

锶含量对稀土 Eu 掺杂锶钙羟基磷灰石发光性能 及取代位置的影响

殷海荣, 刘 晶, 乔荫颇, 李艳肖, 张 攀, 周 沁, 杨 晨

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 采用化学共沉淀法制备了一系列 Sr 含量不同的锶掺杂锶钙羟基磷灰石粉体($\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp: Eu}$), 通过 X 射线衍射(XRD)、荧光光谱以及发光能量传递等研究了锶含量对稀土掺杂锶钙羟基磷灰石结构、荧光性能和取代位置的影响。XRD 分析表明, 掺杂 Eu 对锶钙羟基磷灰石样品的结构无明显影响, 而 Sr 含量增加会使得样品的结晶程度和晶面间距增大。光谱分析表明, 在 394 nm 波长激发下, $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品在 596 nm 和 618 nm 处的荧光强度随着 Sr 含量的增加先升高再降低, 最强峰值出现在 $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp: Eu}$ 样品中。同时, 样品的荧光寿命随着 Sr 含量增加也出现相同的变化。此外, 随着基质中 Sr 含量的增加, 样品的电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度比值(I_R/I_O)先增加后减小, 而 Eu 荧光衰减过程中不同格点之间的能量传递参数(f)则先减小后增大, 两者的转折点都出现在 $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp: Eu}$ 样品中。实验表明: Eu 在基质晶格中的取代位置受 Sr 在基质中含量和位置的影响, 通过 Sr/Ca 比例的调节则可以使得 Eu 在基质中取代不同位点的比例变化进而获得可调节的荧光性能。

关 键 词: 羟基磷灰石; Sr^{2+} ; Eu^{3+} ; 发光性能; 取代位置

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Effect of Strontium on Luminescence Properties and Substitution Site of Eu Doped Sr-Ca-Hydroxyapatite

YIN Hai-Rong, LIU Jing, QIAO Yin-Po, LI Yan-Xiao, ZHANG Pan, ZHOU Qin, YANG Chen

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

Abstract: A series of Europium (Eu) and Strontium (Sr) codoped hydroxyapatite samples ($\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp: Eu}$) were designed and prepared using the chemical co-precipitation method. The crystalline structure, chemical composition and luminescent property of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescent spectrum (PL). XRD patterns showed that Eu doping had little effect on the structure of the samples, while with the increase of Sr content, crystallinity and interplanar crystal spacing were increased. PL spectra indicate that the fluorescence intensity at 596 nm and 618 nm of Ca-Sr-HAp: Eu samples increased firstly and then decreased with increase of Sr content at 394 nm excitation, and the strongest peak appeared in the $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp: Eu}$ samples. At the same time, the fluorescence lifetime of the samples showed the same tendency with the increase of Sr content. In addition, the ratio of magnitude between electric dipole and magnetic dipole transition (I_R/I_O) also increased firstly and decreased subsequently along with the increase of Sr content in the matrix. Furthermore, the energy transfer

收稿日期: 2016-03-28; 收到修改稿日期: 2016-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(51472151); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划(201510708156)

National Natural Science Foundation of China (51472151); Training Programs of Innovation and Entrepreneurship of Shaanxi University of Science and Technology (201510708156)

作者简介: 殷海荣(1962-), 男, 博士. E-mail: yinhr@sust.edu.cn

通讯作者: 乔荫颇, 博士. E-mail: ypqiao@sust.edu.cn

parameters (f) calculated from luminescent dynamic of Eu^{3+} correlating to different sites and transitions present the reverse change. It is concluded that the doped sites of Eu^{3+} ions in the host lattice are affected by the content and location of Sr^{2+} ions in the matrix. Thereby a tunable luminescent property of $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu samples can be obtained by changing the site of Eu ions in the matrix through adjusting the value of Sr/Ca.

Key words: hydroxyapatite; Sr^{2+} ; Eu^{3+} ; luminescent property; substitution site

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Hydroxyapatite, HAp)是脊椎动物骨骼和牙齿的主要无机组成成分,具有优良的生物相容性和生物活性,广泛应用于生物医学领域^[1-3]。并且,羟基磷灰石中的离子或基团均可被取代而产生新的结构和性能,使其成为高性能特种应用生物材料的良好掺杂基质^[4-6]。

