

# ФОСФАТЫ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$ , ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

Дихтяр Ю.Ю.<sup>1)</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1)</sup>, Болдырев К.Н.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия,* <sup>2)</sup> *Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия*

Несмотря на то, что молекулярные механизмы перерождения обычных клеток организма в раковые до сих пор не установлены окончательно, в настоящее время проводится научный поиск эффективных лекарств и средств диагностики от данного заболевания. Для решения данной проблемы вызывают серьезный интерес тераностические агенты – вещества, которые можно использовать как для визуализации, так и для терапевтических целей.

Ионы  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  в определенной матрице являются перспективными для использования в качестве биологической метки. Подходящей кристаллической матрицей для введения ионов РЗЭ являются фосфаты со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ввиду своей биосовместимости с костными тканями человеческого организма.

В ромбоэдрической структуре типа  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  существует пять различных кристаллографических позиций  $\text{Ca}^{2+}$  (M1-M5, позиция M6 всегда вакантна), которые предполагают широкий спектр катионных замещений, включая ионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Замена  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  в позиции M5, приводит к улучшению люминесцентных свойств материалов за счет стабилизации кристаллической структуры путем снятия геометрического напряжения (рис. 1).

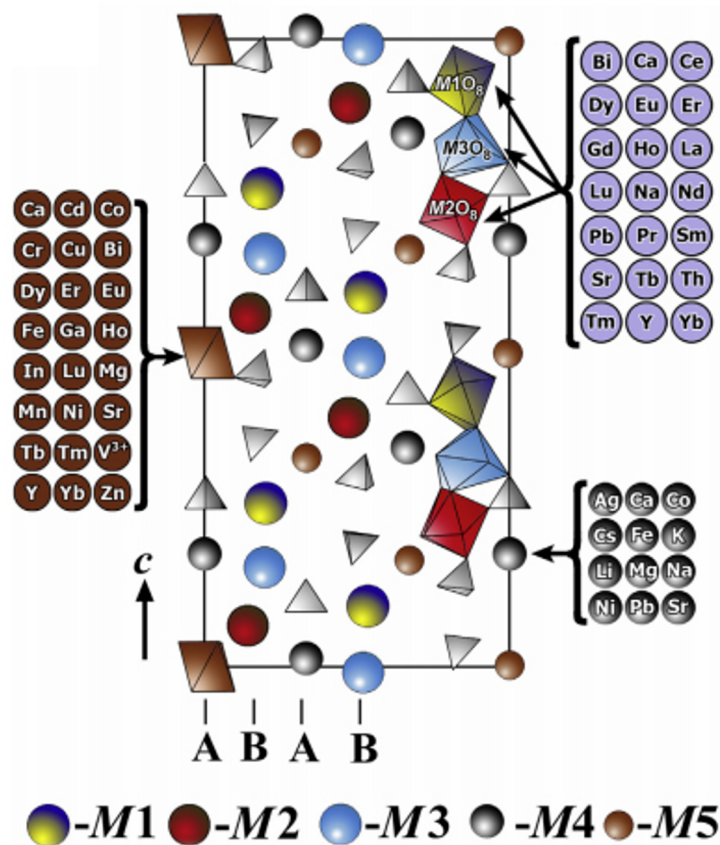


Рис.1 Структура  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Фосфаты состава  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ ) изоструктурны  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и кристаллизуются в полярной ( $R3c$ ) или centrosymmetricной ( $R\bar{3}c$ ) пространственных группах, в зависимости от содержания катионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Данные соединения являются перспективными для дизайна материалов, способных люминесцировать в ближнем ИК-диапазоне, что позволит в дальнейшем использовать их для терапевтических целей.

Дифрактограмма твердого раствора  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$  приведена на рис. 2. Количество и положение пиков соответствует фосфату  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$  (PDF 46-402). По результатам рентгенофазового анализа синтезированные образцы  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ ) однофазные и кристаллизуются в структурном типе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Состав с  $x = 1$  кристаллизуется в пространственной группе (пр. гр.)  $R\bar{3}c$ , а состав с  $x = 0$  в пр. гр.  $R3c$ , о чем свидетельствуют данные ГВГ – низкий сигнал для  $x = 0$  и отсутствие сигнала для  $x = 1$ . Сигнал ГВГ для промежуточных составов монотонно уменьшается от  $x = 0$  к  $x = 1$  (табл. 1).

