

06

Допирование гидроксиапатита ионами европия Eu^{3+} и исследование влияния содопирующих ионов Dy^{3+} , Y^{3+} , B^{3+} на его люминесцентные свойства

© А.Ф. Банишев

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: banishev@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 9 июня 2025 г.

Принято к публикации 16 июня 2025 г.

Проведено допирование гидроксиапатита (ГАП) ионами европия Eu^{3+} и исследовано влияние содопирующих ионов Dy^{3+} , Y^{3+} и B^{3+} на его люминесцентные свойства с целью получения гидроксиапатита с высоким выходом люминесценции в видимой области спектра. Исследовались спектры фотолюминесценции допированных гидроксиапатитов: ГАП:Eu,Dy, ГАП:Eu,B, ГАП:Eu,Y. Обнаружено, что содопирование ионами Y^{3+} , B^{3+} кардинально меняет спектр фотолюминесценции ГАП:Eu. В спектрах ГАП:Eu,B и ГАП:Eu,Y появляется широкая интенсивная полоса фотолюминесценции с максимумом на длинах волн $\lambda = 515$ и 520 nm соответственно, которая характерна для ионов европия Eu^{2+} .

Ключевые слова: гидроксиапатит, редкоземельные элементы, отжиг, допирование, спектры люминесценции.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60972.20354

Гидроксиапатит (ГАП) является одним из основных неорганических биосовместимых материалов, который по своей структуре близок к твердой ткани человека. В области биологии и медицины гидроксиапатит является основным минеральным компонентом костей, зубов и многих патологических кальцификатов человека. Он используется в ортопедии и стоматологии как лечебный препарат, поэтому представляет большой практический интерес. Например, для повышения биосовместимости на металлические и керамические протезы наносят апатитовые покрытия [1,2].

Кристаллическая структура и химический состав апатита допускают многочисленные замещения, включая замещение множеством катионов металлов, которые заменяют Ca в структуре, и анионными комплексами, которые заменяют PO_4 [1,3]. Наличие примесей и дефектов в гидроксиапатите придают ему люминесцентные свойства. Гидроксиапатит, допированный ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), широко используется в биомедицине для визуализации процессов, происходящих в биообъектах, выполняя роль биологического зонда. При этом необходимо, чтобы допированный гидроксиапатит был нетоксичен, обладал высоким выходом фотолюминесценции, которая слабо поглощается в тканях биообъекта. К настоящему времени получены гидроксиапатиты, допированные разными РЗЭ: Eu^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и др. [4–6]. Спектр фотолюминесценции зависит от используемого для допирования РЗЭ. В видимой области спектра хорошо удовлетворяет указанным выше требованиям гидроксиапатит, допированный европием, так как европий имеет ионный радиус, близкий к

кальцию, и люминесцирует в красной области спектра, а допированный европием гидроксиапатит (ГАП:Eu) обладает низкой токсичностью. Благодаря этим свойствам в последние годы он успешно использовался в медицинских целях. Так, наночастицы ГАП:Eu используются как флуоресцентный маркировочный материал, могут абсорбировать лекарственные препараты и при подсветке внешним излучением визуализировать движение и локализацию наночастиц с молекулами лекарственного препарата в тканях [7,8], а также находят применение в терапии заболеваний [9], тестировании антимикробной активности, магнитно-резонансной томографии и клеточной томографии [10]. Для увеличения выхода фотолюминесценции проводят содопирование ГАП введением дополнительной подходящей примеси, которая выполняет роль сенситизатора (см., например, [4,11]).

Целью настоящей работы является получение методом высокотемпературного вакуумного отжига допированного ионами Eu^{3+} гидроксиапатита и исследование влияния содопирующих элементов Dy, B и Y на фотолюминесцентные свойства гидроксиапатита $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$.

Образцы для исследования готовили методом высокотемпературного вакуумного отжига смеси порошка гидроксиапатита $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ с порошками окислов редкоземельных элементов (Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Y_2O_3) и борной кислоты (H_3BO_3), молярная массовая доля Eu_2O_3 составляла 3%, Dy_2O_3 , Y_2O_3 по 2%, H_3BO_3 3%. В работе использовался коммерческий гидроксиапатит высокой чистоты с параметрами Ca/P = 1.5 и pH > 5.

