

PACS numbers: 61.82.Rx, 78.55.Hx, 78.60.-b, 81.07.Bc, 81.20.Fw, 81.40.Wx, 82.75.Fq

Синтез и люминесцентные свойства наноразмерного гидроксиапатита кальция, активированного ионами Eu^{3+}

Е. В. Зубарь

*Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86,
65080 Одеса, Україна*

Наноразмерный гидроксиапатит кальция (ГАК), активированный ионами Eu^{3+} , $\text{Ca}_{10(1-x)}\text{Eu}_{10x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x = 0,01$) получен путем осаждения из водного раствора и золь-гель-методом. Средний размер частиц образца, полученного осаждением из водного раствора, составил 40 нм. Методом люминесцентной спектроскопии установлено, что характер распределения ионов Eu^{3+} по позициям Са в структуре ГАК определяется как концентрацией активатора, так и условиями синтеза.

Нанорозмірний гідроксиапатит кальцію (ГАК), активований йонами Eu^{3+} , $\text{Ca}_{10(1-x)}\text{Eu}_{10x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x = 0,01$) синтезовано шляхом осаду з водного розчину та золь-гель-методом. Середній розмір частинок зразка, одержаного шляхом осаду з водного розчину, дорівнює 40 нм. Методом люмінесцентної спектроскопії встановлено, що характер розподілу йонів Eu^{3+} за позиціями Са в структурі ГАК визначається як концентрацією активатора, так і умовами синтези.

Nanosized calcium hydroxyapatite (CHA) activated with Eu^{3+} ions is prepared by precipitation from aqueous solution and sol-gel method. The average particle size of the sample prepared by precipitation from aqueous solution is 40 nm. As revealed by luminescent spectroscopy method, the character of Eu^{3+} distribution on calcium sites in CHA structure is determined by both the activator concentration and preparation conditions.

Ключевые слова: наночастицы, гидроксиапатит кальция, золь-гель-метод, люминесценция, структура.

(Получено 12 ноября 2008 г.)

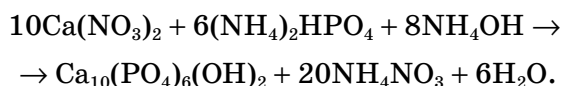
Соединения и твердые растворы семейства апатитов находят широкое применение в качестве катализаторов и основ люминесцентных

материалов. В последнее время значительное внимание уделяется проблеме создания новых высококачественных материалов для костного протезирования. Наиболее эффективным материалом для замены поврежденной костной ткани считается наноразмерный гидроксиапатит кальция (ГАК) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Современная медицина предъявляет комплекс достаточно высоких требований к материалу-имплантату. В частности, такие биоматериалы должны обладать определенными прочностными характеристиками в сочетании со сравнительно высокой растворимостью в биосредах, а также стимулировать остеогенез. Дисперсная структура и высокая удельная поверхность наночастиц ГАК обеспечивает их взаимодействие с клетками организма и создаёт тем самым благоприятные возможности для лечения ряда дефектов костных тканей. Кроме того в ряде работ [1, 2] продемонстрированы перспективы использования наноразмерного ГАК, активированного ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , в качестве носителя ДНК в биохимии.

Вопрос о характере изоморфного замещения лантанидов в ГАК (т.е. о распределении ионов лантанидов в решетке апатитов) представляется актуальным, так как химическая модификация апатитов лантанидами является одним из путей улучшения свойств последних как катализаторов, биоматериалов, люминофоров. Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния условий синтеза на распределение и люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в ГАК.

Известно, что ГАК кристаллизуется в гексагональной системе с пространственной группой $R\bar{6}_3/m$ [3]. Тетраэдры PO_4 размещены в структуре таким образом, что образуют две неэквивалентные позиции для распределения катионов Ca (рис. 1). Позиция Ca(1) имеет чисто кислородную координацию с $N = 9$, тогда как в позиции Ca(2) атомы кальция окружены шестью атомами кислорода, входящими в состав групп PO_4^{3-} , и одной группой OH^- . Отношение концентраций Ca(1)/Ca(2) равняется $\approx 0,66$ [3].

