

文章编号: 1000-7032(2015)02-0169-07

## 烧结温度对 $\text{Eu}^{3+}$ 在羟基磷灰石中发光性能的影响

乔荫颇, 李思媛, 殷海荣\*, 张攀, 李艳肖, 高赛, 刘晶

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 采用化学沉淀法制备了一系列  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的羟基磷灰石样品,并在不同温度下对样品进行了烧结。使用 X 射线衍射、红外光谱以及荧光光谱等对样品的结构及发光特性进行了研究。分析表明,烧结对  $\text{Eu}$  掺杂羟基磷灰石的结构及结晶度产生了影响。在 394 nm 激发下,样品出现  $\text{Eu}$  的特征发射,掺杂摩尔分数一定时,随烧结温度增加,样品的荧光发光强度先增大后减小,在 500 °C 达到峰值。其荧光寿命随烧结温度的升高而延长。此外,样品中电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度之比 ( $I_R: I_0$ ) 也随烧结温度的增加先增大后减小。分析表明,烧结温度的改变通过晶体结构对样品的荧光特性以及掺杂取代位置产生了影响。

**关键词:** 羟基磷灰石; 铕掺杂; 烧结温度; 荧光寿命

中图分类号: TB321; TB34 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153602.0169

## Effect of Calcination Temperature on The Luminescence Property of Europium ( III ) Ions in Hydroxyapatite Materials

QIAO Yin-po, LI Si-yuan, YIN Hai-rong\*, ZHANG Pan, LI Yan-xiao, GAO Sai, LIU Jing

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

\* Corresponding Author, E-mail: yinhr@sust.edu.cn

**Abstract:** A series of hydroxyapatite (HAP) materials doped with different content of europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) were synthesized by one-pot wet-chemical precipitation method. They were calcined under different temperature. The structure, composition and luminescent property were characterized. XRD patterns and IR adsorption peaks showed the characteristic structure and corresponding groups for  $\text{Eu}$  doped HAP samples. The typical emission peaks attributed to  $\text{Eu}$  ions were observed in emission spectra of HAP:  $x\text{Eu}$  samples under 394 nm excitation. The luminescent intensity of  $\text{Eu}$  doped samples was enhanced firstly and then decreased after 500 °C calcination. Meanwhile, the fluorescent lifetime of doped samples increases with the temperature. Furthermore, the ratio of intensity between 618 nm and 595 nm corresponding to electric-dipole and magnetic-dipole transition ( $I_R: I_0$ ) increases firstly and then decreases at 600 °C, which revealed that the proportion of substitute type and site of Ca ions by  $\text{Eu}$  ions were helpful to realize the substitute process and functional structure design.

**Key words:** hydroxyapatite; europium doping; calcination temperature; fluorescent lifetime

收稿日期: 2014-11-12; 修订日期: 2014-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51472151); 国际科技合作计划资助项目(2009DFR50520); 陕西省咸阳市科技局资助项目(2012K11-14); 陕西科技大学博士科研启动基金(BJ10-11)资助项目

## 1 引 言

羟基磷灰石[Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, HAP]属于磷灰石材料,是自然界中生物体骨骼的主要无机组成成分<sup>[1-3]</sup>。合成的羟基磷灰石均具有与之相同或相近的化学组成、良好的生物相容性和生物活性等,可作为人工骨骼替代物而被广泛应用在生物医学领域<sup>[4-5]</sup>。通过金属离子取代 HAP 结构中的 Ca<sup>2+</sup> 可以提高其机械强度和性能,且金属离子掺杂可以影响其结晶度,形态和材料的晶格参数<sup>[6-7]</sup>。此外, HAP 颗粒也被作为具有生物相容性和生物可降解性的基因、药物和蛋白质的载体被广泛研究<sup>[8]</sup>。

近年来,利用稀土离子取代 HAP 晶格中的钙(Ca)离子作为发光中心的研究引起了广泛关注<sup>[9-10]</sup>。在紫外线或可见光激发下,这种材料具有强烈的特征发光,可用于荧光标记和荧光探针等领域<sup>[11-12]</sup>。铕(Eu)由于其红光发射和在晶格中的稳定性,是一种在发光材料中广泛使用的发光中心。Eu<sup>3+</sup>的发光具有较窄的发射带宽、高的光化学稳定性和相对合适的荧光寿命<sup>[13-14]</sup>。此外,由于 Eu<sup>3+</sup> 离子半径与 Ca<sup>2+</sup> 接近, Eu<sup>3+</sup> 离子更倾向于替代磷灰石结构中的 Ca<sup>2+</sup>, 并且这个系统的生物毒性小于其他离子替代系统。

