

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВЫ ЛЮМИНОФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ, НА
ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

А.С. Мешавкина¹, И.А. Зятиков¹

Научный руководитель: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова¹, к.х.н., заведующий лабораторией В.В.
Бахметьев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, 190013

E-mail: sanchopansa26@mail.ru

**THE STUDY OF LUMINOPHORES BASE INFLUENCE ACTIVATED BY EUROPIUM ON THEIR
ACID-BASE AND LUMINESCENT PROPERTIES.**

A.S. Meshavkina¹, I.A. Zyatikov¹

Scientific Supervisors: Prof., T.S.Minakova¹, Head of Laboratory V.V. Bakhmetyev²

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Avenue, 634050

²Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Russia, Saint Petersburg, 26,
Moskovskiy Prospect, 190013,

E-mail: sanchopansa26@mail.ru

Abstract. Five samples of luminophores, activated by europium and synthesized by sol-gel and CBC methods were investigated. The researched samples have basic surface character, differing depending on the base of luminophor and percentage of europium. Excitation and photoluminescent spectra were obtained. Photoluminescent spectrum of the samples, containing Eu(III) ions have the similar character. They have 5 stripes with maximum at 580, 598, 622, 658 nm and the doublet with stripes at 702 and 706 nm which are referred to innerconfigurational 4f-4f transits of europium ion ${}^7F_0-{}^5D_4$. The samples $YVPO_4(P_{10}):Eu8\%$ and $YVO_4:Eu10\%$ have the most intense luminescence. Their intensity is about 60 times higher than the $YPO_4:Eu10\%$ sample has.

Введение. В связи с развитием науки в настоящее время наблюдается активное расширение сферы практического применения нанолюминофоров. Так, они могут использоваться в фотодинамической терапии, суть которой заключается в следующем: в организм пациента вводится фотосенсибилизатор, способный селективно накапливаться в опухолевых клетках и генерировать под воздействием света активные формы кислорода (синглетный кислород, пероксиды, другие подобные соединения). При облучении опухоли светом фотосенсибилизатор начинает вырабатывать активный кислород, уничтожающий клетки опухоли. Главная проблема – сложность подведения светового излучения внутрь, поскольку видимый свет активно поглощается в тканях организма. Решение заключается в создании препарата, который наряду с фотосенсибилизатором включает коллоидный раствор нанолюминофора, излучающего видимый свет с необходимой длиной волны под действием рентгеновского или гамма-излучения, которое легко проникает сквозь ткани организма. [1]. Так как фотосенсибилизаторы – это известные фармпрепараты, основной задачей является получение нанолюминофора, способного

преобразовывать рентгеновское или гамма-излучение в видимое с нужной длиной волны. В соответствии с вышеизложенным целью исследования явилось изучение влияния основы люминофоров, активированных европием, на их кислотные и люминесцентные свойства.

Материалы и методы исследования. Люминесцентные свойства зависят от состава люминофора, природы и концентрации введённого активатора и других факторов. В качестве объектов исследования использовались образцы люминофоров состава: $\text{NaBaPO}_4\cdot\text{Eu}$, $\text{YPO}\cdot\text{Eu}$, $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}$, $\text{YVPO}_4\cdot\text{Eu}$, синтезированные золь-гель методом и методом высокотемпературного самораспространяющегося (СВС) синтеза.

Для указанных образцов проведено определение удельной поверхности методом БЭТ, с использованием автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micrometrics (США) [2], кислотно-основных свойств методом рН-метрии [3] и фотолюминесцентных свойств. Измерения рН водной суспензии с момента образования до достижения электрохимического адсорбционного равновесия регистрировали через каждые 5-10 секунд по показаниям ионометра ИТАН со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН после 5, 10, 15 и т. д. секунд контакта образца с водой и рН изоионного состояния вещества ($\text{pH}_{\text{нис}}$) – значения рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твёрдого тела. По результатам исследования строилась зависимость в координатах $\text{pH}_{\text{сусп.}} = f(t)$ и сводилась в таблицы.

Результаты. В качестве примера в таблице 1 представлены дневные изменения $\text{pH}_{\text{нис}}$ для образца NaBaPO_4 при изменении содержания активатора европия.

