06

Обнаружены аномально широкие и интенсивные полосы фотолюминесценции допированных гидроксиапатитов $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:M_1,M_2 ($M_1 = Sm^{3+}$, Eu^{3+}, $M_2 = Y^{3+}$, B^3)

© А.Ф. Банишев

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: banishev@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 1 июня 2026 г.
Принято к публикации 21 июля 2026 г.

Методом высокотемпературного вакуумного отжига проводилось допирование гидроксиапатита $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$ ионами Sm^{3+}, Eu^{3+}, Y^{3+} и B^{3+}. Исследовались спектры фотолюминесценции содопированных гидроксиапатитов $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Eu^{3+},Y^{3+}, $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},Y^{3+}, $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},B^{3+}, при возбуждении излучением непрерывного с $\lambda = 405$ nm и импульсного с $\lambda = 355$ nm, $\tau = 8$ ns лазеров. Спектр фотолюминесценции содопированных гидроксиапатитов состоял из узких спектральных пиков, принадлежащих ионам Sm^{3+}, Eu^{3+}, и широких интенсивных полос с максимумом на длине волны соответственно 508, 507, и 510 nm, причина появления которых пока до конца не установлена. Исследовалась кинетика затухания фотолюминесценции широкой полосы 507 nm и узкого спектрального пика 573 nm в $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},Y^{3+}. Длительность свечения узкого пика на 573 nm более чем на порядок больше длительности свечения широкой полосы на 507 nm. Полученные содопированные гидроксиапатиты интенсивно фотолюминесценцируют при подсветке слабым излучением с $\lambda = 405$ nm: $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Eu^{3+},Y^{3+} — белым цветом, а $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},Y^{3+} и $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},B^{3+} — оранжево-красным цветом.

Ключевые слова: гидроксилапатит, редкоземельные элементы, высокотемпературный отжиг, допирование, спектры люминесценция.

DOI: 10.61011/JTF.2026.12.64067.90-26

Введение

Поиск и синтез материалов, обладающих хорошей биосовместимостью с костными и мышечными тканями человеческого организма, является одним из приоритетных задач биомедицины. Такие материалы могут быть использованы в качестве имплантов для протезирования зубов и костных тканей, для визуализации транспорта и локализации лекарственных препаратов в организме, а также в качестве катализаторов реакции взаимодействия лекарственных препаратов с тканями. Гидроксиапатит $Ca_5OH(PO_4)_3$ (ГАП) является одним из наиболее известных неорганических биосовместимых материалов, который находит применение в таких областях медицины, как стоматология и костная хирургия, где он используется в качестве импланта [1–6].

Другое важное направление, которое в настоящее время интенсивно развивается, связано с расширением возможностей использования ГАП путем допирования его различными ионами. Кристаллическая структура и химический состав ГАП допускает введение в его кристаллическую структуру ионов, а также катионных и анионных комплексов, которые замещают позиции ионов Ca^{2+}, PO_4^{3-}, OH^- в структуре ГАП и улучшают его свойства [7–9].

Чистый ГАП кристаллизуется в субсимметричной моноклинной пространственной сингонии $P2_1/b$ [10]. При наличии примесей кристаллическая структура ГАП, как правило, имеет пространственную сингонию $P6_3/m$ (гексагональная структура).

Согласно [10–13], ионы кальция Ca^{2+} в структуре ГАП могут занимать две позиции (позиции CaI и CaII), отличающиеся симметрией окружения. В кристаллической структуре кальций-дефицитного ГАП $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$ (где x — массовая доля допанта) присутствуют вакантные позиции кальция CaI и CaII. При высокой температуре $T \geq 1173$ K ионы кальция Ca^{2+} занимают преимущественно позиции CaII. Для характеристики отклонения состава гидроксиапатита от стехиометрического используется соотношение $1.5 < Ca/P < 1.67$ (для стехиометрического состава $Ca/P = 1.67$). Примесные ионы в структуре ГАП могут замещать вакантные позиции CaI и CaII ионов кальция. Установлено, что позиции CaII обладают более низкой симметрией, чем CaI. Переход ионов в позицию с более низкой симметрией окружения может приводить к снятию вырождения (расщеплению) уровней энергии и появлению дополнительных линий в спектре фотолюминесценции.

Введение небольших количеств определенных ионов может вызывать изменения, улучшающие биологические, физико-химические, механические и антимикробные свойства ГАП. Так, например, ионы серебра (Ag^+), меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}), селена (SeO_3^{2-}), стронция

(Sr^{2+}), лантаноидов (Ce^{3+}, Ga^{3+}, Sm^{3+}) биологически взаимодействуют с биоматериалом, обладают антибактериальными свойствами и способствуют предотвращению послеоперационных воспалительных процессов [4–6,14–17].