研究表明, Eu 离子在羟基磷灰石基质中的发光行为强烈依赖其制备方法、掺杂摩尔分数、热处理温度等因素。Eu 在基质中可能占据羟基磷灰石中两个不同对称性的 Ca 位点(即局部对称性较高的具有 C<sub>3</sub> 对称的 Ca I 位点和局部对称性较低的具有 C<sub>s</sub> 对称的 Ca II 位点), 这两个位点被 Eu<sup>3+</sup> 离子取代的比例与离子掺杂摩尔分数和热处理条件相关<sup>[15-16]</sup>。此外, Eu 离子在基质中的发光峰位和发光强度强烈地受到发光中心离子周围环境对称性的影响<sup>[17-18]</sup>。虽然 Eu 掺杂的羟基磷灰石材料的相关研究已经取得了很大进展,但是由于采用了不同的制备方法,导致材料的发光性能尚无法达到应用要求<sup>[19-23]</sup>。如何有效地揭示及认识稀土在羟基磷灰石基质中的取代位置及其影响机理,进而通过调节组分、结构及制备条件获得发光效率高、结构稳定性好、应用性强的稀土掺杂羟基磷灰石材料仍然是需要解决的关键问题<sup>[24]</sup>。

本文采用新材料设计理念<sup>[25-26]</sup>,用湿化学沉

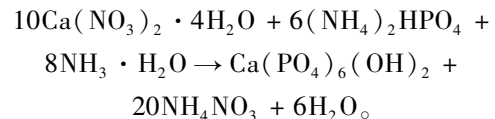
淀法设计合成了一系列 Eu<sup>3+</sup> 掺杂的 HAP 材料,并研究了其发光行为与煅烧处理温度之间的关系。通过掺杂特定发光中心离子获得了 Eu 的典型荧光跃迁及发射,并进一步研究了发光强度和荧光寿命与烧结温度的关系。此外,通过 Eu 的两类不同跃迁的强度对比进一步揭示了 Eu 在羟基磷灰石基质中对 Ca 位点的取代行为,获得了通过组分、结构及制备调控 Eu 掺杂位置的相关机理,将为设计和制备具有选择性和可调性的结构和功能的新型光学功能材料提供新的思路和方法。

## 2 实 验

### 2.1 铕掺杂羟基磷灰石的制备

实验使用四水硝酸钙(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O)和磷酸氢二铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)等试剂作为 Ca 源和 P 源,硝酸铕(Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)作为稀土掺杂源,氨水作为 pH 调节剂和反应物,蒸馏水作为溶剂。所有试剂均为分析纯,使用时不用经过进一步提纯。

实验中采用沉淀法制备铕掺杂的羟基磷灰石材料,基本的反应方程式如下:



称取适量的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 加入蒸馏水分别配制成 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液 A 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液 B。在室温及搅拌条件下,用胶头滴管将制备得到的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液和 B 溶液逐滴加入 A 溶液中。滴加过程中出现白色沉淀,直至混合液变为白色的乳浊液。其中, Eu/(Eu + Ca) 的比例从 0.5% 逐步增大到 10%, 而 (Eu + Ca)/P 的比例固定为 1.67。然后,在白色的乳浊液中缓慢滴入氨水调节溶液的 pH 值至 10 ~ 10.5 之间,搅拌 0.5 h,保持溶液 pH 值不再发生变化。将得到的前驱体悬浮液置于 80 °C 下陈化 24 h。待其冷却至室温后,抽滤并用蒸馏水洗涤滤饼 3 ~ 4 次。将抽滤后的产物置于 80 °C 烘干 24 h,即得到铕掺杂的羟基磷灰石样品。

为进一步研究烧结温度对掺杂样品发光性能的影响,本实验又进一步在不同煅烧温度下对掺杂样品进行了烧结处理。将样品置于刚玉瓷舟中,设置马弗炉的升温速率为 5 °C/min,升温至 200 °C 保温 1 h,继续升温至目标温度(300, 400, 500, 600, 700, 800 °C)保温 2 h 后,随炉自然冷却

至室温,即得到不同温度热处理的 Eu 掺杂羟基磷灰石样品。制备得到的掺杂样品命名为  $\text{HAP}:x\text{Eu}(y)$ , 其中  $x$  表示样品中的  $\text{Eu}/(\text{Eu} + \text{Ca})$  的比例(本文中  $x$  取  $0.01 \sim 0.1$ ),  $y$  表示样品的热处理温度(本文中  $y$  取  $0 \sim 800^\circ\text{C}$ )。当制备过程中不加入任何 Eu 的前驱体时,即制得纯羟基磷灰石材料,并命名为 p-HAP。