生命体内含有多种不可或缺的微量元素^[7-8],而锶(Sr)可以取代羟基磷灰石中的钙形成置换固溶体而使其结构和性能发生变化^[9]。张玉梅等^[10]研究表明,掺入锶会使羟基磷灰石的晶面间距变大,更易掺杂进新的元素并产生特殊的功能。邱雯青等^[11]在水热法制备的不同锶含量羟基磷灰石样品中观察到蓝光发射,并认为掺锶 HAp 主晶格中的 $\text{CO}_2\cdot^-$ 有可能是造成自激发荧光的原因。近年来,随着生命科学研究的进展,稀土离子掺杂取代 HAp 晶格中的钙离子作为荧光材料应用于生物荧光探针领域的研究,引起了众多关注^[12-15]。铕(Eu)在激发下呈现强烈和特有的发光,并且具有高的光化学稳定性和相对合适的荧光寿命,已成为稀土荧光材料中常用的发光中心离子^[16-18]。

研究表明,羟基磷灰石结构中存在两类不同的 Ca 位点,第一类(I)位点为 C_3 型三角点对称,局部对称性较高;而第二类(II)位点为 C_5 型对称,局部对称性相对较低。两类不同位点被 Eu 取代之后,会明显改变其发光行为。当 Eu^{3+} 处于严格反演中心的格位时(对称),将以允许 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁发射橙光(约 590 nm)为主;而当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的位置时(非对称),晶体中的宇称选择规则放宽,将出现 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 等电偶极跃迁而以发射红光(约 620 nm)为主。Gaft^[19]、乔荫颇^[20-21]和李志宏^[22]等的研究均表明 Eu 占据羟基磷灰石基质中两个不同对称性的 Ca 位点的比例与离子掺杂摩尔分数以及煅烧条件相关。前期研究未涉及 Eu 和 Sr 共掺杂的羟基磷灰石材料,也未明确揭示掺杂 Sr 引起的基体内部结构变化对 Eu 取代位置和发光性能的影响。因此,如何有效地揭示及认识稀土离子在羟基磷灰石基质中的取代位置及其影响因素,进而通过组分控制及制备条件调节而获得发光效率高、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相关研究需

要解决的瓶颈问题。

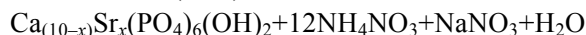
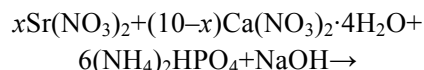
本工作以铕为荧光掺杂剂,锶为置换原子,采用化学共沉淀法制备了 Sr 含量不同的铕掺杂锶钙羟基磷灰石粉体,并通过 X 射线衍射、荧光光谱和发光动力学等研究了其结构和发光行为与基质中锶含量的关系,揭示了稀土离子在羟基磷灰石基质中的取代位置及其影响因素,为通过基质组分调节获得发光效率高、结构稳定性好、应用性强的荧光探针材料奠定理论和实验基础。

1 实验方法

1.1 样品的制备

实验使用四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)等试剂作为 Ca 源、Sr 源和 P 源,硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$)作为稀土掺杂剂,氢氧化钠(NaOH)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(99.9%)。

实验采用化学共沉淀法制备掺杂锶钙羟基磷灰石样品,涉及的基本反应方程式如下:



本实验的主要步骤如下:首先,分别称取适量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等原料配制成水溶液。在室温及搅拌条件下,依次按比例将上述溶液混合,直至变为白色的乳浊液。其中, $\text{Ca}/\text{P}=1.67$, $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Eu})$ 的比例固定为 0.5mol%。随后,用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节混合液的 pH 至 14 并继续搅拌 1 h。将最终得到的混合液在 80℃ 下陈化 24 h,经洗涤、抽滤、干燥并研磨,即得到 Eu 掺杂的锶钙羟基磷灰石样品,命名为 $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu, 其中, $x = 10n(\text{Sr})/n(\text{Sr}+\text{Ca})$, 其取值范围为 0~10。

1.2 样品的性能表征

采用日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射分析仪($\text{Cu K}\alpha$ 靶)对稀土掺杂锶钙羟基磷灰石样品进行 X 射线衍射(XRD)图谱测试,管电压为 40 kV,管电流为 4 mA,步长 0.02°,扫描速度为 6°/min,扫描

范围为 $20^{\circ}\sim 70^{\circ}$; 采用日本日立 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计对样品的荧光光谱性能进行分析。测试条件为: 150 W 氙灯, 分辨率 1.0 nm。所有的测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品的 XRD 图谱, 由图可以看出, 样品 $\text{Ca}_{10}\text{-HAp: Eu}$ 在 2θ 约为 26.0° 、 27.8° 、 31.7° 和 32.4° 处的尖锐衍射峰, 分别对应其 (002)、(102)、(211) 和 (112) 晶面, 并与纯羟基磷灰石的标准卡片 (PDF 09-0432) 一致, 这表明 Eu 的掺杂对羟基磷灰石的结构影响较小。