Наночастицы ГАП, допированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), используются в биомедицине для транспорта лекарственных препаратов по кровеносным сосудам в нужную область человеческого организма и биовизуализации процессов, происходящих в биообъектах, выполняя роль биологического зонда. В настоящее время наночастицы ГАП, допированные РЗЭ и органическими красителями, активно изучаются и используются в качестве флуоресцентных зондов. Установлено, что флуоресцентные лантаноиды (Eu^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, Sm^{3+} и т.д.), введенные в ГАП, обладают узкой полосой излучения, высокой фотохимической стабильностью и длительным временем жизни флуоресценции [7,9,18–22]. Также допированные РЗЭ ГАП находят применение в терапии заболеваний, в тестировании антимикробной активности [7,9,16,21–24], магнитно-резонансной томографии и клеточной томографии [25]. Для увеличения выхода фотолюминесценции проводят содопирование ГАП дополнительной подходящей примесью, которая выполняет роль сенсибилизатора (см., например, [11,26,27]).

В работах [8,9,13,28–31] исследовались люминесцентные свойства допированного $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+}$ и содопированных $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+}$, Dy^{3+} ГАП, люминесцирующими центрами в которых являются ионы европия Eu^{3+} и диспрозия Dy^{3+}. Спектры исследуемых ГАП состоят из узких спектральных пиков, соответствующих ионам Eu^{3+} и Dy^{3+} в матрице ГАП. Проведено соотнесение наблюдаемых спектральных пиков фотолюминесценции к соответствующим излучательным переходам между спектральными термами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ионов европия Eu^{3+} и ионов диспрозия $^4F \rightarrow {}^6H_j$ в матрице ГАП. Известно, что при небольших температурах отжига примесные ионы занимают преимущественно позиции CaI, а при повышении температуры наблюдается все больший переход их на позиции CaII. При температуре $T \geq 1173$ K практически все примесные ионы переходят на позиции CaII.

В работах [32,33] исследовалась фотолюминесценция допированного ионами европия Eu^{3+} ГАП $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+}$ и содопированных ионами B^{3+} и Y^{3+} ГАП $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+},Y^{3+}$, $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+},B^{3+}$ при воздействии лазерным излучением с $\lambda = 405$ nm. В приведенных ГАП люминесцирующими центрами являются ионы европия Eu^{3+}. Считается, что ионы европия в ГАП проявляют степень окисления плюс три (Eu^{3+}). Спектр $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+}$ состоит из узких спектральных пиков, соответствующих ионам Eu^{3+} в ГАП. Было обнаружено, что содопирование $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+}$ ионами Y^{3+} и B^{3+} приводит к появлению в спектрах содопированных ГАП $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+},Y^{3+}$, $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3{:}Eu^{3+},B^{3+}$ широкой и интенсивной полосы фотолюминесценции с максимумом на длине волны 520 nm. Однако, как следует из [33], ионы Eu^{3+} в матрице ГАП не имеют излучательных переходов в спектральном диапазоне 400−550 nm. Поэтому причина появления широкой полосы фотолюминесценции остается невыясненной.

В работах [34–36] методом жидкофазной химической технологии был синтезирован ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, допированный ионами самария Sm^{3+}. Допированный ГАП отжигали при температуре 500 °C−800 °C и далее проводили исследование спектра фотолюминесценции. Были определены оптимальные значения допанта Sm^{3+} и температура отжига, при которых достигаются оптимальные характеристики фотолюминесценции.

Целью настоящей работы является получение ГАП, допированных ионами редкоземельных элементов Eu^{3+}, Sm^{3+} с высоким выходом фотолюминесценции в видимой области спектра, и исследование влияния содопирования ионами Y^{3+} и B^{3+} на фотолюминесцентные свойства, а также исследование спектров и кинетики фотолюминесценции разных спектральных линий допированных ГАП с целью выявления причины появления широкой полосы фотолюминесценции в содопированных ионами Y^{3+} и B^{3+} ГАП. Допирование проводилось методом высокотемпературного отжига смеси порошка ГАП с порошками окислов РЗЭ.