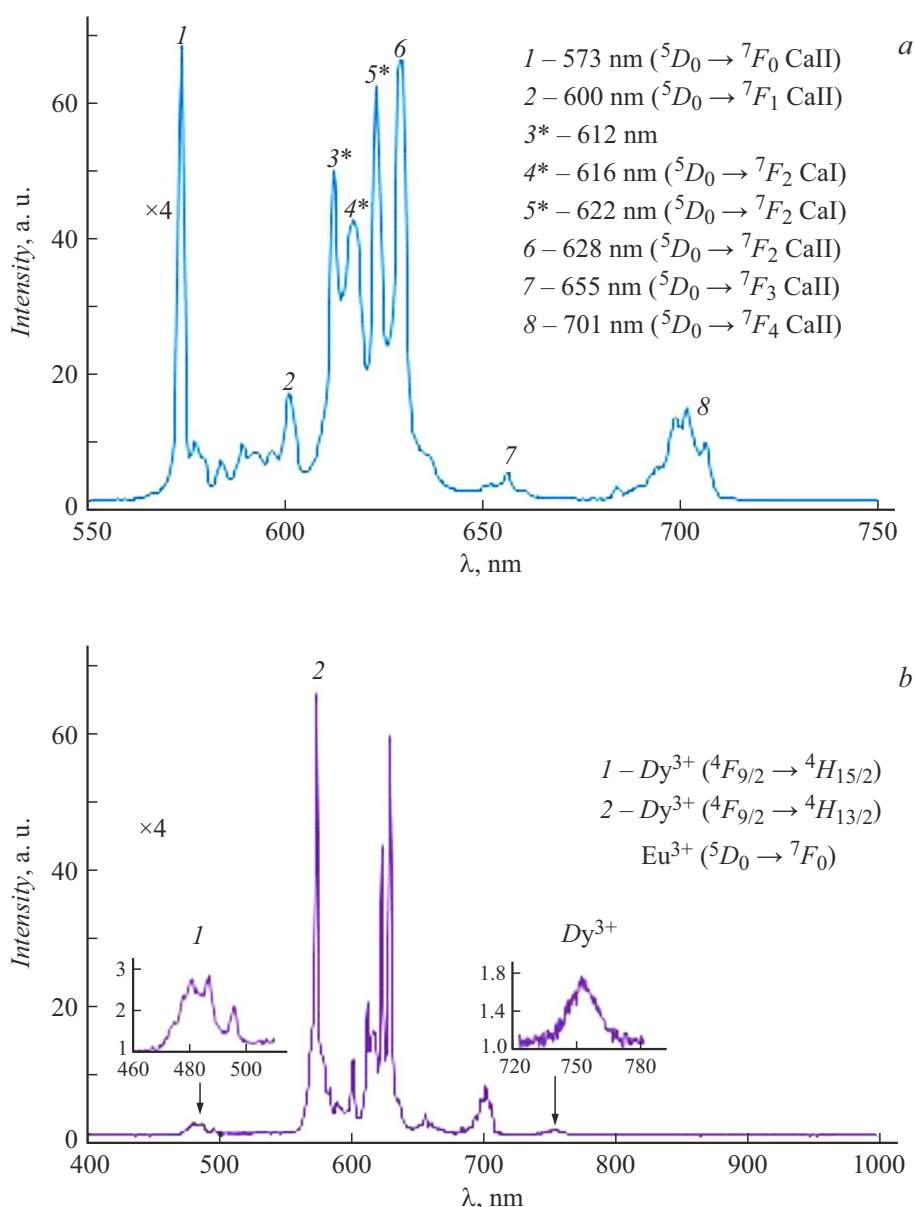
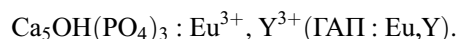
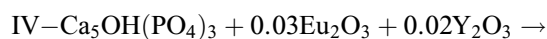
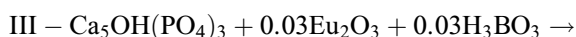
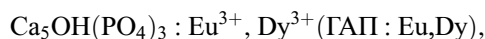
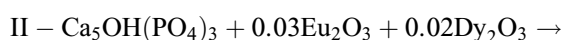
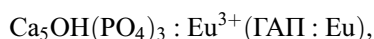
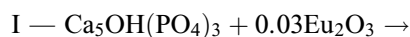