Таблица 1

Результаты изучения кислотно-основных свойств люминофоров на основе NaBaPO_4

Образец	$\text{pH}_{\text{нис}}$
5% Eu^{2+}	10,7
7% Eu^{2+}	9,8
8% Eu^{2+}	9,5
12% Eu^{2+}	9,7

Результаты рН-метрического исследования кислотно-основных свойств люминофоров представлены в виде зависимости рН водных суспензий от времени. Ход кинетических кривых указывает на преобладание на поверхности люминофора основных центров Льюиса и Бренстеда. Учитывая характер изменения величины $\text{pH}_{\text{нис}}$ исследованных образцов с разным содержанием европия, можно предположить, что основа люминофора обладает ещё более основными свойствами, на данный момент у нас в наличии нет образца без активатора. В кислотно-основном состоянии поверхности играет роль сам европий (так, например, оксид европия имеет $\text{pH}=7,5-8$). По мере увеличения количества активатора основность поверхности образца уменьшается.

Для снятия спектров возбуждения и фотолюминесценции использовался спектрофлуориметр СМ-2203 (фирма SOLAR, Беларусь). Исследованы спектрально-люминесцентные свойства 4-х люминофоров.

Результаты измеренных спектров люминесценции представлены в таблице 2.

Таблица 2

Люминесцентные характеристики люминофоров

Образец	Описание образцов		Максимум полос возбуждения, нм			Максимум полос излучения, нм	
	Матрица	Содержание Eu, %	$\lambda_{изл.}=623$	I, отн. ед.	I_{327}/I_{396}	$\lambda_{возб.}=328$	I, отн. ед.
1	YVPO ₄ P10	Eu 0%	330	10,6		456	58,7
			0	0		624	59,3
2	YVPO ₄ P10	Eu 8%	327	798,6	13,8	623	780,9
			396	57,8			
3	YVO ₄	Eu 10%	327	744,1	13,2	624	673,37
			396	56,4			
4	YPO ₄	Eu 10%	322	13,2	0,69	623	11,1
			396	19,4			

В спектре возбуждения образца YVPO₄P₁₀:Eu0% (матрица без европия) наблюдается одна широкая полоса в коротковолновой области в интервале 292–366 нм с максимумом на 330 нм. При возбуждении этого образца излучением с длиной волны 330 нм в спектре фотолюминесценции зарегистрирована коротковолновая полоса с максимумом 462 нм, обусловленная, вероятно, свечением самой матрицы. Кроме того, наблюдаются узкие полосы с максимумами на 580, 598, 622, 658 и дуплет с полосами 702 и 706 нм, характерные для люминесценции ионов Eu(III). Последнее свидетельствует о загрязнении исходной матрицы YVPO₄(P₁₀) ионами европия в процессе синтеза или расфасовки полученного вещества. Подчеркнем, что спектры возбуждения и фотолюминесценции «чистой» матрицы измерены на большем количестве вещества по сравнению с образцами, содержащими ионы европия.

Спектры фотолюминесценции образцов, содержащих ионы Eu(III), имеют одинаковый характер. В них регистрируются 5 полос с максимумами на 580, 598, 622, 658 и дуплет с полосами 702 и 706 нм, относящиеся к внутриконтинуальным 4f-4f переходам иона европия ⁷F₀–⁵D₄. Наиболее интенсивно люминесцирует образец YVPO₄P₁₀:Eu8% и YVO₄:Eu10%. Их интенсивность примерно в 60 раз выше по сравнению с образцом YPO₄:Eu10%. Отсутствие коротковолновой полосы с максимумом 462 нм, обусловленной свечением самой матрицы, может указывать на перенос поглощённой энергии с матрицы на ион европия.

Заключение. Таким образом, результаты pH-метрического исследования показали, что с увеличением концентрации вводимого активатора поверхность люминофора приобретает всё более кислотные свойства. Одним из факторов, влияющих на интенсивность фотолюминесценции ионов Eu(III) при одинаковых условиях исследования, может быть состав матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Орлова А.И., Потанина Е., Совестнов А.Е., Кульвеллис Ю.В. Нанолюминофоры для рентгенофотодинамической терапии онкологических заболеваний // Журнал Наноиндустрия. – 2013. – Т. 46. – № 8. – С. 47–50.
2. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.
3. Сычев М. М., Минакова Т. С., Слизов Ю. Г., Шилова О. А. Кислотно-основные характеристики поверхности твёрдых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.