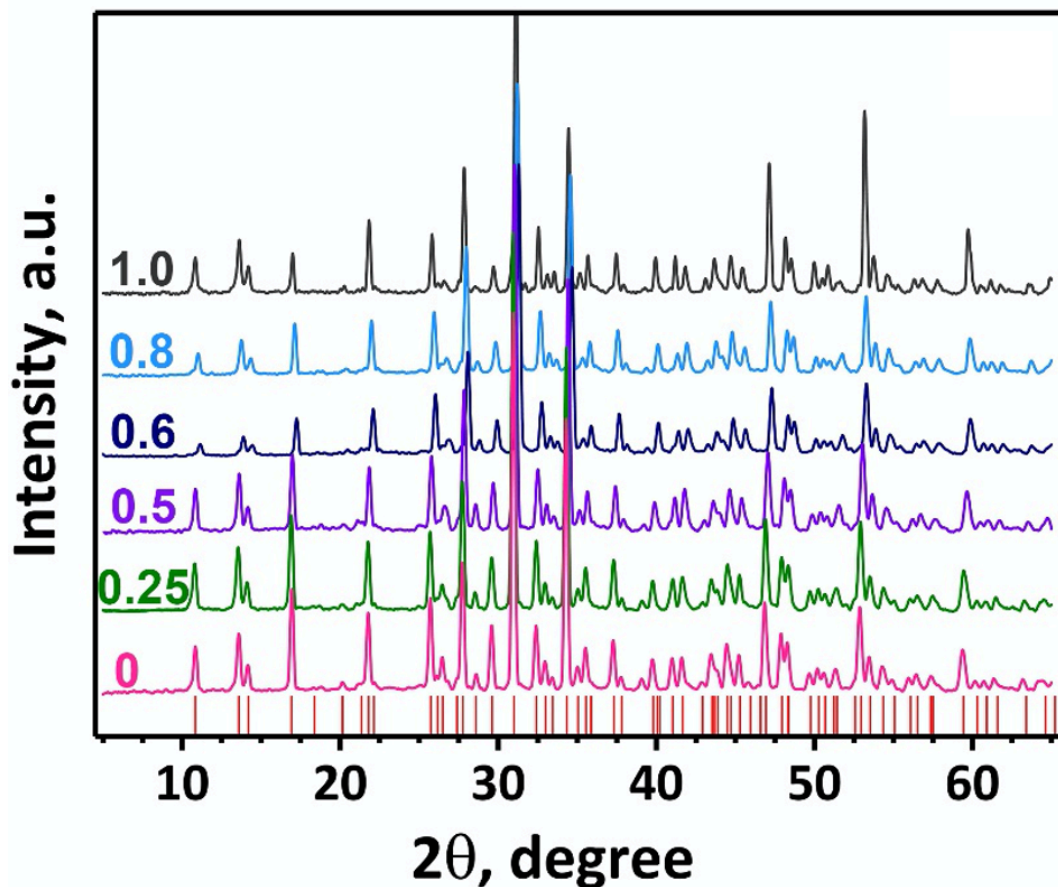
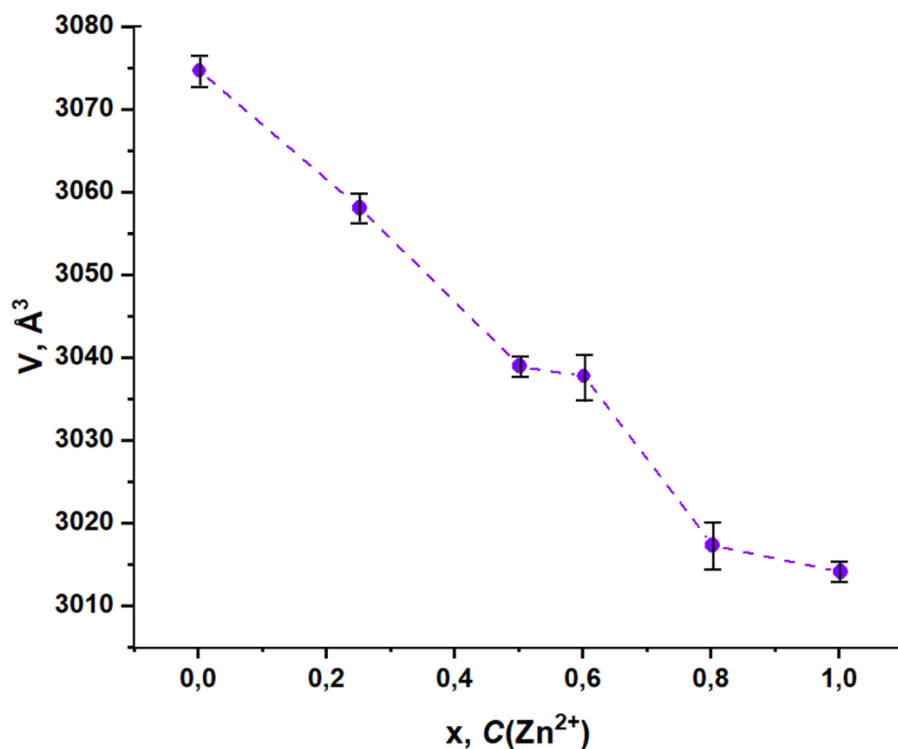


