

УДК 616.71,666.3-1

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

© 2023 г. Ю. О. Никитина<sup>1</sup>, \*, Н. В. Петракова<sup>1</sup>, \*\*, С. А. Козюхин<sup>2</sup>, В. П. Сиротинкин<sup>1</sup>, А. А. Коновалов<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>1</sup>, С. М. Баринов<sup>1</sup>, В. С. Комлев<sup>1</sup>, \*\*\*

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: nyo.94@yandex.ru

\*\*e-mail: petrakova.nv@mail.ru

\*\*\*e-mail: komlev@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Методом осаждения из растворов получены наноразмерные порошки церийсодержащих трикальцийфосфатов (ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) со структурой витлокита. Содержание церия в материалах после термической обработки при 1300°C составило 0, 0.07, 0.18 и 0.39 мас. %, что соответствует значениям  $x = 0, 0.0025, 0.006, 0.013$  для общей формулы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$ . С повышением содержания церия увеличивается термическая стабильность  $\beta$ -модификации ТКФ. Полученные церийсодержащие порошки ТКФ обладают люминесцентными свойствами при облучении источником света длиной волны 270–320 нм с максимумом при 360–390 нм, характерным для эмиссии  $\text{Ce}^{3+}$ . В зависимости от концентрации церия и температуры обработки материалов происходит смещение спектров свечения.

**Ключевые слова:** биокерамика, трикальцийфосфат, модифицирующая добавка, церий, фотолуминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X23040097, EDN: VUFIRQ

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно ведутся работы по созданию новых люминесцентных материалов, содержащих ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), способных к поглощению света и широкому спектру светового излучения [1–5]. Особый интерес представляют материалы, содержащие ионы церия (Ce), благодаря его переменной степени окисления (3+)/(4+). Соединения  $\text{Ce}^{4+}$  демонстрируют каталитическую активность и довольно успешно используются в химической и нефтяной промышленности [6, 7]. Люминесцентные материалы с  $\text{Ce}^{3+}$  в составе применяют для изготовления люминофоров за счет способности к яркому свечению в УФ-области спектра [8–10]. В качестве люминофорных матриц используют фосфат кальция (трикальцийфосфат (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) со структурой витлокита [11, 12]. ТКФ является биосовместимым, биорезорбируемым материалом, близким по составу к костной ткани, что обуславливает его широкое применение для замещения дефектов костной ткани [13–15]. Разработка люминесцирующих материалов на осно-

ве биосовместимого церийсодержащего ТКФ открывает возможность изучения динамики процессов репарации зоны дефекта с помощью современных методов визуализации, в частности оптической томографии.

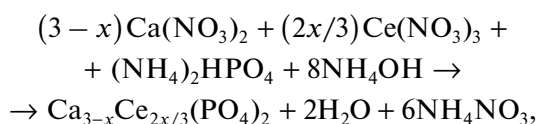
Актуальным вопросом в технологии материалов для костной хирургии является достижение равномерного распределения функциональной добавки по объему материала, что можно обеспечить за счет использования химических методов получения исходных порошков, которые в процессе изготовления конечного изделия образуют твердые растворы на основе биосовместимой матрицы [16, 17]. Изоморфное замещение ионов кальция на ионы РЗЭ в ТКФ сопровождается перераспределением добавки в катионной подрешетке с образованием в ней вакансий [18]. Низкотемпературная модификация ТКФ ( $\beta$ -ТКФ) изоструктурна минералу витлокиту, кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии; без примесей стабильна до температуры 1120°C, выше которой происходит фазовый переход в моноклинную модификацию ( $\alpha$ -ТКФ) [19, 20]. Распределение изо-

морфной примеси в кристаллической решетке воздействует на силы химических связей в ближайшем ее окружении и, как следствие, на свойства материала, в т. ч. люминесцентные: смещение или изменение спектра люминесценции, время жизни излучения и др. [21–23]. Кроме того, от состава твердого раствора существенно зависят температуры фазовых переходов. Так, например, температура превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ -ТКФ весьма чувствительна к содержанию примесей: добавление магния, стронция, цинка увеличивает температуру этого перехода, в то время как замещение барием или кремнием предотвращает обратный переход, происходящий при медленном охлаждении [24–26].

Цель данной работы – изучение термического поведения и люминесцентных свойств порошков церийсодержащих ТКФ, полученных осаждением из растворов. Синтезы проведены в низком концентрационном ряду добавки (до 0.5 мас. % церия) вследствие возможности возникновения концентрационного гашения люминесценции, а также снижения фазовой чистоты, влияющей на цитосовместимость материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки церийсодержащих фосфатов кальция (Се-ТКФ) были синтезированы осаждением из растворов солей согласно следующей схеме реакции с учетом замещения ионов кальция на ионы церия (относительно атомного содержания в ТКФ) при соотношении  $(\text{Ca} + \text{Ce})/\text{P} = 1.5$ :



где  $x = ([\text{Ca}^{2+}]/y)/100$ ,  $y = 0, 0.10, 0.25$  и  $0.50\%$ . Полученные соединения были обозначены как ТКФ-0, ТКФ-1, ТКФ-2 и ТКФ-3.

Водный раствор нитрата кальция (0.5 М) смешивали с водным раствором нитрата церия (0.1 М) в расчетных количествах, затем покапельно добавляли раствор гидрофосфата аммония (0.5 М) при постоянном перемешивании. Добавлением 25%-ного водного раствора аммиака поддерживали значение  $\text{pH } 7.0 \pm 0.2$ . Осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре  $80^\circ\text{C}$ , затем измельчали в агатовой ступке и просеивали через капроновую сетку с размером ячейки 100 мкм.

Рентгеновское дифракционное исследование полученных образцов проведено с использованием дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) с высокоскоростным детектором D/teX в одинаковых условиях: монохроматизированное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , никелевый фильтр, угловой диапазон от  $9^\circ$  до  $109^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , скорость

движения счетчика  $1 \text{ град/мин}$ . Для определения фазового состава использована база рентгенометрических данных PDF2 (2019 года). Рентгеноструктурные исследования по методу Ритвельда выполнены с помощью программного пакета MAUD [27].

ИК-спектры материалов регистрировали с помощью вакуумного ИК-спектрометра Vertex 70V (Bruker, США) в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  с использованием приставки ATR в режиме Transmission. Содержание церия в термообработанных при  $1300^\circ\text{C}$  порошках определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИПС) (Optima 5300DV, Perkin Elmer, США). Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) измеряли удельную площадь поверхности порошков (Tristar 3000, Micromeritics, США), рассчитывали среднеповерхностный диаметр ( $D$ ) частиц в приближении их формы к сферической по следующей формуле:

$$D = \frac{6000}{S_{\text{уд}} \rho_{\text{ист}}},$$

где  $S_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности,  $\rho_{\text{ист}}$  – плотность,  $\text{г/см}^3$ .

