

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 616.77,666.3-187

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ
С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2021 г. Ю. О. Никитина^а, *, Н. В. Петракова^а, **, А. Ю. Демина^б, С. А. Козюхин^с,
А. С. Лысенков^а, С. М. Баринов^а, В. С. Комлев^а, ***

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nyo.94@yandex.ru

**e-mail: petrakova.nv@mail.ru

***e-mail: komlev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 18.03.2021 г.

Получены порошки церийсодержащих гидроксиапатитов (Ce–ГА) с расчетной концентрацией церия до 0.5 мол. %. Исследовано фазообразование и люминесцентные свойства соединений после температурной обработки в окислительной и восстановительной средах. Показано, что достичь высокой интенсивности люминесценции ГА можно путем предотвращения перехода церий(III) → церий(IV) в восстановительной атмосфере при температурах 900–1200°C, а также путем совместного замещения ионов Ca²⁺ на ионы Ce³⁺ и Li⁺ для компенсации избыточного заряда добавки. Показана зависимость интенсивности люминесценции материалов от температуры обработки и концентрации церия.

Ключевые слова: биоматериалы, фотолюминесценция, гидроксиапатит, редкоземельные элементы, церий

DOI: 10.31857/S0044457X21080171

ВВЕДЕНИЕ

Материалам на основе фосфатов кальция (ФК) уделяется особое внимание благодаря их близости по химическому составу к минеральной компоненте костной ткани. Многообразии химических составов фосфатов кальция, подходящих для медицинского использования, позволило расширить спектр подходов к замещению костных дефектов синтетическими материалами. Регулирование физико-химических характеристик ФК позволяет контролировать процессы, способствующие качественному образованию костной ткани в месте дефекта. Модифицирование структуры ФК путем катионного замещения является эффективным способом придания материалам специфических свойств. В случае гидроксиапатита было изучено замещение ионов кальция на ионы элементов из ряда жизненно-важных для организма человека (Mg, Na, K, Li), элементов, не имеющих антибактериальные свойства (Ag, Cu, Zn, Fe), а также элементов, способствующих остеоинтеграции (Sr, In, Bi) и др. [1–3]. Развивающимся направлением в изучении катионного замещения ФК является использование редкоземельных

элементов (РЗЭ) [4–6]. Ионы РЗЭ обладают уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами, что делает их перспективными для применения в медицине, в том числе в терапии, визуализации и диагностике [7–10].

Известно, что ионы РЗЭ и Ca²⁺ имеют близкие размеры ионных радиусов и координационные числа (КЧ), поэтому ионы РЗЭ способны замещать ионы Ca²⁺ в структуре ГА [1, 3, 11]. Ионный радиус РЗЭ уменьшается в ряду от лантана к лютецию от 1.22 до 0.86 Å для КЧ = 6–9, а ионный радиус Ca²⁺ для тех же чисел составляет 1.00–1.18 Å [12–14]. Тем не менее включение ионов РЗЭ в структуру ГА является сложным процессом, требующим учитывать не только значения ионных радиусов и КЧ, но и механизм замещения, пространственное размещение, валентность. РЗЭ образуют трехвалентные положительные ионы. В этом ряду несколько элементов образуют соединения с аномальной валентностью: церий, празеодим и тербий – IV; самарий, европий и иттербий – II. Исследование гетеровалентных замещений в структуре ГА представляет интерес с точ-

ки зрения фазообразования, влияния на структурные особенности и специфические свойства.