Рис. 2 Дифрактограмма  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$

Таблица 1. Сигналы ГВГ для твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$ )

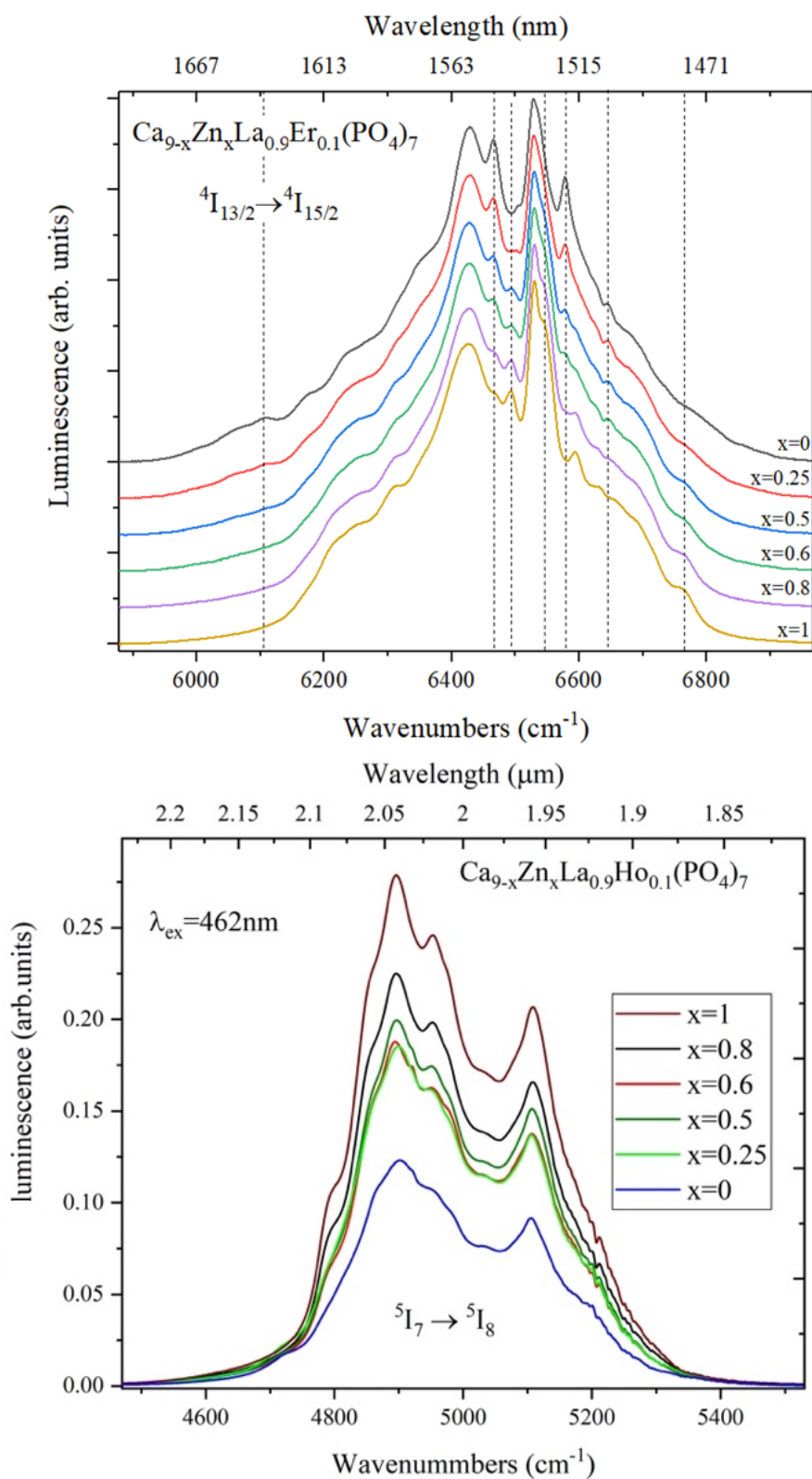
$x$	Сигнал ГВГ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Er}^{3+}$	Сигнал ГВГ $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ho}^{3+}$
0.00	0.90	0.89
0.25	0.60	0.62
0.50	0.35	0.32
0.60	0.25	0.23
0.80	0.15	0.14
1.00	0.00	0.00