1. Экспериментальная часть и результаты

Известны разные методы получения ГАП, среди которых наиболее часто используются жидкофазные методы (методы „мокрой“ химии). В этих методах допирование ГАП проводится, как правило, непосредственно в процессе его получения. В настоящей работе использовался коммерческий ГАП $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$ (где $x = 0.03$) высокой чистоты с „недостатном“ кальция $1.5 < Ca/P < 1.67$ и $pH > 5$. Допирование и содопирование ГАП проводили методом высокотемпратурного вакуумного отжига смеси порошков ($ГАП+Eu_2O_3+Y_2O_3$), ($ГАП+Sm_2O_3+Y_2O_3$), ($ГАП+Sm_2O_3+H_3BO_3$). Методика высокотемпературного допирования подробно описана в работах [35,36]. Молярная массовая доля окислов Eu_2O_3, Sm_2O_3 в приготовленных смесях составляла по 3 %, а H_3BO_3 и Y_2O_3 — по 2 % соответственно. Каждый состав тщательно перемешивался в этиловом спирте и высушивался при комнатной температуре, а после сушки снова перемешивался в мельнице. Затем порошки прессовались в таблетки диаметром 15 mm и толщиной 4 mm. Далее 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, и при этой температуре

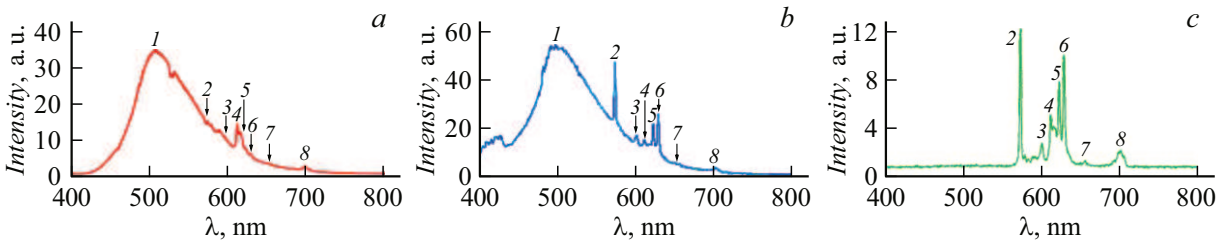


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции ГАП:Eu,Y: *1* — 508, *2* — 573, *3* — 601, *4* — 611, *5* — 622, *6* — 628, *7* — 655, *8* — 701 nm; *a* — $\lambda_{las} = 405$ nm, *1* — широкая полоса фотолюминесценции ионов Eu^{2+} в спектре ГАП:Eu,Y, *1, 2, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII, *3, 4* — пики фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI; *b* — $\lambda_{las} = 355$ nm, регистрация спектра одновременно с воздействием лазерного импульса, *1* — широкая полосы фотолюминесценции Eu^{2+} в матрице ГАП, *1, 2, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII, *3, 4* — пики фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI; *c* — $\lambda_{las} = 355$ nm, регистрация спектра с задержкой 10 μs после воздействия лазерного импульса, *1, 2, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII, *3, 4* — пики фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI.

образцы отжигались в течение 2 h. Затем выключали печь, и тигли с образцами в печи самопроизвольно охлаждались в течение 12 h до комнатной температуры. При высокой температуре и длительном отжиге активировалась диффузия ионов Eu^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}, B^{3+} из соответствующих окислов Eu_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3 и борной кислоты H_3BO_3 в поликристаллическую структуру ГАП. После отжига были получены образцы следующих составов: $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Eu^{3+},Y^{3+} (ГАП:Eu,Y); $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},Y^{3+} (ГАП:Sm,Y); $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},B^{3+} (ГАП:Sm,B). В кристаллической структуре ГАП примесные ионы занимают вакантные позиции CaI, CaII и являются центрами фотолюминесценции допированного ГАП. Визуально при дневном свете образцы имели белый цвет, а в темноте при подсветке слабым коротковолновым излучением с $\lambda = 405$ nm ГАП:Sm,B и ГАП:Sm,Y проявляли оранжево-красный цвет, а ГАП:Eu,Y — белый цвет.

Далее проводилось исследование спектров фотолюминесценции полученных образцов на спектрометре BWSpec4. Для возбуждения спектров использовалось непрерывное излучение диодного лазера (мощность до $I = 70$ mW, длина волны $\lambda = 405$ nm) и третья гармоника импульсного YAG:Nd-лазера (энергия импульсов до $W = 30$ mJ, длительность импульсов $\tau = 8$ ns, $\lambda = 355$ nm). Исходные порошки ГАП, Y_2O_3, H_3BO_3 при воздействии лазерного излучения с $\lambda = 405$ nm практически не люминесцировали. Порошки Eu_2O_3, Sm_2O_3 обладали люминесценцией, и их спектр представлял собой набор узких спектральных линий ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} соответственно в матрице поликристаллического порошка Eu_2O_3 и Sm_2O_3.

