

В.Ф. Зінченко, О.В. Стамікосто, С.О. Тарасенко, С.Б. Мешкова,
І.В. Березовська, Є.В. Тімухін

Синтез у сольових розтопах та оптичні властивості апатитів складу $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, Тел: 380-482-618225; E-mail: yfzinchenko@ukr.net*

Методами рентгенівського дифракційного аналізу, спектроскопії дифузного відбиття та люмінесцентної спектроскопії досліджено процеси синтезу європей-вмісних стронцієвих фтороапатитів у розтопі NaCl-KCl при 700 та 870°C. Встановлено ідентичність структури фаз, утворюваних при частковому заміщенні Sr на Eu(II) та Eu(III). Зразки європей-стронцієвих фтороапатитів виявляють певні особливості оптичного поглинання та люмінесценції завдяки 4f-5d- та 4f-4f- електронним переходам у іонах Eu^{2+} та Eu^{3+} відповідно. Співвідношення між інтегральними інтенсивностями смуг люмінесценції якісно відповідає концентраціям валентних форм Eu(II) та Eu(III) у апатиті. Показано також можливість синтезу (Eu,Sr)ФАП шляхом обмінної сорбції у сольовому розтопі.

Ключові слова: європей-стронцієві фтороапатити, синтез, сольові розтопи, фазовий склад, оптичні властивості

Стаття поступила до редакції 18.12.2005; прийнята до друку 15.05.2006.

Вступ

До структурного типу апатиту відносяться сполуки із загальною формулою $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, де М – Ca, Sr, Ba, Pb та деякі інші двохвалентні метали, X – OH⁻, F⁻ Cl⁻ [1]. Вони виявляють вельми цікаві властивості, зокрема, здатність до ізо- та гетеровалентного заміщення як у катіонній, так і в аніонній підгратках [2]. Останнім часом привертають до себе увагу кальцієві [3] та стронцієві [4] апатити з частковим заміщенням на іони лантанідів у зв'язку з можливістю їхнього використання як фосфорів із світінням різноманітного кольору. Нові можливості відкриваються із застосуванням сольових розтопів як середовища для проведення синтезу апатитів, оскільки це дозволяє одержувати зразки високого ступеня стехіометрії [5,6]. Нами вивчено фазовий склад та оптичні властивості європей-вмісних стронцієвих фтороапатитів (Eu,Sr)ФАП, синтезованих у сольовому розтопі при різних температурах із застосуванням різновалентних сполук Eu(II,III).

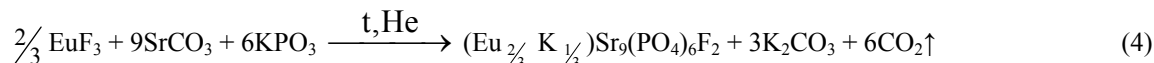
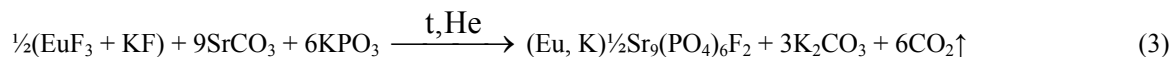
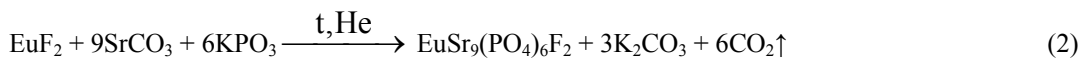
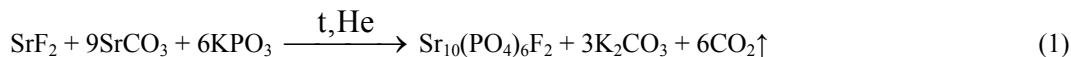
І. Синтез зразків