Исследования физико-химических процессов, происходящих в образцах при непрерывном нагреве, изучали на приборе синхронного термического анализа STA 409 Luxx (Netzsch, Германия) в режимах ДТА/ДСК/ТГ, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (Netzsch, Германия) на воздухе.

Спектры возбуждения и люминесценции образцов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра LS55 (Perkin Elmer, США). Диапазон возбуждения ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) составлял  $270\text{--}310 \text{ нм}$ , диапазон люминесценции ( $\lambda_{\text{em}}$ ) –  $300\text{--}500 \text{ нм}$ , разрешение  $0.5 \text{ нм}$ , в качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу, ширину щели на испускание варьировали от 2 до 5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены высокодисперсные порошки белого цвета. Исследование элементного состава показало, что содержание Се в материалах составляет 0, 0.07, 0.18 и 0.39 мас. % соответственно в ряду составов, что в расчетной формуле  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$  отвечает  $x = 0.0025\text{--}0.013$  (табл. 1). Согласно данным удельной площади поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ), рассчитанный средний размер частиц порошков ТКФ-0 после синтеза составил 90 нм ( $S_{\text{уд}} = 22 \text{ м}^2/\text{г}$ ), введение 0.07 мас. % ионов церия приводит к незначительному уменьшению размера частиц до 80 нм ( $S_{\text{уд}} = 24 \text{ м}^2/\text{г}$ ), с дальнейшим повышением содержания церия размер частиц монотонно растет до 115 нм ( $S_{\text{уд}} = 17 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Таблица 1. Характеристики порошков Се-ТКФ

| Состав                   | Формула                                                                  | Ce/(Ca + Ce),<br>% | у    | х      | Содержание Ce, |       |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|------|--------|----------------|-------|
|                          |                                                                          |                    |      |        | мас. %         | ат. % |
| расчетные параметры      |                                                                          |                    |      |        |                |       |
| ТКФ-0                    | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                          | 0                  | 0    | 0      | 0              | 0     |
| ТКФ-1                    | Ca <sub>2.997</sub> Ce <sub>0.002</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 0.07               | 0.10 | 0.003  | 0.09           | 0.02  |
| ТКФ-2                    | Ca <sub>2.9925</sub> Ce <sub>0.005</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0.17               | 0.25 | 0.008  | 0.23           | 0.04  |
| ТКФ-3                    | Ca <sub>2.985</sub> Ce <sub>0.010</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 0.33               | 0.50 | 0.015  | 0.45           | 0.08  |
| экспериментальные данные |                                                                          |                    |      |        |                |       |
| ТКФ-0                    | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                          | 0                  | 0    | 0      | 0              | 0     |
| ТКФ-1                    | Ca <sub>2.998</sub> Ce <sub>0.003</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 0.06               | 0.08 | 0.0025 | 0.07           | 0.01  |
| ТКФ-2                    | Ca <sub>2.994</sub> Ce <sub>0.004</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 0.13               | 0.20 | 0.006  | 0.18           | 0.03  |
| ТКФ-3                    | Ca <sub>2.987</sub> Ce <sub>0.009</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 0.29               | 0.43 | 0.013  | 0.39           | 0.07  |

ИК-спектры порошков после синтеза представлены на рис. 1. Присутствуют полосы поглощения фосфатных групп со стороны низких длин волн, характерных для фосфатов кальция: соответствующие модам группы  $\text{PO}_4^{3-}$  и обусловленные симметричными валентными колебаниями связи Р–О ( $\nu_1$ ) при  $961\text{ см}^{-1}$ , симметричными деформационными колебаниями ( $\nu_2$ ) при  $468\text{ см}^{-1}$ , асимметричными валентными колебаниями ( $\nu_3$ ) при  $1020$  и  $1090\text{ см}^{-1}$ , асимметричными деформационными колебаниями ( $\nu_4$ ) при  $560$  и  $598\text{ см}^{-1}$  [20, 28]. По указанным основным линиям все спектры имеют схожий вид, однако Се-содержащие порошки отличаются. Так, асимметричные колебания связи О–Р–О ( $\nu_4$ ) на них представлены ярко выраженными пиками при  $560$  и  $598\text{ см}^{-1}$  и плечом при  $530\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых увеличивается с повышением концентрации церия в материале. В ряду составов наблюдается повышение интенсивности других полос: при  $630\text{ см}^{-1}$  – колебаний связи О–Н и при  $824\text{ см}^{-1}$  – колебаний связи Р–ОН [29]. Это свидетельствует о наличии гидрофосфатных солей кальция и церия, образующихся в процессе реакции фосфатного компонента и водного раствора нитрата металла. На спектрах всех составов присутствуют полосы в интервале  $1310\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к наличию связей С–О [30], которые могут быть обусловлены вовлечением  $\text{CO}_2$  из воздуха в процессе синтеза порошков. Также в этом волновом интервале можно предполагать наличие полос  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$  групп как результат образования побочного продукта реакции синтеза [31]. Таким образом, после синтеза порошки отвечают структуре фосфата кальция и, по всей видимости, содержат карбонатные группы, а также побочные продукты реак-

ции в виде гидрофосфатных солей церия, кальция и нитрата аммония.

Полученные высокодисперсные порошки характеризуются низкой степенью закристаллизованности, что объясняется осаждением в условиях комнатной температуры. При этом состав осадка весьма чувствителен к даже незначительным изменениям рН среды или отклонению от стехиометрии (т.е. соотношения Са/Р = 1.5) [32, 33]. На рис. 2а в качестве примера приведена дифрактограмма порошка ТКФ-3 после синтеза, который был отнесен к аморфному фосфату кальция ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS № 018-0303); также отмечена примесь монетита ( $\text{CaHPO}_4$ , № 070-0359) по наличию двух основных пиков при  $2\theta = 26.6^\circ$  и  $30.2^\circ$ , что обусловлено пониженным значением рН среды на начальном этапе синтеза; в процессе нагрева эта примесь разлагается с образованием β-ТКФ выше  $800^\circ\text{C}$  [34]. Для сравнения приведена дифрактограмма осадка, полученного при отношении Са/Р = 1.5 и рН 11 (рис. 2а), которая свидетельствует о формировании гидроксиапатита (ГА) (JCPDS, № 09-0432), образующегося при гидратации аморфного фосфата кальция в щелочной среде [35]. ИК-спектры проб этих двух осадков демонстрируют наличие фосфатных групп подобного профиля, однако отличаются наличием в образце, соответствующем структуре ГА, двух ярко выраженных полос поглощения структурных ОН-групп при  $1573$  и  $3478\text{ см}^{-1}$  (рис. 2б). Таким образом, в результате осаждения при рН 7 и соотношении (Са + Се)/Р = 1.5 образуются плохо закристаллизованные соединения со структурой аморфного фосфата кальция.