Наноразмерный гидроксиапатит кальция, активированный ионами Eu^{3+} , $\text{Ca}_{10(1-x)}\text{Eu}_{10x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x = 0,01$) был получен двумя методами: путем осаждения из водного раствора и золь-гель-методом. В ходе реакции осаждения к нагретому до 60°C водному раствору $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при постоянном перемешивании добавляли раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. pH раствора поддерживалось на уровне 10, отношение $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$. Количество исходных компонентов рассчитывали на основе следующего уравнения материального баланса:



Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Аналогичным путем был получен ГАК, активированный ионами

Eu^{3+} . В качестве европийсодержащего компонента использовали $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Номинальное содержание активатора составляло 1 ат.%. Для сравнения физико-химических свойств ГАК: Eu^{3+} , полученного осаждением из водного раствора, со свойствами продукта его высокотемпературного обжига образцы были подвергнуты термической обработке при 1000°C в течение 3,5 ч.

При получении ГАК золь-гель-методом смесь растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и лимонной кислоты выдерживалась 20 мин при комнатной температуре, затем к ней медленно добавляли водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. После выдержки в течение 15 мин температуру смеси поднимали до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ для обеспечения полноты протекания реакции. Затем раствор выпаривали и сушили полученный белый гель при 120°C . Образовавшийся коричневый осадок подвергали термической обработке сначала при 650°C в течение 10–15 мин, затем при 1000°C — 2 ч. Контроль фазового состава полученных таким образом образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 с применением CuK_α -излучения. Люминесцентные измерения были выполнены в области 240–800 нм на спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО), снабжённом ксеноновой лампой ДКСШ-150 в качестве источника возбуждения свечения.

Рентгенограмма образца, полученного осаждением из водного раствора, содержала рефлексы, соответствующие рефлексам ГАК. При этом средний размер частиц этого образца, рассчитанный с использованием формулы Шеррера, составил ≈ 40 нм. Согласно данным РФА обжиг при 1000°C наноразмерного образца приводит к формированию хорошо окристаллизованного ГАК, о чем свидетельствует появление на рентгенограмме трех индивидуальных пиков при $2\theta \approx 31,83$, $32,10$ и $32,90$ [4]. Размер частиц продукта высокотемпературного обжига составил 1–2 мкм. Отметим также, что на рентгенограмме образца, полученного золь-гель-методом, помимо рефлексов ГАК присутствуют рефлексы, соответствующие примесной фазе — $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_3$.

Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в ГАК, полученном осаждением из водного раствора, представлен на рис. 2. Спектр состоит главным образом из трех групп полос в области 580–600, 608–630, 685–715 нм. Очевидно, что этот спектр обусловлен ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ переходами в ионах Eu^{3+} . Хорошо известно, что спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в позиции Ca(2) в структурах апатитов характеризуется наличием аномально интенсивной полосы при 574 нм, связанной с ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ переходом в ионе Eu^{3+} [5, 6]. При этом высокая интенсивность ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ перехода характерна для соединений, в которых ионы Eu^{3+} занимают позиции, характеризующиеся низкой точечной симметрией и высокой степенью ковалентности связи Eu-лиганд [7]. В спектре люминесценции ионов Eu^{3+} в ГАК, полученного осаждением из водного раствора, полоса, соответствующая переходу

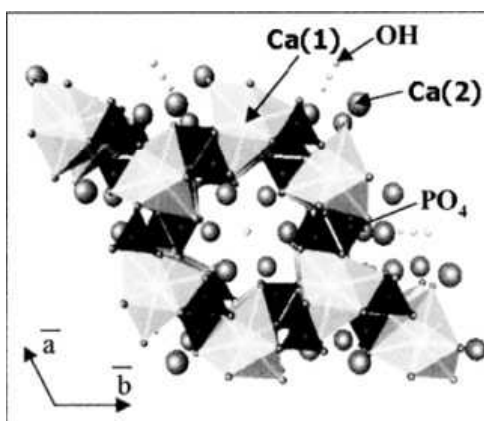


Рис. 1. Структура гидроксиапатита кальция вдоль направления [001].