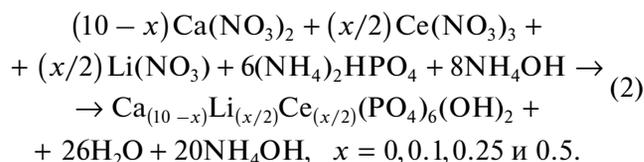
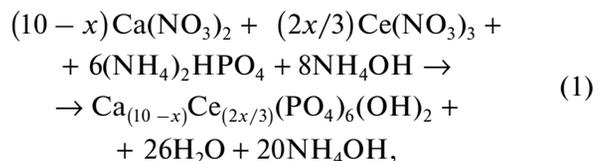
В настоящей работе внимание уделяется замещению ионов кальция на ионы церия, поскольку он проявляет комплекс важных для медицинского применения свойств. В литературе упоминается совместное нахождение церия и кальция в природных соединениях, например, в апатитах [15]. В биологическом аспекте тенденция к образованию совместных осажденных солей церия и кальция в условиях организма демонстрирует сродство церия к минеральной компоненте кости [16, 17]. Предполагается, что церий может участвовать в кальцийзависимых реакциях, стимулировать метаболизм, а также накапливаться в небольших количествах в костной ткани [18, 19]. Бактериостатическое действие соединений церия было показано уже в конце XIX в., что привело к их использованию в качестве местных антисептиков в медицине человека и ветеринарии [15, 20]. Во многих источниках отмечается противоопухолевый эффект соединений церия, в частности оксида церия(IV), их потенциал в качестве антиоксидантов и радиопротекторов для лечения онкологических заболеваний [21–23]. В настоящее время РЗЭ, в том числе церий, являются перспективными визуализирующими агентами в области биоимиджинга для диагностики и лечения поврежденных органов и тканей [24, 25]. На сегодняшний день существует ряд ограничений в этой области, связанных с низкой глубиной проникновения ультрафиолетового (УФ) и видимого возбуждения/излучения в биологических тканях, их повреждения, токсического действия контрастного материала и др. Включение визуализирующих агентов в состав биосовместимых материалов позволит избежать указанных недостатков. В последнее время фосфаты кальция, широко используемые в инженерии костной ткани, привлекают внимание в качестве матрицы, несущей функциональные компоненты, действие которых направлено на доставку лекарственного средства, усиление регенеративных процессов и проявление люминесцентных свойств [26]. Так, ионы церия характеризуются люминесценцией в УФ-области света. Это свойство обусловлено электронным переходом внутри оболочки $4f$ или $4f \rightarrow 5d$ в ионизированном атоме [27–30]. Переход электрона между энергетическими уровнями в стабильном Ce^{3+} сопровождается быстрым и ярким свечением, в Ce^{4+} люминесценция значительно слабее и медленнее [31, 32]. Интенсивность люминесценции церийсодержащего материала зависит от количественного содержания ионов Ce^{3+} , присутствия примесей различной природы и характеристик частиц материала [33, 34]. Следует отметить, что церий присутствует в соединениях в смешанном виде (Ce^{3+} и Ce^{4+}), что обусловле-

но средой внешнего воздействия на материал [35, 36]. Оценить валентное соотношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ можно косвенными методами, например, с помощью анализа люминесцентных свойств материала, при этом усиление интенсивности люминесценции свидетельствует об изменении кислородной стехиометрии и наличии ионов Ce^{3+} в структуре [29]. Прямые методы оценки включают рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию энергетических потерь электронов в условиях вакуума, которые, однако, приводят к частичному восстановлению Ce(IV) до Ce(III) [37–39] и др. Возможно применение химических методов анализа [40].

Настоящая работа направлена на получение церийсодержащих порошков гидроксиапатита и изучение фазообразования и люминесцентных свойств. Основной целью работы являлось предотвращение перехода церий(III) \rightarrow церий(IV) при использовании метода горячего прессования для осуществления восстановительной среды при нагреве, а также за счет введения ионов лития в качестве компенсации заряда при катионном замещении по схеме: $\text{Li}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки церийсодержащих ГА (Ce –ГА) были синтезированы методом осаждения из растворов солей согласно реакциям получения гидроксиапатита с учетом замещения ионов кальция на ионы церия (реакция (1)), а также ионов кальция на ионы церия и лития (реакция (2)).