После синтеза порошки были подвергнуты термической обработке при  $1300^\circ\text{C}$  для получения хорошо закристаллизованных фаз и фиксации фазового перехода.

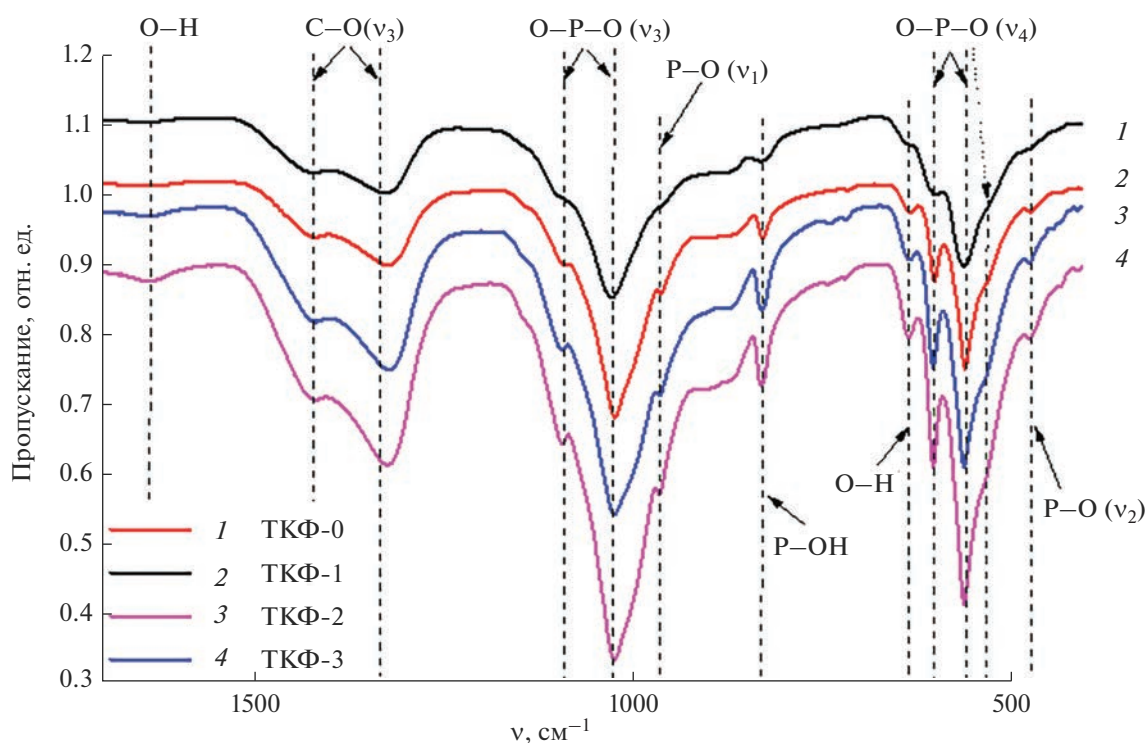


Рис. 1. ИК-спектры порошков Се-ТКФ после синтеза.

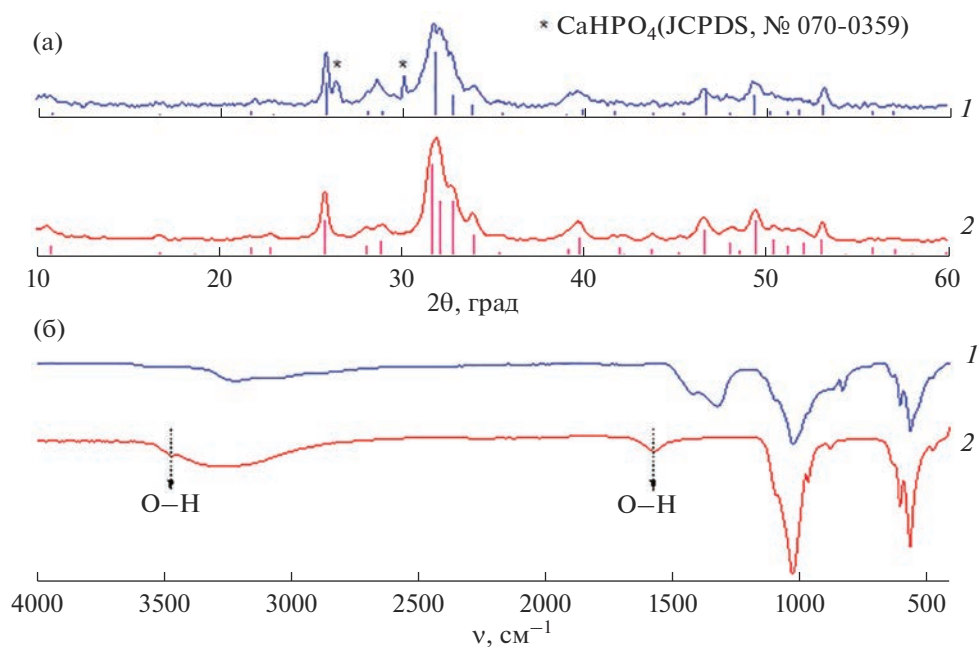


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (штрих-диаграмма JCPDS, № 018-0303, (1),  $\text{CaHPO}_4$  (штрих-диаграмма JCPDS, № 09-0432, (2) (а) и ИК-спектры (б) для осадков, полученных при pH 7 (1) и pH 11 (2).

На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов. Характер спектров образцов ТКФ-0, ТКФ-1 и ТКФ-2 подобен: присутствуют интенсивные полосы поглощения при 550, 579 и 600  $\text{см}^{-1}$ , соответ-

ствующие асимметричным деформационным колебаниям связи  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  ( $\nu_4$ ); интенсивные полосы симметричных валентных колебаний  $\text{P}-\text{O}$  ( $\nu_1$ ) при 955  $\text{см}^{-1}$  и полосы асимметричных валент-