Розроблено новий спосіб синтезу стронцієвого

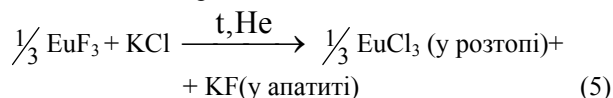
фтороапатиту (SrФАП) з формулою $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ та європей-заміщених апатитів із загальною формулою $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, де $0 < x \leq 1$. Як вихідні реагенти застосовані карбонат (SrCO_3), фториди стронцію (SrF_2), європію (EuF_2 та EuF_3) та калію (KF); джерелом фосфат-іонів слугував метафосфат калію (KPO_3). Синтез проводили у середовищі сольового розтопу – еквімолярної суміші NaCl – KCl, аналогічно синтезові CaГАП та CaФАП. Застосування сольового розтопу дозволяє інтенсифікувати процеси декарбонізації SrCO_3 та взаємодії компонентів суміші при відносно невеликих – порівняно з твердофазним синтезом – температурах (700-900°C), а також попередити утворення побічних продуктів. Карбонат стронцію попередньо прожарювали для видалення домішок, а KPO_3 та KF висушували та зневоднювали. Фторид європію (III) синтезували за стандартною методикою, а саме, фторуванням Eu_2O_3 фтороводневою кислотою (HF) з подальшим зневодненням у вакуумі при помірних температурах (400-500°C). Фторид європію (II) одержували відновленням EuF_3 силіцієм. Зазначені сполуки, а також стехіометрична суміш $\text{EuF}_3 + \text{KF}$ вводили у шихту замість SrF_2 при одержанні частково заміщених (Eu,Sr)ФАП. Підготовлену шихту та суміш NaCl-KCl розтирали, змішували у масовому співвідношенні 1:1, пресували у таблетки $\varnothing \sim 3$ см, уміщували у тигель з алунду або скловуглецю, а потім у реактор з кварцового скла;

реактор евакуювали та заповнювали інертним газом (He) та витримували у печі протягом 2-х годин при температурах 700 та 870°C.

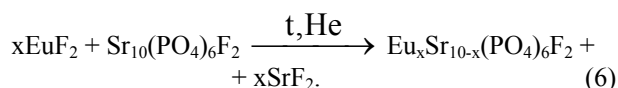
Процеси синтезу можна схематично описати рівняннями реакцій:



В останньому випадку іони K^+ , очевидно, потрапляли до апатиту за рахунок обмінної реакції EuF_3 з сольовим розтопом:



Як альтернативний спосіб синтезу частково заміщених на Eu (II) стронцієвих апатитів застосовано сорбцію EuF_2 з розчину – розтопу NaCl-KCl . Розчин приготовлено насиченням сольового розтопу фторидом европію (II) шляхом витримки тісної суміші $\text{NaCl} + \text{KCl}$ та EuF_2 із вмістом останнього 0,1 та 0,2 моль/кг (1,9 та 3,8 мас. %) в ампулі з кварцового скла при 700°C у інертній атмосфері. Для подальших дослідів використовували утворений стоп, за винятком нижньої частини. Для вивчення процесу синтезу шляхом сорбції витримували суміш SrФАП та розчину – розтопу у співвідношенні 1:3,46 при 700°C протягом 2-х годин. Процес утворення (внаслідок обмінної сорбції) европій - заміщеного апатиту можна описати схемою:



Після досить швидкого охолодження відокремлювали нижню частину, що містила апатит, від решти стопу, відмивали від солі та просушували.

II. Методика досліджень

Фазовий склад продуктів синтезу встановлено методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) порошоків на рентгенівському апараті ДРОН-3 за стандартною методикою. Дифракційні спектри одержували в безперервному режимі зйомки із застосуванням $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) порошоків знімали за допомогою спектрофотометра "Lambda-9" в УФ (200-400нм) та ІЧ (1000-2500нм) діапазонах спектру, зважаючи на дуже незначне поглинання у видимому діапазоні. Зразком порівняння слугував тонкодисперсний оксид магнію. Запис спектральних залежностей проводили у координатах $F(R) = f(\lambda)$, де λ – довжина хвилі, $F(R)$ – функція Кубелки –Мунка, що визначається рівнянням:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (7)$$

де R – відносне відбиття, k та s – коефіцієнти поглинання та розсіювання.