Водный раствор нитрата кальция (0.5 М) смешивали с водными растворами нитратов соответствующих металлов (нитрата церия (0.1 М) или/и нитрата лития (0.1 М)), затем по каплям добавляли раствор гидрофосфата аммония (0.5 М) при постоянном перемешивании. Добавлением водного 25%-ного раствора аммиака поддерживали значение pH 11.0 ± 0.5 . Полученные осадки оставляли на старение в течение 24 ч при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80°C , затем просеивали через капроновую сетку с размером ячейки 100 мкм. Полученные порошки Ce –ГА имели

Таблица 1. Номенклатура и расчетные составы церийсодержащих ГА

Название состава	Расчетное содержание		Формула соединения
	мол. %	мас. %	
ГА–0	0	0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Се–ГА(0.1)	0.10	0.09	$\text{Ca}_{9.990}\text{Ce}_{0.0066}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Се–ГА(0.25)	0.25	0.23	$\text{Ca}_{9.975}\text{Ce}_{0.0166}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Се–ГА(0.5)	0.50	0.46	$\text{Ca}_{9.950}\text{Ce}_{0.033}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Li–Се–ГА(0.25–0.25)	0.25–0.25	0.01–0.35	$\text{Ca}_{9.950}\text{Li}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Li–Се–ГА(0.5–0.5)	0.50–0.50	0.02–0.70	$\text{Ca}_{9.900}\text{Li}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

желтоватый оттенок, в отличие от белого порошка ГА. В табл. 1 приведена номенклатура и представлено расчетное содержание добавок в ГА.

Из синтезированных порошков готовили образцы методом двустороннего прессования без введения связки в стальной пресс-форме диаметром и высотой $10 \times 4 \text{ мм}^2$ на гидравлическом ручном прессе при комнатной температуре. Давление прессования составляло 100 МПа. Обжиг заготовок проводили в окислительной среде (воздух) в печи с SiC-нагревателями при нагреве с постоянной скоростью 10 град/мин до 1300°C и выдержкой в течение 60 мин для получения керамических образцов с целью дальнейшей регистрации спектров люминесценции.

Горячее прессование порошков проводили в печи горячего прессования Thermal technology Inc HP 250-3560-20 в углеродной пресс-форме в атмосфере азота при давлении 30 МПа и температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C с выдержкой 60 мин.

Изучение фазового состава материалов проводили на приборе Shimadzu XRD-6000 на предварительно измельченных в порошок образцах при монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ 10° – 60° с шагом 0.02° при скорости движения счетчика 2 град/мин.

Спектры возбуждения и люминесценции керамических образцов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55 с диапазоном возбуждения (λ_{exc}) 200–800 нм, диапазоном эмиссии (λ_{em}) 300–800 нм с разрешением 0.5 нм и спектрофлуориметра Horiba Fluorolog 3D, $\lambda_{\text{exc}} = 200$ – $850 \pm 0.5 \text{ нм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Се-содержащие ГА, окислительная среда

После синтеза и термообработки при 1000°C в окислительной среде церийсодержащие ГА соответствуют структуре гидроксиапатита со следовым содержанием оксида церия(IV) в соединениях Се–ГА(0.25) и Се–ГА(0.5) (рис. 1). Увеличение температуры обработки до 1300°C приводит к по-