随着锶的引入, 样品的特征峰逐渐清晰并锐化, (211) 晶面处的特征峰强度明显增大并逐渐向低角度偏移。随着钙羟基磷灰石基质中锶含量的增加, 其主特征峰的偏移量也随之增大。样品 $\text{Sr}_{10}\text{-HAp: Eu}$ 对应的衍射角相较于样品 $\text{Ca}_{10}\text{-HAp: Eu}$ ($x=0$) 的偏移量约为 -1.1° , 偏移比例约为 3.5%。此外, 各衍射峰逐渐尖锐并伴随半高宽减小, 表明样品的结晶程度逐渐增强。由于羟基磷灰石晶体为六方晶系的六角柱体结构, 当 Sr^{2+} (离子半径 0.118 nm) 取代 Ca^{2+} (离子半径 0.099 nm) 时会使钙羟基磷灰石结构的晶格发生畸变, 导致晶面间距扩大^[22], 同时某些晶向的生长受到抑制, 也会使得结晶程度变化, 表现为随着 Sr 含量的增加, 其晶体衍射峰的强度发生变化。

2.2 样品的荧光性能

图 2 为 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品的荧光激发(a)和发射(b)光谱图, 插图为样品在 618 nm 处的发光

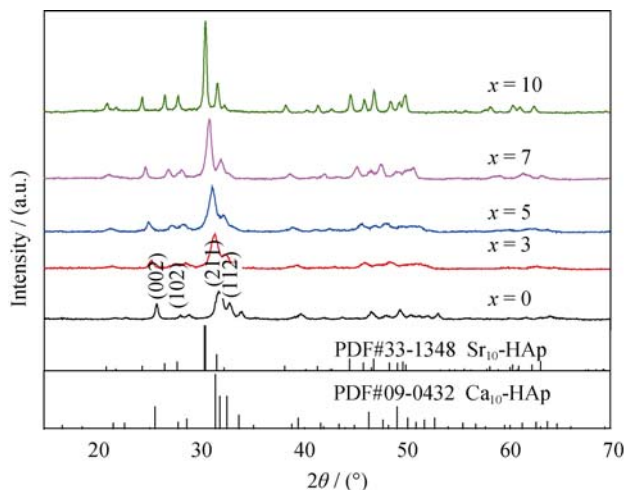


图 1 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$

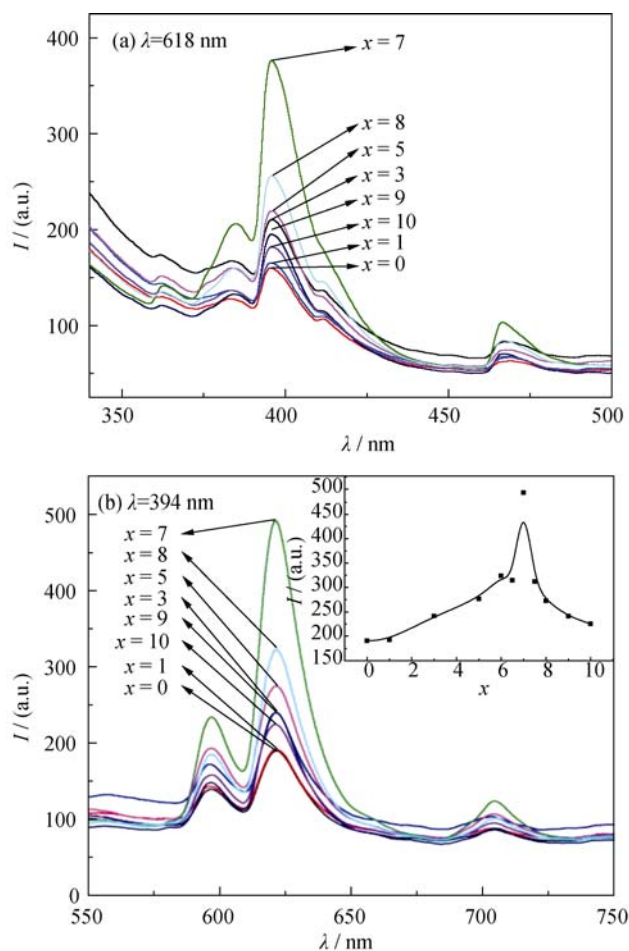


图 2 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品的荧光激发(a)和发射(b)光谱图
Fig. 2 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$

The inset shows the fluorescent intensity as a function of Sr content for $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$) of $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$

强度随 Sr 含量的变化曲线。由图可知, Eu^{3+} 掺杂的羟基磷灰石样品在 362、384、394、412 和 468 nm 处均可观察到明显的激发峰, 分别对应 Eu^{3+} 离子的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 和 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 跃迁^[23-24], 且最强峰位于 394 nm 附近。