## 2.2 铕掺杂羟基磷灰石的表征

稀土掺杂羟基磷灰石样品的 X 射线衍射(XRD)谱使用日本理学 D/max 2200PC X 射线衍射分析仪(Cu  $\text{K}\alpha$  靶)测定,管电压为 40 kV,管电流为 4 mA,步长  $0.02^\circ$ ,扫描速度为  $6(^\circ)/\text{min}$ ,扫描范围为  $20^\circ \sim 70^\circ$ 。样品的谢乐晶粒尺寸根据谢乐公式由样品的 XRD 衍射谱计算得到。样品的红外光谱分析采用德国布鲁克的 EQUINOX55 红外分光光度计进行测定,使用 KBr 作为参比物。样品的荧光光谱性能分析使用日本日立 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测试。测试发光图谱时使用波长扫描模式,固定激发波长,扫描其发射范围;测试激发光谱时固定发射波长,扫描其激发范围。测定荧光衰减曲线时同时固定激发和发射波长从而得到荧光强度随时间的衰减曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的 X 射线衍射分析

图 1 为 Eu 掺杂摩尔分数为 5% 的不同煅烧温度处理后样品的 X 射线衍射(XRD)谱(a)及谢乐晶粒尺寸与晶面间距随煅烧温度的关系曲线(b)。由图可知,样品的 XRD 衍射谱在衍射角  $2\theta$  为  $31.8^\circ$ 、 $32.2^\circ$  和  $33.1^\circ$  等处出现了羟基磷灰石的标志性衍射峰,分别对应于其(211)、(112)和(300)晶面。这几处特征衍射峰及其他特征衍射峰与 HAP 晶体衍射峰位置(PDF No. 04-0932)完全对应,证明所合成的产物是羟基磷灰石。 $\text{Eu}^{3+}$  的掺入以及烧结并未改变羟基磷灰石的结构,仅仅改变了其衍射峰强度。此外,在 XRD 图中无其他杂相的衍射峰,说明产物晶型比较单一,且图中各衍射峰均明显而尖锐,表明产物的结晶程度较高<sup>[27]</sup>。由于  $\text{Eu}^{3+}$  半径(0.095 nm)小于  $\text{Ca}^{2+}$  半径(0.099 nm)并且相差不大,所以 Eu 不仅仅是覆盖在 HA 颗粒表面形成混合物,而且还能进入 Ca 的位点。此外,随着煅烧温度的升高,掺杂羟基磷灰石的谢乐晶粒尺寸出现先减小后增大的变化趋

势。未煅烧处理样品的晶粒尺寸约为 25 nm,在  $500^\circ\text{C}$  处理后晶粒尺寸达到最小约为 15 nm,而烧至  $800^\circ\text{C}$  时晶粒尺寸又有所增大(接近 40 nm)。同时,样品的晶面间距( $d$ )随煅烧处理温度  $T$  的增加未发生较大的改变。

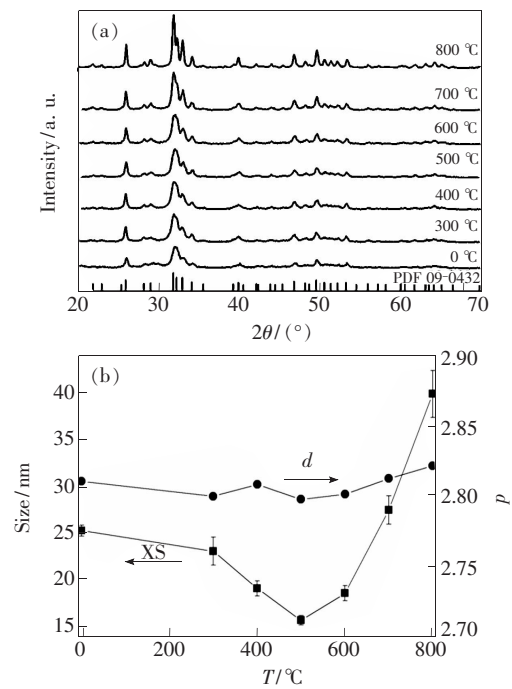


图 1 (a) Eu 掺杂摩尔分数为 5% 的不同煅烧温度处理后样品的 X 射线衍射(XRD)谱;(b) 谢乐晶粒尺寸与晶面间距随煅烧温度的关系曲线。

Fig. 1 (a) XRD patterns of HAP:0.05Eu samples after calcined at different temperature. (b) Size and  $d$ -spacing as a function of calcined temperatures for HAP:0.05Eu samples.