вышению степени закристаллизованности материалов, о чем свидетельствует сужение рефлексов на дифрактограммах и увеличение их интенсивности, в том числе для фазы CeO_2 ($2\theta = 28.5^\circ$, № 81-0792 JCPDS). Известно, что при изменении валентности церия (III \rightarrow IV) снижается размер его ионного радиуса, что может внести вклад в процессы перераспределения фаз [35]. По данным РФА установлено, что в процессе синтеза Ce^{3+} не полностью входит в структуру ГА, и при термической обработке в условиях окислительной среды сегрегируется в отдельную фазу CeO_2 . Это подтверждают спектры люминесценции, полученные для ряда материалов: CeO_2 , чистого ГА и Се-содержащих ГА (рис. 2). При возбуждении $\lambda = 270 \text{ нм}$ для CeO_2 наблюдаются полосы люминесценции при 420 и 485 нм, подобные описанным в [29]. Все полученные спектры плохо разрешены и имеют сложный вид. Таким образом, полученные обжигом в окислительной среде церийсодержащие ГА не люминесцируют при УФ-облучении ($\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ нм}$), так как добавка сосредоточена в отдельной примесной фазе оксида церия(IV) с низким уровнем свечения.

Се-содержащие ГА, полученные в восстановительной среде

Для создания восстановительной среды обжига материалов на основе ГА был использован метод горячего прессования (ГП) образцов в углеродной пресс-форме в защитной атмосфере азота. Согласно данным РФА, основной фазой материалов Се–ГА(0.25) и Се–ГА(0.5), полученных в условиях ГП при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C , является ГА; повышение температуры от 1100 до 1200°C приводит к образованию фазы СаО до 2 мас. %. Церийсодержащие фазы не обнаружены. Полученные после обжига материалы обладают значительным свечением, зависящим от температуры обработки и концентрации вводимого при синтезе церия (рис. 3). В связи с высокой интенсивностью свечения регистрацию проводили при сниженных значениях спектраль-

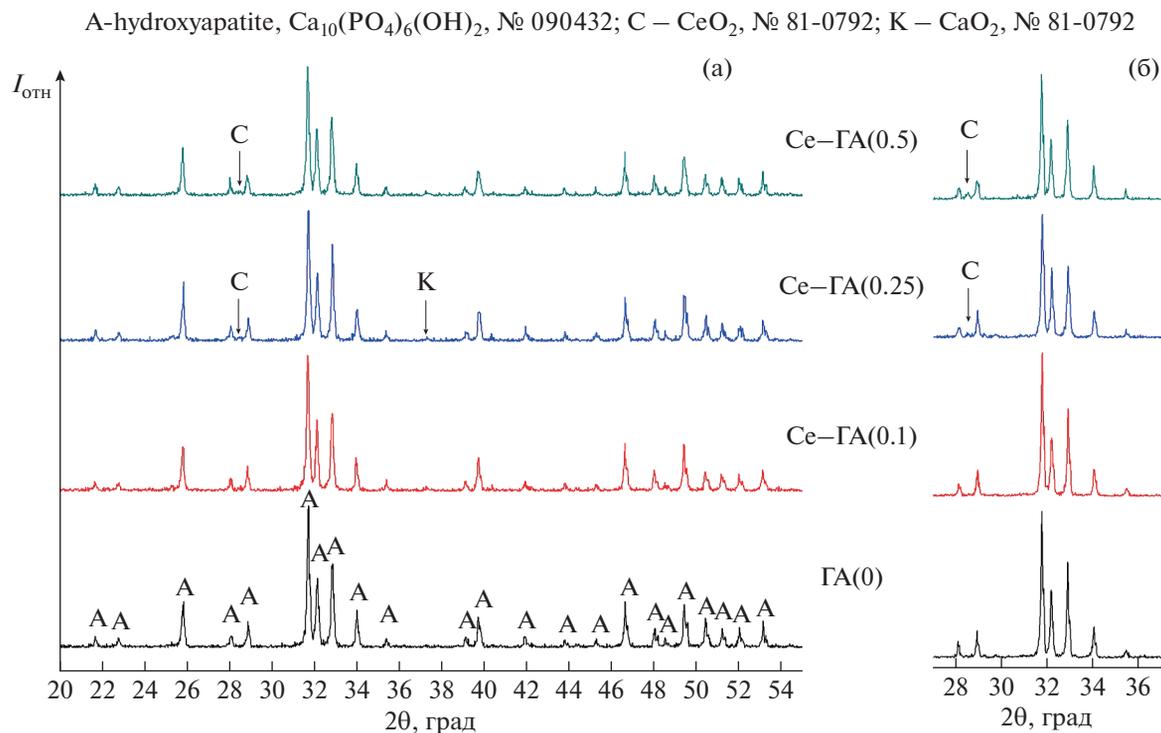


Рис. 1. Дифрактограммы Се–ГА, термообработанных при 1000 (а) и 1300°С (б).