在 394 nm 波长激发下, 样品的发射光谱中出现三个主要发射峰, 分别位于 596、618 和 705 nm 处, 其中最强峰位于 618 nm 附近(图 2(b))。随着 Sr 含量的增加, 样品 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 的激发峰强度和发光强度均出现先增大后减小的变化, 且其最强荧光激发和发射均出现在 $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp: Eu}$ 样品中, 由图可知, $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp: Eu}$ 样品的最大发光强度约为不含锶样品发光强度的 2.5 倍。

图 3(a)为 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品在 394 nm 激发, 618 nm 监测下的发光强度的对数-时间($\ln I-t$)曲线, 插图为不同 Sr 含量样品 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁的荧光强度随时间衰减曲线, 图 3(b)为 $\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x\text{-HAp: Eu}$ 样品在 394 nm 激发, 618 nm 监测下的发光强度的对数-时间($\ln I-t$)曲线, 插图为不同 Sr 含量样品 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁的荧光强度随时间衰减曲线。

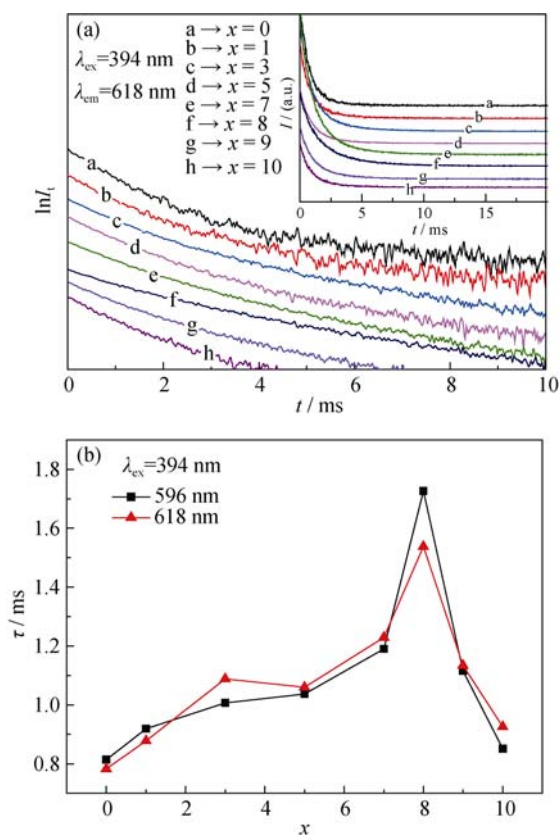


图3 (a)Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu样品的荧光发光强度的对数-时间($\ln I-t$)曲线和(b)Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu样品的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁($\lambda_{ex}=394$ nm, $\lambda_{em}=596$ nm)和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁($\lambda_{ex}=394$ nm, $\lambda_{em}=618$ nm)处荧光寿命与Sr含量的关系曲线

Fig. 3 (a) The $\ln I-t$ curves of the samples Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu and (b) fluorescent lifetime as a function of Sr content for $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition ($\lambda_{ex} = 394$ nm, $\lambda_{em} = 596$ nm) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition ($\lambda_{ex} = 394$ nm, $\lambda_{em} = 618$ nm) of Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu. The inset shows time-dependent decay curve of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition for Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu ($\lambda_{ex} = 394$ nm, $\lambda_{em} = 618$ nm).

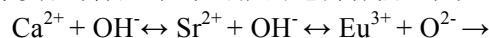
HAp: Eu样品在394 nm激发下, Eu³⁺离子在596 nm和618 nm处的荧光寿命与Sr含量的关系曲线。由图可知, 不同Sr含量样品的初始荧光强度均在短时间内迅速降低, 最后达到弛豫, 衰减缓慢并趋于平稳。由公式 $I = I_0 + Ae^{-t/\tau}$ 对衰减曲线拟合可知, 样品的发光强度与时间的变化关系均表现为单指数衰减, 并可计算得到其荧光寿命(τ)。随着样品中Sr含量的增加, Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu的荧光寿命呈现先增大后减小的变化, 其最大值出现在样品Ca₂-Sr₈-HAp: Eu中, 约为(1.567±0.005)ms, 比不含Sr样品(Ca₁₀-HAp: Eu)的荧光寿命提高了约111%。

当Sr含量较小时, 发光中心Eu之间距离较远, 且能量传递作用弱; 但当Sr含量进一步增大时, 发光中心离子受到位阻效应, 占据基质内的不同格位的比例变化, 且离子之间距离较近, 相互作用较强, 因而样品的荧光强度及寿命随基质中Sr含量变化