На рис. 1, *a* показаны спектры фотолюминесценции содопированного ГАП (ГАП:Eu,Y) при воздействии непрерывного излучения лазера с $\lambda = 405$ nm. Видно, что спектр содержит интенсивную широкую полосу фотолюминесценции с максимумом на длине волны 508 nm (положение максимума может смещаться в пределах 507–510 nm в зависимости от температуры и времени отжига) и ряд слабых и узких пиков, характерных для иона Eu^{3+} в матрице ГАП на фоне широкой полосы 508 nm. На рис. 1, *b, c* показаны спектры фотолюминесценции этого же образца при воздействии импульса лазера с $\lambda = 355$ nm. Регистрация спектра проводилась: 1) одновременно с возбуждающим лазерным импульсом (рис. 1, *b*); 2) с задержкой 10 μs после воздействия лазерного импульса (рис. 1, *c*). Из рис. 1, *b* видно, что спектр изменился: более четко проявились интенсивные узкие спектральные пики, соответствующие спектру Eu^{3+} в матрице ГАП, которые на фоне интенсивной широкой полосы на рис. 1, *a* слабо выделялись. На спектре фотолюминесценции ГАП:Eu,Y, регистрируемой с задержкой 10 μs (рис. 1, *c*), видно, что широкая полоса на 508 nm отсутствует, а в остальном спектр практически совпадает со спектром рис. 1, *b*. На рис. 2, *a* показан спектр фотолюминесценции ГАП:Sm,Y при воздействии непрерывного излучения лазера с $\lambda = 405$ nm. На спектре видна интенсивная широкая полоса фотолюминесценции с максимумом на $\lambda = 507$ nm и интенсивные узкие пики фотолюминесценции, в основном в красной области спектра, характерные для ионов Sm^{3+} в матрице ГАП. При воздействии импульсного излучения с $\lambda = 355$ nm и одновременной регистрации спектра интенсивность широкой полосы 507 nm уменьшалась, и более четко проявлялись узкие пики фотолюминесценции, соответствующие ионам Sm^{3+} в матрице ГАП (рис. 2, *b*). При регистрации спектра с задержкой 10 μs относительно возбуждающего лазерного импульса в спектре присутствовали узкие пики, соответствующие ионам Sm^{3+}, в то время как широкая полоса 507 nm отсутствовала (рис. 2, *c*). Поведение спектра фотолюминесценции ГАП:Sm,B (рис. 3) при воздействии лазеров с $\lambda = 405$ nm (непрерывного) и с $\lambda = 355$ nm (импульсного) в целом подобно поведению спектра ГАП:Sm,Y.

На рис. 4 приведена кинетика затухания фотолюминесценции широкой полосы 507 nm в ГАП:Sm,Y и наиболее интенсивного узкого пика на длине волны $\lambda = 573$ nm, соответствующего излучательному перехо-

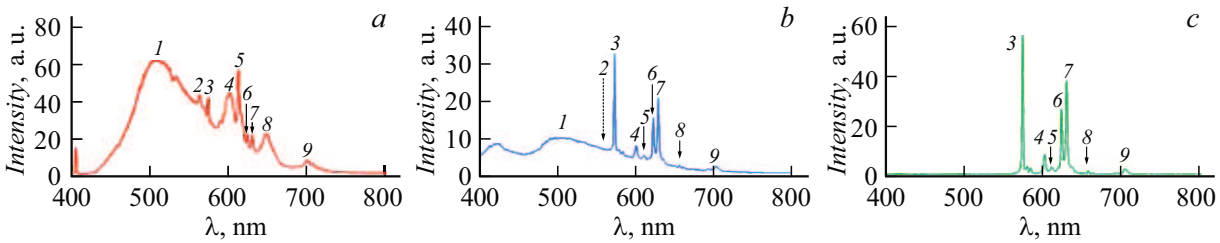


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ГАП:Sm,Y: *1* — 507, *2* — 561, *3* — 573, *4* — 599, *5* — 611, *6* — 622, *7* — 628, *8* — 648, *9* — 698; *a* — $\lambda_{las} = 405$ nm, *1* — широкая полоса фотолюминесценции ионов Sm^{2+} в матрице ГАП, *2, 4, 8, 9* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI, *3, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII; *b* — $\lambda_{las} = 355$ nm, регистрация спектра одновременно с воздействием лазерного импульса, *1* — широкая полоса фотолюминесценции ионов Sm^{2+} в матрице ГАП, *4, 8, 9* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI, *3, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII; *c* — $\lambda_{las} = 355$ nm, регистрация спектра с задержкой 10 μs после воздействия лазерного импульса. *4, 8, 9* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI, *3, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII.