### 3.2 样品的红外光谱表征

图 2 为不同煅烧温度处理后的 5% Eu 样品的红外光谱。研究表明,铕的掺入及烧结处理未明显改变羟基磷灰石的红外谱中特征峰的位置,仅仅影响了其吸收强度。理论上,磷酸根有 4 种振动方式,分别位于  $960\text{ cm}^{-1}$  附近( $\nu_1$ )、 $440\text{ cm}^{-1}$  和  $470\text{ cm}^{-1}$  区域( $\nu_2$ )、 $976\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 190\text{ cm}^{-1}$  区域( $\nu_3$ )及  $560\text{ cm}^{-1}$  和  $600\text{ cm}^{-1}$  区域( $\nu_4$ )。此外,  $3\ 488\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 645\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 OH—和  $\text{H}_2\text{O}$  的振动。而在  $1\ 600 \sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$  和  $3\ 200 \sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$  范围内的宽峰则归属于水的晶格振动。所有的样品中均出现在  $630\text{ cm}^{-1}$  处的 OH—的振动峰。而在  $1\ 092, 1\ 032\text{ cm}^{-1}$  处的峰则为 P—O 键的不对称拉伸振动引起。 $\text{PO}_4^{3-}$  的特征吸

收振动峰则出现在  $565, 603, 630, 960, 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  等位置<sup>[28]</sup>。

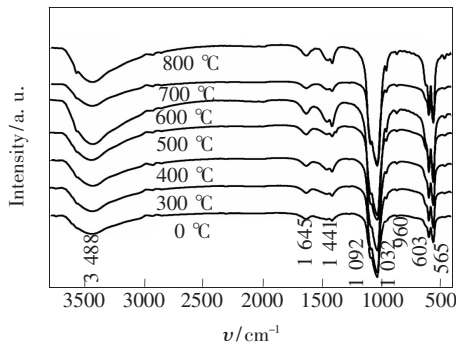


图 2 不同煅烧温度处理的 5% Eu 样品的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of HAP: 0.05Eu samples after calcined at different temperature

### 3.3 荧光强度随热处理温度的变化

在实验煅烧处理温度范围内(0 ~ 800 °C), 掺入 Eu 的羟基磷灰石样品 HAP: 0.05Eu 的荧光发光强度随烧结温度的升高呈先增加后减小的趋势, 经过 500 °C 烧结的掺杂样品的荧光发射强度达到最大, 约为未经烧结样品荧光强度的 1.5 倍(图 3(a))。在热处理温度高于 500 °C 后, 样品的荧光强度则随烧结温度升高而出现下降趋势, 表现出典型的温度相关荧光猝灭现象(图 3(b))。其他掺杂摩尔分数下的荧光强度随烧结温度的变化趋势均与此类似(见插图), 不同掺杂浓度样品的发光强度均在 500 °C 达到最大值。其变化趋势稍不同于正图是由于不同掺杂摩尔分数对样品的荧光发射也有影响。这主要归因于烧结处理对羟基磷灰石中原子排布及晶体结构的影响所致。烧结对基质中晶体的结构影响较大, 而晶体场对发光中心的发光有一定的增强作用。结合 XRD 分析可知, 在较高的热处理温度下, 基体中的发光中心离子附近的晶体结构的完整性及晶粒尺寸均发生变化, 而发光中心的局部对称性会极大地影响其发光行为和过程, 从而导致发光强度的变化。根据晶体场及晶体结构理论, 较小的晶粒尺寸不会对发光中心之间的能量传输造成明显影响, 大部分能量可以无损耗地辐射, 因而可获得较高的发光强度。而随着颗粒粒径的增加, 发光中心周围的晶体场会引起局部对称性改变, 发光能量会被晶体场及基质晶格消减, 从而导致发光强度减弱。而进一步升高烧结温度也会使得材料的晶体场结构遭到破坏, 从而导致其发光性能变差。