Замещение  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$ ) на  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 0.90 \text{ \AA}$ ) ведет к уменьшению параметров элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$  и  $V$ ) (рис. 3) из-за малого радиуса иона  $\text{Zn}^{2+}$  и изменению пр. гр. от  $R3c$  к  $R\bar{3}c$ .



**Рис. 3** Объем элементарных ячеек твердого раствора состава  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7: \text{Er}^{3+}$

Наблюдаемое плато в области  $x = 0.5 - 0.6$ , по-видимому, связано с изменением пр. гр. с  $R3c$  на  $R\bar{3}c$ . Этот результат согласуется с данными, полученными методом ГВГ – постепенное снижение сигнала с увеличением концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Также, в области  $x$  от 0.5 до 0.6, как и в случае с параметрами элементарных ячеек, наблюдается резкое уменьшение сигнала ГВГ вплоть до полного исчезновения с поправкой на приборную погрешность. Отсутствие сигнала ГВГ указывает на то, что вещество кристаллизуется в centrosymmetricной группе  $R\bar{3}c$ . Таким образом, можно заключить, что до концентрации  $x = 0.5$  фосфаты состава  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  кристаллизуются в пр. гр.  $R3c$ , далее, по-видимому, наступает область сосуществования двух фаз  $R3c$  и  $R\bar{3}c$ , а затем, начиная с  $x = 0.6$  твердые растворы кристаллизуются в пр. гр.  $R\bar{3}c$ .



**Рис. 4** Люминесцентные спектры твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$ )

На рис. 4 приведены люминесцентные спектры твердых растворов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$ ). Наблюдается изменение формы спектра в

зависимости от концентрации ионов  $Zn^{2+}$ . Видны множественные пики для основных переходов, что связано со Штарковской структурой основного и возбужденного состояния каждого из центров люминесценции (3 в случае группы  $R3c$  и 2 в случае группы  $R\bar{3}c$ ). Монотонное перераспределение расщеплений переходов может быть связано с:

1. различным влиянием кристаллического поля, которое также меняется в зависимости от концентрации ионов  $Zn^{2+}$
2. изменением симметрии позиции, в которой находится ион РЗЭ (при этом количество пиков не меняется, но существенно меняется структура полос)
3. и / или появление новых центров с другой симметрией (в этом случае количество пиков увеличивается)

Таким образом, полученные в ходе высокотемпературного твердофазного синтеза системы  $Ca_{9-x}Zn_xLa(PO_4)_7:Ln^{3+}$  ( $Ln = Ho, Er$ ) исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), генерации второй гармоники (ГВГ), люминесцентной спектроскопии. Рассматриваемые твердые растворы можно потенциально использовать в качестве тераностических агентов.