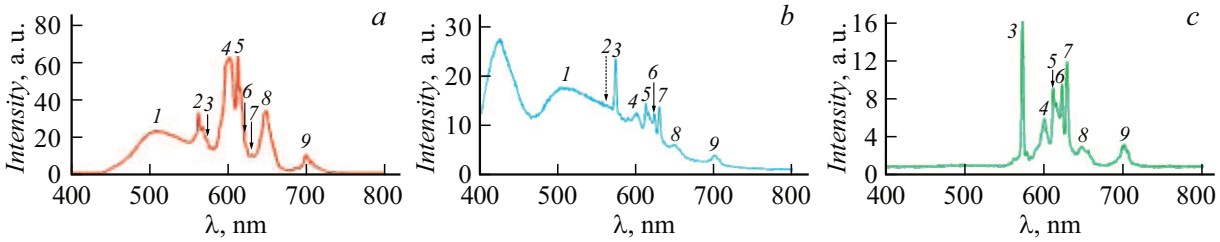


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ГАП:Sm,B. *1* — 510, *2* — 561, *3* — 573, *4* — 601, *5* — 612, *6* — 622, *7* — 628, *8* — 648, *9* — 698 nm; *a* — $\lambda_{las} = 405$ nm, *1* — широкая полоса фотолюминесценции ионов Sm^{2+} в матрице ГАП, *2, 4, 8, 9* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI, *3, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII; *b* — $\lambda_{las} = 355$ nm, регистрация спектра одновременно с воздействием лазерного импульса, *1* — широкая полоса фотолюминесценции ионов Sm^{2+} в матрице ГАП, *4, 8, 9* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI, *3, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII; *c* — $\lambda_{las} = 355$ nm, регистрация спектра с задержкой 10 μs после воздействия лазерного импульса. *4, 8, 9* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaI, *3, 5–7* — пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП в позиции CaII.

ду $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Sm^{3+} при воздействии лазерного импульса с $\lambda = 355$ nm, $\tau = 8$ ns. Регистрация проводилась с помощью монохроматора со встроенным на выходе фотоумножителем. Видно, что длительность фотолюминесценции пика на $\lambda = 573$ nm значительно превышает длительность свечения широкой полосы 507 nm.

2. Обсуждение результатов

Допирование и содопирование ГАП проводилось методом термоактивированной диффузии ионов Eu^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}, B^{3+} из соответствующих окислов Eu_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3 и борной кислоты H_3BO_3 в кристаллическую структуру ГАП. Все содопированные ГАП ГАП:Sm,Y, ГАП:Sm,B, ГАП:Eu,Y проявляли интенсивную фотолюминесценцию при воздействии излучения как непрерывного лазера с $\lambda = 405$ nm, так и импульсного лазера с $\lambda = 355$ nm, однако спектры существенно отличались. Люминесцирующими центрами в этих материалах являются соответственно ионы Eu^{3+} и Sm^{3+}. Спектры фотолюминесценции исследуемых ГАП содержат набор узких пиков, относящихся к излучательным переходам Eu^{3+}, Sm^{3+} в матрице ГАП, и аномально широкие и интенсивные полосы фотолюминесценции, которые наблюдаются как в ГАП:Eu,Y, так в ГАП:Sm,Y и ГАП:Sm,B. Узкие пики фотолюминесценции в спектре ГАП:Eu,Y (рис. 1): *2* — 573, *3* — 601, *5* — 628, *6* — 655, *7* — 701 nm относятся к излучательным переходам между спектральными термами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ $(j = 0–4)$ ионов Eu^{3+} в позиции CaII [13,29,31], а пики *4* — 611, *5* — 622 nm — к ионам Eu^{3+} в позиции CaI.

В спектре гидроксиапатита ГАП:Sm,Y (рис. 2) пики фотолюминесценции *2* — 561, *4* — 599, *8* — 648, *9* — 698 nm соответствуют излучательным переходам $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{j/2}$, $(j = 5, 7, 9, 11)$ ионов Sm^{3+} в позиции CaI [32 34], а пики *3* — 573, *5* — 611, *6* — 622, *7* — 628 nm, вероятно, относятся к ионам Sm^{3+} в позиции CaII. Спектр ГАП:Sm,B (рис. 3) содержит относительно интенсивные пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+}: *2* — 561, *4* — 601, *8* — 648, *9* — 698 nm в позиции CaI [34–36]. Остальные пики *2* — 573, *5* — 612, *6* — 622, *7* — 628 nm, вероятно, также относятся к ионам Sm^{3+} в позиции CaII.

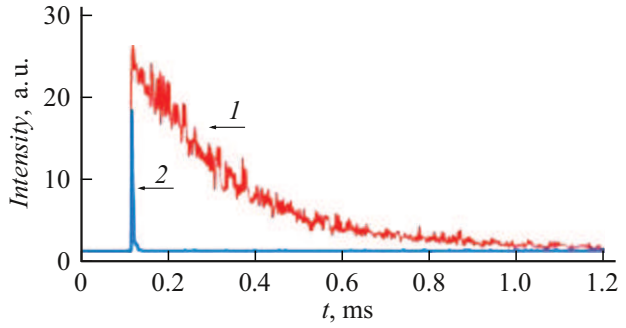


Рис. 4. Кинетика затухания фотолюминесценции ГАП:Sm,Y. *1* — затухание пика на 573 nm, *2* — затухание широкой полосы на 507 nm.