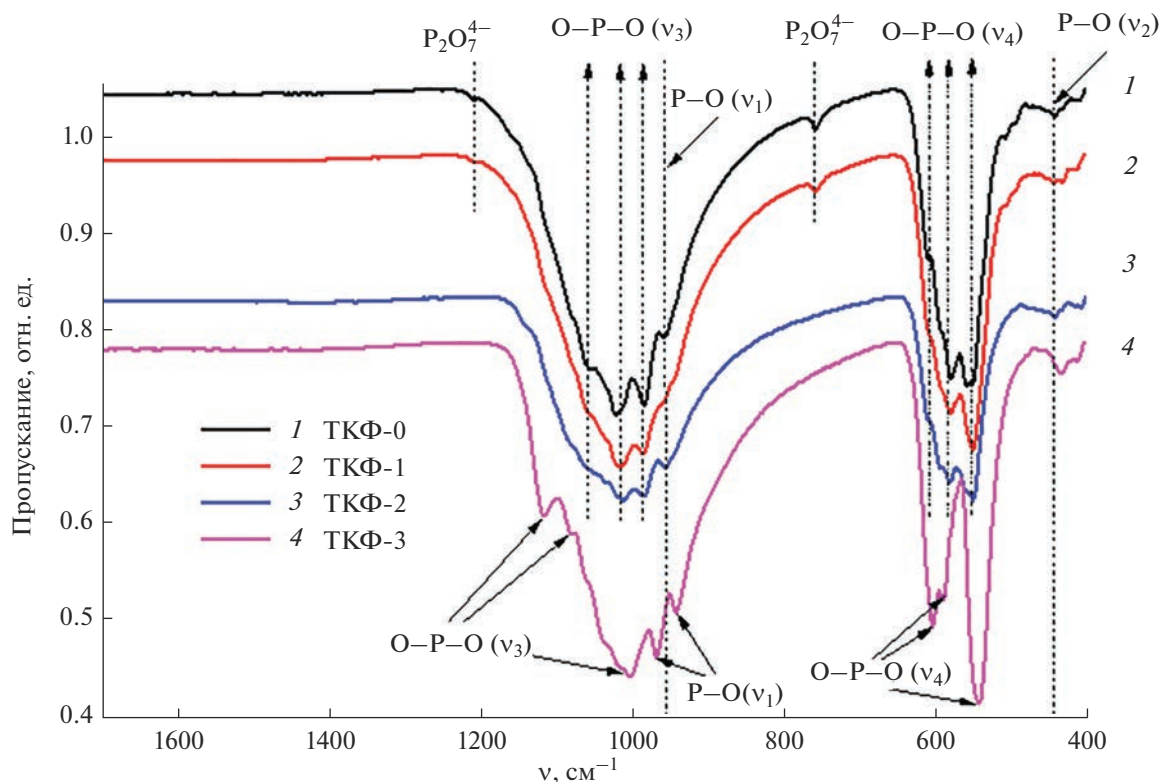


Рис. 3. ИК-спектры порошков Се-ТКФ, термообработанных при 1300°C.

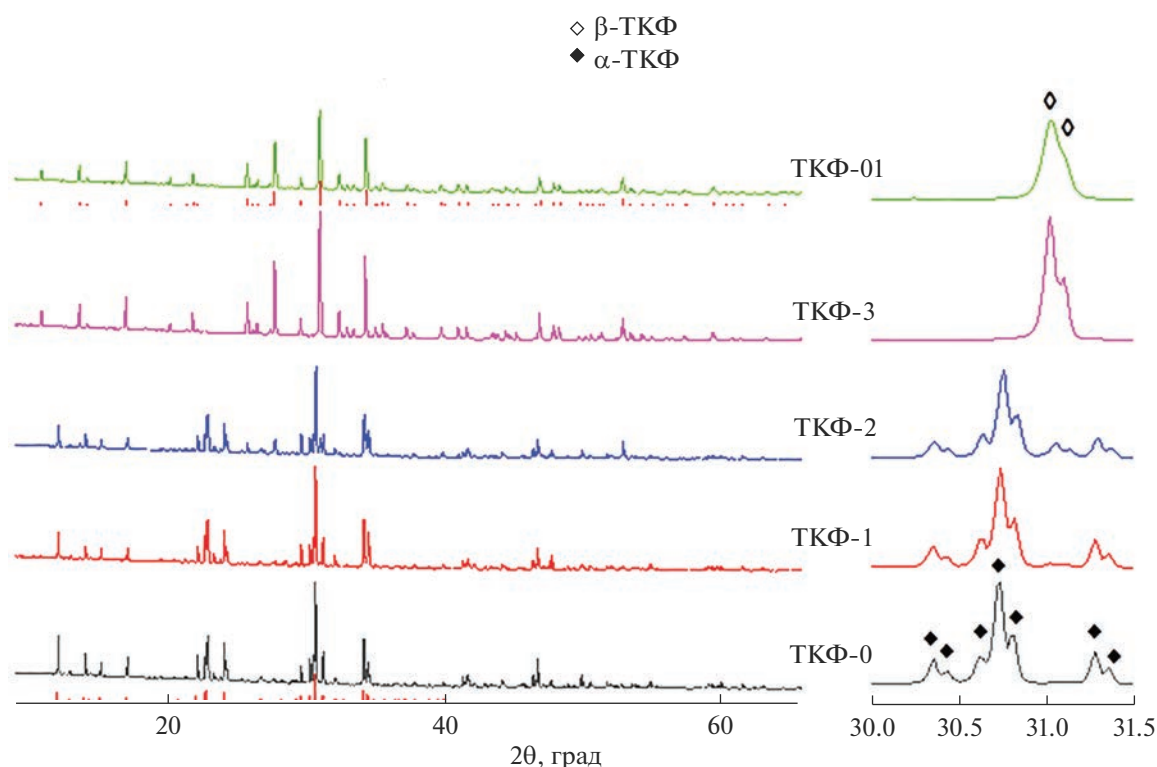
ных колебаний связи  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  ( $\nu_3$ ) при 982, 1023 и 1057  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах ТКФ-0 и ТКФ-1 присутствуют полосы поглощения, характерные для  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -групп, при 752 и 1210  $\text{cm}^{-1}$  [35], что свидетельствует о содержании пирофосфата кальция ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) в малых количествах. Для ТКФ-3 идентифицированы линии, характерные для структуры  $\beta$ -ТКФ: интенсивные полосы асимметричных колебаний связи  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  ( $\nu_4$ ) при 542, 589 и 603  $\text{cm}^{-1}$ ; полосы симметричных колебаний связи  $\text{P}-\text{O}$  ( $\nu_1$ ) при 939 и 970  $\text{cm}^{-1}$ ; слабые полосы асимметричных колебаний связи  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  ( $\nu_3$ ) при 1077 и 1120  $\text{cm}^{-1}$  [36]. Это свидетельствует о том, что ТКФ-3 представляет собой  $\beta$ -модификацию, при этом присутствие полос поглощения при 589 и 1010  $\text{cm}^{-1}$  указывает на примесь  $\alpha$ -ТКФ. Полос, характерных для карбонатных и гидроксильных групп, не выявлено, что связано с их удалением в процессе нагрева.

Данные РФА образцов ТКФ-0, ТКФ-1, ТКФ-2 и ТКФ-3, термообработанных при 1300°C, и образца ТКФ-0 после дополнительного отжига при 900°C (в дальнейшем ТКФ-01) представлены на рис. 4. Порошок ТКФ-0 соответствует моноклинной  $\alpha$ -модификации ТКФ. В ТКФ-1 и ТКФ-2 присутствует около 3 и 12 мас. % низкотемпературной  $\beta$ -формы ТКФ соответственно. Образцы ТКФ-3 и ТКФ-01 содержат  $\beta$ -ТКФ без каких-ли-

бо примесных фаз. Результаты рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда подтверждают данные РФА. Достигнуты низкие значения факторов расхожимости ( $R_{wp}$ ) (табл. 2). Параметры элементарных ячеек фаз, присутствующих в образцах ТКФ-0, ТКФ-3 и ТКФ-01, приведены в табл. 2. Видно, что допирование Се приводит к возрастанию параметра  $a$  и уменьшению параметра  $c$  по сравнению с образцом без церия.