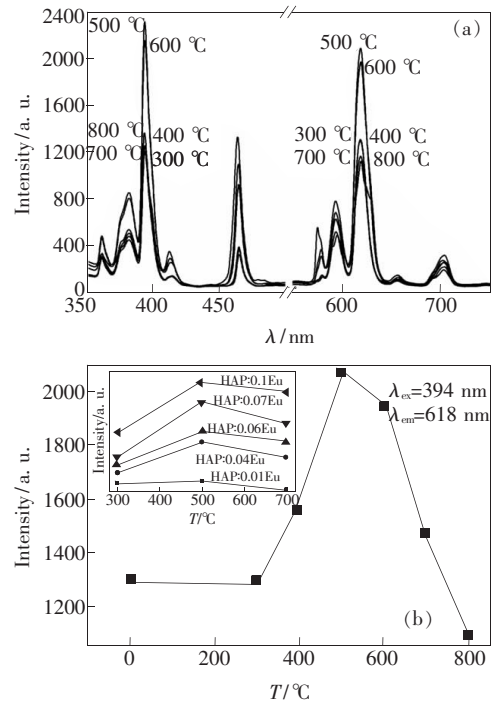


图 3 (a) 不同温度热处理的样品 HAP: 0.05Eu 的光致发光谱(394 nm 激发)和激发光谱(618 nm 监测); (b) 样品 HAP: 0.05Eu 的荧光发光强度与热处理温度的关系曲线, 插图为不同掺杂摩尔分数样品的荧光发光强度与热处理温度的关系曲线。

Fig. 3 (a) Luminescent spectra (394 nm excitation) and excited spectra (monitored at 618 nm) for HAP: 0.05Eu samples after calcined at different temperature. (b) Relationship between luminescent intensity and calcined temperature for sample HAP: 0.05Eu (500 °C), insert shows  $I$ - $T$  relation for samples with different Eu mole fraction.

### 3.4 荧光寿命随热处理温度的变化

图 4(a) 为在 394 nm 波长激发、618 nm 波长监测时, 不同温度烧结的 HAP: 0.05Eu 样品中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁的荧光强度与时间的对数关系曲线, 图 4(b) 为不同温度烧结样品的荧光寿命与烧结温度的关系曲线。由图可知, Eu 掺杂羟基磷灰石样品的荧光强度与时间的关系曲线均表现为单指数衰减形式(插图), 初始强度在短时间内即迅速降低, 最后达到弛豫, 衰减缓慢并趋于平稳。由公式  $I = I_0 + Ae^{-t/\tau}$  (其中,  $I$  是时间  $t$  时的荧光强度,  $I_0$  是强度弥补参数,  $A$  是时间衰减常数,  $t$  是衰减时间,  $\tau$  是荧光寿命), 可对荧光衰减曲线进行拟合, 计算得到样品的荧光寿命( $\tau$ ), 其随热处理温度的变化趋势见图 4(b)。

由图 4(b) 可以看出, 随着样品烧结温度的升

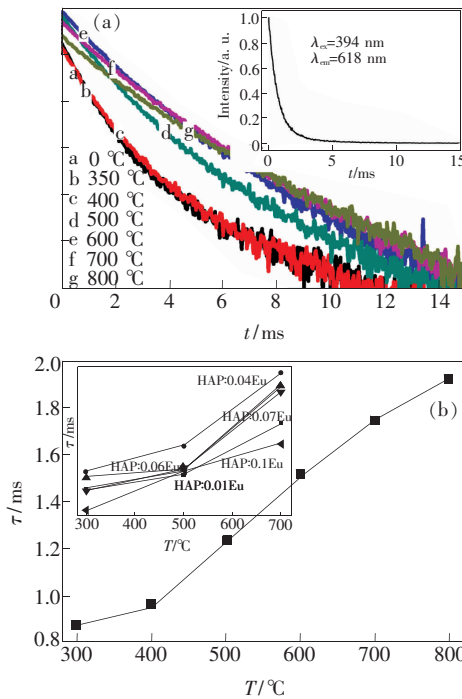


图 4 (a) 激发波长为 394 nm、监测 618 nm 的荧光强度, 不同温度热处理样品 HAP: 0.05Eu 的荧光强度和时间的对数曲线, 插图为样品 HAP: 0.05Eu (500 °C) 中  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  电偶极能级跃迁的荧光强度随时间衰减的曲线; (b) 样品 HAP: 0.05Eu 的荧光寿命与热处理温度的关系曲线, 插图为不同掺杂浓度下样品的荧光寿命与热处理温度的关系。

Fig. 4 (a) Luminescent intensity as a function of decay time for sample HAP: 0.05Eu treated at different temperatures, insert is time-dependent decay curve of  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  transition for HAP: 0.05Eu (500 °C) ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$ ). (b) Fluorescent lifetime as a function of calcined temperature for HAP: 0.05Eu (500 °C), insert shows  $\tau$ - $T$  relation for samples with different Eu mole fraction.