Люмінесцентні дослідження проводили за допомогою дифракційного спектрофотометра СДЛ-1 з фотопомножувачем ФЭУ-79 в області 400-670 нм, люмінесценцію збуджували ртутною лампою ДРШ-250, виокремлювали УФ-випромінювання світлофільтром УФС-2. При записі спектрів збудження люмінесценції в УФ та видимій ділянках спектру використовували ксенонову лампу ДКСШ-150. Зі спектру випромінювання цього джерела необхідні лінії виокремлювали за допомогою монохроматора МСД-1, приймачем слугував помножувач ФЭУ-106.

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Результати (РФА) підтверджують цілковиту відсутність домішок у відмитих від сольового стопу зразках SrФАП та $(\text{Eu}, \text{Sr})\text{ФАП}$ та відповідність їхньої структури табличним даним. Дифрактограми зразків апатитів з частковим заміщенням на Eu(II) та Eu(III) є майже ідентичними, дещо відрізняючись співвідношенням інтенсивностей піків (рис.1). За даними РФА, усі заміщені на европій SrФАП відносяться до гексагональної модифікації (типової для апатитів взагалі), у якій кристалізуються індивідуальні фази як SrФАП , так і EuФАП . Положення та інтенсивність ліній на дифрактограмах відповідають параметрам кристалічної ґратки, проміжної між такими для $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($a=0,9776$ нм, $c=0,7210$ нм) та $\text{Eu}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($a=0,9726$ нм, $c=0,7263$ нм). Слід відзначити, що зразки $(\text{Eu}, \text{Sr})\text{ФАП}$, що містять Eu(II) , відзначаються більшою досконалістю кристалічної структури порівняно із Eu(III) -заміщеними апатитами (табл.). Це може бути пояснено неповною компенсацією зарядів і, як наслідок, наявністю значної кількості дефектів у структурі. Дані РФА дозволяють стверджувати про утворення твердих розчинів заміщення типу $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, де $0 < x < 1$.

Умови синтезу, склад та властивості зразків (Eu,Sr)ФАП

№ зразка	Склад шихти та умови синтезу	Фазовий склад та структура продуктів синтезу	Оптичні властивості		
			Максимуми СДВ		$\frac{S(\text{Eu}^{2+})}{S(\text{Eu}^{3+})}$
			λ , нм	F(R)	
1	EuF ₂ , SrCO ₃ , KPO ₃ , стоп NaCl-KCl, He, 700°C	(Eu,Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ гексагон.	222 270 373 2050 2190	0,527 0,704 0,368 0,01 0,01	$\frac{97,8}{2,2}$
2	EuF ₂ , SrCO ₃ , KPO ₃ , стоп NaCl-KCl, He, 870°C	(Eu,Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ гексагон.	210 250 390 1844 1997 2079 2182	0,62 0,59 0,31 0,020 0,031 0,039 0,027	$\frac{98,8}{1,2}$
3	EuF ₃ , SrCO ₃ , KPO ₃ , стоп NaCl-KCl, He, 700°C	(Eu,Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ гексагон. (недосконала структура)	250 344 2054 2200	-0,49 0,013 0,01 0,008	$\frac{15,7}{84,3}$
4	EuF ₃ , SrCO ₃ , KPO ₃ , стоп NaCl-KCl, He, 870°C	(Eu,Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ гексагон. (недосконала структура)	271 348 1996 2080 2183	0,244 0,159 0,027 0,036 0,023	$\frac{8,3}{91,7}$
5	KF, EuF ₃ , SrCO ₃ , KPO ₃ , стоп NaCl-KCl, He, 700°C	(Eu,Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ гексагон. (недосконала структура)	<250 2050 2200	<0 <0,01 <0,01	$\frac{1,0}{99,0}$
6	KF, EuF ₃ , SrCO ₃ , KPO ₃ , стоп NaCl-KCl, He, 870°C	(Eu,Sr) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ гексагон. (недосконала структура)	280 350 2074 2208	0,085 0,20 0,018 0,017	$\frac{1,4}{98,6}$