На рис. 5 в качестве примера представлены графические результаты ритвельдовского уточнения структуры ТКФ-3. Таким образом, введение ионов Се препятствует полной трансформации в  $\alpha$ -ТКФ (при температуре выше температуры фазового перехода), а рост параметров элементарной ячейки  $\beta$ -ТКФ указывает на заселение позиций  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Ce}^{3+}$  с большим радиусом ( $r(\text{Ce}^{3+}) = 1.07 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ ).

Данные термического анализа порошков ТКФ-0, ТКФ-1 и ТКФ-3 после синтеза приведены на рис. 6. В температурном интервале 100–200°C происходит потеря адсорбированной воды, при 250–350°C — интенсивная потеря воды, гидроксильных и карбонатных радикалов; потери нитрата аммония, побочного продукта реакции, по данным масс-спектрометрии не зафиксировано. При 760–785°C наблюдаются тепловые эффекты и соответствующая им небольшая убыль массы, которые



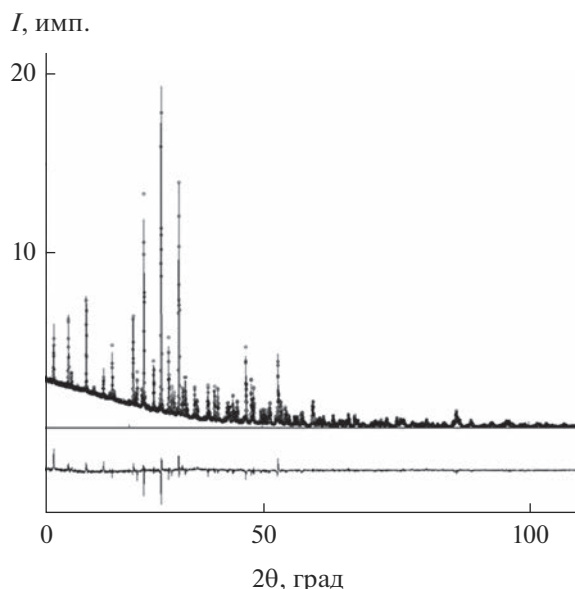
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов Се-ТКФ, термообработанных при 1300°C, и ТКФ-01, полученного дополнительным отжигом  $\alpha$ -ТКФ-0 при 900°C.

можно связать с выделением химически связанной воды или гидроксильных групп. Эндотермические эффекты при 1201/1203°C для ТКФ-0/ТКФ-1, по-видимому, соответствуют фазовому переходу  $\beta \rightarrow \alpha$ ; эффекты при 1297/1296°C могут быть обусловлены образованием эвтектики ТКФ+ пирофосфат кальция и началом плавления пирофосфата [36, 37]. Считается, что образование пирофосфата кальция обусловлено отклонением от стехиометрии состава продуктов синтеза ( $\text{Ca/P} = 1.5$ ) в область

пониженных значений [34], а также конденсацией ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  из продуктов синтеза при нагреве в интервале 250–800°C [38]. Для ТКФ-3 эндотермический эффект, обусловленный фазовым превращением, смещен в дальнюю область температур (1242°C), а его интенсивность снижена. Указанные явления требуют более детального изучения, тем не менее они свидетельствуют о влиянии добавки на термическую стабильность матрицы.

**Таблица 2.** Результаты рентгеноструктурного исследования

| Образец | $R_{\text{wp}}$ , % | Присутствующая фаза | Пр. гр.  | Параметры элементарной ячейки                                                                                          |
|---------|---------------------|---------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ТКФ-0   | 7.71                | $\alpha$ -ТКФ       | $P2_1/c$ | $a = 12.880(2) \text{ \AA}$<br>$b = 27.295(4) \text{ \AA}$<br>$c = 15.222(2) \text{ \AA}$<br>$\beta = 126.21(1)^\circ$ |
| ТКФ-3   | 6.21                | $\beta$ -ТКФ        | $R3c$    | $a = 10.4420(7) \text{ \AA}$<br>$c = 37.396(4) \text{ \AA}$                                                            |
| ТКФ-01  | 6.06                | $\beta$ -ТКФ        | $R3c$    | $a = 10.435(1) \text{ \AA}$<br>$c = 37.423(7) \text{ \AA}$                                                             |

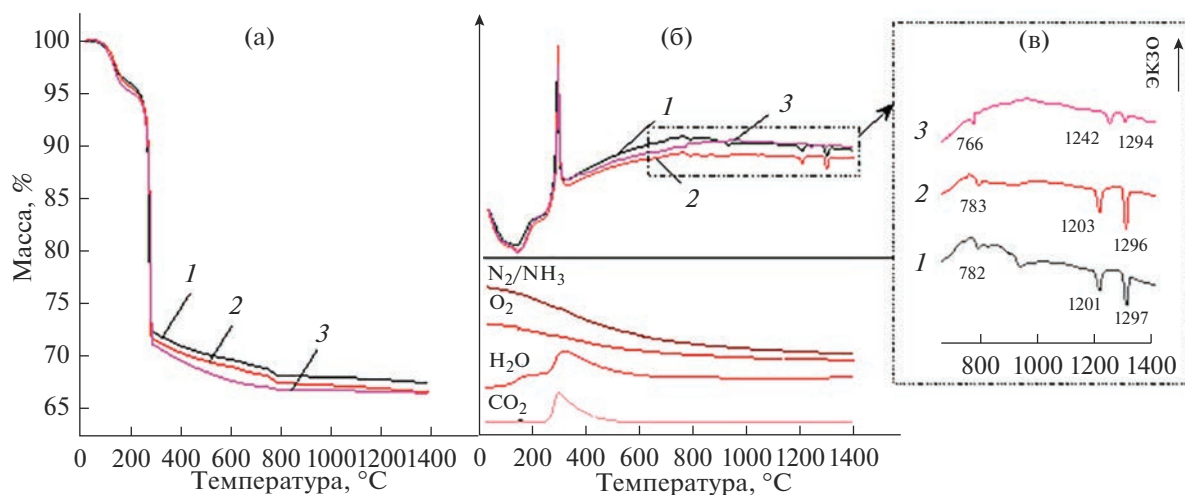


**Рис. 5.** Графические результаты рентгеноструктурного исследования по методу Ритвельда: кружками обозначены экспериментальные точки, модельный спектр показан сплошной линией, в нижней части — разностный спектр.