而呈现先增大后减小的变化。

2.3 Sr含量对Eu³⁺在基质中位置的影响

Eu掺杂锶钙羟基磷灰石中不仅存在Sr²⁺与Ca²⁺的等价取代, 还存在Eu³⁺与Sr²⁺或Ca²⁺的不等价取代, 这会导致取代区域范围内的电荷失衡。为了保持电荷守恒, 取代离子会通过电荷补偿自发形成电荷平衡体系。本实验制备过程中可能的电荷补偿过程如下:



该过程较易发生在羟基磷灰石结构中存在大量OH⁻的第二类位点位置上, 从而形成Eu-O键, 点阵中O-H键长增加, 其不对称度进一步加剧。羟基磷灰石中存在两种不同的Ca位点, 由于其周围基团不同使得其环境对称性及取代能量有所差别, Ca(I)位点取代能量较小从而更易被取代。由于Eu³⁺的取代需要电荷补偿, 使其取代速率较Sr²⁺慢, Sr会优先占据空间位阻较小的Ca(I)位点。当部分Ca(I)位点被Sr优先占据之后, 进一步增加Sr含量, 为保持较低的体系能量, 更多的Sr或Eu会受到位阻排斥, 转而取代并占据Ca(II)位点, 此时Eu或Sr对第二类位点的占据比例随之增加。此外, Ca²⁺离子比Sr²⁺离子半径小, Sr的引入会改变晶格的局部对称性, 因此发光中心Eu在结构中占据格点的先后顺序为Ca²⁺(I)位点>Ca²⁺(II)位点>Sr²⁺(I)位点>Sr²⁺(II)位点。

理论研究表明, 当Eu³⁺占据对称性相异的不同格点时, 其电偶极和磁偶极跃迁的强度比值 I_R/I_O 会发生变化, 进而可以推断出Eu³⁺在基质晶格中占据不同对称性位点的比例变化。 I_R/I_O 值越大, 则Eu³⁺在基质中占据非对称的第二类位点的比例相对较高, 反之则表明Eu占据第一类位点的比例较高^[24-26]。

图4为样品的 I_R/I_O 随Sr含量的变化关系曲线, 由图

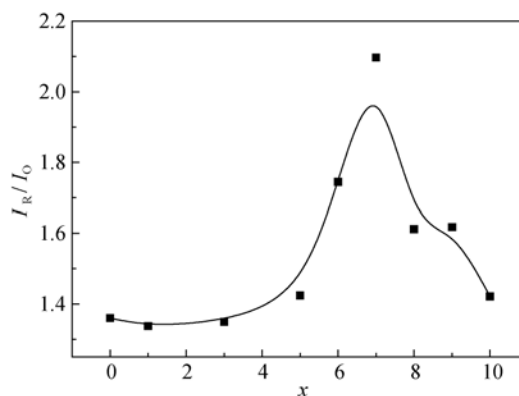


图4 Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu样品的电偶极跃迁与磁偶极跃迁强度比值(I_R/I_O)

Fig. 4 Ratio of luminescent intensity between electric-dipole transition emission and magnetic-dipole transition emission (I_R/I_O) for Ca_{10-x}-Sr_x-HAp: Eu

可知, 随着 Sr 含量的增加, I_R/I_0 比值先升高后降低, 其最大值出现在 $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp}$: Eu 样品中。当 $x < 7$ 时, 随着 Sr 含量的增加, 样品对应的 I_R/I_0 比值增加, 样品中 Eu^{3+} 占据第 II 类位点的比例逐渐增加并趋于饱和; 而 $x > 7$ 时, 随着 Sr 含量的增加, 样品对应的 I_R/I_0 比值降低, 则表明样品中 Eu^{3+} 占据第 I 类位点的比例逐渐增加。通过发光能量传递过程可进一步研究 Eu 在锶钙羟基磷灰石中占据位置及其对发光的影响。公式(2)和(3)描述了样品在激发下的荧光衰减和能量传递过程, 通过拟合计算可推断基质中 Eu 占据不同位点的比例^[27-29]。表 1 和表 2 列出了不同 Sr 含量样品在 $^5\text{D}_0$ 能级(在 394 nm 激发, 596 nm 和 618 nm 监控)的荧光衰减曲线的最佳拟合参数。其中, $f_{\text{trans}} = \frac{A_1 - C}{A_1 + B_1 - C}$ 表示 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 衰减过程中向 $\text{Eu}^{3+}(\text{II})$ 传递的能量占传递能量与其自身衰减释放能量总和的比值; $f = \frac{B_2}{f_{\text{trans}}(A_2 + B_2)}$ 表示 $\text{Eu}^{3+}(\text{II})$ 衰