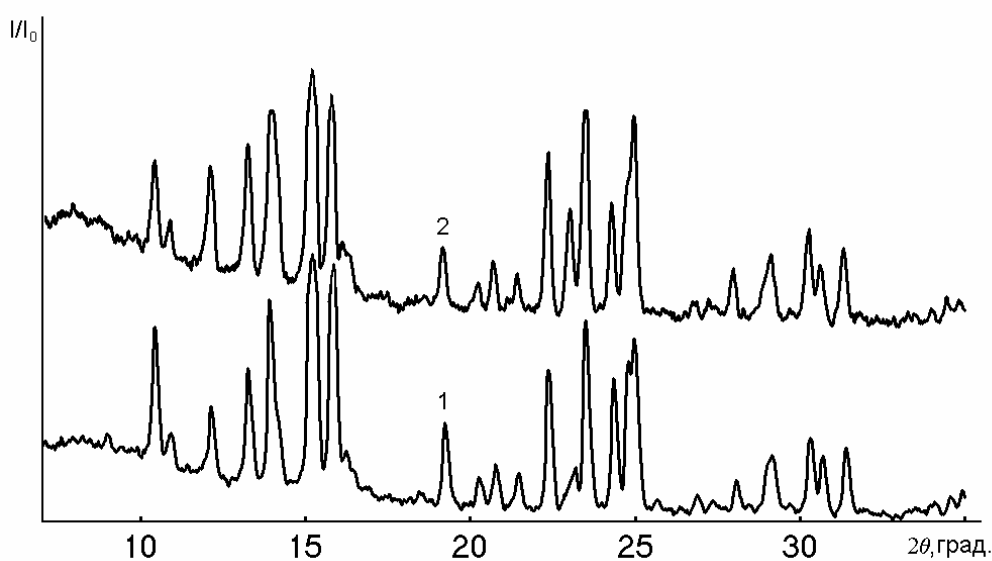


Рис. 1. Дифракційні рентгенівські спектри зразків (Eu,Sr)ФАП: 1 – зразок №1, 2 – зразок №3