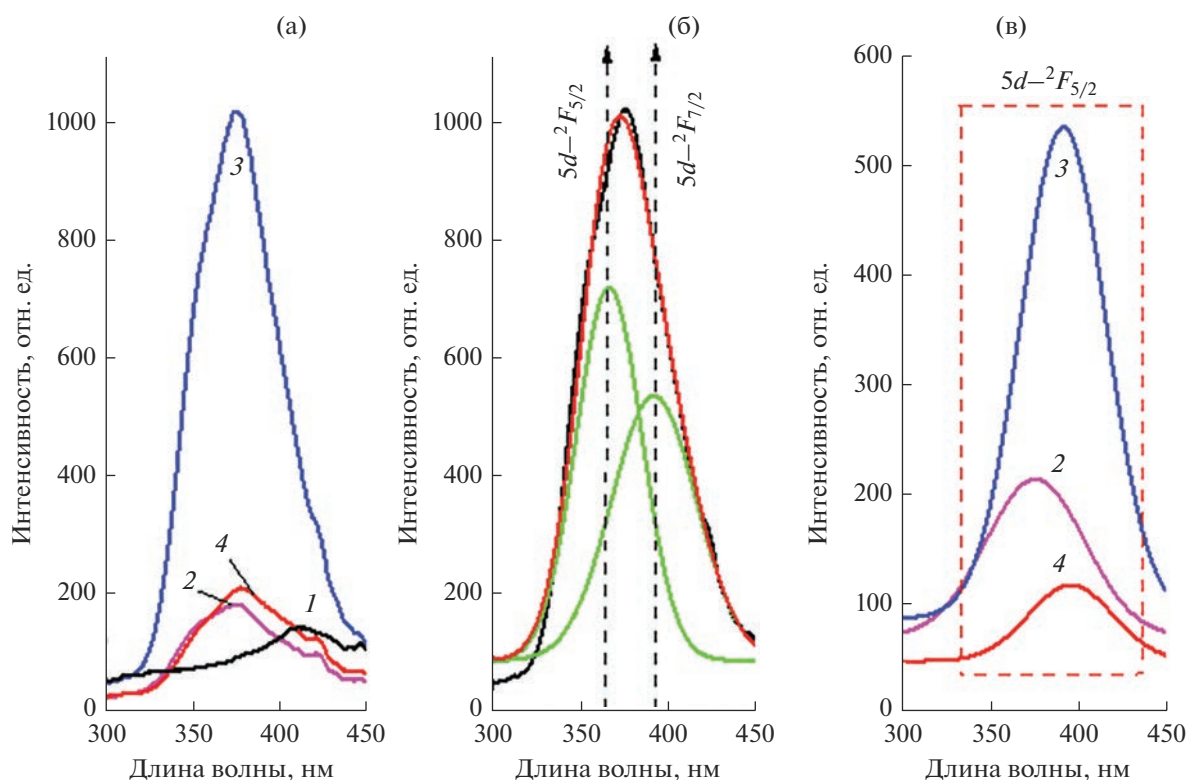
Проводили сравнительное исследование ФЛ-свойств порошков Се-ТКФ после синтеза и после термической обработки при 1300°C, в частности, с целью оценки валентности ионов церия в составе матрицы и основываясь на том, что  $\text{Ce}^{3+}$ -содержащие материалы проявляют люминесценцию. Установлено, что ТКФ-0 обладает собственной, однако очень низкой, ФЛ при УФ-облучении ( $\lambda = 270$  нм) с максимумом при 420–440 нм, в то время как в спектрах Се-содержащих ТКФ на-

блюдаются полосы в диапазоне длин волн от 300 до 450 нм, характерные для эмиссии  $\text{Ce}^{3+}$  и обусловленные  $5d \rightarrow 4f$ -переходами (рис. 7а) [39, 40]. Представленные одним широким асимметричным пиком, спектры могут быть описаны двумя гауссовыми контурами с максимумами при 360 и 400 нм, соответствующими электронным переходам  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в ионе  $\text{Ce}^{3+}$  (рис. 7б) [19]. В результате выявлено, что наибольшей интенсивностью обладает переход  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , вследствие чего оценку влияния содержания церия на интенсивность ФЛ материалов проводили по максимуму, характерному для этого перехода (рис. 7в). Установлено, что максимальной интенсивностью ФЛ отличается ТКФ-2 с содержанием церия 0.18 мас. %; для образца ТКФ-3 с 0.39 мас. % церия выявлено понижение интенсивности люминесценции, что отнесли к концентрационному тушению. Кроме этого, в концентрационном ряду происходит смещение спектра свечения в красную область, что связывают с влиянием координационного окружения допанта [23, 41].

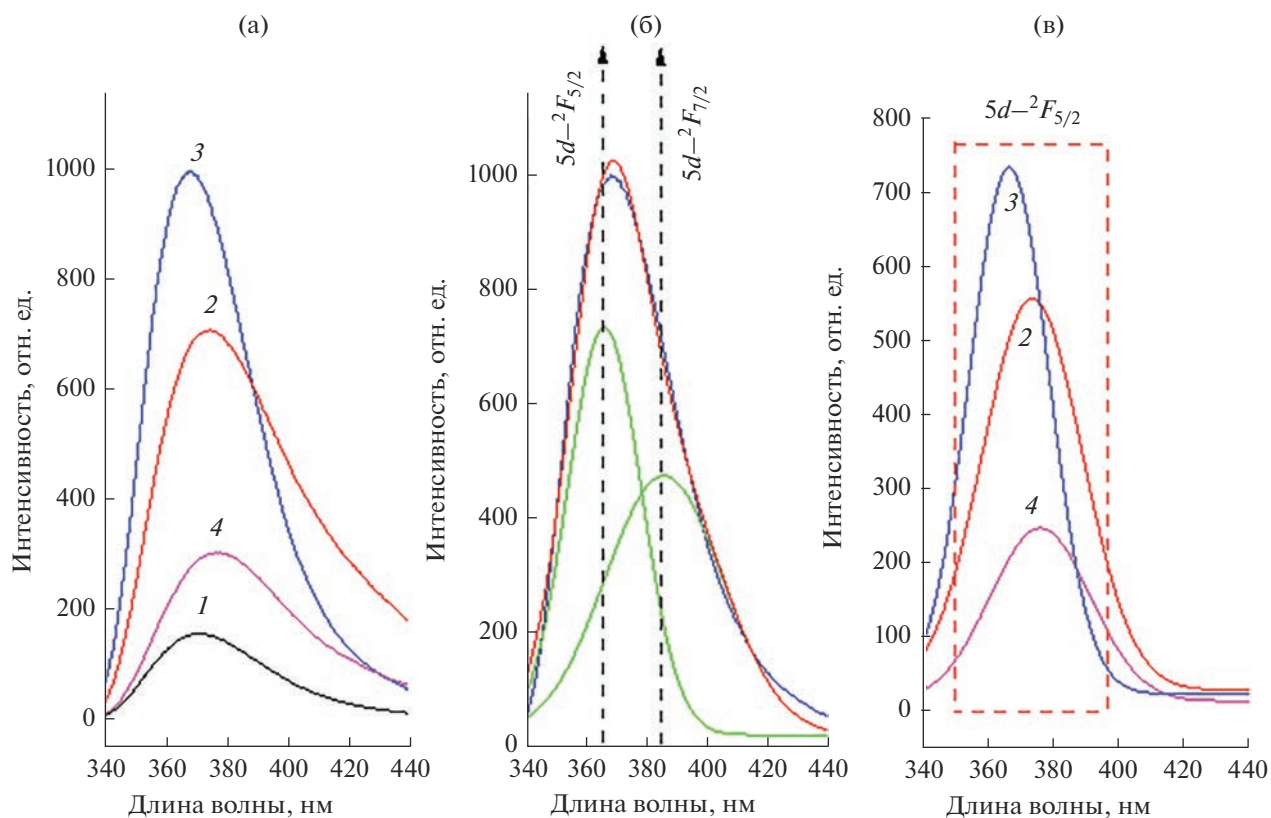
Характер спектров ФЛ термообработанных порошков Се-ТКФ при УФ-облучении ( $\lambda = 310$  нм) подобен спектрам порошков после синтеза, с некоторым смещением максимумов (рис. 8а). В результате аппроксимации и сопоставления спектров выявлено, что наиболее интенсивным является пик, обусловленный переходом  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  (рис. 8б, 8в). Для порошков ТКФ-0 и ТКФ-1 происходит смещение спектра в синюю область. Максимальной интенсивностью свечения обладает образец с содержанием Се до 0.18 мас. %, повышение количества Се до 0.39 мас. % приводит к концентрационному тушению.