减过程中接收的来自 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 的能量占接收能量与其自身衰减释放能量总和的比值, 其值近似等于 Eu^{3+} 在第(I)类位点占据的比例。

$$I_1(t) = A_1 \exp(-\gamma_{12} \sqrt{t} - t/t_{12}) + B_1 \exp(-\gamma_1 \sqrt{t} - t/t_1) - C \exp(-t/t_{21})$$

(2)

$$I_2(t) = A_2 \exp(-\gamma_2 \sqrt{t} - t/t_2) + B_2 [\exp(-\gamma_2 \sqrt{t} - t/t_2) - \exp(-t/t_{12})]$$

(3)

由表中数据可知, 随着基体中 Sr 含量的增加, f 值呈现先减小后增大的变化趋势。Sr 含量为 0% 时, Eu^{3+} 优先占据 $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$ 位点而形成 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 位点, 此时发光中心距离较近, 能量反传递效应导致 f 值较大。由于 $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$ 位点比 $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$ 位点的位阻小, 掺入的 Sr 更倾向于占据基质中的(I)类位点而形成 $\text{Sr}^{2+}(\text{I})$ 位点。此时, Eu^{3+} 难以占据 $\text{Sr}^{2+}(\text{I})$ 位点转而更多占据(II)类位点, 从而导致 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 位点量降低。随着 Sr 含量增加($x=0\sim 3$), $\text{Sr}^{2+}(\text{I})$ 位点量逐渐达到饱和, 此时 $\text{Eu}^{3+}(\text{I})$ 位点量也趋向饱和, f 值迅速降低至 0.25。

表 1 $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu 样品在 $^5\text{D}_0$ 能级($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$)的荧光衰减拟合参数
Table 1 Best fitting parameters of $^5\text{D}_0$ emission decay ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$) for $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu

x	$A_1(f_{\text{trans}})$	$B_1(1-f_{\text{trans}})$	C	$t_{12}/\mu\text{s}$	$t_1/\mu\text{s}$	$\gamma_1/\text{s}^{-1/2}$	$t_{21}/\mu\text{s}$	R^2
0	—	10.982	—	—	3967	0.5262	—	0.9954
1	35.541(0.653)	13.573(0.248)	9.97	627	4235	0.5683	277.48	0.9964
3	117.578(0.882)	15.322(0.118)	2.55	1211	3889	3.99E-12	35.43	0.9992
5	42.416(0.759)	11.716(0.241)	5.56	917	1888	3.8901	143.59	0.9986
7	105.082(0.665)	50.826(0.335)	4.18	964	3013	0.1687	8.92	0.9993
8	248.368(0.650)	128.191(0.350)	9.96	1255	3696	1.37E-12	72.81	0.9980
9	34.414(0.449)	34.472(0.551)	6.28	11544	913	3.85E-13	61.66	0.9985
10	22.097(0.315)	37.959(0.685)	4.68	7318	833	1.18E-13	4.67	0.9987

The fitting parameters γ_{12} and t_{12} are used for describing the $\text{Eu}^{3+}(\text{site I}) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(\text{site II})$ energy transfer process, while γ_1 and t_1 are the parameters describing the luminescence of $\text{Eu}^{3+}(\text{site I})$ center remaining in the $^5\text{D}_0$ level (long decay) and t_{21} is the time constant of the $\text{Eu}^{3+}(\text{site II}) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(\text{site I})$ back-transfer. Meanwhile, γ_2 and t_2 are the parameters describing the $\text{Eu}^{3+}(\text{site II})$ decay. Parameters A_1 , B_1 and C are amplitudes (intensities) at $t = 0$.

$$f_{\text{trans}} = \frac{A_1 - C}{A_1 + B_1 - C}$$

表 2 $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu 样品在 $^5\text{D}_0$ 能级($\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=618 \text{ nm}$)的荧光衰减拟合参数
Table 2 Best fitting parameters of $^5\text{D}_0$ emission decay ($\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=618 \text{ nm}$) for $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu

x	$A_2(1-f)$	$B_2(f)$	$t_{12}/\mu\text{s}$	$t_2/\mu\text{s}$	$\gamma_2/\text{s}^{-1/2}$	R^2
0	—	—	—	—	—	—
1	155.844(0.607)	53.804(0.393)	37.52	2477.45	1.0358	0.9978
3	466.144(0.750)	131.660(0.250)	78.85	2711.73	0.8919	0.9992
5	239.591(0.741)	58.741(0.259)	98.96	2143.47	0.7993	0.9991
7	509.235(0.715)	118.934(0.285)	101.12	2480.58	0.6962	0.9994
8	335.056(0.720)	74.884(0.280)	121.20	3846.19	0.6797	0.9994
9	259.136(0.485)	78.198(0.515)	89.03	2895.34	0.8650	0.9990
10	167.785(0.279)	49.342(0.721)	61.10	2240.63	0.9330	0.9990