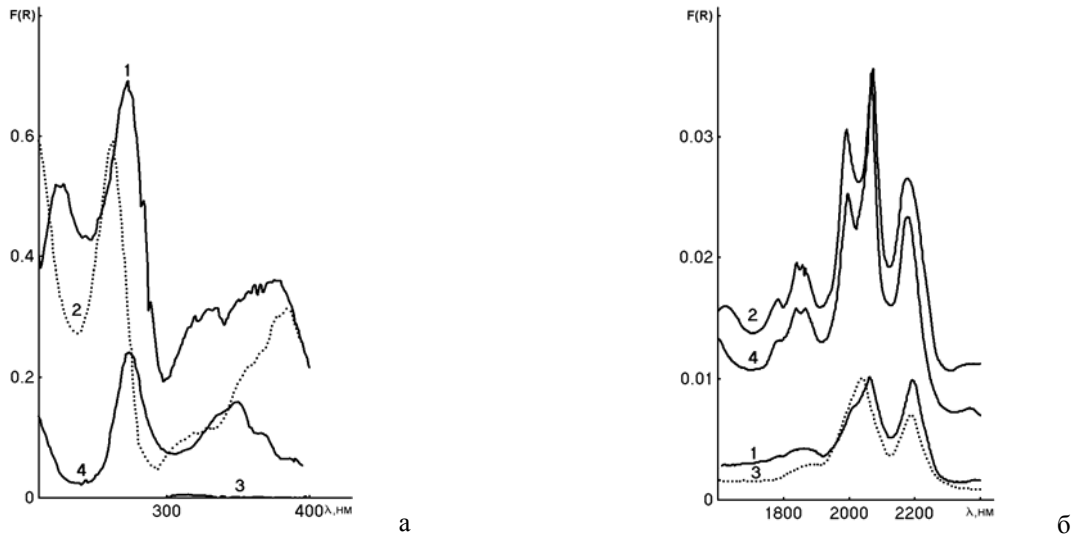


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття зразків (Eu,Sr)ФАП в УФ–(а) та близькому ІЧ–(б) діапазонах спектру: 1 – зразок №1, 2 – зразок №2; 3 – зразок №3, 4 – зразок №4

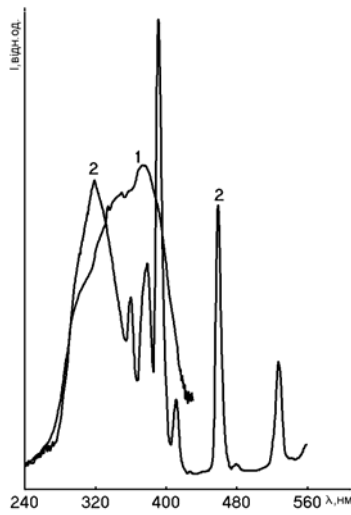


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції зразків (Eu,Sr)ФАП ($\lambda_{зб.}=313$ нм): 1 – зразок №1, $\lambda_{люм}=450$ нм, 2 – зразок №3, $\lambda_{люм}=576$ нм

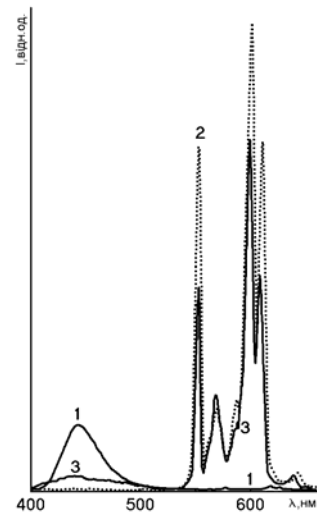


Рис. 4. Спектри люмінесценції зразків (Eu,Sr)ФАП: 1 – зразок №1, 2 – зразок №3; 3 – зразок №5

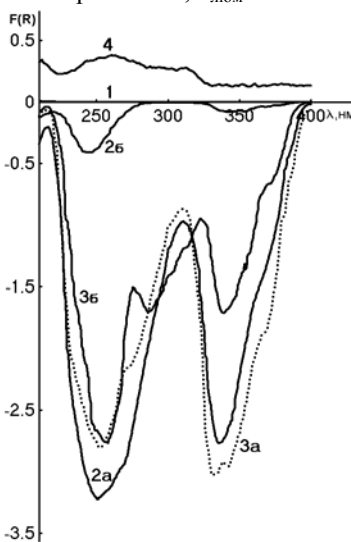


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття стовпів системи NaCl-KCl + EuF₂ із заданою концентрацією до сорбції (а) та після сорбції (б): 1 – вихідний стовп; 2 – 0,1 моль/кг, 3 – 0,2 моль/кг, 4 – сорбент після сорбції

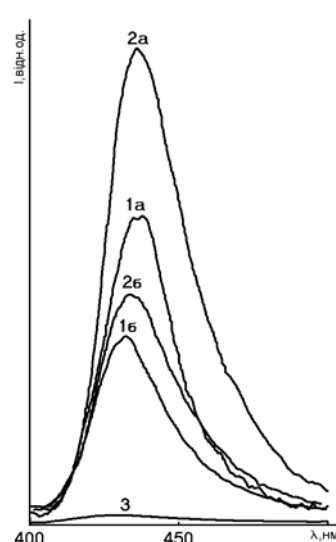
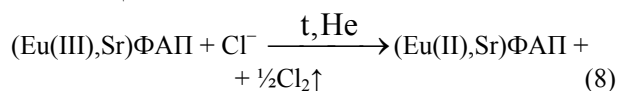