ной ширины щели. Так, для состава Се–ГА(0.25) интенсивность люминесценции была значительной и повышалась с ростом температуры обработки от 900 до 1000°С, при дальнейшем увеличении температуры до 1200°С она оставалась почти неизменной (рис. 3а). Это может быть обусловлено как влиянием размеров частиц, слагающих материал, так и процессами, сопровождающими

включение ионов Ce^{3+} в структуру ГА. Состав Се–ГА(0.5) обладает более низкой интенсивностью люминесценции по сравнению с Се–ГА(0.25), что, вероятно, обусловлено эффектом концентрационного гашения (рис. 3б). Во всех спектрах присутствует пик при 485 нм подобно пику для фазы CeO_2 на рис. 2, который может быть отнесен к наличию ионов Ce^{4+} . Можно предположить, что в условиях ГП при нагреве выше 900°С происходит совместно частичное восстановление $\text{Ce}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ce}(\text{III})$, перераспределение ионов церия в кристаллической решетке ГА за счет процессов массопереноса при обжиге, также церий частично остается в состоянии $\text{Ce}(\text{IV})$, но в решетке матрицы ГА. Это можно соотнести с появлением побочной фазы CaO при температурах выше 1100°С, что объясняется вытеснением избытка ионов кальция при замещении на ионы церия в структуре ГА. Повышение температуры способствует вхождению добавки и ее равномерному распределению в кристаллической решетке ГА, что приводит к снижению интенсивности люминесценции материалов в виде эффекта концентрационного гашения.

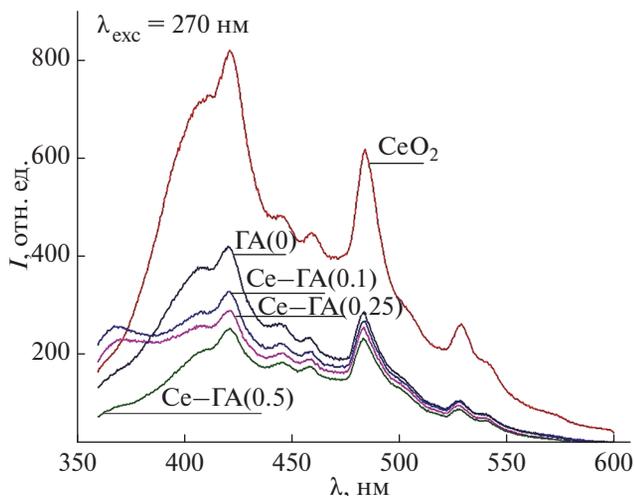


Рис. 2. Спектры люминесценции CeO_2 , ГА–0 и ряда Се–ГА после термообработки при 1300°С в окислительной среде (воздух).

Двойное замещение Li–Се–ГА

Для изучения влияния замещения ионов кальция на ионы лития и церия на процессы формирования фаз и распределения церия в ГА была