Рис. 1. *a* — фотолюминесценция ГАП:Eu, возбуждаемая св-лазером с $\lambda = 405$ nm (спектр увеличен в 4 раза). *b* — фотолюминесценция ГАП:Eu,Dy, возбуждаемая св-лазером с $\lambda = 405$ nm (спектр увеличен в 4 раза). Максимум 2 (573 nm) является суперпозицией максимумов 573 nm (Eu^{3+}) и 572 nm (Dy^{3+}). *c* — фотолюминесценция ГАП:Eu,B, возбуждаемая св-лазером с $\lambda = 405$ nm. *d* — фотолюминесценция ГАП:Eu,Y, возбуждаемая св-лазером с $\lambda = 405$ nm.

Были приготовлены следующие составы:



Каждый из составов тщательно перемешивался в этиловом спирте и высушивался при комнатной температуре, а после сушки снова перемешивался в мельнице. Далее проводилось прессование порошков в таблетки диаметром 15 mm и толщиной 4 mm. Образцы (таблетки) клали в тигли из окиси алюминия и устанавливали в вакуумную печь. После откачки воздуха давление в печи составляло $P \approx 13.3$ Pa. Нагрев проводили со скоростью 8 K/min до температуры 1573 K, далее при этой темпе-

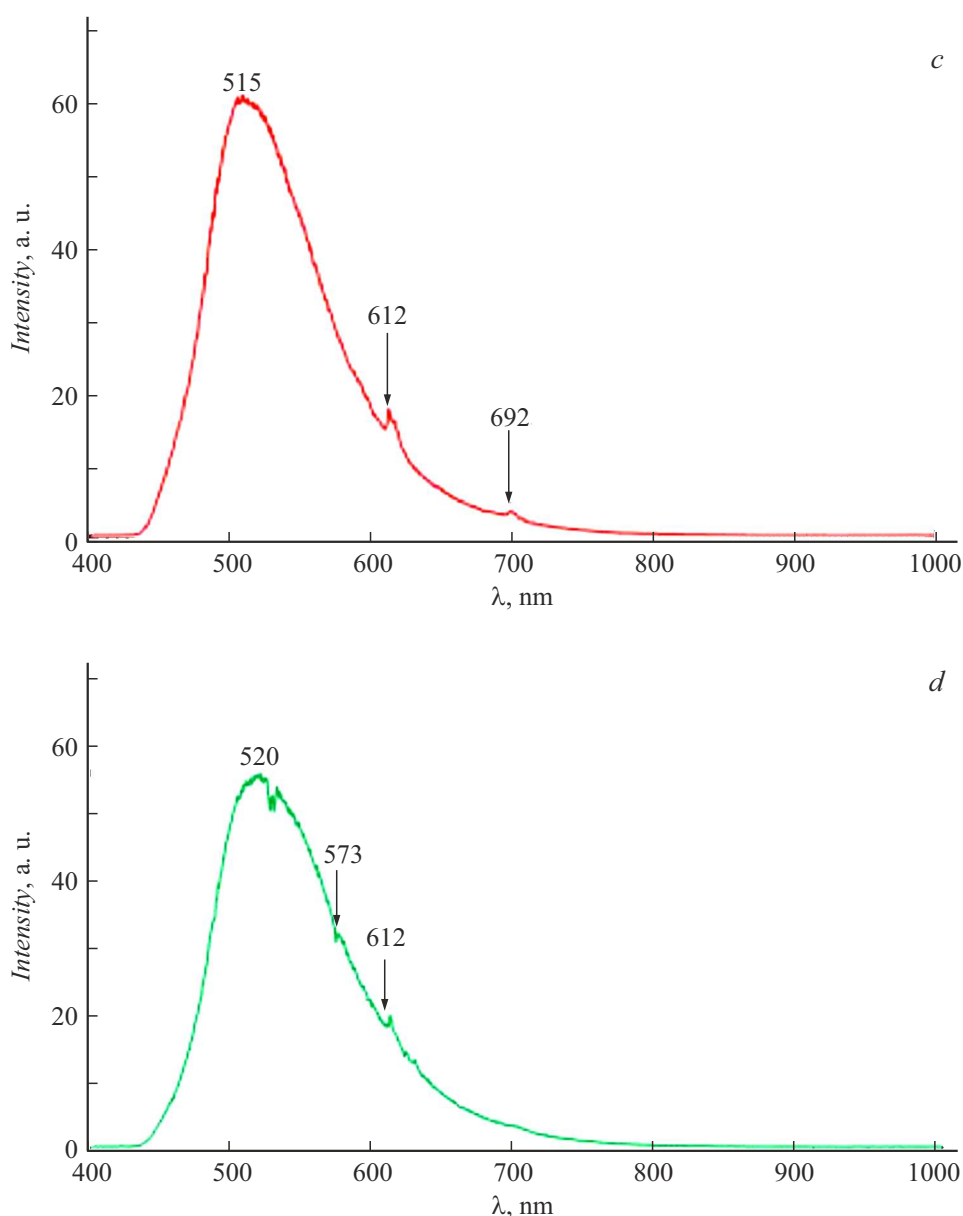


Рис. 1 (продолжение).

ратуре образцы отжигались в течение часа. Затем печь выключали, и тигли с образцами в печи самопроизвольно охлаждались до комнатной температуры. Полученные образцы при дневном свете имели белый цвет. Далее проводили исследование спектров фотolumинесценции полученных