Рис. 6. Спектри люмінесценції ($\lambda_{зб.}=313$ нм) стовпів системи NaCl-KCl + EuF₂ із заданою концентрацією до сорбції (а) та після сорбції (б): 1 – 0,1 моль/кг, 2 – 0,2 моль/кг, 3 – сорбент після сорбції

Відсутність смуг поглинання при $\lambda > 2500$ нм (рис. 2б) свідчить на користь відсутності гідроксильних груп у синтезованих сполуках і, отже, є підтвердженням стехіометрії їхнього складу. У випадку Eu(II)-вмісного SrФАП, синтезованого при найнижчій температурі (зразок №1), майже відсутнє поглинання у діапазоні 1800–2200 нм (рис. 2б), яке є характерним для внутрішньоцентрових 4f–4f-електронних переходів в іонах Eu^{3+} (табл.). Цей факт переконливо свідчить про майже цілковиту відсутність зазначених іонів у структурі (Eu,Sr)ФАП даного зразка. Підвищення температури синтезу до 870°C призводить до появи декількох смуг у зазначеному вище діапазоні спектру, тобто до виникнення у структурі апатиту певної кількості Eu(III) через часткове окиснення Eu(II), можливо, наявними пероксидними групами. Такі ж за величиною інтенсивності смуги поглинання виявлено у зразках Eu(III)-вмісних SrФАП (рис. 2). За своєю інтенсивністю та виразністю вони дуже сильно поступаються аналогічним пікам 4f–4f-електронних переходів для EuF_3 . Очевидно, це можна пояснити відмінністю структури (αEuF_3 кристалізується у орторомбічній структурі типу YF_3), значно меншим вмістом Eu(III) у апатиті порівняно з EuF_3 , а також появою зв'язків оксофторидного типу. Останні проявляються у вигляді вельми інтенсивних смуг в УФ діапазоні спектру при $\lambda = 250\text{--}270$ нм, проте, їхня природа залишається остаточно не з'ясованою. Натомість смуги поглинання при $\lambda \approx 220$ нм та $\lambda = 340\text{--}390$ нм пов'язані з 4f–5d-електронними переходами в іонах Eu^{2+} . Їх інтенсивність закономірно зменшується при підвищенні температури синтезу і при заміні Eu(II) на Eu(III) у структурі апатиту (рис. 2а). Подальше зменшення інтенсивності зазначених смуг у зразках №№ 5,6 є свідченням на користь стабілізуючого впливу KF на валентний стан Eu(III) у матриці SrФАП за рахунок утворення комплексів типу $\text{K}[\text{EuF}_4]$. Виникнення ж іонів Eu^{2+} у Eu(III)-вмісних апатитах, очевидно, відбувається за схемою стабілізації:



Проте, на спектрах дифузного відбиття деяких зразків замість смуг поглинання виникають провалля у негативну область значень $F(R)$ (табл.), які обумовлені інтенсивною люмінесценцією на тлі відносно незначного поглинання.

Додатковим підтвердженням наявності різновалентних атомів Eu(II,III) у структурі SrФАП є дані люмінесцентного аналізу зразків. Попередньо було знято спектри збудження люмінесценції двох зразків апатитів, що містять Eu(II) та Eu(III) (рис. 3). Як видно з наведеного рисунку, вони мають кардинально відмінний вигляд. Так, для Eu(II)-вмісного SrФАП на спектрі збудження спостерігається широка, майже неструктурована смуга, що займає увесь УФ-діапазон (крива 1). Натомість на спектральній кривій збудження (Eu(III),Sr)ФАП, окрім достатньо широкої смуги (до речі, з максимумом, сильно зсунутим у