**Рис. 6.** Результаты термического анализа ТКФ-0 (1), ТКФ-1 (2), ТКФ-3 (3): а — ТГ; б — ДСК и масс-спектры (на примере ТКФ-0); в — увеличенный температурный интервал ДСК (900–1200°C).



**Рис. 7.** Спектры ФЛ порошков Се-ТКФ после синтеза: а – общий вид спектров, б – спектр ТКФ-2 после аппроксимации на два пика, в – спектры перехода  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ; 1 – ТКФ-0, 2 – ТКФ-1, 3 – ТКФ-2, 4 – ТКФ-3.



**Рис. 8.** Спектры ФЛ порошков Се-ТКФ после термической обработки при 1300°C: а–в и 1–4 см. подп. к рис. 7.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осаждением из водных растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония и нитрата церия получены порошки со структурой аморфного фосфата кальция (ТКФ-0, 1, 2, 3). В полученных продуктах присутствуют карбонатные группы, адсорбированные из воздуха в процессе синтеза. Осадки также содержат гидрофосфатные соли церия и кальция как побочные продукты взаимодействия фосфатного компонента с нитратами металлов. Термическая обработка до 800°C привела к удалению адсорбированной воды, гидроксил-радикалов и карбонатов, а также кристаллизации ТКФ  $\beta$ -модификации. Содержание церия в термообработанных при 1300°C соединениях составило 0, 0.07, 0.18 и 0.39 мас. %, что соответствует значениям  $x = 0, 0.0025, 0.006, 0.013$  для общей формулы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$ . Выявлено, что с повышением количества церия увеличивается термическая стабильность  $\beta$ -ТКФ. Показано, что выше температуры фазового перехода материал, содержащий 0.39 мас. % Се, полностью представлен  $\beta$ -модификацией ТКФ с увеличенными параметрами кристаллической решетки.

Установлено, что при облучении источником света с длиной волны 270–320 нм церийсодержащие порошки ТКФ обладают люминесценцией с максимумом при 360–390 нм, характерной для эмиссии  $\text{Ce}^{3+}$ . В концентрационном ряду составов и в зависимости от температуры обработки происходит смещение спектров свечения, что обусловлено изменением координационного окружения допанта. Максимальное свечение характерно для образца, содержащего 0.18 мас. % Се, повышение его количества приводит к концентрационному тушению.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование люминесцентных свойств выполнено в рамках государственного задания фундаментальных исследований ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Ch., Gradzielski M. Advances in Fluorescence Sensing Enabled by Lanthanide-Doped Upconversion Nanophosphors // Adv. Colloid Interface Sci. 2022. V. 300. P. 102579. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102579>
2. Uspenskaya Yu.A., Edinach E.V., Gurin A.S., Babunts R.A., Asatryan H.R., Romanov N.G., Baranov P.G. Light and

Spins in Rare-Earth Doped Garnets // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119166. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119166>

3. Nazabal V., Adam J.L. Infrared Luminescence of Chalcogenide Glasses Doped with Rare Earth Ions and Their Potential Applications // Opt. Mater. X. 2022. V. 15. P. 100168. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100168>
4. Ansari A.A., Parchur A.K., Nazeeruddin M.K., Tavakkolid M.M. Luminescent Lanthanide Nanocomposites in Thermometry: Chemistry of Dopant Ions and Host Matrices // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214040. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214040>
5. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G., Goncharuk V.K. Effect of EuF on Thermal and Luminescent Properties of Glasses in the  $30\text{BaZrF670NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$  System // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1639–1645. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100461>
6. Siakavelas G.I., Charisiou N.D., Alkhoori A., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Yentekakis I.V., Polychronopoulou K., Goula M.A. Cerium Oxide Catalysts for Oxidative Coupling of Methane Reaction: Effect of Lithium, Samarium and Lanthanum Dopants // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 107259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107259>
7. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко А.М. и др. Изменение кислородной емкости оксидов  $\text{Ce}_x\text{M1--}x\text{O}_2$  в реакции окисления CO // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 39–45.
8. Ueda J., Tanade S. Review of Luminescent Properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -Doped Garnet Phosphors: New Insight into the Effect of Crystal and Electronic Structure // Opt. Mater. X. 2019. V. 1. P. 100018. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018>
9. Nandiyanto A.B.D., Kito Yu., Hirano T., Ragadhita R., Ph. H.Le, Ogi T. Spherical Submicron YAG:Ce Particles with Controllable Particle outer Diameters and Crystallite Sizes and their Photoluminescence Properties // RSC Adv. 2021. V. 11. № 48. P. 30305–30314. <https://doi.org/10.1039/d1ra04800g>
10. Zhang Q., Xiong Y., Shi Q., Shi Y., Niu M., Liu W., Wu T., Wang L., Zhou Zh., Liu Q., Fang J., He H., Ni J., Wang Ch., Yu J., Wang H., Shichalin O., Belov A.A., Parynov E.K., Ivanets A.I., Zou J. Effect of  $\text{Ce}^{3+}2\text{O}_2$  + Persistent Phosphors for Alternating Current Driven Light-Emitting Diodes // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1442–1450. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090212>
11. Казанкин О.Н., Ижевский М.Б., Александрова Р.А., Кудряшов Г.Н., Барковская И.Н. Способ получения люминофора: Патент 219726. РФ. Заявка: 1009139/23-26, 1965.05.27. Опубл.: 1968.06.14. 2 с.
12. Воробьев В.А., Власьянц Г.Р., Каргин Н.И., Синельников Б.М. Материал для преобразования света и композиция для его получения: Патент 2319728 С1. РФ. Заявка: 2006120641/04, 2006.06.13. Опубл.: 2008.03.20. 16 с.

13. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2014. 204 с.
14. *Carrodegua R.G., De Aza S.*  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate: Synthesis, Properties and Biomedical Applications // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. P. 3536. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>
15. *Bohner M., Santoni B.L.G., Döbelin N.*  $\beta$ -Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // *Acta Biomater.* 2020. V. 113. P. 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>
16. *Ларионов Д.С., Битанова В.А., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Путляев В.И.* Золь–гель-синтез порошков  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  для формирования биокерамики методом 3D-печати // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 317–326. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030095>
17. *Фадеева И.В., Рыжов А.П., Титов Д.Д., Филипов Я.Ю., Тютькова Ю.Б., Давыдова Г.А., Баринов С.М.* Керамика из барийзамещенных трикальцийфосфатов // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 333–340. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030034>
18. *Grigg A.T., Mee M., Mallinson P.M., Fong S.K., Gan Z., Dupree R., Holland D.* Cation Substitution in  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Investigated Using Multi-Nuclear, Solid-State NMR // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 212. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2013.10.026>
19. *Dickens B., Schroeder L.W., Brown W.E.* Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . The Crystal Structure of Pure  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 10. № 2. P. 232–248. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90030-9)
20. *Famery R., Richard N., Boch Ph.* Preparation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Ceramics, with and without Magnesium Addition // *Ceram. Int.* 1994. V. 20. № 5. P. 327. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90050-7)
21. *Lazoryak B.I., Zhukovskaya E.S., Baryshnikova O.V., Belik A.A., Leonidova O.N., Deyneko D.V., Savon A.E., Dorbakov N.G., Morozova V.A.* Luminescence, Structure and Antiferroelectric-type Phase Transition in  $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$  // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 104. P. 20–26. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2018.03.052>
22. *Deyneko D.V., Morozov V.A., Zhukovskaya E.S., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Belik A.A., Lazoryak B.I.* The Influence of Second Coordination-sphere Interactions on the Luminescent Properties of  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related Compounds // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 815. P. 152353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152352>
23. *Benhamou R.A., Bessière A., Wallez G., Viana B., Elaattmani M., Daoud M., Zegzouti A.* New Insight in the Structure-luminescence Relationships of  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2319–2325. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2009.06.018>
24. *Sinusaite L., Kareiva A., Zarkov A.* Thermally Induced Crystallization and Phase Evolution of Amorphous Calcium Phosphate Substituted with Divalent Cations Having Different Sizes // *ACS Cryst. Growth Des.* 2021. V. 21. P. 1242–1248. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.0C01534>
25. *Enderle R., Götz-Neunhoffer F., Göbbels M., Müller F.A., Greil P.* Influence of Magnesium Doping on the Phase Transformation Temperature of  $\beta$ -TCP Ceramics Examined by Rietveld Refinement // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 17. P. 3379–3384. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.017>
26. *Qiu Ch., Lu T., He F., Feng S., Fang X., Zuo F., Jiang Q., Deng X., Ye J.* Influences of Gallium Substitution on the Phase Stability, Mechanical Strength and Cellular Response of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Bioceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. P. 16364–16371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.195>
27. *Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R.* MAUD: a Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction. IUCr: Newsletter of the CPD. 1999. V. 21. P. 14–15.
28. *Sofronia A.M., Baies R., Anghel E.M., Marinescu C.A., Tanasescu S.* Thermal and Structural Characterization of Synthetic and Natural Nanocrystalline Hydroxyapatite // *Mater. Sci Eng., C.* 2014. V. 43. P. 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.023>
29. *Mathew M., Shozo T.* Structures of Biological Minerals in Dental Research // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2001. V. 106. № 6. P. 1035–1044. <https://doi.org/10.6028/jres.106.054>
30. *Matković I., Maltar-Strmečki N., Babić-Ivančić V., Dutour Sikirić M., Nothig-Laslo V.* Characterisation of  $\beta$ -Tricalcium Phosphate-Based Bone Substitute Materials by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Radiat. Phys. Chem.* 2012. V. 81. № 10. P. 1621. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.04.012>
31. *Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P.* Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterisation and Thermal Stability of Powders // *Biomaterials.* 2002. V. 23. № 4. P. 1065. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00218-6)
32. *Combes C., Rey C.* Amorphous Calcium Phosphates: Synthesis, Properties and Uses in Biomaterials // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. № 9. P. 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
33. *Marques C.F., Olhero S., Abrantes J.C.C., Marote A., Ferreira S., Vieira S.I., Ferreira J.M.F.* Biocompatibility and Antimicrobial Activity of Biphasic Calcium Phosphate Powders Doped with Metal Ions for Regenerative Medicine // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 15719–15728. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.133>
34. *Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kulak A.I.* Calcium Phosphate Apatites: Wet Formation, Thermal Transformations, Terminology, and Identification // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 173–182. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020048>
35. *Mortier A., Lemaître J., Rouxhet P.G.* Temperature-Programmed Characterization of Synthetic Calcium-deficient Phosphate Apatites // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 143. P. 265.
36. *Jillavenkatesa A., Condrate R.A.* The Infrared and Raman Spectra of  $\beta$ - and  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate

- ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) // Spectrosc. Lett. 1998. P. 1619–1634.  
<https://doi.org/10.1080/00387019808007439>
37. *Torres P.M.C., Abrantes J.C.C., Kaushal A., Pina S., Döbelin N., Böhner M.J., Ferreira M.F.* Influence of Mg-Doping, Calcium Pyrophosphate Impurities and Cooling Rate on the Allotropic  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Tricalcium Phosphate Phase Transformations // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 3. P. 817–827.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.037>
38. *Welch J., Gutt W.* High-Temperature Studies of the System Calcium Oxide-Phosphorus Pentoxide // J. Chem. Soc. 1961. P. 4442–4444.  
<https://doi.org/10.1039/JR9610004442>
39. *Jowsey J., Rowland R.E., Marshall J.H.* The Deposition of the Rare Earths in Bone // Radiat. Res. 1958. V. 8. № 6. P. 490–501.  
<https://doi.org/10.2307/3570441>
40. *Знаменский Н.В., Малюкин Ю.В.* Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах. М.: Физматлит, 2008. 191 с.
41. *Ding Y. et al.* Efficient Manganese luminescence Induced by  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  Energy Transfer in Rare Earth Fluoride and Phosphate Nanocrystals // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. № 1. P. 119.  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-119>