после отжига образцов ГАП:Eu, ГАП:Eu,Dy, ГАП:Eu,B, ГАП:Eu,Y на спектрометре BWSpec4. Для возбуждения спектров фотolumинесценции использовалось непрерывное излучение (cw) диодного лазера на длине волны 405 nm (мощностью до 70 mW). По отдельности ГАП, H_3BO_3 , Dy_2O_3 , Y_2O_3 , ГАП:Y практически не фотolumинесцируют при воздействии лазерного излучения с $\lambda = 405$ nm. Добавление окиси европия Eu_2O_3 в гидроксиапатит (состав I) и последующий отжиг приводят к образованию допированного

ГАП:Eu, о чем свидетельствует появление спектральных пиков фотolumинесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП, из которых наибольшую интенсивность имеют пики с максимумом при $\lambda = 573, 628$ nm (рис. 1, a). Спектр фотolumинесценции ГАП:Eu,Dy после отжига состава II показан на рис. 1, b. В спектре появились спектральные пики фотolumинесценции, относящиеся к ионам Dy^{3+} в матрице ГАП. На рис. 1, c представлен спектр фотolumинесценции ГАП:Eu,B, полученный после отжига состава III. Как видно из рисунка, после добавления борной кислоты в состав I, спектр фотolumинесценции кардинально изменился, в спектре ГАП:Eu,B появилась широкая и интенсивная спектральная полоса с максимумом при $\lambda \approx 515$ nm. Подобная ситуация наблюдается и при добавлении в состав I окиси иттрия Y_2O_3 . Спектр