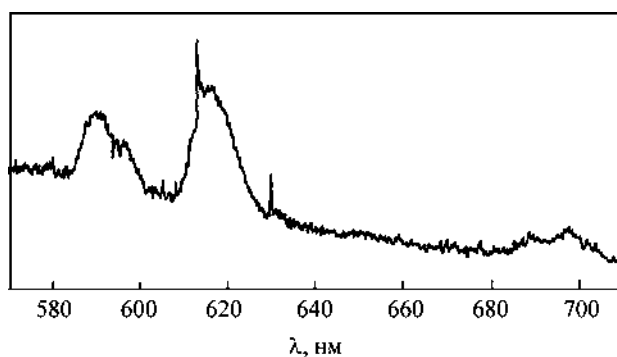


Рис. 2. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в ГАК, полученном осаждением из водного раствора ($\lambda_{\text{возб.}} = 396$ нм).

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ отсутствует (рис. 2). Это означает, что ионы Eu^{3+} преимущественно занимают позиции Ca(1).

Как видно из рис. 3, высокотемпературный обжиг наноразмерного ГАК помимо повышения интенсивности люминесценции сопровождается значительными изменениями в спектральном составе излучения. В частности, в спектре наблюдается чрезвычайно интенсивная полоса при 574 нм, соответствующая переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, а также уменьшается ширина полос, так что в спектре проявляется тонкая структура. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в продукте высокотемпературного обжига ГАК при возбуждении в области $\lambda_{\text{возб.}} = 396$ нм состоит из нескольких групп полос в области 570–580, 580–605, 605–635, 650–660, 695–710 нм (рис. 3). Из сравнения спектров люминесценции ионов Eu^{3+} (рис. 2, 3) можно заключить, что в продукте высокотемпературного обжига ГАК, полученного

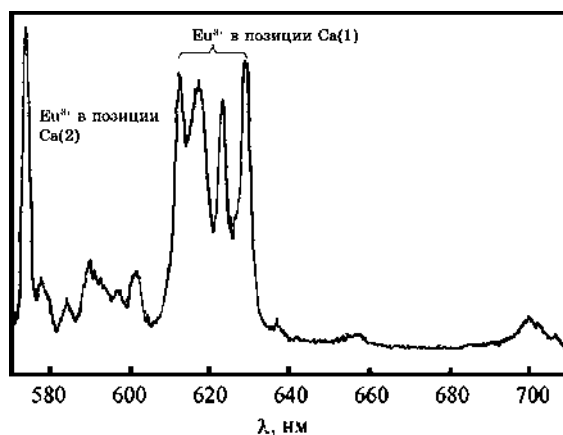


Рис. 3. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в продукте высокотемпературного обжига ГАК, полученного осаждением из водного раствора ($\lambda_{\text{возб.}} = 396 \text{ нм}$).

осаждением из водного раствора, ионы Eu^{3+} находятся как в позиции Ca(1), так и в позиции Ca(2). Действительно, помимо ряда полос, соответствующих переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, связанных с ионами Eu^{3+} в положении Ca(1), в спектре (рис. 3) присутствует полоса с максимумом при 574 нм, обусловленная переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в ионах Eu^{3+} , находящихся в позициях Ca(2) [5, 6]. Отметим также, что полосы соответствующие ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходам имеют сопоставимую интенсивность.