Обращает на себя внимание присутствие широких полос в спектрах фотолюминесценции содопированных ГАП ГАП:Eu,Y (*1* — 508 nm), ГАП:Sm,Y (*1* — 507 nm), ГАП:Sm,B (*1* — 510 nm), в то время как люминесцирующие ионы Eu^{3+}, Sm^{3+} в матрице ГАП не имеют излучательных переходов в спектральном диапазоне 400–550 nm при возбуждении фотолюминесценции лазерным излучением с $\lambda = 405$ nm [33].

Однако известно, что в этом спектральном диапазоне ионы Eu^{2+} имеют излучательные переходы, и могут образовывать широкие полосы фотолюминесценции [37–39]). Вероятно, широкие полосы в ГАП:Sm,Y и ГАП:Sm,B также связаны с ионами самария, находящегося в зарядовом состоянии Sm^{2+}.

В работах [32,33] исследовались спектры фотолюминесценции ГАП:Eu, ГАП:Eu,Y и ГАП:Eu,B. Было установлено, что широкая полоса фотолюминесценции в ГАП:Eu возникает после содопирования его ионами Y^{3+} и B^{3+}. Диффундирующие ионы Y^{3+} и B^{3+} занимают часть вакантных позиций кальция CaI и CaII в кристаллической структуре ГАП. Также было высказано предположение, что часть диффундирующих ионов европия занимает оставшиеся вакантные позиции кальция CaI и CaII в структуре ГАП, при этом они сохраняют зарядовое состояние Eu^{3+} и формируют узкие пики фотолюминесценции в соответствии с симметрией позиций CaI и CaII. Остальная часть диффундирующих ионов европия занимает междоузельные позиции в кристаллической структуре ГАП, меняет зарядовое состояние на Eu^{2+}, и формирует широкие полосы фотолюминесценции. Вероятно, подобная ситуация имеет место в ГАП:Sm,Y и ГАП:Sm,B. В процессе отжига часть ионов самария Sm^{3+}, диффундирующих из окисла Sm2O3 в кристаллическую структуру ГАП, занимает междоузельные позиции, принимает зарядовое состояние Sm^{2+} и формирует широкие полосы фотолюминесценции ГАП:Sm,Y (*1* — 508 nm), ГАП:Sm,B (*1* — 510 nm). Другая часть ионов самария сохраняет зарядовое состояние Sm^{3+} в матрице ГАП, занимает позиции CaI и CaII и образует узкие пики фотолюминесценции. При воздействии непрерывного лазерного излучения с $\lambda = 405$ nm ионы Sm^{3+} проявляют интенсивные пики фотолюминесценции 2, 4, 8, 9 nm в красной области спектра (рис. 2, 3), излучение которых, смешиваясь с излучением широкой полосы *1*, создает оранжево-красное свечение содопированных ГАП:Sm,Y и ГАП:Sm,B. При возбуждении спектра короткими импульсами лазера с $\lambda = 355$ nm амплитуда пиков (*2, 4, 8, 9*) значительно уменьшается.

На рис. 4 представлена кинетика затухания наиболее интенсивного узкого пика фотолюминесценции 573 nm и максимума широкой полосы 507 nm ГАП:Sm,Y при воздействии лазерного импульса с $\lambda = 355$ nm. Видно, что длительность фотолюминесценции узкого пика на 573 nm значительно больше, чем широкой полосы, что указывает на быстрое затухание широкой полосы (малое время жизни). Если оценивать длительность свечения по уровню 0.1 от их амплитуды, то длительность фотолюминесценции пика на 573 nm более чем на порядок больше широкой полосы на 507 nm. Эти результаты согласуются с изменениями спектров при задержке времени регистрации спектра относительно возбуждающего лазерного импульса (рис. 2). Как следует из рис. 2, *c*, при регистрации спектра с задержкой 10 μs относительно возбуждающего лазерного импульса, широкая спектральная полоса на 507 nm не проявляется, что указывает на ее малое время жизни ($t < 10\,\mu$s). В результате в спектре остаются узкие пики фотолюминесценции ионов Sm^{3+} в матрице ГАП, имеющие время жизни $t \gg 10\,\mu$s.

На рис. 5 показано свечение таблеток, спрессованных из порошков ГАП:Eu,Y, и ГАП:Sm,B при подсветке слабым излучением с длиной волны 405 nm в темноте. Рис. 5, *c* получен с использованием фильтра, поглощающего рассеянное излучение подсветки. Таблетка ГАП:Eu,Y проявляет яркую фотолюминесценцию в белом цвете, а ГАП:Sm,B — в оранжево-красном цвете.