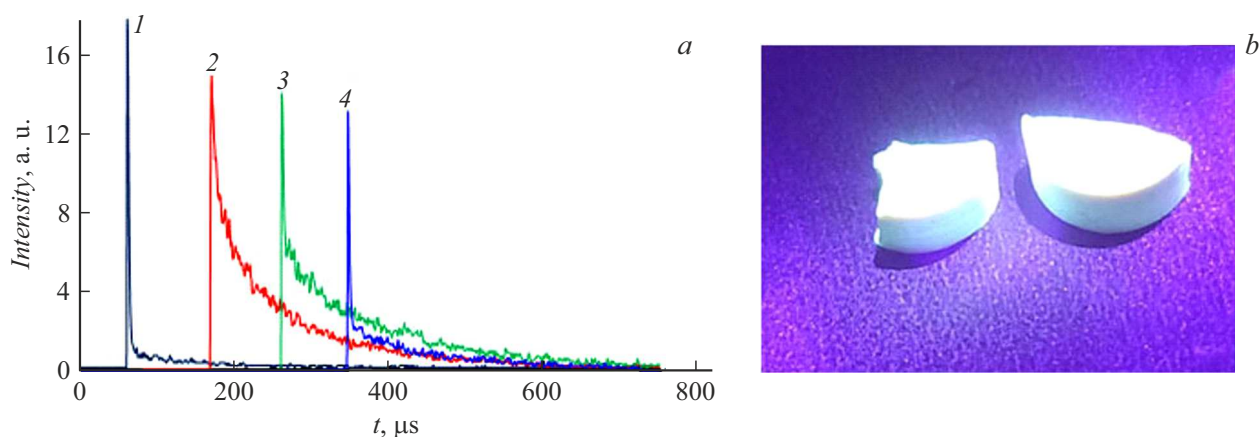


Рис. 2. *a* — кинетика затухания разных спектральных участков широкой полосы фотолюминесценции ГАП:Eu,Y при возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 355$ nm и длительностью импульса $\tau = 8$ ns. 1 — 520 nm (максимум полосы, обусловлен излучательными переходами ионов Eu^{2+}), постоянная затухания $\alpha \approx 1.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{s}^{-1}$, 2 — 573 nm (совпадает с максимумом излучательного перехода Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), постоянная затухания $\alpha \approx 1.4 \cdot 10^{-2} \mu\text{s}^{-1}$. Кривые 3, 4 соответствуют окрестности перехода Eu^{3+} (573 nm), содержат быстро и медленно спадающие участки, обусловленные вкладом ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} . *b* — изображение образца (таблетки) ГАП:Eu,Y при подсветке слабым излучением с $\lambda = 405$ nm.

фотолюминесценции ГАП:Eu,Y после отжига состава III показан на рис. 1, *d*. Видно, что спектр фотолюминесценции ГАП:Eu,Y также кардинально отличается от спектра ГАП:Eu. Добавление окиси иттрия Y_2O_3 в состав I приводит к появлению широкой спектральной полосы фотолюминесценции в ГАП:Eu,Y с максимумом при $\lambda \approx 520$ nm. На фоне широкой полосы видны небольшие узкие пики при 573 и 612 nm, которые совпадают с пиками фотолюминесценции Eu^{3+} в ГАП:Eu.

Известно [1–3], что ионы кальция в структуре ГАП могут занимать две позиции (позиции CaI и CaII), различающиеся симметрией окружения. Соотношение компонентов в используемом гидроксипатите Ca/P = 1.5 указывает на наличие кальциевых вакансий (для стехиометрического состава Ca/P = 1.67). Известно также, что ионы европия Eu^{3+} могут замещать ионы кальция в структуре ГАП. Установлено, что позиции CaII обладают более низкой симметрией. Переход ионов европия в позицию с более низкой симметрией окружения может приводить к снятию (расщеплению) вырожденных уровней энергии и появлению дополнительных линий в спектре фотолюминесценции. В работах [11–14] исследовались люминесцентные свойства допированных ГАП:Eu, ГАП:Eu,Dy и проведено соотношение наблюдаемых спектральных пиков фотолюминесценции к соответствующим излучательным переходам между спектральными термами $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ионов европия Eu^{3+} и $^4F \rightarrow ^6H_j$ ионов диспрозия в матрице ГАП. Известно, что при небольших температурах отжига (до 723 K) ионы Eu^{3+} занимают преимущественно позиции CaI, а при повышении температуры наблюдается все больший переход их на позиции CaII. При температуре $T \geq 1173$ K практически все ионы европия Eu^{3+} переходят на позиции CaII.

Наблюдаемые изменения спектров в результате отжига составов I–IV связаны с процессом кристаллизации и