Факт повышения интенсивности люминесценции мы связываем с увеличением растворимости оксида европия в ГАК в результате высокотемпературного обжига. Можно полагать, что при получении ГАК: Eu^{3+} методом осаждения из водного раствора только некоторая часть ионов европия, находящихся в реакционной смеси, входит в кристаллическую решетку конечного продукта. Как упоминалось выше, ионы Eu^{3+} в образце ГАК, полученном осаждением из водного раствора, предпочтительно занимают позиции Ca(1). Таким образом, экспериментальные результаты указывают, что высокотемпературный обжиг сопровождается увеличением растворимости Eu_2O_3 и изменением характера распределения ионов Eu^{3+} в решетке ГАК. Авторы работы [8] изучили люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} во фторапатите кальция и обнаружили, что в апатите, полученном путем твердофазной реакции, ионы Eu^{3+} преимущественно занимают позиции Ca(2), тогда как в апатитах полученных осаждением из водного раствора — позиции Ca(1). Последующий обжиг при 900°C образца, полученного осаждением из водного раствора, сопровождается, по мнению авторов [8], миграцией ионов Eu^{3+} из позиции Ca(1) в позицию Ca(2). Предпочтительность в выборе позиций Ln^{3+} в структурах апатитов, по мнению авторов, обу-

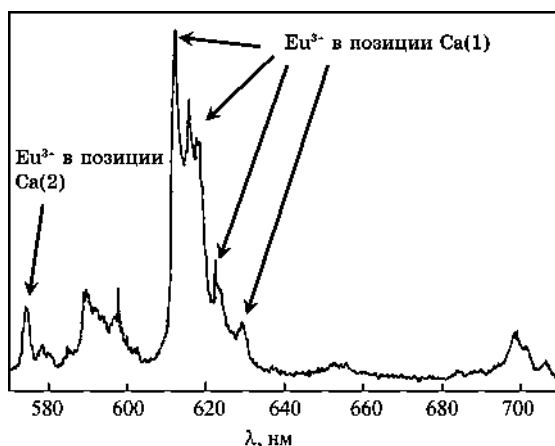


Рис. 4. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в ГАК, полученном золь-гель-методом ($\lambda_{\text{возб.}} = 396$ нм).

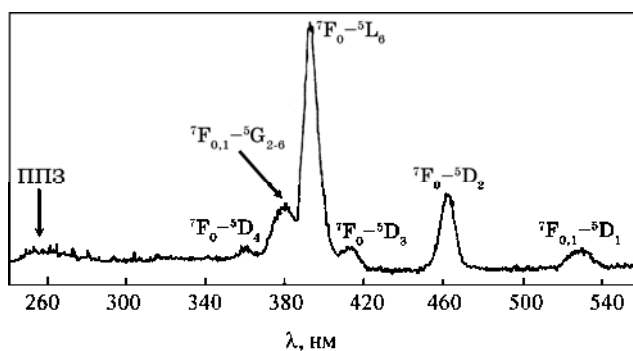


Рис. 5. Спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в продукте высокотемпературного обжига ГАК, полученного осаждением из водного раствора ($\lambda_{\text{люм.}} = 612$ нм).

словлена условиями синтеза. Наши данные согласуются с результатами, представленными в работе [8], однако наша интерпретация иная. Изменение характера распределения ионов Eu^{3+} по позициям Са в результате высокотемпературного обжига на наш взгляд связано не с миграцией ионов активатора, а с увеличением концентрации ионов лантанида в решетке ГАК.

На рисунке 4 представлен спектр люминесценции ионов Eu^{3+} в ГАК, полученном золь-гель-методом, при возбуждении в области $\lambda_{\text{возб.}} = 396$ нм. Видно, что он имеет много общего со спектром продукта высокотемпературного обжига образца, полученного осаждением из водного раствора. Однако имеются и некоторые отличия. В частности, интенсивность полосы при 574 нм, соответствующей пе-

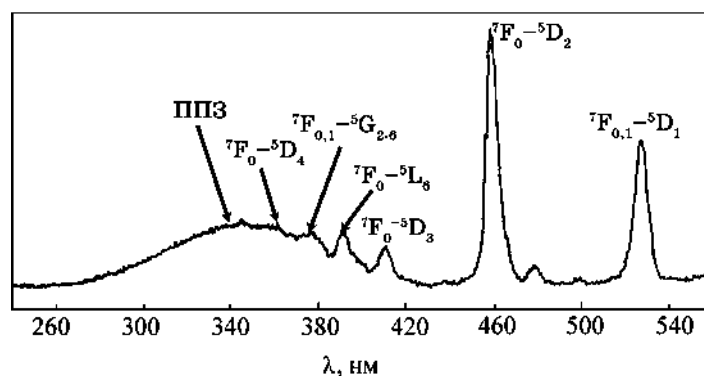


Рис. 6. Спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в продукте высокотемпературного обжига ГАК, полученного осаждением из водного раствора ($\lambda_{\text{люм.}} = 573$ нм).

переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в ионах Eu^{3+} в позициях Ca(2), существенно меньше по сравнению с интенсивностями полос в интервале 605–635 нм, соответствующих переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. В целом, в спектре люминесценции образца, полученном золь-гель-методом, преобладают полосы, соответствующие переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, что свидетельствует о преимущественном вхождении ионов Eu^{3+} в позиции Ca(1).

Спектры возбуждения люминесценции ионов европия, занимающих в ГАК две различные кристаллографические позиции, отличаются. На рисунке 5 представлен спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в продукте высокотемпературного обжига ГАК для $\lambda_{\text{люм.}} = 612$ нм, т.е. ионов Eu^{3+} , занимающих позиции Ca(1). Помимо полос в области 355–370 нм (переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 370–385 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2-4}$), 385–408 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 408–420 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$), 455–475 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), 520–540 нм (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$), 570–580 нм (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$) в спектре присутствует полоса с максимумом при 253 нм, которая обусловлена переносом заряда с $2p$ -орбиталей O^{2-} на свободные $4f$ -орбитали ионов Eu^{3+} . Положение полосы переноса заряда (ППЗ) ионов Eu^{3+} в позиции Ca(1) является близким к характерным для оксидных соединений щелочноземельных металлов. Как видно из рис. 6, спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} для $\lambda_{\text{люм.}} = 573$ нм (т.е. ионов Eu^{3+} в положении Ca(2)) также содержит полосу переноса заряда, однако ее максимум $\lambda_{\text{макс.}} = 345$ нм существенно смещен в область больших длин волн. Очевидно, что наблюдаемое в эксперименте смещение ППЗ обусловлено большей степенью ковалентности связи Eu^{3+} -лиганд в позиции Ca(2) по сравнению с позицией Ca(1). Отметим также, что спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в ГАК, полученного золь-гель-методом, для $\lambda_{\text{люм.}} = 612$ нм и $\lambda_{\text{люм.}} = 573$ нм оказались аналогичными спектрам возбуждения люминесценции

ионов Eu^{3+} в продукте высокотемпературного обжига ГАК.

Таким образом, из сравнения люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в образцах ГАК, полученных различными способами, можно сделать следующие выводы:

1) характер распределения ионов Eu^{3+} по позициям Са в структуре ГАК определяется концентрацией активатора;

2) распределение ионов Eu^{3+} по позициям Са существенно зависит от условий синтеза.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. V. Sokolova, I. Radtke, R. Heumann, and M. Epple, *Biomaterials*, **27**: 3147 (2006).
2. S. P. Mondejar, A. Kovtun, and M. Epple, *J. Mater. Chem.*, **17**: 4153 (2007).
3. A. Serret, M. V. Cabanas, and M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.*, **12**: 3836 (2000).
4. *Powder Diffraction File (Inorganic Phases)* (Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards—JCPDS), file No. 9-432.
5. R. El. Ouenzerfi, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayedi, and B. Piriou, *J. Luminescence*, **85**: 71 (1999).
6. R. Ternane, G. Panczer, M. Th. Cohen-Adad, C. Goutaudier, G. Boulon, N. Kbir-Ariguib, and M. Trabelsi-Ayedi, *Opt. Mater.*, **16**: 291 (2001).
7. X. Y. Chen and G. K. Liu, *J. Sol. State Chem.*, **178**: 419 (2005).
8. M. Karbowski and S. Hubert, *J. Alloys Comp.*, **302**: 87 (2000).