高, 掺杂样品 HAP: 0.05Eu 的荧光寿命呈现逐渐增大的线性变化趋势, 经 300 °C 处理样品的荧光寿命约为 0.79 ms, 而在 800 °C 处理的样品的荧光寿命约为 1.92 ms。其他不同掺杂摩尔分数样品的荧光寿命随烧结温度的变化趋势与此相似。随着掺杂样品烧结温度的升高, 基质内部的能级之间受到晶体场的影响增大, 相邻发光中心在光发射过程中相互影响, 会导致电子的跃迁行为发生改变, 进而对电子在激发态的寿命产生影响。

### 3.5 Eu 在羟基磷灰石中的取代位置研究

理论表明, 稀土发光中心发光光谱的峰位强度与其所在晶格位置的对称性密切相关。对于

Eu 来说, 其标志发光中心对称性的电子跃迁位于  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (618 nm) 和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (595 nm), 这两个跃迁能级分别归属于电偶极和磁偶极跃迁, 其发光强度比值  $I_{\text{R}}:I_0$  与  $\text{Eu}^{3+}$  离子发光中心周围的环境对称性有关。在自由离子状态下, 电偶极跃迁都是禁阻的。当 Eu 占据局部对称性较高的位点时,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  电偶极跃迁的强度相对较弱, 而  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁强度相对较强, 反之亦然。因此, 可以通过二者的比值 ( $I_{\text{R}}:I_0$ ) 反映出  $\text{Eu}^{3+}$  在材料结构中的位置信息。

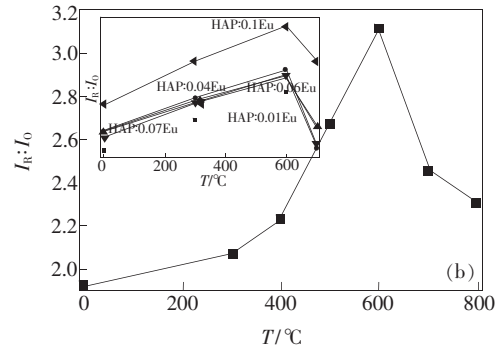


图 5 样品 HAP: 0.05Eu 的电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度之比  $I_{\text{R}}:I_0$  随热处理温度的变化关系曲线, 插图为不同掺杂摩尔分数样品的  $I_{\text{R}}:I_0$  值与热处理温度的关系曲线。

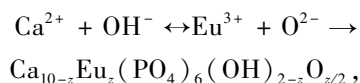
Fig. 5 Ratio of luminescent intensity between electric-dipole transition emission and magnetic-dipole transition emission ( $I_{\text{R}}:I_0$ ) versus the calcined temperature for HAP: 0.05Eu (500 °C), insert shows  $I_{\text{R}}:I_0$ - $T$  relation for samples with different Eu mole fraction.

羟基磷灰石中的 Ca 占据的格位有两种, 其对称性有一定差别。其中 Ca I 位点具有  $\text{C}_3$  对称、周围被 9 个 O 原子包围, 其局部对称性相对较高; Ca II 位点具有  $\text{C}_s$  对称、周围被 6 个 O 原子和 1 个 OH—包围, 其局部对称性相对较低。研究表明,  $\text{Eu}^{3+}$  取代晶格中 2 种 Ca 位点的比例会随着掺杂摩尔分数和制备条件的变化而变化。  $\text{Eu}^{3+}$  在宿主晶格中的位置是影响其发光性能的重要因素, 通过跃迁强度的比值  $I_{\text{R}}:I_0$  的变化可以推断出  $\text{Eu}^{3+}$  在基质晶格中占据不同  $\text{Ca}^{2+}$  位点的比例变化。  $I_{\text{R}}:I_0$  值越大, 表明 Eu 在基质中替代非对称的 Ca II 格位的比例相对较高, 反之则表明对称的 Ca I 格位的替代比例较高。

图 5(a) 为样品 HAP: 0.05Eu 的电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度之比 ( $I_{\text{R}}:I_0$ ) 随烧结温度的变化关系曲线, 插图为不同掺杂摩尔分数样品的