Заключение

Методом высокотемпературного вакуумного отжига получены содопированные гидроксиапатиты $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Eu^{3+},Y^{3+}; $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},Y^{3+}; $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$:Sm^{3+},B^{3+}, обладающие высоким выходом фотолюминесценции. Обнаружены интенсивные широкие спектральные полосы фотолюминесценции с максимумом на длине 507–510 nm.

Предположительно появление широких спектральных полос связано с фотолюминесценцией ионов европия и самария, находящимися в кристаллической структуре гидроксиапатита $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3$ в зарядовом состоянии Eu^{2+} и Sm^{2+}. Установлено, что время жизни узких спектральных пиков, образованных ионами Sm^{3+} и Eu^{3+} в кристаллической структуре гидроксиапатита, более чем на порядок больше, чем время жизни широких спектральных полос.

Полученные гидроксиапатиты проявляют интенсивную фотолюминесценцию при подсветке слабым из-



Рис. 5. Фотографии содопированных гидроксиапатитов в темноте при подсветке слабым излучением с длиной волны 405 nm: *a* — ГАП:Eu,Y без фильтра, *b* — ГАП:Sm,B без фильтра, *c* — ГАП:Sm,B с фильтром, поглощающим рассеянный свет подсвечивающего излучения.

лучением с $\lambda = 405$ nm: $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3:Eu^{3+},Y^{3+}$ — белым цветом, $Ca_{5-x}OH(PO_4)_3:Sm^{3+},B^{3+}$ — оранжевым-красным цветом. Полученные содопированные гидроксиапатиты могут быть использованы в качестве индикаторов и визуализаторов в оптоэлектронике и биомедицине.

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] A. Zastulka, S. Clichici, M. Tomoaia-Cotisel, A. Mocanu, C. Roman, C-D. Olteanu, B. Culic, T. Mocan. Materials, **16**, 1303 (2023). DOI: 10.3390/ma16031303
[3] M. Šupová. Ceram. Intern., **41** (8), 9203 (2015). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316
[4] S. Samavedi, A.R. Whittington, A.S. Goldstein. Acta Biomater., **9** (9), 8037 (2013). DOI: 10.1016/j.actbio.2013.06.014
[5] N. Eliaz, N. Metoki. Materials, **10**, 334 (2017). DOI: 10.3390/ma10040334
[6] Z. Kubiak-Mihkelsoo, A. Kostrzebska, A. łaszczyszyn, A. Pitułaj, M. Dominiak, T. Gedrange, I. Nawrot-Hadzik, J. Matys, J. Hadzik. Appl. Sci., **15**, 1108 (2025). DOI: 10.3390/app15031108
[7] I.A. Neacsu, A.E. Stoica, B.S. Vasile, E. Andronescu. Nanomaterials, **9** (239), 1 (2019). DOI: 10.3390/nano902023
[8] V. Paterlini, M. Bettinelli, M. Rossi, R. Rizzi, A.E. Khouri, G.D. Ventura, F. Capitelli. Crystals, **10** (806), 1 (2020). DOI: 10.3390/cryst10090806
[9] M. Sudip, T.N. Van, P. Sumin, C. Jaeyeop, T.M.T.V. Thi, H.S. Joong, K. Yeon-Hee, O. Junghwan. Ceram. Intern. Part A, **46** (18), 29249 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.099
[10] J.M. Hughes, J. Rakovan. Rev. Mineralogy Geochem., **48** (1), 1 (2002). DOI: 10.2138/rmg.2002.48.1
[11] C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, F. Massuyeau, L.V. Constantin, A.N. Costescu, D. Predoi. J. Nanomater., **2012**, 942801 (2012). DOI: 10.1155/2012/942801
[12] E.X. Figueroa-Rosales, J. Martínez-Juárez, E. García-Díaz, D. Hernández-Cruz, S.A. Sabinas-Hernández, M.J. Robles-Águila. Crystals, **11**, 832, 1 (2021). DOI: 10.3390/cryst11070832
[13] F. Baldassarre, A. Altomare, N. Corriero, E. Mesto, M. Lacalamita, G. Bruno, A. Sacchetti, B. Dida, D. Karaj, G.D. Ventura, F. Capitelli, D. Siliqi. Crystals, **10**, 250, 1 (2020). DOI: 10.3390/cryst10040250
[14] A. Haider, S. Haider, S.S. Han, I.-K. Kang. RSC Adv., **7**, 7442 (2017). DOI: 10.1039/c6ra26124h
[15] В.С. Быстров, Е.В. Парамонова, С.В. Филиппов, Л.А. Авакян, М.В. Чайкина, Н.В. Еремина, С.В. Макарова, Н.В. Булина. Математическая биология и биоинформатика, **18** (2), 580 (2023). DOI: 10.17537/2023.18.580
[16] T. Nagyné-Kovács, B. Mészáros, M. Molnár, M. Tolner, I.E. Lukács, I.M. Szilágyi, G. Poko. Periodica Polytech. Chem. Eng., **64** (1), 54 (2020). DOI: 10.3311/PPch.14062
[17] L.T. Bang, B.D. Long, R. Othman. Scientific World J., **2014**, Art. ID 969876, 1 (2014). DOI: 10.1155/2014/969876
[18] A. Doat, M. Fanjul, F. Pelle, E. Hollande, A. Lebugle. Biomaterials, **24**, 3365 (2003). DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00169-8
[19] A. Tesch, C. Wenisch, K.-H. Herrmann, J.R. Reichenbach, P. Warncke, D. Fischer, F.A. Müller. Mater. Sci. Engineer. C, **81**, 422 (2017). DOI: 10.1016/j.msec.2017.08.032
[20] A. Nikolaev, I. Kolesnikov, O. Frank-Kamenetskaya, M. Kuz'mina. J. Molecular Structure, **1149**, 323 (2017). DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.08.005
[21] K. Deshmukh, M.M. Shaik, S.R. Ramanan, M. Kowshi. ACS Biomater. Sci. Eng., **2**, 1257 (2016). DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00169
[22] Y. Wei, Y. He, X. Li, H. Chen, X. Deng. Molecules, **22** 7, 1043 (2017). DOI: 10.3390/molecules22071043
[23] P. Yang, Z. Quan, C. Li, X. Kang, H. Lian, J. Lin. Biomaterials, **29**, 4341 (2008). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.07.042
[24] T.R. Machado, I.S. Leite, N.M. Inada, M.S. Li, J.S. Silva, J. Andres, H. Beltran-Mir, E. Cordoncillo, E. Longo. Ceram. Intern., **44** (1), 236 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.164