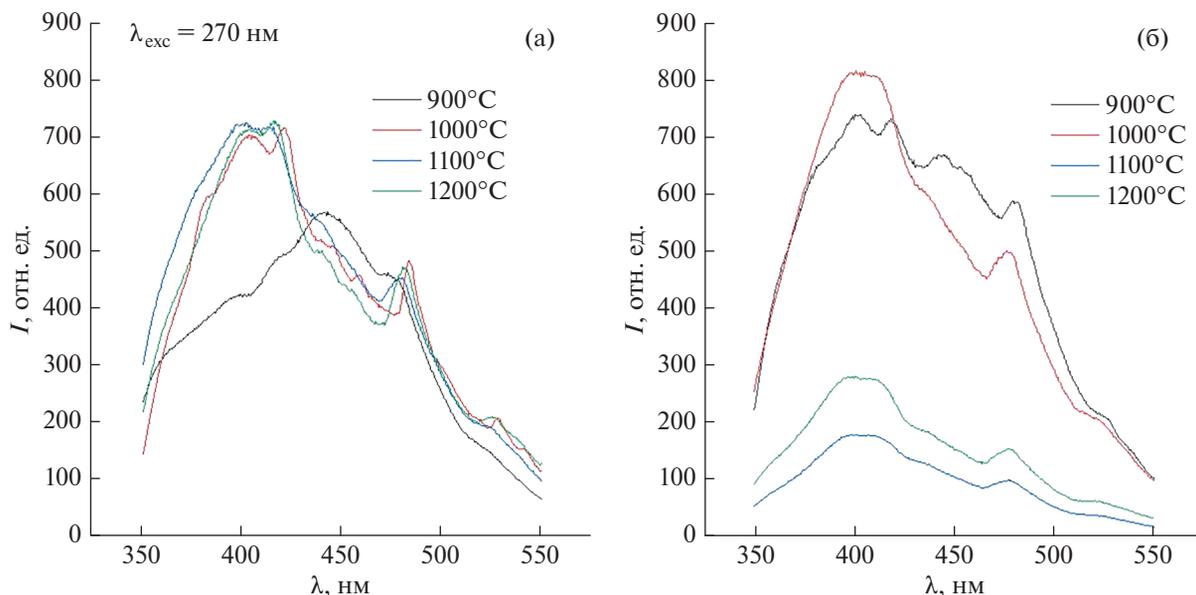


Рис. 3. Спектры люминесценции Се–ГА после термообработки при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C в восстановительной среде (ГП): а – Се–ГА(0.25); б – Се–ГА(0.5).

синтезирована серия составов: ГА, Li–ГА(0.25), Се–ГА(0.25), Li–Се–ГА(0.25–0.25), Li–Се–ГА(0.5–0.5). Согласно данным РФА проб материалов после термообработки при 1300°C в воздушной среде, составы ГА и Li–ГА полностью соответствуют ГА; полученные Li–Се–ГА представляют собой ГА с примесью α-ТКФ до 10 мас. %. Отмечается присутствие фазы СеО₂ в следовом количестве.

Был проведен спектрально-люминесцентный анализ с помощью прибора Horiba Fluorolog 3D (рис. 4). Образец Li–ГА демонстрировал максимальную интенсивность свечения при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм, максимум интенсивности находился в области 330 нм. Для составов Li–Се–ГА максимальная интенсивность люминесценции была в области 340 нм при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 267\text{--}270$ нм. Отмечено, что интенсивность люминесценции Li–ГА выше, чем чистого ГА, предположительно, за счет рекомбинационного излучения, связанного с литием. Обнаружено, что материалы с двойным замещением Li–Се–ГА (0.25–0.25) проявляют интенсивное свечение, превышающее в 15 раз свечение Се–ГА (0.25). Увеличение вдвое концентрации добавок приводит к усилению интенсивности люминесценции материалов почти в два раза. Это обусловлено особенностями гетеро-валентного замещения в решетке гидроксиапатита по схеме: $\text{Li}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$. В [41] указано, что при замещении ионов кальция в структуре ГА на трехвалентные ионы дисбаланс заряда компенсируется либо образованием свободных катионных позиций, либо потерей протона в ОН-группах.