$I_R: I_0$  值随烧结温度的变化曲线。由图可知, 当样品 HAP: 0.05Eu 的烧结温度小于 600 °C 时, 其相应的  $I_R: I_0$  比值呈现随处理温度升高逐渐增大的趋势, 其比值从 1.92 (0 °C) 增加至 3.11 (600 °C), 增加幅度约为 62%; 而当烧结温度超过 600 °C 后, 其相应的  $I_R: I_0$  比值又呈现随温度升高逐渐减小的趋势, 其比值又从 3.11 (600 °C) 减小至 2.31 (800 °C), 减小幅度约为 26%。这表明  $\text{Eu}^{3+}$  占据羟基磷灰石中局部对称性相异的 Ca 位点的比例会随着烧结温度的变化而发生相应的变化。这同时也表明, Ca I 位点的反应活化能较 Ca II 位点低。在较低处理温度下 (<600 °C), Ca I 位点被大部分占据; 而当处理温度提高时 (>600 °C), Ca II 位点占据比例开始增大, 因此出现  $I_R: I_0$  比值相应的变化。从插图也可看出, 对于其他掺杂摩尔分数的样品, 其发光的跃迁强度之比也近似符合该变化。随着烧结温度的提高, 反应活化能较高的 Ca II 位点被大量激活, Eu 在基质晶格中的位置会向 Ca II 迁移, 在 500 °C 附近达到迁移饱和, 同时其荧光强度最大。进一步升高温度, 反而会引起 Ca II 位点比例降低。这表明荧光发射强度与发光中心 Eu 占据的格点对称性密切相关。

在进行不等价掺杂取代时, 常采用添加电荷补偿剂来使得材料的电荷匹配平衡。为不影响材料的生物性能并能进一步揭示 Eu 的取代位置, 本文并未引入其他离子用作电荷补偿剂, 体系更倾向于按照下式进行电荷补偿:



该过程有  $\text{OH}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  参与, 与  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  组成平衡, 形成 Eu 掺杂 HAP ( $\text{Ca}_{10-z}\text{Eu}_z(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-z}\text{O}_{z/2}$ )。这种补偿机制一般较易发生在附近存在  $\text{OH}^-$  的位置。同时, Ca 和  $\text{OH}^-$  附近的格点位置会发生变化, 形成 Eu—O 键, 从而拉长点阵中 O—H 键的距离。另一方面, 由于 Ca I 和 Ca II 格点周围的环境对称性不同, 例如  $\text{OH}^-$  的影响, 也会对掺杂之后的材料的发光性能产生影响。

## 4 结 论

采用化学沉淀法制备了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  掺杂的羟基磷灰石材料并对其结构及发光特性进行了研究。XRD 分析表明, 制备得到的掺杂羟基磷灰石具有晶态结构, 晶型单一且结晶程度良好。红外光谱测试出现隶属于  $\text{OH}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的吸收及弯曲振动峰。光谱分析结果表明, 在 394 nm 波长激发下, 样品的发射光谱出现分别位于 594, 618, 655, 705 nm 处的归属于 Eu 的特征荧光发射峰。在掺杂摩尔分数一定时, Eu 掺杂羟基磷灰石样品的荧光发光强度随烧结温度的升高先增大后减小, 在 500 °C 时其荧光发光强度达到最大。而样品的荧光寿命呈现随烧结温度的升高逐渐增大的变化趋势。此外, 随烧结温度的增加, Eu 掺杂样品的电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度之比 ( $I_R: I_0$ ) 也出现先增大后减小的变化, 在 600 °C 时其比值最大。分析表明, 随着烧结温度的增加, 发光中心离子周围的微观结构及局部对称性变化是导致其发光性能变化的主要原因。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Hench L L, Wilson J. Surface-active biomaterials [J]. *Science*, 1984, 226(4675):630-636.
- [ 2 ] Tada S, Chowdhury E H, Cho C S, et al. pH-sensitive carbonate apatite as an intracellular protein transporter [J]. *Biomaterials*, 2010, 31:1453-1-9.
- [ 3 ] LeGeros R Z, Lin S, Rohanizadeh R, et al. Biphasic calcium phosphate bioceramics: Preparation, properties and applications [J]. *Key Eng. Mater.*, 2003, 14:201-209.
- [ 4 ] Zhao Y Z, Huang Y Y, Zhu J, et al. Characteristics of functionalized nano-hydroxyapatite and internalization by human epithelial cell [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, 23:600.
- [ 5 ] Hou Z Y, Yang P P, Lian H Z, et al. Multifunctional hydroxyapatite nanofibers and microbelts as drug carriers [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(28):6973-6982.
- [ 6 ] Fu Q, Zhou N, Huang W H, et al. Research on the formation of nanosize hydroxyapatite in glass based bone cement [J]. *J. Funct. Mater.*, 2004, 35(3):376-378.
- [ 7 ] Liao J G, Zuo Y, Zhang L, et al. Study on bone-like nano-apatite crystals [J]. *J. Funct. Mater.*, 2009, 40(5):877-880.
- [ 8 ] Yang P P, Quan Z W, Li C X. Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier

- [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(32):4341-4347.
- [9] Hui J F, Zhang J F, Zhang Z C, *et al.* Fluoridated Hap:  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  or  $\text{Tb}$ ) nanoparticles for cell-imaging [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22):6967-6970.
- [10] Mayer I, Layani J D, Givan A, *et al.* La ions in precipitated hydroxyapatites [J]. *J. Inorg. Biochem.*, 1999, 73(4):221-226.
- [11] Doat A, Fanjul M, Pelle F, *et al.* Europium-doped bioapatite: A new photostable biological probe, internalizable by human cells [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(19):3365-3371.
- [12] Graeve, Olivia A, Kanakala, *et al.* Luminescence variations in hydroxyapatites doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(15):4259-4267.
- [13] Han Y C, Wang X Y, Li S P. Biocompatible europium doped hydroxyapatite nanoparticles as a biological fluorescent probe [J]. *Curr. Nanosci.*, 2010, 6(2):178-183.
- [14] Ciobanu C S, Massuyeau F, Andronescu E. Biocompatibility study of europium doped crystalline hydroxyapatite bioceramics [J]. *Dig. J. Nanomater. Bios.*, 2011, 6(4):1639-1647.
- [15] Gaft M, Reinfeld R, Panczer G, *et al.*  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in high-symmetry sites of natural apatite [J]. *J. Lumin.*, 1997, 72(4):572-574.
- [16] Ono T. Effects of lanthanide substitution at  $\text{Ca}^{2+}$ -site on the properties of the oxygen evolving center of photosystem II [J]. *J. Inorg. Biochem.*, 2000, 82(1-4):85-91.
- [17] Ternane R, Panczer G, Cohen-Adad M T, *et al.* Relationships between structural and luminescence properties in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped new calcium borohydroxyapatite [J]. *Opt. Mater.*, 2001, 16(1-2):291-300.
- [18] Long M, Hong F, Li W, *et al.* Size-dependent microstructure and europium site preference influence fluorescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  nanocrystal [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(3):428-436.
- [19] Han Y C, Wang X Y, Dai H L. Synthesis and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  doped hydroxyapatite nanocrystallines: Effects of calcinations and  $\text{Eu}^{3+}$  content [J]. *J. Lumin.*, 2013, 135:281-287.
- [20] Frumosu F, Iconaru S L, Predoi D. Europium concentration effect of europium doped hydroxyapatite on proliferation of osteoblast cells [J]. *Dig. J. Nanomater. Bios.*, 2011, 6(4):1859-1865.
- [21] Guo L F, Tai L G, Su B, *et al.* Effects of calcinations on the crystallinity, morphology and particle sizes of precipitated hydroxyapatite powders [J]. *J. Funct. Mater.*, 2006, 37(2):298-300.
- [22] Lv Y P, Chen Y M, Chen L B, *et al.* Effects of post-heat treatment on phase composition, surface morphology and bond strength of hydroxyapatite coatings [J]. *J. Funct. Mater.*, 2009, 40(10):1713-1715.
- [23] Yang H, Cai R Q, Wang D, *et al.* Effects of reaction-microenvironment on the crystal microstructure and properties of metal-doped hydroxyapatite [J]. *J. Funct. Mater.*, 2010, 41(1):76-78.
- [24] Ciobanu C S, Andronescu E, Vasile B S. Looking for new synthesis of hydroxyapatite doped with europium [J]. *Optoelectron. Adv. Mat.*, 2010, 4(10):1515-1519.
- [25] Qiao Y P, Zhao X P, Su Y Y. Dielectric metamaterial particles with enhanced efficiency of mechanical/electrical energy transformation [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21:394-399.
- [26] Qiao Y P, Zhao X P. Electrorheological effect of carbonaceous materials with hierarchical porous structures [J]. *Colloid Surf. A—Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, 340:33-39.
- [27] Ciobanu C S, Iconaru S L, Massuyeau F. Synthesis, structure, and luminescent properties of europium-doped hydroxyapatite nanocrystalline powders [J]. *J. Nanomater.*, 2012, 2012:942801-1-9.
- [28] Iconaru S L, Motelica-Heino M, Predoi D. Study on europium-doped hydroxyapatite nanoparticles by Fourier transform infrared spectroscopy and their antimicrobial properties [J]. *J. Spectro.*, 2013, 2013:284285-1-10.



乔荫颇(1981-)男,河南孟津县人,讲师,博士后,2013年于陕西科技大学博士后流动站完成研究出站,主要从事功能玻璃材料、纳米功能材料、软物质及智能材料等的研究。

E-mail: ypqiao@sust.edu.cn



殷海荣(1962-)男,陕西合阳人,教授,硕士生导师,2001年于陕西科技大学获得硕士学位,主要从事功能玻璃、陶瓷及生物材料等的研究。

E-mail: yinhr@sust.edu.cn