перестройкой кристаллической структуры ГАП-матрицы и термоактивируемой диффузией (далее просто диффузия) ионов Eu^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+} и B^{3+} из соответствующих окислов и борной кислоты в ГАП-матрицу в процессе высокотемпературного отжига. Рост интенсивности пиков с увеличением температуры и времени отжига также свидетельствует о диффузии ионов в процессе отжига. Широкие полосы люминесценции, как правило, характерны для люминесцирующих примесей в стеклоподобных и аморфных средах, в которых примесь распределена произвольно по объему и не имеет определенного кристаллического окружения, что приводит к „неоднородному“ уширению, сдвигу уровней и сливанию пиков люминесценции. Но в данном случае обращает на себя внимание то, что добавление в состав ГАП:Eu как борной кислоты, так и окиси иттрия практически одинаково приводит к образованию широкой интенсивной полосы люминесценции (рис. 1, *c, d*). Как видно из рис. 1, *a, b*, у ионов Eu^{3+} нет излучательных переходов в области длин волн 500–525 nm. Известно, что примесь европия в ряде соединений может проявлять степень окисления как Eu^{3+} , так и Eu^{2+} , а от этого зависит спектр люминесценции. Как правило, ионы Eu^{2+} имеют максимумы люминесценции в области 500–525 nm в разных соединениях, например в керамике $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, в которой также наблюдаются интенсивные широкие полосы люминесценции с максимумом при $\lambda \approx 520$ nm [15,16]. Поэтому для объяснения наблюдаемых изменений спектра можно предположить, что при отжиге составов III и IV диффундирующие ионы европия проявляют степень окисления Eu^{2+} , их излучательные переходы формируют фотолюминесценцию с максимумом при $\lambda \approx 515$ и 520 nm. Изменение степени окисления связано с влиянием H_3BO_3 и Y_2O_3 на процесс диффузии ионов европия из Eu_2O_3 в ГАП.

Значительная ширина фотолюминесценции $\Delta\lambda \approx 95 \text{ nm}$ связана с тем, что ионы B^{3+} и Y^{3+} при диффузии в ГАП, вероятно, также занимают вакантные позиции CaI и CaII. Так как они меньше по массе и размерам, они быстрее диффундируют в ГАП и занимают значительную часть вакантных позиций CaI и CaII. В результате для диффундирующих ионов Eu^{2+} остается меньше свободных позиций CaI, CaII, поэтому они распределяются произвольно по объему ГАП, что и приводит к уширению спектра фотолюминесценции. Наличие узких пиков при 573 и 612 nm на фоне широкой полосы фотолюминесценции (на рис. 1, *d* указаны стрелками) свидетельствует о том, что часть диффундирующих ионов европия все же занимает позиции CaII и имеет степень окисления Eu^{3+} . На рис. 2, *a* приведена кинетика затухания разных спектральных участков широкой полосы фотолюминесценции ГАП:Eu,Y: кривая 1 ($\lambda \approx 520 \text{ nm}$) соответствует максимуму широкой полосы фотолюминесценции, кривая 2 ($\lambda \approx 573 \text{ nm}$) соответствует максимуму пика фотолюминесценции Eu^{3+} в ГАП:Eu,Y (Eu^{3+} в позиции CaII), кривые 3, 4 ($\lambda \approx 574, 575 \text{ nm}$) соответствуют окрестности максимума пика при $\lambda \approx 573 \text{ nm}$. Видно, что кривые затухания имеют сложный вид. Это указывает на вклад в широкую полосу фотолюминесценции электронных переходов с разным временем жизни. Кривая 1 быстро спадает и, вероятно, обусловлена переходами ионов Eu^{2+} с малым временем жизни (постоянная затухания $\alpha \approx 1.6 \cdot 10^{-1} \mu\text{s}^{-1}$). Кривая 2 спадает значительно медленнее и характеризует затухание излучательных переходов ионов Eu^{3+} , имеющих большее время жизни (постоянная затухания $\alpha \approx 1.4 \cdot 10^{-2} \mu\text{s}^{-1}$). Кривые 3, 4 имеют более сложный вид: состоят из быстро и медленно спадающих участков, связанных со вкладом ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} , при смещении от максимума вклад ионов Eu^{3+} быстро уменьшается. На рис. 2, *b* показана таблетка из ГАП:Eu,Y на черной подложке в темной комнате при подсветке слабым коротковолновым излучением с $\lambda = 405 \text{ nm}$. Видно, что образец имеет практически белый цвет со слабым оттенком зеленого. При отсутствии подсветки (в темноте) таблетки не видно.