короткохвильовий діапазон), в УФ та видимому діапазонах спектру виявлено значну кількість вузьких смуг (піків). Їх положення відповідає смугам поглинання сполук Eu(III) завдяки 4f–4f-електронним переходам. Спектри люмінесценції зразків містять широку смугу з максимумом при ~ 440 нм, що відповідає випромінюванню іонів Eu^{2+} , а також низку виразних піків у діапазоні 590–650 нм, обумовлених випромінюванням іонів Eu^{3+} [7]. Таким чином, спостерігається суттєвий багатохромний (стоксів) зсув спектру люмінесценції щодо спектру збудження. Інтегральні інтенсивності смуг та піків люмінесценції $S(\text{Eu}^{2+})$ та $S(\text{Eu}^{3+})$, розраховані за формулою:

$$S_i = \sum_i \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda, \quad (9)$$

співвідносяться між собою як концентрації відповідних іонів Європію, з поправкою на силу осцилятора (табл.). З наведених даних випливає, що ці співвідношення якісно узгоджуються із валентними формами фторидів Європію, що було взято для синтезу (Eu,Sr)ФАП. Впадає в око значне зменшення співвідношення $S(\text{Eu}^{2+}) / S(\text{Eu}^{3+})$ при переході від EuF_2 до EuF_3 і, далі, до $\text{KF} + \text{EuF}_3$, які використовували як компоненти шихти (табл.). Це підтверджує висунуті раніше уявлення про стабілізацію певних валентних станів Eu [8].

При вивченні сорбції EuF_2 на SrФАП з сольового розтопу були виявлені певні закономірності. Так, дані СДВ для стопів зазначеного складу, як і для деяких зразків (Eu, Sr)ФАП, виявляють їх інтенсивну люмінесценцію (рис. 5), і тому їх інтерпретація є доволі ускладненою. Єдине, що є беззаперечним – це істотна зміна характеру спектрів стопів після сорбції. До речі, для сольового стопу NaCl-KCl , що не містить EuF_2 , відсутнє як поглинання, так і люмінесценція (рис. 5, крива 1). Сорбент, тобто SrФАП, після сорбції іонів Eu^{2+} з розтопу виявляє певне поглинання в УФ діапазоні спектру (рис. 5, крива 4). Значно інформативнішими є спектри люмінесценції сольових стопів з EuF_2 (рис. 6). Зменшення концентрації EuF_2 у вихідних стопах досить чітко корелює зі зниженням інтенсивності люмінесценції (рис. 6, криві 1а, 2а). Аналогічний вплив спричиняє сорбція на SrФАП з розтопу (рис. 6, криві 1б, 2б), хоча у випадку стопу з більшою вихідною концентрацією це явище є виразнішим. Впадає в око вельми низька (порівняно з сольовими стопами) інтенсивність люмінесценції сорбенту, відмитого від сольового стопу (рис. 6, крива 3). Надзвичайно високий рівень люмінесценції сольових стопів з EuF_2 , зважаючи на вельми низький вміст останнього, є певною несподіванкою. Можливим поясненням цього явища є утворення при кристалізації наночастинок EuF_2 , оскільки останнім часом у науковій пресі з'являються повідомлення про виразний вплив розмірного фактору на рівень та характер люмінесценції [9,10]. Додатковим свідченням на користь такого припущення може служити помітний гіпсохромний зсув максимуму на спектрах люмінесценції зі зменшенням концентрації

EuF₂, особливо після сорбції.

Eu(II) та Eu(III) у матриці Sr₁₀(PO₄)₆F₂ при різних температурах та складі вихідних сполук Європію. Виявлено аномально високий рівень люмінесценції частинок EuF₂ у стопах NaCl-KCl, що відкриває можливість створення нових функціональних матеріалів.