Parameters A_2 and B_2 are amplitudes (intensities) at $t = 0$. $f = \frac{B_2}{f_{\text{trans}}(A_2 + B_2)}$

随着 Sr 含量的继续增大($x=3\sim 8$), f 值缓慢增加且主要取决于发光中心距离的影响。此时占据(II)类位点的 Eu 增多, 其电偶极发射强度和 I_R/I_O 比值也随着 Sr 含量增加而增大。同时, Eu^{3+} (II)位点之间的距离较 Eu^{3+} (I)位点的大, 而使得发光中心离子之间的相互作用较弱, 离子之间能量反传递效应较小, 从而激活离子激发态寿命增大。

当体系中 Sr 含量大于 80mol%(即 $x>8$)时, f 值急剧增大, 此时 f 的改变主要受到不同位点 Eu 比例的影响。随着 Sr 对 Ca 的不断置换, Ca 羟基磷灰石基体转变为 Sr 羟基磷灰石基体, 此时 Eu^{3+} 则选择空间位阻相对较低的第一类位点进入, 引起样品中 Eu^{3+} (I)比例增加, f 值急剧增大。而第一类位点比例的增加又会引起 Eu 的电偶极跃迁比例降低, 从而导致 I_R/I_O 比值随之降低。此外, Eu^{3+} (I)位点之间离子距离相对较近, 且随着 Sr 在第二类位点的含量增加, 其对第一类位点离子的挤压效应增强, 从而导致 Eu^{3+} (I)位点离子间距越来越小, 相互作用逐渐增强, 能量在传递过程中的损耗加剧, 激活的 Eu^{3+} 能量共振转移到临近未被激活的 Eu^{3+} 上, 造成激活离子激发态寿命降低。此外, 由于离子半径的影响, 在 $\text{Sr}_{10}\text{-HAp}$: Eu 样品中 Eu^{3+} 相距较远, 离子之间相互作用减弱, 能量转移减小, 从而其强度和激发态寿命均高于 $\text{Ca}_{10}\text{-HAp}$: Eu 样品。

3 结论

采用化学共沉淀法制备了一系列 Eu 掺杂 $\text{Ca}_{10-x}\text{-Sr}_x\text{-HAp}$: Eu 样品, 并研究了 Sr 含量对 Eu 掺杂锶钙羟基磷灰石基体中 Eu^{3+} 占据格点位置的影响。XRD 图谱分析表明, Eu 的掺杂并不影响锶钙羟基磷灰石的晶体结构, 但随着锶含量的增加, 样品的主特征峰位置逐渐向小角度方向偏移。光谱分析表明, 在 394 nm 波长激发下, 样品荧光激发强度、荧光发射强度及荧光寿命均随 Sr 含量的增加呈现先升高后降低的变化, 且在 Sr 含量为 70mol%附近均出现峰值。荧光跃迁强度比值及发光能量传递研究表明, 随 Sr 含量增加, 样品的 I_R/I_O 值先增加后减小, 而 f 值则先减小后增大, 其转折点也出现在 $\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-HAp}$: Eu 样品中。Eu 在锶钙羟基磷灰石中掺杂的位置会受到 Sr 在基质中含量和位置的影响, 通过样品中合适的 Sr/Ca 比例的调节, 可以使得 Eu 在基质中占据不同位点的比例变化进而获得可调节的荧光性能。

参考文献:

- [1] LARRY L H, JUNE W. Surface-active biomaterials. *Science*, 1984, **226**(4675): 630–636.
- [2] GONG M A, RAO Q L, WANG H L. A novel technique to prepare porous 3D fluoridated hydroxyapatite scaffold using pore-forming and foaming agents. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(3): 289–293.
- [3] ZHAI Q Q, ZHAO S G, WANG X H, *et al.* Synthesis and characterization of bionic nano-silicon-substituted hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(1): 58–62.
- [4] YANG P P, QUAN Z W, LI C X, *et al.* Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier. *Biomaterials*, 2008, **29**(32): 4341–4347.
- [5] HAN Y C, WANG X Y, DAI H L, *et al.* Synthesis and luminescence of Eu^{3+} doped hydroxyapatite nanocrystallines: effects of calcinations and Eu^{3+} content. *Journal of Luminescence*, 2013, **135**: 281–287.
- [6] CELINE R, BRUNO V, THOMAS M, *et al.* Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for *in-vivo* optical imaging. *Journal of Luminescence*, 2016, **170**: 460–466.
- [7] LIN K L, CHANG J, LIU X G, *et al.* Synthesis of element-substituted hydroxyapatite with controllable morphology and chemical composition using calcium silicate as precursor. *Crytengcomm*, 2011, **13**(15): 4850–4855.
- [8] ANANTH K P, NATHANAE A J, JOSE S P, *et al.* A novel silica nanotube reinforced ionic incorporated hydroxyapatite composite coating on polypyrrole coated 316L SS for implant application. *Materials Science and Engineering C*, 2016, **59**: 1110–1124.
- [9] ZHAO X, WANG D P, QIU W Q, *et al.* Influence of strontium on hydroxyapatite morphology and luminescence characteristics. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(1): 45–50.
- [10] ZHANG Y M, WANG Q T, FU T, *et al.* Wet synthesis and structure stability of strontium-containing hydroxyapatite. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, **33**(10): 1049–1050.
- [11] QIU W Q, WANG D P, CHEN W J, *et al.* Luminescence and drug release properties of strontium-substituted hydroxyapatite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, **40**(12): 1749–1754.
- [12] SILVA F R O, DE LN B, BRESSIANI A H A, *et al.* Synthesis, characterization and luminescence properties of Eu^{3+} -doped hydroxyapatite nanocrystal and the thermal treatment effects. *Optical Materials*, 2015, **47**: 135–142.
- [13] ZHENG X Y, LIU M Y, HUI J F, *et al.* Ln^{3+} -doped hydroxyapatite nanocrystals: controllable synthesis and cell imaging. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(31): 20301–20307.
- [14] PHAM V H, TRUNG N N. Luminescence of europium doped silicon-substituted hydroxyapatite nanobiophosphor via a coprecipitation method. *Materials Letters*, 2014, **136**: 359–361.

- [15] QIAO Y P, LI Y X, YIN H R. Preparation and luminescent properties of terbium-doped hydroxyapatite. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(1): 63–68.
- [16] LEBUGLE A., PELLE F, CHARVILLAT C, *et al.* Colloidal and monocrystalline Ln^{3+} doped apatite calcium phosphate as biocompatible fluorescent probes. *Chemical Communications*, 2006, **6**: 606–608.
- [17] ZHANG C M, LI C X, HUANG S S, *et al.* Self-activated luminescent and mesoporous strontium hydroxyapatite nanorods for drug delivery. *Biomaterials*, 2010, **31**(12): 3374–3383.
- [18] CHEN M H, YOSHIOKA T, IKOMA T, *et al.* Photoluminescence and doping mechanism of theranostic $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ dual-doped hydroxyapatite nanoparticles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, **15**(5): 1–9.
- [19] GAFT M, REISFELD R, PANCZER G, *et al.* Eu^{3+} luminescence in high-symmetry sites of natural apatite. *Journal of Luminescence*, 1997, **72**(4): 572–574.
- [20] YIN H R, ZHAO G Y, QIAO Y P, *et al.* Study of hydroxyapatite materials doped with europium and its luminescence property. *Journal of Functional Materials*, 2014, **45**(23): 23142–23151.
- [21] QIAO Y P, LI S Y, YIN H R, *et al.* Effect of calcination temperature on the luminescence property of europium (III) ions in hydroxyapatite materials. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(2): 169–175.
- [22] LI Z H, WU J M, HUANG S J, *et al.* Preparation and property of strontium-substituted hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(1): 49–54.
- [23] ZHANG C M, YANG J, QUAN Z W, *et al.* Hydroxyapatite nano- and microcrystals with multiform morphologies: controllable synthesis and luminescence properties. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**(6): 2725–2733.
- [24] KOUTSOUKOS P G, NANCOLLAS G H. Influence of strontium ion on the crystallization of hydroxyapatite from aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, **85**(16): 2403–2408.
- [25] MARTIN P, CARLOT G, CHEVARIER A, *et al.* Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, **275**(3): 268–276.
- [26] YIN Z Y, SONG Z G, ZHOU D C, *et al.* Preparation and luminescent properties of Eu^{3+} -doped hydroxyapatite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(1): 110–113.
- [27] TERNANE R, PANCZER G, COHEN-ADAD M. T, *et al.* Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} -doped new calcium borohydroxyapatite. *Optical Materials*, 2001, **16**: 291–300.
- [28] SERRET A, CABANAS M V, VALLET-REGI M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III) -created anionic vacancies. *Chemistry of Materials*, 2000, **12**: 3836–3841.
- [29] ZHANG Z W, WANG X J, REN Y J. Enhanced red emission in $\text{Ca}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{PO}_4)_2$ phosphor by charge compensation. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(9): 1071–1075.