Получен допированный ионами европия гидроксиапатит $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$. Исследовано влияние содопировующих ионов Dy^{3+} , B^{3+} и Y^{3+} на фотолюминесценцию $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$. Обнаружено, что содопирование гидроксиапатита $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$ ионами B^{3+} и Y^{3+} приводит к образованию интенсивной широкой полосы фотолюминесценции в $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu,B}$ и $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu,Y}$ с максимумами при 515 и 520 nm соответственно. При содопировании $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$ ионами Dy^{3+} подобное явление не наблюдается, спектр $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu,Dy}$ состоит из узких спектральных пиков, соответствующих излучательным переходам ионов Eu^{3+} , Dy^{3+} в матрице $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$. Допированные биосовместимые гидроксиапатиты $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu,B}$ и $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu,Y}$ с высоким выходом фотолюминесценции могут быть использованы в качестве визуализаторов и маркеров в медицине.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.М. Баринов, В.С. Комлев, *Биокерамика на основе фосфатов кальция* (Наука, М., 2005).
- [2] Ю.Д. Третьяков, *Успехи химии*, **73** (9), 899 (2004). DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914 [Yu.D. Tretyakov, *Russ. Chem. Rev.*, **73** (9), 831 (2004). DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914].
- [3] J.M. Hughes, J. Rakovan, *Rev. Mineral. Geochem.*, **48** (1), 1 (2002). DOI: 10.2138/rmg.2002.48.1
- [4] I.A. Neacsu, A.E. Stoica, B.S. Vasile, E. Andronescu, *Nanomaterials*, **9**, 239 (2019). DOI: 10.3390/nano9020239
- [5] S. Mondal, V.T. Nguyen, S. Park, J. Choi, T.M.T. Vo, J.H. Shin, Y.H. Kang, J. Oh, *Ceram. Int.*, **46** (18), 29249 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.099
- [6] V. Paterlini, M. Bettinelli, M. Rossi, R. Rizzi, A.E. Khouri, G.D. Ventura, F. Capitelli, *Crystals*, **10**, 806 (2020). DOI: 10.3390/cryst10090806
- [7] Y. Wen, J. Li, H. Lin, H. Huang, K. Song, K. Duan, T. Guo, J. Weng, *Crystals*, **11** (6), 703 (2021). DOI: 10.3390/cryst11060703
- [8] R.K. Singh, T.-H. Kim, K.D. Patel, J.-J. Kim, H.-W. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** (10), 3071 (2014). DOI: 10.1111/jace.13075
- [9] P. Yang, Z. Quan, C. Li, X. Kang, H. Lian, J. Lin, *Biomaterials*, **29**, 4341 (2008). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.07.042
- [10] S.S. Syamchand, G. Sony, *Microchim. Acta*, **182**, 1567 (2015). DOI: 10.1007/s00604-015-1504-x
- [11] T.R. Machado, J.C. Sczancoski, H. Beltrán-Mir, I.C. Nogueira, M.S. Li, J. Andrés, E. Cordoncillo, E. Longo, *J. Solid State Chem.*, **249**, 64 (2017). DOI: 10.1016/j.jssc.2016.12.018
- [12] G. García Domínguez, A. Garrido Hernández, G. Ceron Montes, A.J. Morales Ramírez, S. Díaz da La Torre, *Ceramics-Silikáty*, **63** (1), 100 (2019). DOI: 10.13168/cs.2019.0002
- [13] И.Д. Сидоров, Т.М. Миннебаев, Е.И. Олейникова, А.С. Низамутдинов, М.С. Пудовкин, М.Р. Гафуров, Ю.О. Никитина, А.Ю. Демина, Н.В. Петракова, В.С. Комлев, *ЖТФ*, **94** (3), 452 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57384.317-23 [I.D. Sidorov, T.M. Minnebaev, E.I. Oleynikova, A.S. Nizamutdinov, M.S. Pudovkin, M.R. Gafurov, Yu.O. Nikitina, A.Yu. Demina, N.V. Petrakova, V.S. Komlev, *Tech. Phys.*, **69** (3), 428 (2024).].
- [14] А.Ф. Банишев, *Физика и химия обработки материалов*, № 6, 67 (2024). DOI: 10.30791/0015-3214-2024-6-67-77
- [15] T. Katsumata, S. Toyomane, R. Sakai, S. Komuro, T. Morikawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (3), 932 (2006). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00856.x
- [16] А.Ф. Банишев, А.А. Банишев, *Письма в ЖТФ*, **45** (10), 3 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47746.17737 [A.F. Banishev, A.A. Banishev, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (5), 475 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050201].