Важным фактором для формирования оптических и других свойств в соединениях с РЗЭ является образование кислородных вакансий и захват ими электронов [31]. Мы предполагаем, что вводимые в процессе синтеза методом осаждения из растворов ионы Ce^{3+} и Li^+ встроились в структуру ГА на катионные позиции. В дальнейшем в процессах массопереноса в условиях термической активации со вкладом высокой подвижности ионов лития более равномерно распределается в решетке матрицы ГА и, вероятно, остается в структуре в исходной степени окисления. С другой стороны, вклад лития сопровождается усилением эффекта образования кислородных вакансий в анионной подрешетке, которые имеют значение для формирования люминесцентных центров различных типов. Установление механизма замещения требует дальнейших более глубоких исследований свойств и уточнения полученных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Церийсодержащие гидроксиапатиты (Се–ГА) получены осаждением из водных растворов нитратов кальция и церия(III) и гидрофосфата аммония. Количество вводимого церия составляло 0.1, 0.25, 0.5 мол. %. Установлено, что во время термообработки Се–ГА в окислительной среде (воздух) церий окисляется с переходом $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ и сегрегируется в отдельную фазу – СеО₂. Такие материалы характеризуются отсутствием люминесценции при УФ-облучении. Создание восстановительной атмосферы термообработки посред-

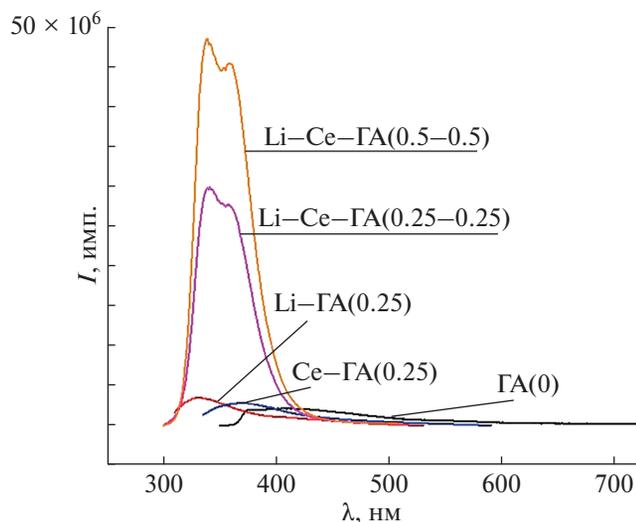


Рис. 4. Спектры люминесценции Li–Ce–ГА.

ством горячего прессования образцов Ce–ГА препятствует окислению церия, формированию ГА с включением Ce^{3+} в структуру, что выражается в значительной интенсивности люминесценции таких материалов, зависящей от температуры обработки и концентрации вводимого при синтезе церия. Значительное увеличение интенсивности люминесценции Ce–ГА было также достигнуто совместным включением в структуру ГА добавок Ce^{3+} и Li^+ , при этом свечение материалов усиливалось с увеличением концентрации добавок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование люминесцентных свойств выполнено в рамках госзадания фундаментальных исследований ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90235.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tite T., Popa A.-C., Balescu L.M. et al. // *Materials*. 2018. V. 11. № 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ma11112081>
2. Šupová M. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 8. P. 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
3. Yilmaz B., Alshemary A.Z., Evis Z. // *Microchem. J.* 2019. V. 144. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.007>
4. Uskoković V. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 11443. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.001>
5. Mondal S., Nguyen V.T., Park S. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 18. P. 29249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.099>
6. Yasukawa A., Gotoh K., Tanaka H. et al. // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 393. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.10.024>
7. Graeve O.A., Kanakala R., Madadi A. et al. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. P. 4259. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.009>
8. Doat A., Fanjul M., Pellé F. et al. // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 3365. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00169-8)
9. Sun R., Chen K., Wu X. et al. // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. P. 3442. <https://doi.org/10.1039/C3CE26973F>
10. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020211>
11. Alexandroaei M., Ignat M., Sandu I.G. // *Revista de Chimie*. 2013. V. 64. № 10. P. 1100.
12. Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов, Томск. 1959. 531 с.
13. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 21 с.
14. Evans C.H. *Biochemistry of the Lanthanides*. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013. 444 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8748-0>
15. Jakupec M.A., Unfried P., Keppler B.K. // *Rev. Physiol., Biochem. Pharmacol.* 2005. V. 153. P. 101. <https://doi.org/10.1007/s10254-004-0024-6>
16. Jowsey J., Rowland R.E., Marshall J.H. // *Radiat. Res.* 1958. V. 8. № 6. P. 490. <https://doi.org/10.2307/3570441>
17. Ewaldsson B., Magnusson G. et al. // *Acta Radiol. Ther. Phys. Biol.* 1964. V. 2. P. 65. <https://doi.org/10.3109/00016926109175132>
18. Furie B.C., Mann K.G., Furie B. // *J. Biol. Chem.* 1976. V. 251. P. 3235.
19. Wang S., Huang T.D., Yan R. et al. // *Earth Sci.* 2020. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00230>
20. Qi M., Li W., Zheng X. et al. // *Frontiers in Materials*. 2020. V. 7. P. 213. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00213>
21. Kamrava M.R., Michener C.M., Kohn E.C. // *Pharm News*. 2002. V. 9. № 6. P. 435.
22. Clark A., Zhu A., Sun K. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. № 10. P. 5547. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0544-3>
23. Baskar G., Lalitha K., Aiswarya R. et al. // *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2018. V. 25. № 93. P. 809. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.051>

