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya "Fizika-Matematika"*, 2013, no. 1, pp. 64–74.