[25] J.P.N. Marinho, K.S.R.C.M. Manuella Serrano, K.P. Amaral, A.F. Oliveira, L.A.F. Vieira, M.K.S.R.C. Serrano, K.P. Amaral, A.F. Oliveira, L.A.F. Vieira, R.C.R. Apostolos, E.M.B. Sousa. J. Nanomater., **2012**, Art. ID 942801, 1 (2012). DOI: 10.1155/2012/942801
[27] P. Gitty, A. Deepti, P. Prabeesh, A.S. Anjana, E. I. Anila, K.P. Mani, P.S.B. Chakrapani, V.P.N. Nampoori, M. Kailasnath. Acta — Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **327** (4), 125334 (2025). DOI: 10.1016/j.saa.2024.125334
[28] F.R.O. Silva, N.B. Lima, A.H.A. Bressiani, L.C. Courrol, L. Gomes. Opt. Mater., **47**, 135 (2015). DOI: 10.1016/j.optmat.2015.07.006
[29] A. Tesch, C. Wenisch, K.-H. Herrmann, J.R. Reichenbach, P. Warncke, D. Fischer, F.A. Müller. Mater. Sci. Eng.: C, **81**, 422 (2017). DOI: 10.1016/j.msec.2017.08.032
[30] G.G. Dominguez, A.G. Hernandez, G.C. Montes, A.J.M. Ramirez, S.D. La Torre. Ceramics — Silikáty, **63** (1), 100 (2019). DOI: 10.13168/cs.2019.0002
[31] H.N. Van, P.D. Tam, V.-H. Pham. J. Appl. Spectr., **85** (4), 680 (2018). DOI: 10.1007/s10812-018-0713-6
[32] А.Ф. Банишев. Письма в ЖТФ, **51** (7), 31 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60972.20354 [A.F. Banishev. Tech. Phys. Lett., **51** (9), 29 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.09.61818.20354]
[33] А.Ф. Банишев. Физика и химия обработки материалов, **5**, 59 (2025). DOI: 10.30791/0015-3214-2025-5-59-65
[34] P. Chen, F. Wang, Y. Qiao, Z. Zhang. J. Rare Earths, **40** (3), 398 (2022). DOI: 10.1016/j.jre.2021.02.006
[35] R.T. Maske, A.N. Yerpude, S.J. Dhoble. Mater. Lett.: X, **19**, 100214 (2023). DOI: 10.1016/j.mlblux.2023.100214
[36] S. Enríquez, S. Briceñ, L. Ramirez-Cando, A. Debut, L.J. Borrero-González, G. González. ACS Omega, **9** (50), 49857 (2024). DOI: 10.1021/acsomega.4c08654
[37] Y. Lv, Q. Shi, Y. Jin, H. Ren, Y. Qin, B. Wang, S. Song. IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Series, **986**, 012010 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/986/1/012010
[38] 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]
[39] 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