Висновки

Встановлено закономірності утворення фаз європей-вмісного стронцієвого фтороапатиту у процесах синтезу та обмінної сорбції у сольовому розтопі NaCl-KCl. З'ясовано особливості стабілізації

- [1] Т. Каназава. *Неорганические фосфатные материалы*. Под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. Научная думка, К. 298 с. (2002).
- [2] А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский. *Апатиты*. Академперіодика, К. 414 с. (2002).
- [3] Е.И. Гегман, Ю.В. Канюка, С.Н. Лобода. Об изоморфном замещении кальция натрием и лантаном в синтетическом гидроксипатите // *Журн. неорган. Химии*, **43**(5), сс.768-772 (1998).
- [4] El Ouenzerfi R., N. Kbir-Arighuib, M. Trabelsi-Ayedi, B. Piriou. Spectroscopic study of Eu³⁺ in strontium hydroxyapatite Sr₁₀(PO₄)₆(OH)₂ // *J. Luminescence*. **85**, p. 71-77. 1999.
- [5] Патент №69746А України, МПК⁷С04В35/22. *Спосіб одержання гідроксоапатиту* / В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.В. Стамікосто, О.Г. Єрьомін, І.П. Ковалевська. –№20031110798; Заявл. 28.11.2003; Опубл. 15.09.2004; Бюл. №9. 2 с.
- [6] Патент №72729А України МПК⁷С04В35/22. *Спосіб одержання фтороапатиту* / Зінченко В.Ф., Н.П. Єфрюшина, О.В. Стамікосто, О.Г. Єрьомін, І.П. Ковалевська. –№20031110798, заявл. 28.11.2003, опубл. 15.03.2005. Бюл. №3. 2с
- [7] Е.Ф. Кустов, Г.А. Бандуркин, Э.Н. Муравьев, В.П. Орловский. *Электронные спектры соединений редкоземельных элементов*. Наука, М. 303 с. (1981).
- [8] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, І.В. Стоянова, В.П. Антонович, О.Г. Єрьомін, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, О.В. Мозкова. Вплив термообробки у вакуумі на оптичні властивості плівкоутворюючого матеріалу EuF₃ // *Фізичімія твердого тіла*, **4**(2), сс.305-311 (2003).
- [9] E.V. Mejia-Uriarte, E. Camarillo, J. Hernandez A., M. Navarrete, M. Villagran-Muniz, H. Murrieta S. Thermal dissolution of Eu²⁺ Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques // *Optic. Mater.* Article in press (2005).
- [10] M. Ihara, T. Igarashi, T. Kusunoki, and K. Ohno Cathodoluminescence and Photoluminescence of Nanocrystal Phosphors // *J. Electrochem. Soc.*, **149**(3) pp. H72-H75 (2002).

V.F. Zinchenko, O.V. Stamikosto, S.O. Tarasenko, S.B. Meshkova,
I.V. Berezovska, Ye.V. Timukhin

Synthesis in Saline Melts and Optical Properties of Apatites of the Composition Eu_xSr_{10-x}(PO₄)₆F₂

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukrain. E-mail: yfzinchenko@ukr.net

The processes of synthesis of europium-containing strontium fluoroapatites in the NaCl-KCl melt at 700 and 870°C were investigated by the methods of X-ray diffraction analysis, diffuse reflectance spectroscopy and luminescence spectroscopy. Identity of a structure of the phases formed at the partial substitution of Eu(II) and Eu(III) for Sr has been established. The specimens of europium-strontium fluoroapatites show certain peculiarities of the optical absorbance and luminescence due to the 4f-5d- and 4f-4f-electron transfers in the Eu²⁺ and Eu³⁺ ions respectively. Ratio between integral intensities of the bands of luminescence qualitatively corresponds to the concentrations of Eu(II) and Eu(III) valence forms in the apatite. Possibility of the synthesis of (Eu, Sr)FAP by the way of the exchange sorption in the saline melt has been shown as well.