24. *Lu Y., Wang E.* // Rare Earth Coord. Chem.: Fundamentals and Applications. 2010. P. 193.
<https://doi.org/10.1002/9780470824870.ch5>
25. *Mondal S., Nguyen V.T., Park S. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 16020.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.152>
26. *Игнатов А.В., Гетьман Е.И., Лобода С.Н.* // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. 2011. № 17. С. 71.
27. *Chen F., Huang P., Zhu Y.-J. et al.* // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 6447.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.05.059>
28. *Victor S.P., Paul W., Vineeth V.M. et al.* // Colloids Surf., B. 2016. V. 145. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.067>
29. *Бажукова И.Н., Мышкина А.В., Соковнин С.Ю. и др.* // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. В. 5. С. 975.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.05.47604.16F>
30. *Vazin H., Pr audat M., Trinquet E. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2001. V. 57. № 11. P. 2197.
[https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(01\)00493-0](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(01)00493-0)
31. *Окрушко Е.Н., Семинько В.В., Максимчук П.О. и др.* // Физика низких температур. 2017. Т. 43. № 5. С. 795.
32. *Jia M., Wen J., Luo W. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 221. P. 117063.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117063>
33. *Tiseanu C., Parvulescu V.I., Sanchez-Dominguez M. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 013521.
34. *Maksimchuk P.O., Seminko V.V., Bepalova I.I. et al.* // Functional Mater. 2014. V. 3. P. 255.
<https://doi.org/10.15407/fm22.03.255>
35. *Ciobanu G., Borgan A.M., Luca C.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 12192.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.040>
36. *Masalov A., Viagin O., Maksimchuk P. et al.* // J. Lumin. 2014. V. 145. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.020>
37. *Lijun Wu, Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R. et al.* // Phys. Rev. 2004. V. 69. P. 125415.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>
38. *Allahgholi A., Flege J.I., Thie  S. et al.* // ChemPhys-Chem. 2015. V. 16. P. 1083.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201402729>
39. *Tsunekawa S., Sivamohan R., Ito S. et al.* // Antioxidants. 2018. V. 7. № 8. P. 141.
<https://doi.org/10.3390/antiox7080097>
40. *Стоянов А.О., Иванов В.К., Шербаков А.Б. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 139.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14020196>
41. *Cawthray J.F., Creagh A.L., Haynes C.A. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 4. P. 1440.
<https://doi.org/10.1021/ic502425e>